

# UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

*ÉCOLE DOCTORALE Énergie - Matériaux - Sciences de la Terre et de l'Univers*  
**Groupe de Recherches sur l'Énergétique des Milieux Ionisés (GREMI)**

## THÈSE présentée par : **Glenn OTAKANDZA KANDJANI**

Soutenue le : **16 mars 2023**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Physique/Physique des plasmas

### **Étude par dynamique moléculaire des processus en volume et en surface dans les décharges radio-fréquence d'argon-méthane**

THÈSE dirigée par :

**M. BRAULT Pascal**  
**M. MIKIKIAN Maxime**

Directeur de recherche au CNRS, Université d'Orléans  
Directeur de recherche au CNRS, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

**M. PICAUD Sylvain**  
**Mme. ARNAS Cécile**

Directeur de recherche, Université Bourgogne-Franche-Comté  
Directrice de recherche, Aix-Marseille université

JURY :

**Mme KOVACEVIC Eva**

Professeure des universités, Université d'Orléans, Présidente du jury

**M. PICAUD Sylvain**

Directeur de recherche, UBFC, Rapporteur

**Mme ARNAS Cécile**

Directrice de recherche, Aix-Marseille Université, Rapportrice

**Mme DESPIAU-PUJO Emilie**

Maîtresse de conférences, Université Grenoble Alpes, Examinatrice

**Mme MICHAU Armelle**

Ingénieure de recherche, Université Sorbonne Paris Nord, Examinatrice

**M. HASSOUNI Khaled**

Professeur des universités, Université Sorbonne Paris Nord, Examineur

**M. BRAULT Pascal**

Directeur de recherche, CNRS Université d'Orléans, Co-directeur de thèse

**M. MIKIKIAN Maxime**

Directeur de recherche, CNRS Université d'Orléans, Directeur de thèse



À la mémoire de ma mère et de ma tante

À mon grand-père Ndoumou Augustin et son épouse Georgine

À ma grand-mère Nkaya Léontine



# Remerciements

---

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été réalisés au sein du **Groupe de Recherche sur l'Énergétique des Milieux Ionisés (GREMI)**, qui est une unité mixte du CNRS et de l'Université d'Orléans. Ces travaux ont été soutenu financièrement par l'**Agence Nationale des Bourses du Gabon (ANBG)** et un apport complémentaire du GREMI via le projet **ANR MONA**. En achevant cette thèse, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont joué un rôle essentiel dans la réalisation de ce projet.

Tout d'abord, je souhaite remercier **Dieu** le Père de mon Seigneur **Jésus-Christ**, pour la force, le moral, la sagesse et tout le soutien par la foi durant ces années de thèse qui n'ont pas été faciles dans les débuts, avec les différents confinements au cours de la pandémie du Covid 19.

Je voudrais ensuite remercier le personnel administratif du laboratoire GREMI, en particulier **Sylvie Jauffrion**, pour son accueil chaleureux et sa gentillesse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers mes directeurs de thèse : à **Pascal BRAULT**, pour son accompagnement précieux, ses disponibilités, son expertise inestimable et pour son initiation aux simulations de dynamique moléculaire et à la prise en main du logiciel LAMMPS que j'ai utilisé dans cette thèse pour la réalisation de mes différents travaux; à **Maxime MIKIKIAN**, aussi pour son précieux accompagnement, pour ses conseils et ses critiques constructives qui m'ont beaucoup aidé tant sur le plan professionnel qu'humain, pour ses énormes disponibilités, et aussi merci infiniment car c'est grâce à lui que j'ai pu effectuer cette thèse, à travers son acceptation et son orientation vers les simulations numériques. J'ai vraiment apprécié de travailler avec eux leur patience et les expériences que j'ai vécues en leur compagnies resteront avec moi pour toujours.

Ce travail de thèse a nécessité la collaboration avec d'autres partenaires, pour cela, je tiens donc à remercier **Gauthier TETARD**, **Armelle MICHAU** et **Khaled HASSOUNI** du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (**LSPM**) qui ont collaboré avec moi, en me fournissant les données d'entrées pour la réalisation de mes codes de dynamiques moléculaires.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers les membres de mon jury de thèse, **Mme Eva KOVACEVIC**, **Mme Cécile ARNAS**, **Mme Émilie DESPIAU-PUJO**, **Mme Armelle MICHAU**, **M. Sylvain PICAUD**, et **M. Khaled HASSOUNI**.

Je voudrais aussi remercier **Erik VON WAHL**, pour son partage de connaissance avec moi sur la compréhension des mécanismes liés aux plasmas hydrocarbonés, ses idées, son amitié et ses conseils.

Mes remerciements à tous les doctorants et post-doctorants du GREMI en particulier ceux que j'ai pu rencontrer et passer des bons moments: **Gaëlle, Rim, Angela, Tian, Noussaiba, Wael, Éloïse, Soumya, Elane, Lamiae, Sara, Sibel, Jack, Rubenson et Augusto.**

Cette thèse représente le fruit de nombreuses heures de travail et de dévouement, et je suis reconnaissant envers tout ce qui ont contribué de près comme de loin à sa réalisation. "Merci du fond du cœur."

Enfin, Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers l'ensemble des membres de ma famille pour leur soutien indéfectible tout au long de ces 3 années de thèse. Leur amour et leur encouragement m'ont donné la force nécessaire pour persévérer dans les moments difficiles.

Mention très spéciale à mon épouse **Mariette** (Mwane) qui a œuvré de toute son énergie pour que je sois dans les meilleures conditions morales durant ces années de thèse et à ma petite **Azra**. Cette thèse vous est particulièrement dédiée. **Un grand MERCI !!!**.

# Tables des Matières

---

|                                                                |             |
|----------------------------------------------------------------|-------------|
| <i>Remerciements.....</i>                                      | <i>v</i>    |
| <i>Tables des Matières .....</i>                               | <i>vii</i>  |
| <i>Liste des Tableaux.....</i>                                 | <i>xiii</i> |
| <i>Liste des Figures.....</i>                                  | <i>xv</i>   |
| <i>Liste des symboles et des abréviations .....</i>            | <i>xxi</i>  |
| <b>INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>                              | <b>1</b>    |
| <b>1 CONTEXTE ET OBJECTIFS.....</b>                            | <b>5</b>    |
| <b>1. 1 Grandeurs caractéristiques des plasmas .....</b>       | <b>5</b>    |
| 1. 1. 1 Longueur de Debye .....                                | 6           |
| 1. 1. 2 Les plasmas RF .....                                   | 8           |
| 1. 1. 3 Gaine du plasma.....                                   | 9           |
| <b>1. 2 Chimie des plasmas hydrocarbonés .....</b>             | <b>10</b>   |
| 1. 2. 1 Réaction entre neutres et importance des radicaux..... | 10          |
| 1. 2. 2 Les réactions de surface .....                         | 11          |
| 1. 2. 3 Les plasmas hydrocarbonés en laboratoire .....         | 13          |
| <b>1. 3 Positionnement de ce travail:.....</b>                 | <b>16</b>   |

|                                                                                                             |                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| <b>Conclusion .....</b>                                                                                     | <b>16</b>        |
| <b><i>2. PRINCIPES ET MISE EN ŒUVRE DES SIMULATIONS DE DYNAMIQUE<br/>MOLÉCULAIRE CLASSIQUE.....</i></b>     | <b><i>17</i></b> |
| <b>2.1 Dynamique moléculaire classique .....</b>                                                            | <b>18</b>        |
| 2.1.1 Algorithmes d'intégration temporelle de simulation de DM.....                                         | 20               |
| 2.1.2 Choix du pas de temps d'intégration $\Delta t$ dans une simulation de DM.....                         | 23               |
| <b>2.2 Potentiels d'interactions.....</b>                                                                   | <b>24</b>        |
| 2.2.1 Potentiel REBO (Reactive Empirical Bond Order) pour les atomes des molécules<br>d'hydrocarbures ..... | 24               |
| 2.2.2 Potentiel de Lennard-Jones (LJ) .....                                                                 | 27               |
| 2.2.3 Méthode de l'atome « immergé »(EAM) pour les métaux et les alliages métalliques<br>.....              | 29               |
| <b>2.3 Conditions aux limites .....</b>                                                                     | <b>32</b>        |
| 2.3.1 Conditions de bord périodiques .....                                                                  | 32               |
| 2.3.2 Conditions aux limites stochastiques (CLS) .....                                                      | 33               |
| <b>2.4 Techniques de contrôle de la température dans les simulations de DM.....</b>                         | <b>34</b>        |
| 2.4.1 Ensemble microcanonique (NVE) .....                                                                   | 35               |
| 2.4.2 Ensemble canonique (NVT) .....                                                                        | 35               |
| 2.4.3 Thermostat de Nosé-Hoover .....                                                                       | 37               |
| 2.4.4 Thermostat de Langevin .....                                                                          | 38               |

|                                                                                                                                 |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>2.5 Mise en place de simulations de DM dans l'environnement plasma.....</b>                                                  | <b>40</b> |
| 2.5.1 Modèle de DM pour le volume du plasma.....                                                                                | 44        |
| 2.5.2 Modèle de DM pour la phase hétérogène (interaction neutres-surface) .....                                                 | 47        |
| 2.5.2.1 Dépôt de chaque neutre séparément sur une surface nue et sur une surface<br>recouverte d'un film hydrocarboné.....      | 47        |
| 2.5.2.2 Dépôt global de l'ensemble des espèces neutres .....                                                                    | 48        |
| 2.5.2.3 Bombardement par $\text{Ar}^+$ et $\text{C}_2\text{H}_3^+$ d'une surface inox recouverte d'un film<br>hydrocarboné..... | 50        |
| 2.5.3 Méthodologie d'analyse des résultats de DM.....                                                                           | 51        |
| 2.5.3.1 Fonction de distribution radiale.....                                                                                   | 51        |
| 2.5.3.2 Critère de calcul de clusters ou de nouvelles espèces formées .....                                                     | 52        |
| 2.5.3.3 Caractérisation structurelle des espèces hydrocarbonées.....                                                            | 53        |
| <b>Conclusion .....</b>                                                                                                         | <b>54</b> |
| <br><b>3 SIMULATION DE DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE APPLIQUÉE À LA PHASE</b>                                                           |           |
| <b><i>VOLUME D'UN PLASMA Ar/CH<sub>4</sub></i>.....</b>                                                                         | <b>55</b> |
| <br><b>3. 1 Taux de formation de nouvelles espèces .....</b>                                                                    | <b>56</b> |
| <br><b>3. 2 Évolution temporelle des espèces moléculaires initiales .....</b>                                                   | <b>57</b> |
| <br><b>3. 3 Espèces moléculaires nouvellement formées.....</b>                                                                  | <b>60</b> |
| 3. 3. 1 Évolution temporelle des deux nouvelles espèces majoritaires formées .....                                              | 63        |
| 3. 3. 2 Distribution de taille des clusters $\text{C}_n$ ( $n > 2$ ) .....                                                      | 64        |

|                                                                                                                             |                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 3. 3. 3 Évolution temporelle des espèces réactives intermédiaires identifiées au cours de la simulation.....                | 67                |
| 3. 3. 4 Chemins de réaction des plus grands clusters identifiés .....                                                       | 68                |
| 3. 3. 5 Propriétés structurales des molécules $C_nH_m$ ( $n > 2$ ) formées .....                                            | 71                |
| <b>Conclusion .....</b>                                                                                                     | <b>74</b>         |
| <b><i>4 SIMULATION DE DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE DES INTERACTIONS ENTRE UN PLASMA Ar/CH<sub>4</sub> ET UNE SURFACE .....</i></b> | <b><i>75</i></b>  |
| <b>4. 1 Coefficients de collage des espèces neutres.....</b>                                                                | <b>76</b>         |
| <b>4. 2 Masse totale déposée et coefficient de collage global des espèces neutres .....</b>                                 | <b>79</b>         |
| 4. 2. 1 Comment peut-on lier les expériences avec les simulations plasma-surface de DM ?.....                               | 82                |
| 4. 2. 2 Contribution de chaque espèce neutre à la croissance du film .....                                                  | 83                |
| 4. 2. 3 Caractérisation des films hydrocarbonés déposés.....                                                                | 86                |
| 4. 2. 3. 1 Coordination des atomes de carbone des films déposés .....                                                       | 87                |
| 4. 2. 4 Comportement des espèces neutres initiales après collisions avec la surface lors de la croissance des films .....   | 90                |
| <b>4. 3 Interactions des ions <math>Ar^+</math> et <math>C_2H_3^+</math> avec le film C:H formé à 300 K.....</b>            | <b>98</b>         |
| <b>4. 4 Premiers résultats sur la contribution des ions au dépôt.....</b>                                                   | <b>100</b>        |
| <b>Conclusion .....</b>                                                                                                     | <b>102</b>        |
| <b><i>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....</i></b>                                                                      | <b><i>105</i></b> |

|                                                                                             |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <i>Annexe A.....</i>                                                                        | <i>111</i> |
| <i>SIMULATIONS PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE DE LA PHASE VOLUME AVEC<br/>ET SANS ARGON.....</i> | <i>111</i> |
| <i>BIBLIOGRAPHIE .....</i>                                                                  | <i>115</i> |
| <i>Publications et communications.....</i>                                                  | <i>137</i> |



# Liste des Tableaux

---

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau 2.1</b> : Paramètres $\sigma$ et $\epsilon$ de Lennard-Jones des interactions entre les atomes Ar, C, H, Cr, Fe, Ni et Mo [18], [92]. .....                                                                                                                                                                                                               | 28 |
| <b>Tableau 2.2</b> : Paramètres du potentiel EAM des atomes Cr, Fe, Ni, et Mo .....                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 31 |
| <b>Tableau 2.3</b> : Données de référence du model fluide 1D [149], [150].....                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 43 |
| <b>Tableau 2.4</b> : Espèces d'hydrocarbures (ions et neutres) résultant du code fluide 1D [149], [150]. .....                                                                                                                                                                                                                                                       | 44 |
| <b>Tableau 3.1</b> : Résumé des principales espèces moléculaires formées à la fin des simulations avec leur voies de réaction (première et dernière réactions pour les réactions avec plus de 2 molécules, les trois points remplacent les réactions intermédiaires pendant une courte période de temps) et la quantité correspondante pour chaque température ..... | 62 |



# Liste des Figures

---

|                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 1.1 :</b> A gauche, esquisse d'un réacteur RF à couplage capacitif tiré de la réf. [26] et à droite, photographie d'une décharge RF créée entre deux électrodes dans un réacteur du GREMI. ....                                | 9  |
| <b>Figure 1.2 :</b> Illustration du volume du plasma (composé de différentes particules à savoir les ions, les espèces neutres (atomes, molécules et radicaux) et les électrons libres. La phase hétérogène est également illustrée..... | 10 |
| <b>Figure 1.3 :</b> Schéma de l'interaction des espèces neutres avec la surface (adapté de la réf. [16])<br>.....                                                                                                                        | 12 |
| <b>Figure 1.4 :</b> Images de poussières sphériques collectées dans (a) des conditions propres (électrodes nettoyées avant l'expérience) et (b) des conditions avec un film hydrocarboné résiduel sur les électrodes [37]. ....          | 13 |
| <b>Figure 1.5 :</b> Schéma simplifié du processus de croissance générale des poussières. ....                                                                                                                                            | 14 |
| <b>Figure 1.6 :</b> Illustration des différents modèles pour la simulations des plasmas hors équilibres, en particulier du modèle fluide 1 D dont sont issues les données des simulations de cette thèse.<br>.....                       | 15 |
| <b>Figure 2.1 :</b> Algorithme de base d'une simulation de DM classique. ....                                                                                                                                                            | 20 |
| <b>Figure 2.2 :</b> Boîte de simulation 2D sans (à gauche) et avec (à droite) des limites périodiques<br>.....                                                                                                                           | 33 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 2.3 :</b> Conditions aux limites stochastiques pour l'interaction gaz-surface. La zone A contient les atomes fixes pour imiter la structure du substrat, la zone B est la région de bain de chaleur pour réguler la température où le mouvement atomique est basé sur l'équation de mouvement de Langevin et la zone C est la région qui contient les atomes du gaz et les couches supérieures du substrat régis par les équations de Newton. .... | 34 |
| <b>Figure 2.4 :</b> Boîte de simulation initiale de la phase volume. Les atomes en cyan représentent les atomes de carbone et les atomes en blanc représentent les atomes d'hydrogène.....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 47 |
| <b>Figure 2.5 :</b> (a) Surface d'inox imitant les électrodes, celle-ci est composée de 67 % Fe (couleur argentée), 17% Cr (ocre), 14 % Ni (bleu glacier) et 2% Mo (bronze). Cette surface est caractérisée par trois zones (rigide, thermostatée et réactive), et en (b) la même surface recouverte d'une couche d'hydrocarbures.....                                                                                                                       | 48 |
| <b>Figure 2.6 :</b> Représentation schématique de la disposition initiale du système pour l'envoi de l'ensemble des espèces neutres (les unes après les autres) (a) et en (b) en ajoutant un ion (choisi aléatoirement) après un cycle d'espèces neutres.....                                                                                                                                                                                                | 50 |
| <b>Figure 2.7 :</b> Bombardement du film HC par les ions majoritaires du plasma Ar/CH <sub>4</sub> (Ar <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 51 |
| <b>Figure 2.8 :</b> Fonction de distribution radiale des liaisons C-C illustrant les pics des premiers, deuxièmes et troisièmes voisins. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 53 |
| <b>Figure 3.1 :</b> Évolution temporelle du taux de production (%) de nouvelles molécules formées pendant la simulation à des températures de 300, 400, 500 et 1000 K. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 56 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 3.2 :</b> Évolution temporelle de la concentration des espèces neutres initiales $\text{CH}_4$ (a), $\text{C}_2\text{H}_4$ (b), $\text{H}_2$ (c), $\text{C}_2\text{H}_2$ (d), $\text{CH}_3$ (e) et $\text{C}_2\text{H}$ (f), à 300, 400, 500 et 1000 K.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 57 |
| <b>Figure 3.3 :</b> Spectres de masse obtenus pour des températures de (a) 300, (b) 400, (c) 500, et (d) 1000 K, à l'exclusion des molécules initiales, les figures intérieures représentent un zoom mettant en évidence les espèces en faible quantité. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 61 |
| <b>Figure 3.4 :</b> Évolution temporelle de $\text{C}_2\text{H}_6$ (a) et $\text{C}_3\text{H}_4$ (b), à 300, 400, 500 et 1000 K.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 64 |
| <b>Figure 3.5 :</b> Distribution de taille des clusters $\text{C}_n$ ( $n > 2$ ) des molécules d'hydrocarbures à 300 K (a), 400 K (b), 500 K (c) et 1000 K (d). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 65 |
| <b>Figure 3.6 :</b> Évolution temporelle des clusters $\text{C}_3$ à $\text{C}_{12}$ à 300 K (a), 400 K (b), 500 K (c) et 1000 K (d). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 66 |
| <b>Figure 3.7 :</b> Évolutions temporelles des espèces nouvellement formées $\text{C}_{2n}\text{H}_3$ ( $n=1, 2, 3$ ), $\text{C}_4\text{H}_2$ , $\text{C}_5\text{H}_5$ et $\text{C}_6\text{H}_4$ ayant participé à la formation des molécules plus grosses à 300 K (a), 400 K (b), 500 K (c) et 1000 K (d). ....                                                                                                                                                                                                                                                       | 68 |
| <b>Figure 3.8 :</b> Chemins de réaction des plus grosses molécules formées à 300 K (a), 400 K (b), 500 K (C), et 1000 K (d). Les cases noires, bleues et vertes représentent respectivement les molécules initiales, intermédiaires et finales. Les chiffres à gauche des cases indiquent le nombre de molécules. Les flèches rouges, jaunes et vertes représentent respectivement les réactions initiales, intermédiaires et finales. Les chiffres sur les lignes des flèches représentent le nombre de molécules de chaque espèce ayant contribué à la réaction..... | 70 |
| <b>Figure 3.9 :</b> Fonction de distribution radiale entre les paires d'atomes de carbone $\text{C}_n$ ( $n > 2$ ) (a) et ratio d'ordre de liaison (b) à 300, 400, 500 et 1000 K.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 72 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 3.10</b> : Propriétés structurales des molécules formées $C_nH_m$ ( $n > 2$ ) (a) et les cycles aromatiques à 5, 6 et 7 anneaux (b) à 300, 400, 500 et 1000 K. ....                                                                                                                                     | 73 |
| <b>Figure 4.1</b> : Illustration de la procédure de calcul du coefficient de collage. Les molécules situées dans la zone " $z \leq z_c$ " sont considérées comme "collées" à la surface et celles situées dans la zone " $z > z_c$ " sont considérées comme réfléchies. ....                                      | 77 |
| <b>Figure 4.2</b> : Coefficient de collage des principales espèces neutres d'un plasma Ar/CH <sub>4</sub> sur une électrode en acier inoxydable (a) et sur cette même électrode recouverte d'une couche hydrocarbonée (b) aux températures de 300, 400, 500 et 1000 K. ....                                       | 77 |
| <b>Figure 4.3</b> : Évolution temporelle du SC sur inox de chacune des espèces neutres principales du plasma Ar/CH <sub>4</sub> sur un temps de 0.5 ns à 300, 400, 500 et 1000 K. ....                                                                                                                            | 79 |
| <b>Figure 4.4</b> : Vue 3D des différents films formés à la surface après 26 ns de dépôt global des espèces neutres en fonction de la température. ....                                                                                                                                                           | 80 |
| <b>Figure 4.5</b> : Masse totale déposée (a) et rapport H:C (b) en fonction de la température des espèces et de l'électrode. ....                                                                                                                                                                                 | 81 |
| <b>Figure 4.6</b> : Évolution temporelle de la masse totale déposée (a) et du coefficient de collage global (b) à 300, 400, 500 et 1000 K. ....                                                                                                                                                                   | 81 |
| <b>Figure 4.7</b> : Contribution fractionnelle des principales espèces neutres du plasma Ar/CH <sub>4</sub> à la croissance du film en surface à 300 (a), 400 (b), 500 (c) et 1000 K (d). ....                                                                                                                    | 83 |
| <b>Figure 4.8</b> : Coefficient de collage de chaque espèce neutre (CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H et H <sub>2</sub> ) durant la croissance des films C:H aux températures de 300 (a), 400 (b), 500 (c) et 1000 K (d). .... | 86 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 4.9</b> : Fonction de distribution radiale entre les paires d'atomes de carbone des films formés en surface (a) et ratio d'ordre de liaison de ces films (b) à 300, 400, 500 et 1000 K...                                                                                                                                                                            | 87 |
| <b>Figure 4.10</b> : Nombres de coordination ( $CN^2$ , $CN^3$ , $CN^4$ ) des atomes de carbone en surface en fonction de la température.....                                                                                                                                                                                                                                  | 88 |
| <b>Figure 4.11</b> : Vue de l'ensemble des coordinations des atomes de carbone des films C:H aux différentes températures, avec une mention des configurations majoritairement possibles des différentes coordinations. ....                                                                                                                                                   | 89 |
| <b>Figure 4.12</b> : Évolution temporelle du paramètre $\alpha$ qui met en évidence le comportement de chaque molécule initiale durant le processus de croissance du film en fonction de la température.....                                                                                                                                                                   | 92 |
| <b>Figure 4.13</b> : Probabilité de chaque espèce neutre ( $CH_4$ , $CH_3$ , $C_2H_4$ , $C_2H_2$ , $C_2H$ et $H_2$ ) à former de nouveaux produits après l'impact avec la surface durant la croissance des films C:H aux températures de 300 (a), 400 (b), 500 (c) et 1000 K (d).....                                                                                          | 93 |
| <b>Figure 4.14</b> : Évolution temporelle des probabilités des réactions en surface durant la croissance du film des molécules initiales aux températures de 300 (a), 400 (b), 500 (c) et 1000 K (d)..                                                                                                                                                                         | 94 |
| <b>Figure 4.15</b> : Probabilité de perte en surface ( $\beta$ ) (a), probabilité de formation de nouveaux produits ( $\gamma$ ) (b) et coefficient de collages (SC) des molécules initiales après 26 ns en fonction de la température. ....                                                                                                                                   | 96 |
| <b>Figure 4.16</b> : Évolution temporelle des clusters $C_1$ à $C_{10}$ aux températures de 300 K (a), 400 K (b), 500 K (c) et 1000 K (d). Les molécules produites correspondant aux espèces initiales sont exclues du comptage des clusters $C_1$ et $C_2$ . Les clusters $C_{10}$ représentent la somme de tous les clusters dont la taille est supérieure à 9 carbones..... | 97 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figure 4.17</b> : Évolution de la masse du film hydrocarboné en fonction de la fluence des ions $\text{Ar}^+$ (a) et $\text{C}_2\text{H}_3^+$ (b) aux énergies de 50, 75 et 100 eV. ....                                                                                              | 98  |
| <b>Figure 4.18</b> : Évolution des clusters réémis en phase gazeuse en fonction de la fluence des ions $\text{Ar}^+$ (a) et $\text{C}_2\text{H}_3^+$ (b) à 100 eV, le nombre de clusters est normalisé à la valeur maximale du cluster dominant ( $\text{C}_2$ ) dans les deux cas. .... | 100 |
| <b>Figure 4.19</b> : Évolution temporelle de la masse totale déposée (a) et du coefficient de collage global (b) à 300, 400, 500 et 1000 K, en considérant la présence des ions $\text{Ar}^+$ et $\text{C}_2\text{H}_3^+$ .....                                                          | 101 |
| <b>Figure 4.20</b> : Contribution fractionnelle des principales espèces neutres du plasma $\text{Ar}/\text{CH}_4$ et de l'ion $\text{C}_2\text{H}_3^+$ à la croissance du film à 300 (a), 400 (b), 500 (c) et 1000 K (d).....                                                            | 101 |

# Liste des symboles et des abréviations

---

|                     |                                                                                                                                                                                                                                            |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Delta t$          | Pas d'intégration                                                                                                                                                                                                                          |
| $\vec{a}_i$         | Accélération de la particule $i$                                                                                                                                                                                                           |
| $b_{ij}$            | Terme empirique de l'ordre de liaison du potentiel REBO                                                                                                                                                                                    |
| $\overline{b_{ij}}$ | terme formé de plusieurs sous-termes qui rendent compte de la coordination locale, des angles de liaison, du caractère radicalaire, de la conjugaison et de l'angle dièdre pour les liaisons doubles dans la description du potentiel REBO |
| $\beta$             | Probabilité de perte en surface d'une espèce neutre (après interaction avec la surface)                                                                                                                                                    |
| $E$                 | Énergie de liaison chimique entre les plus proches voisins                                                                                                                                                                                 |
| $\vec{E}_{eff}^s$   | champ effectif pour chaque espèce « s »                                                                                                                                                                                                    |
| $\epsilon_e$        | énergie moyenne des électrons                                                                                                                                                                                                              |
| $\epsilon_{ij}$     | profondeur du puit de potentiel du potentiel de Lennard-Jones                                                                                                                                                                              |
| $\vec{F}_i$         | Force d'interaction entre l'atome $i$ et les autres atomes du système                                                                                                                                                                      |
| $F_i(\rho_i)$       | le terme d'énergie requise pour immerger l'atome $i$ dans la densité de charge électronique locale $\rho_i$ .                                                                                                                              |
| $F_s$               | Advection permettant de prendre en compte l'influence d'une alimentation en gaz du plasma.                                                                                                                                                 |
| $f_c$               | fonction de coupure qui limite le potentiel de paire aux voisins les plus proches.                                                                                                                                                         |
| $f_j(r_{ij})$       | contribution de l'atome $j$ à la densité électronique à l'emplacement de l'atome $i$ .                                                                                                                                                     |

|                        |                                                                                                                         |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $g(r)$                 | Function de distribution radiale                                                                                        |
| $m_i$                  | Masse de l'atome $i$                                                                                                    |
| $N_i^C$                | nombre d'atomes de carbone voisins de l'atome $i$                                                                       |
| $N_i^H$                | nombre d'atomes d'hydrogène voisins de l'atome $i$                                                                      |
| $N_{DM}$               | nombre d'atomes dans la boîte de simulation                                                                             |
| $N_D$                  | Nombre d'électrons à l'intérieur d'une sphère de Debye                                                                  |
| $n_{coll}$             | nombre de collisions                                                                                                    |
| $n_n$                  | Densité des neutres du gaz                                                                                              |
| $n_i$                  | Densité des espèces ionisés du gaz                                                                                      |
| $\sigma_{ij}$          | distance entre les particules où la valeur du potentiel de LJ est nulle                                                 |
| $\rho_i$               | densité électronique locale                                                                                             |
| $\rho_s$               | densité de l'espèce « s »                                                                                               |
| $\varphi_{ij}(r_{ij})$ | terme d'énergie de paire en fonction de la distance interatomique $r_{ij}$ entre les atomes $i$ et $j$ du potentiel EAM |
| $R_{cut}$              | Distance de coupure                                                                                                     |
| R                      | Probabilité de réflexion d'une espèce neutre du plasma après interaction avec une surface                               |
| $S_{ee}$               | le taux de perte ou d'apport d'énergie par les processus de collision                                                   |
| $S_s$                  | le bilan net des termes de production et de consommation de l'espèce considérée                                         |
| SC                     | Probabilité de collage d'une espèce neutre du plasma à la surface                                                       |
| $s$                    | degré de liberté fictif                                                                                                 |
| $\vec{\Gamma}_s$       | flux de matière                                                                                                         |
| $\vec{\Gamma}_{ee}$    | flux enthalpique                                                                                                        |
| $\tau_{exp}$           | Taux de croissance expérimentale d'un film à la surface                                                                 |

|                 |                                                                                                                                         |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $U$             | Potentiel interatomique                                                                                                                 |
| $V_R(r)$        | Interactions additives par pair représentant les répulsions interatomiques                                                              |
| $V_A(r)$        | Interactions additives par pair représentant les attractions des électrons de valence                                                   |
| $\vec{v}_i$     | Vitesse de l'atome i                                                                                                                    |
| $\nu_{ms}$      | fréquence de collisions élastiques de l'ion                                                                                             |
| $\omega_p$      | Fréquence du plasma                                                                                                                     |
| $\gamma$        | Probabilité de recombinaison en surface ou de réaction en surface pour la formation d'une espèce volatile d'une espèce neutre du plasma |
| $\lambda_D$     | Longueur de Debye                                                                                                                       |
| <b>a-C:H</b>    | Amorphous hydrogenated carbon                                                                                                           |
| <b>AIREBO</b>   | Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order potential                                                                         |
| <b>COMB</b>     | Charge Optimized Many Body                                                                                                              |
| <b>CLS</b>      | Conditions aux limites stochastiques                                                                                                    |
| <b>DM</b>       | Dynamique moléculaire                                                                                                                   |
| <b>DFT</b>      | Density Functional Theory                                                                                                               |
| <b>DBD</b>      | Dielectric Barrier Discharge                                                                                                            |
| <b>EAM</b>      | Embedded-Atom Method                                                                                                                    |
| <b>Film C:H</b> | Film hydrocarboné                                                                                                                       |
| <b>LAMMPS</b>   | Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator                                                                               |
| <b>LJ</b>       | Lennard-Jones                                                                                                                           |
| <b>MONA</b>     | Pour "de la Molécule à la Nanoparticule"                                                                                                |
| <b>MAFIA-MD</b> | Molecular Arrangements and Fringe Identification and Analysis from Molecular Dynamics                                                   |
| <b>MW</b>       | Microwave                                                                                                                               |
| <b>NVE</b>      | Ensemble microcanonique                                                                                                                 |
| <b>NVT</b>      | Ensemble canonique                                                                                                                      |
| <b>OVITO</b>    | Open Visualization Tool                                                                                                                 |

|               |                                           |
|---------------|-------------------------------------------|
| <b>PECVD</b>  | Plasma-enhanced chemical vapor deposition |
| <b>REBO</b>   | reactive empirical bond-order             |
| <b>ReaxFF</b> | Reactive Force Field potential            |
| <b>RDF</b>    | Radial distribution function              |

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Les plasmas à base de gaz hydrocarbonés tels que le méthane ou l'acétylène sont des gaz faiblement ionisés où peuvent coexister des électrons, des espèces moléculaires neutres et chargées, des radicaux, de grands clusters et parfois des particules solides de taille nanométrique à micrométrique formées par des processus réactionnels homogènes ou hétérogènes [1]–[8]. Ces plasmas réactifs présentent un grand intérêt scientifique et industriel, car ils constituent un outil majeur utilisé notamment dans l'industrie de la microélectronique pour l'élaboration des matériaux tels que les nanotubes de carbone, les nanoparois et autres nanostructures avancées en carbone [9], [10]. Ces matériaux bénéficient d'un vaste champ d'applications telles que les vêtements de protection (gilets pare-balles), les composites de construction (céramiques, carcasses de voiture plus légères), les différents câbles du fait de leur résistance, les détecteurs de drogues, les dispositifs électroniques, l'optoélectronique et le stockage d'énergie. Les plasmas hydrocarbonés sont également utilisés pour le dépôt de films mince de diamant et de carbone de type diamant (Diamond Like Carbon -DLC) [11], [12]. Ces films sont couramment utilisés dans des applications telles que la protection contre l'usure des supports de stockage magnétiques à haute densité, les matériaux de grilles dans les dispositifs à semi-conducteurs ou les films anti-usure transparents aux infrarouges sur les fenêtres et les lentilles [13]–[15]. Cependant, malgré cet intérêt, la chimie des plasmas hydrocarbonés et les mécanismes de croissance de films et de grands clusters (conduisant parfois à la formation de particules submicrométriques) à base de carbone ne sont toujours pas bien compris. La raison principale en est la capacité du carbone à former des doubles et triples liaisons conduisant à une grande famille de radicaux, de molécules et d'ions coexistant ensemble dans la phase gazeuse [16].

Les recherches dans ce domaine sont principalement consacrées à la compréhension des mécanismes impliqués, depuis l'injection du gaz monomère jusqu'à la croissance des films en surface et la formation de particules dans la phase volume afin de déterminer un mode opératoire optimal. En volume, les molécules hydrocarbonées du gaz réagissent entre elles pour créer des molécules plus grandes, puis des clusters moléculaires qui sont les espèces de départ pour la nucléation et la croissance de nanoparticules. Sur les surfaces, les films hydrocarbonés peuvent être formés directement en exposant un échantillon au plasma. Les films se développent alors à partir des radicaux, ions et des molécules neutres issus du plasma et traversant la gaine.

L'identification et la caractérisation des mécanismes exacts de la croissance de grands clusters moléculaires en phase volume et de films sur les surfaces restent une tâche difficile en raison de la complexité de ces phénomènes et à leur simultanéité. De plus, leur dépendance vis-à-vis des paramètres du plasma est difficile à évaluer. Comme ces processus sont de nature atomique et moléculaire, les simulations atomistiques de dynamique moléculaire classique sont pertinentes pour comprendre certains des mécanismes fondamentaux impliquant la chimie des espèces neutres et des radicaux. Cela suppose une analyse des changements physiques et chimiques des interactions atomiques et moléculaires par le biais de potentiels interatomiques réactifs pertinents et la résolution des équations de la dynamique classique de Newton aux échelles de temps et de longueur accessibles [17], [18]. Les conditions initiales (positions, vitesses) des différentes particules peuvent provenir de résultats expérimentaux (fonctions de distribution d'énergie cinétique ou de vitesses par spectrométrie de masse, spectroscopie laser, etc.) ou de modèles cinétiques 1D du plasma [17], [19].

L'objectif principal de cette thèse est d'apporter une contribution à la compréhension des processus fondamentaux se déroulant en volume et sur les surfaces et impliquant les espèces neutres principales d'un plasma RF d'argon-méthane à basse pression. Ce travail est réalisé par des simulations de dynamique moléculaire permettant notamment de caractériser la dépendance de ces processus avec la température qui est une variable connue pour activer certaines réactions chimiques. La gamme de températures considérée est typique pour les décharges RF à couplage capacitif fonctionnant habituellement entre 300-500 K [20]. Des températures allant jusqu'à 1000 K sont également envisagées car le méthane est une molécule intéressante pour le dépôt de diamant qui nécessite une température de gaz plus élevée [21]. A l'heure actuelle, aucune étude n'existe dans la littérature sur la simulation par dynamique moléculaire des plasmas hydrocarbonés en considérant à la fois la phase homogène et la phase hétérogène.

Ce travail de thèse entre dans le cadre du projet ANR nommé MONA (pour "De la MOlécule à la NANoparticule : Couplage expériences/modèles pour révéler la physico-chimie complexe des plasmas hydrocarbonés") regroupant plusieurs laboratoires partenaires (ITODYS, LOMC, LSPM et GREMI) et qui vise à étudier des décharges RF Ar/CH<sub>4</sub> et Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. L'objectif du projet étant de développer des modèles prédictifs physiques et numériques multi-échelles dont le but est de réaliser une percée dans la compréhension des processus complexes se déroulant dans ces plasmas hydrocarbonés. Les données d'entrée des simulations de dynamique moléculaire menées dans cette thèse sont issues des résultats des modèles cinétiques développés par le LSPM. La structure de la thèse est organisée comme suit :

- Au **chapitre 1**, nous présentons brièvement le contexte général en abordant les caractéristiques permettant de définir un plasma, puis la chimie des plasmas hydrocarbonés est présentée en se focalisant sur les particules neutres et le chapitre est conclu avec un rappel des objectifs de cette thèse.
- Au **chapitre 2**, nous présentons les fondamentaux des simulations de dynamique moléculaire, les différents potentiels d'interaction utilisés, le protocole de simulation des phases homogènes et hétérogènes d'un plasma Ar/CH<sub>4</sub> et les méthodes d'analyses des résultats.
- Le **chapitre 3** présente les résultats des simulations de la phase volume permettant d'identifier les espèces neutres impliquées dans la formation de nouvelles espèces moléculaires et de grands clusters moléculaires ainsi que leur dépendance en fonction des températures considérées.
- Le **chapitre 4** porte sur les simulations de dynamique moléculaire de l'interaction plasma-surface, i.e. l'interaction des particules neutres et des ions principaux avec une surface nue en acier inoxydable ou recouverte d'un film hydrocarboné. Ce chapitre a pour but principal de comprendre les mécanismes de croissance des films en surface et leur dépendance en température



# 1

## CONTEXTE ET OBJECTIFS

---

Ce chapitre commence par rappeler les différents critères qui font qu'un gaz ionisé soit appelé "plasma". Nous présentons par la suite les plasmas de laboratoire et plus particulièrement les plasmas froids créés par décharge radiofréquence dans des gaz hydrocarbonés en abordant les phénomènes fondamentaux de ces plasmas, notamment la chimie des espèces neutres et le point majeur qui est la "formation et la croissance des nanoparticules" qui a suscité un fort intérêt de ce type de plasmas. Ce chapitre se clôture par un rappel sur le positionnement de cette thèse qui est principalement basé sur la compréhension des processus fondamentaux se produisant dans le volume du plasma et lors de son interaction avec les surfaces environnantes à travers des simulations de dynamique moléculaire.

### 1. 1 Grandeurs caractéristiques des plasmas

La matière de l'univers connu est souvent classifiée en quatre états : solide, liquide, gazeux et plasma. La distinction fondamentale entre les 3 premiers états réside dans la force des liaisons qui maintiennent ensemble leurs particules constitutives. Ces forces de liaison sont relativement fortes dans un solide, faibles dans un liquide et pratiquement absentes à l'état gazeux.

Le fait qu'une substance donnée se trouve dans l'un de ces états dépend de l'énergie cinétique (énergie thermique) de ses atomes ou molécules, c'est-à-dire de sa température. En chauffant une substance solide ou liquide, les atomes ou les molécules acquièrent davantage d'énergie thermique jusqu'à ce qu'ils soient capables de surmonter l'énergie potentielle de liaison, on assiste alors à une transition de phase.

Si l'énergie est suffisante, un gaz moléculaire se dissocie progressivement en un gaz atomique à la suite de collisions entre les particules dont l'énergie thermique dépasse l'énergie de liaison moléculaire. À des températures suffisamment élevées, une fraction croissante des atomes possède suffisamment d'énergie pour surmonter, par collisions, l'énergie de liaison des électrons de l'orbite la plus externe, et il en résulte un gaz ionisé ou plasma. Le mot plasma vient du grec et signifie quelque chose de moulé, de modelé. Il a été utilisé pour la première fois par Langmuir et Tonks, en 1928 [22], pour décrire la région interne, éloignée des limites, d'un gaz ionisé incandescent produit par une décharge électrique dans un tube, le gaz ionisé dans son ensemble restant électriquement neutre.

Toutefois, la transition d'un gaz à un plasma n'est pas une transition de phase au sens thermodynamique du terme, car elle se produit progressivement avec l'augmentation de la température. Les plasmas froids sont les plus courants en laboratoire et leur température est proche de la température ambiante, typiquement entre 300 et 500 K.

Le paramètre qui définit la densité des particules chargées dans le plasma est le degré d'ionisation du gaz. Il spécifie la fraction des particules de la phase gazeuse qui sont ionisées. Le degré d'ionisation noté  $\alpha_{ion}$  est défini comme suit [23], [24]:

$$\alpha_{ion} = \frac{n_i}{n_n + n_i} \quad (1.1)$$

où  $n_n$  et  $n_i$  représentent respectivement la densité des espèces neutres et ionisées du gaz.

Si  $\alpha_{ion} < 1$ , le plasma est dit faiblement ionisé. Ce type de plasma est également appelé plasma "hors équilibre", car la température des électrons est très supérieure à celle des ions considérés comme froids :  $T_i < T_e$ . Si  $\alpha_{ion} \approx 1$ , le plasma est alors fortement ionisé et la température des ions et des électrons est identique ( $T_i \approx T_e$ ). Ces plasmas sont appelés des plasmas chauds, ceux-ci demandent plus d'énergie pour leur création.

### 1. 1. 1 Longueur de Debye

La longueur de Debye est un paramètre physique important pour la description d'un plasma. Elle fournit une mesure de la distance sur laquelle l'influence du champ électrique d'une particule chargée individuelle (ou d'une surface) est ressentie par les autres particules chargées à l'intérieur du plasma. Les particules chargées sont disposées de manière à faire écran à tout champ électrostatique dans un rayon de l'ordre de la longueur de Debye  $\lambda_D$  défini par [23]:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad (1.2)$$

où:

- $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,
- $k_B$  la constante de Boltzmann
- $e$ ,  $n_e$  et  $T_e$  sont respectivement la charge élémentaire, la densité et la température électronique.

La longueur de Debye peut également être considérée comme une mesure de la distance sur laquelle des potentiels électriques fluctuants peuvent apparaître dans un plasma, correspondant à une conversion de l'énergie cinétique des particules thermiques en énergie potentielle électrostatique. Lorsqu'une surface limite est introduite dans un plasma, la perturbation produite ne s'étend que jusqu'à une distance de l'ordre de  $\lambda_D$  de la surface. Cela crée ainsi une couche de largeur de l'ordre de  $\lambda_D$ , appelée gaine de plasma, à l'intérieur de laquelle la condition de neutralité électrique macroscopique peut ne pas être satisfaite. Au-delà de la région de gaine se trouve la région du plasma, où la neutralité macroscopique est maintenue. Dans une décharge de laboratoire où les valeurs typiques de  $T_e$  et  $n_e$  sont respectivement d'environ  $10^4$  K et  $10^{16} \text{ m}^{-3}$ , nous avons  $\lambda_D = 10^{-4}$  m. Pour l'ionosphère terrestre avec des valeurs typiques de  $n_e = 10^{12} \text{ m}^{-3}$  et  $T_e = 10^3$  K, cela donne  $\lambda_D = 10^{-3}$  m. Dans le plasma interstellaire, la longueur de Debye peut être de plusieurs mètres. Dans le plasma, chaque charge interagit uniquement avec les charges qui se trouvent à l'intérieur de sa sphère de Debye, son effet sur les autres charges étant négligeable. Le nombre d'électrons  $N_D$ , à l'intérieur d'une sphère de Debye, est donné par [25] :

$$N_D = \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 n_e \quad (1.3)$$

L'effet d'écrantage de Debye est une caractéristique de tous les plasmas, bien qu'il ne se produise pas dans tous les milieux qui contiennent des particules chargées. Une condition nécessaire et évidente pour l'existence d'un plasma est que les dimensions physiques du système soient grandes par rapport à  $\lambda_D$ . Sinon, il n'y a tout simplement pas assez d'espace pour que l'effet de l'écrantage collectif ait lieu, et la quasi-neutralité du plasma n'est plus assurée. Si  $L$  est une dimension caractéristique du plasma, un premier critère pour la définition d'un plasma est donc [25]:

$$\lambda_D \ll L \quad (1.4)$$

Puisque l'effet d'écrantage est le résultat du comportement collectif des particules à l'intérieur d'une sphère de Debye, il est également nécessaire que le nombre d'électrons à l'intérieur de cette sphère de Debye soit très grand. Un second critère pour la définition d'un plasma est donc [25]:

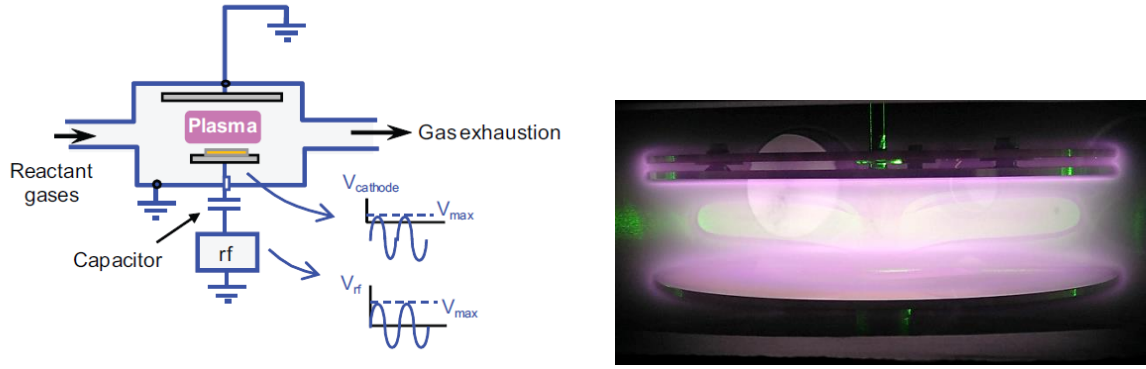
$$N_D \gg 1 \quad (1.5)$$

### 1. 1. 2 Les plasmas RF

Bien que le volume du plasma soit quasi-neutre, des perturbations locales de la neutralité peuvent se produire dans des volumes plus petits que la sphère de Debye. En raison de leur faible masse, les électrons répondent plus rapidement que les ions aux forces électriques générées par la perturbation de la neutralité. La réponse à cette perturbation se fera par des oscillations dont la fréquence est appelée fréquence du plasma, ou fréquence de Langmuir,  $\omega_p$ , donnée par la relation [23], [25]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (1.6)$$

Une fréquence de 13.56 MHz est généralement utilisé pour entretenir à basse pression une décharge radiofréquence (RF) à couplage capacitif que ce soit en laboratoire ou dans l'industrie. Les décharges RF capacitives sont ainsi créées entre deux électrodes à une pression typiquement comprise entre 1 mTorr et 1 Torr. Les électrodes ont un diamètre généralement compris entre 10 cm et 1 m pour les applications industrielles et elles sont séparées par une distance de quelques centimètres. Une configuration standard consiste à relier une des électrodes au générateur RF et l'autre à la masse. Un schéma et une illustration d'une décharge RF dans un réacteur du GREMI sont présentés à la **Figure 1.1**.



**Figure 1.1** : A gauche, esquisse d'un réacteur RF à couplage capacitif tiré de la réf. [26] et à droite, photographie d'une décharge RF créée entre deux électrodes dans un réacteur du GREMI.

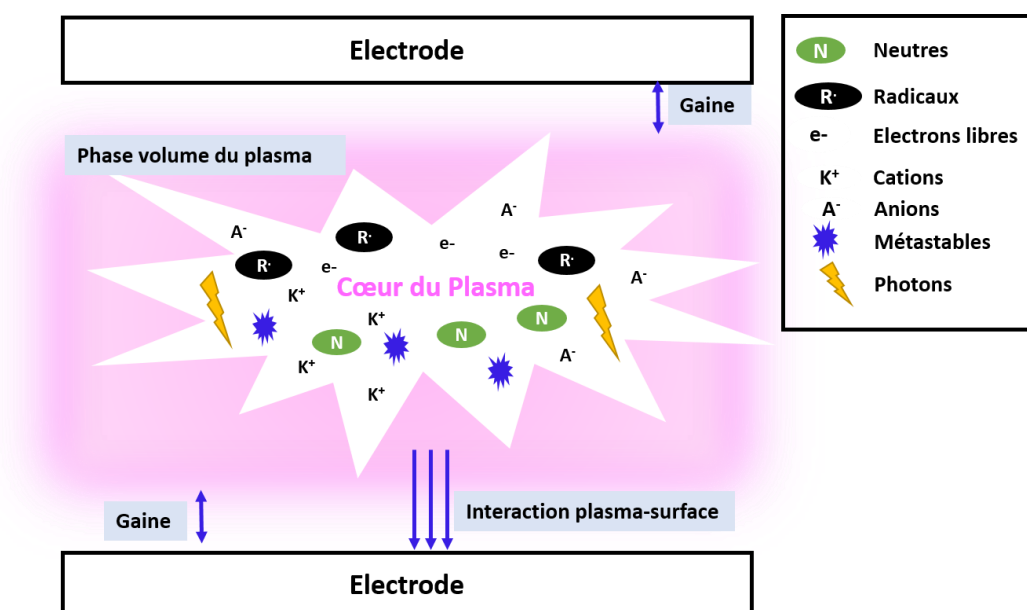
Une troisième condition supplémentaire doit être remplie par qu'un gaz soit considéré à l'état plasma. Cette condition est liée à la fréquence de collision dans le plasma. Si les particules chargées entrent trop fréquemment en collision avec des atomes neutres, leur mouvement est contrôlé par des forces hydrodynamiques ordinaires plutôt que par des forces électromagnétiques. Dans ces circonstances, la condition de comportement collectif n'est pas satisfaite, et le gaz ne se comporte pas comme un plasma. Si  $\tau_c$  est le temps moyen entre les collisions des particules chargées avec les atomes neutres, et  $\omega$  la fréquence angulaire des oscillations du plasma,  $\omega\tau_c$  doit être supérieur à 1 pour que le gaz se comporte comme un plasma plutôt que comme un gaz neutre. Cette troisième condition est définie par [23], [25]:

$$\omega\tau_c > 1 \quad (1.7)$$

### 1. 1. 3 Gaine du plasma

Les gradients présents dans le plasma poussent les particules à diffuser vers les surfaces environnantes comme les parois du réacteur ou les électrodes. Lorsque les ions et les électrons frappent ces surfaces, ils se recombinent et sont perdus. Comme les électrons ont des vitesses thermiques beaucoup plus élevées que les ions, ils sont perdus plus rapidement et quittent le plasma laissant une charge positive nette à proximité de la surface. Un champ électrique qui retarde les électrons et accélère les ions se développe alors près des surfaces de manière à rendre le courant net nul. En conséquence, les surfaces ont un potentiel négatif par rapport au plasma. En raison de l'effet d'écrantage de Debye (section 1. 1. 1), la chute de potentiel entre une surface et le volume du plasma est confinée à une couche d'épaisseur de plusieurs longueurs de Debye appelée gaine. La gaine forme ainsi une barrière de potentiel pour confiner les électrons, la

hauteur de la barrière s'ajustant de manière à ce que le flux d'électrons qui ont suffisamment d'énergie pour franchir la barrière et atteindre la paroi soit juste égal au flux d'ions atteignant la paroi.



**Figure 1.2 :** Illustration du volume du plasma (composé de différentes particules à savoir les ions, les espèces neutres (atomes, molécules et radicaux) et les électrons libres. La phase hétérogène est également illustrée.

## 1. 2 Chimie des plasmas hydrocarbonés

Les plasmas hydrocarbonés sont régis par des phénomènes de nature très diverses et se déroulant à des échelles allant de la molécule à la taille du plasma, comme les collisions en phase gazeuse menant à la dissociation, l'excitation ou l'ionisation, les processus d'interaction plasma-surface, la croissance et la dynamique des nanoparticules. Des dizaines de réactions plasmatiques ont lieu même pour un mélange gazeux relativement simple, créant de nombreuses nouvelles espèces. Dans ce travail, les espèces chargées n'étant pas prises en compte par la dynamique moléculaire classique (voir chapitre 2), nous présentons brièvement les réactions impliquant les neutres dans les plasmas de décharge.

### 1. 2. 1 Réaction entre neutres et importance des radicaux

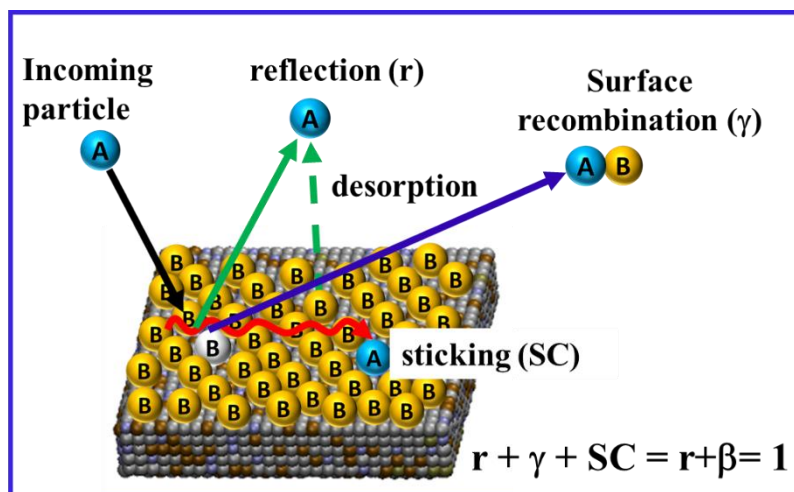
Les plasmas hydrocarbonés traités dans cette thèse sont des plasmas froids, c'est-à-dire qui ne sont pas en équilibre thermodynamique car la température des particules (ions et neutres) est différente de celles des électrons. La température des électrons est comprise entre 1 et 20 eV alors que celle des radicaux et des neutres est à température ambiante (0.026 eV). La chimie de la phase plasma est régie par la densité et l'énergie des électrons. Les réactions dominantes sont celles entre les espèces neutres de forte densité et les radicaux dont les densités sont beaucoup plus faibles.

Les électrons non appariés des radicaux sur leur couche externe leur confèrent une grande réactivité chimique. Par conséquent, les radicaux sont généralement les précurseurs des dépôts dans les procédés industriels de PECVD (Plasma-enhanced chemical vapor deposition) [27]. Benedikt [16] a présenté un tableau des vitesses de réaction des radicaux hydrocarbonés les plus courants dans les plasmas hydrocarbonés (H, C, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H et C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>). L'auteur a observé que les radicaux hydrocarbonés ayant un faible nombre d'hydrogène (C, CH et C<sub>2</sub>H) sont les plus réactifs, ce qui suggère l'importance des radicaux dans les processus en volume et en surface. Les interactions en volume des espèces neutres seront abordées au chapitre 3 et celles en surface au chapitre 4.

## 1. 2. 2 Les réactions de surface

Les surfaces qui confinent le plasma jouent un rôle important dans la chimie des plasmas. Les réactions de surface peuvent influencer de manière significative la composition du mélange gazeux [16]. La chimie de surface dépend des propriétés de la surface (matériaux, structure, densités des liaisons pendantes, etc.) ainsi que de l'énergie et du type de particules impactant la surface. Les électrons sont soit capturés à la surface d'un matériau diélectrique, soit transportés par les matériaux conducteurs [16]. La surface étant également une source d'électrons, celle-ci peut émettre des électrons secondaires lors de l'impact d'ions, d'électrons, de métastables ou de photons de haute énergie. Ces électrons secondaires jouent un rôle important dans l'allumage et l'entretien du plasma. Les ions sont neutralisés lors de l'impact avec la surface. En s'approchant de la surface, ils sont accélérés par le champ électrique de la gaine et acquièrent une quantité importante d'énergie cinétique. Le bombardement ionique énergétique qui en résulte entraîne des modifications structurales du matériau de surface (rupture de liaison, déplacement, implantation) et une pulvérisation sous formes d'atomes et de petits fragments moléculaires [16]. L'influence des ions sur les films C:H est discuté au chapitre 4.

Les particules neutres (généralement de faible énergie cinétique) peuvent, selon leur réactivité, être renvoyés vers la phase gazeuse avec une probabilité de réflexion  $r$ , réagir à la surface pour former des produits volatils avec une probabilité de recombinaison  $\gamma$  ou former une liaison chimique avec la surface (croissance du film) avec une probabilité  $SC$ . Ces deux derniers événements conduisent à la perte de la particule pour la phase gazeuse et sont décrits par la probabilité globale de réactions de surface  $\beta = SC + \gamma$ . La perte des neutres réactifs à la surface est très importante dans les plasmas à basse pression où la diffusion est rapide et la fréquence de collision dans la phase gazeuse est faible [16]. La probabilité de réaction en surface peut dépendre de manière sensible des conditions de surface telles que la densité des sites actifs et elle peut varier en fonction des conditions du plasma. Des effets synergiques se produisent souvent, où le flux d'une espèce à la surface augmente la réactivité d'une autre espèce [16].

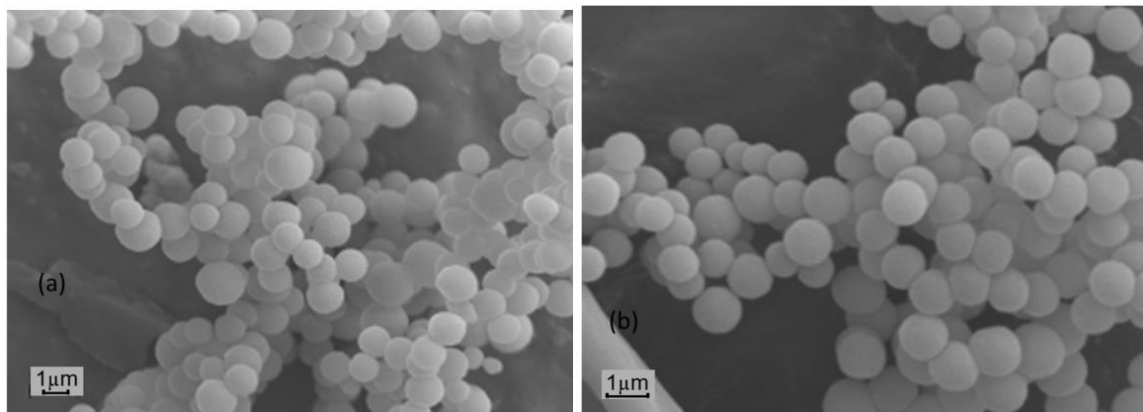


**Figure 1.3** : Schéma de l'interaction des espèces neutres avec la surface (adapté de la réf. [16])

Un des exemples les plus étudiés est la probabilité de réaction en surface du radical  $\text{CH}_3$  sur du carbone amorphe hydrogéné (a-C:H), qui peut être amélioré de  $10^{-4}$  à  $10^{-2}$ , si la densité des liaisons pendantes est augmentée par le flux d'hydrogène atomique [28] ou des ions [29] vers la surface. Cependant, les coefficients de collage (SC) sont largement issus d'approche empiriques et leurs valeurs sont des approximations très grossières car leurs mesures expérimentales sont relativement complexes [29]–[32]. C'est le cas par exemple du coefficient de collage de  $\text{C}_2\text{H}$ , qui est estimé à 0.8 en sous estimant probablement la valeur de  $\gamma$  [29], [30]. Les pertes en surface et les coefficients de collage seront abordés au chapitre 4.

### 1. 2. 3 Les plasmas hydrocarbonés en laboratoire

Les plasmas hydrocarbonés ont suscité l'intérêt des chercheurs en raison de leur complexité et de leur grande réactivité chimique pouvant donner lieu à la formation de nanoparticules en volume entraînant la création des plasmas poussiéreux aussi appelés plasmas complexes. Les recherches concernent principalement la compréhension des mécanismes engendrant ces particules car, celles-ci peuvent fortement influencer les propriétés du plasma. Alors que la cinétique de croissance des nanoparticules et la chimie du plasma ont largement été étudiées pour les plasmas de silane[33]–[36], ces processus ne sont pas encore parfaitement bien décrits dans les plasmas hydrocarbonés. Le méthane et l'acétylène sont les molécules d'intérêt les plus utilisées pour l'étude des mécanismes de formation et de croissance de nanoparticules dans les plasmas hydrocarbonés. Les mécanismes de croissance étant plus rapides et mieux contrôlés dans les plasmas à base d'acétylène [20], ces plasmas sont plus étudiés que les plasmas à base de méthane. La **Figure 1.4** montre un exemple de poussières formées dans un réacteur de laboratoire lors d'une étude sur la génération des particules de poussières en fonction de l'état de surface de l'électrode RF [37].



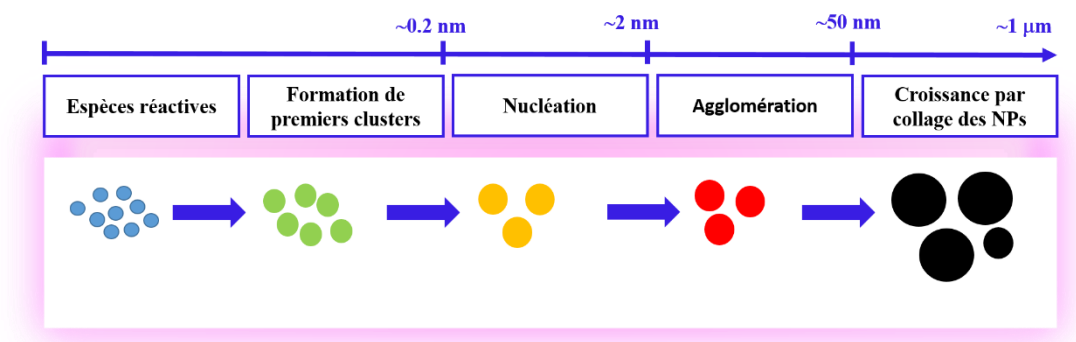
**Figure 1.4** : Images de poussières sphériques collectées dans (a) des conditions propres (électrodes nettoyées avant l'expérience) et (b) des conditions avec un film hydrocarboné résiduel sur les électrodes [37].

Les mécanismes de croissance de ces particules [38], [39] peuvent être décrit selon l'illustration de la **Figure 1.5**:

- a) Les espèces réactives du plasma (radicaux ou ions) interagissent pour former des clusters de taille modéré  $<0.2$  nm.

- b) Lorsque cette taille devient importante, la phase de nucléation est déclenchée, c'est la phase de formation des premières particules qui peut se poursuivre par leur agglomération.
- c) La croissance par collage d'entités moléculaires débute lorsque la densité de nanoparticules devient importante.

Les particules ne peuvent plus croître par agglomération lorsque les effets de charge deviennent importants (i.e. toutes les particules gardent une charge instantanée négative), la croissance se poursuit alors par collage des clusters neutres ou d'ions positifs sur les nanoparticules.



**Figure 1.5** : Schéma simplifié du processus de croissance générale des poussières.

Du fait de la rapidité des cinétiques de réaction et de la difficulté à mesurer certaines molécules et radicaux, les travaux expérimentaux sur les mécanismes de formation et de croissance des nanoparticules peinent à déterminer de manière précise les précurseurs de la nucléation des nanoparticules et les différentes propriétés structurales de ceux-ci. C'est la raison pour laquelle les chercheurs ont recours aux simulations numériques pour pouvoir dépasser les limites des échelles expérimentales. On peut classer les codes numériques existant en fonction des échelles allant de l'échelle atomique (chimie quantique, physique quantique, dynamique moléculaire, etc.) à l'échelle macroscopique (modèle fluides 1D, 2D, etc.). Des exemples des méthodes de simulation pour les plasmas hors équilibres peuvent être trouvées dans les références [17], [40]–[42]. Nous allons seulement présenter ici quelques-unes d'entre elles à savoir les modèles globaux (ou modèles cinétique 0D) et les modèles fluides 1D et faire le lien entre ces derniers et les simulations de dynamique moléculaire de cette thèse.

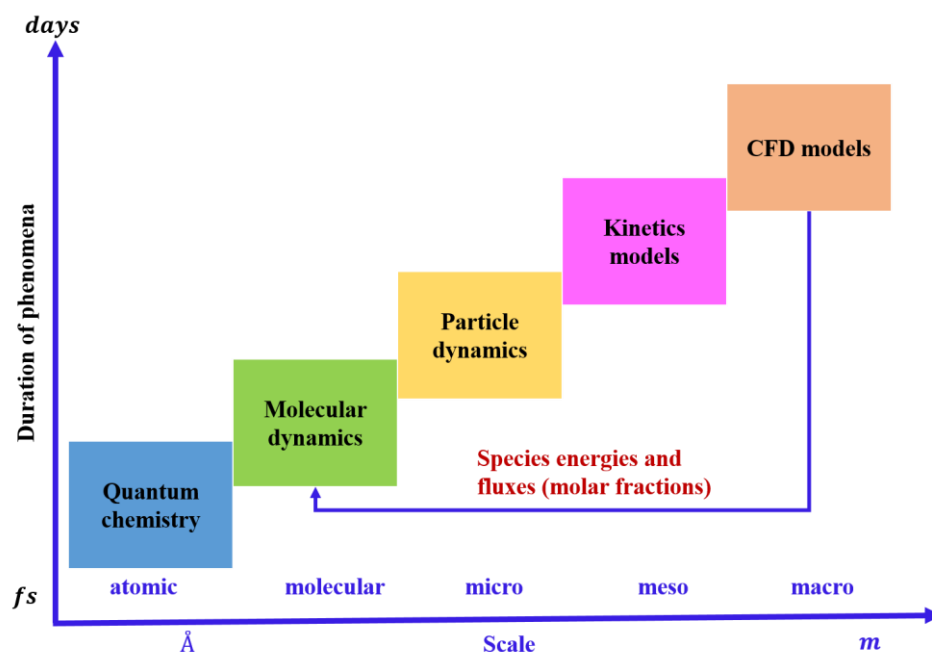
### Modèle global

Le modèle global (aussi appelé modèle cinétique 0D) est basé sur le bilan des taux de production et de pertes dus aux réactions chimiques pour chaque espèce. Ces modèles sont simples et rapides. Ils peuvent prendre en compte plusieurs espèces et analyser des schémas

cinétiques détaillés incluant un grand nombre de réactions chimiques [43]. Denysenko et al.[3], [5] ont utilisé ce type de modèle pour la cinétique des plasmas hydrocarbonés à base d'acétylène. Heijkers et al [44] ont par exemple déterminé les voies réactionnelles de la conversion par plasma de  $\text{CH}_4$  en hydrocarbures plus grands et en hydrogène moléculaire à travers ce type de modèle. Cependant les modèles cinétiques 0D ne traitent pas le transport et les effets spatiaux, ce qui implique un plasma uniforme, bien que certains modèles incluent des termes de pertes macroscopiques par transport vers les parois environnant le plasma dans le bilan des espèces [40].

## Modèle fluide

Les modèles fluides fournissent une solution de compromis adéquate entre l'inclusion de phénomènes fondamentaux rendant compte de la dynamique des espèces et une description spatio-temporelle de la configuration d'excitation du plasma, tout en maintenant la charge de calcul dans des limites acceptables. Dans un modèle fluide, le plasma est traité d'un point de vue macroscopique comme un système multifluide composé d'électrons, d'ions (positifs et négatifs) et de neutres (molécules, atomes, radicaux), qui sont transportés dans un environnement gazeux [40]. Ces modèles peuvent donc refléter des conditions expérimentales réelles. Dans cette thèse, ces modèles (1D) sont utilisés pour fournir des données d'entrées aux simulations de dynamique moléculaire comme l'illustre la **Figure 1.6**.



**Figure 1.6** : Illustration des différents modèles pour la simulation des plasmas hors équilibre, en particulier du modèle fluide 1 D dont sont issues les données des simulations de cette thèse.

## 1. 3 Positionnement de ce travail:

Ce travail entre dans le cadre du projet MONA (pour "De la MOlécule à la NANoparticule) qui consiste en la réalisation des modèles prédictifs physiques et numériques multi-échelles pour la compréhension des processus complexes générés dans les plasmas hydrocarbonés à base d'argon-méthane et d'argon-acétylène. L'objectif de cette thèse est de traiter séparément l'influence des espèces neutres principales du plasma argon-méthane en phase volume et en phase hétérogène à travers des simulations atomistiques en fonction de la température. Les raisons d'exclusion des ions et des états excités seront discutées dans le chapitre 2. Nous abordons dans un premier temps les méthodes de simulation de dynamique moléculaire au chapitre 2 en décrivant les potentiels d'interaction utilisés et les protocoles de simulations pour les deux phases. La contribution de chaque espèce neutre initiale du plasma Ar/CH<sub>4</sub> dans la formation de nouvelles espèces et des grands clusters carbonés (qui sont les précurseurs de la nucléation de nanoparticules) en phase volume sera discuté au chapitre 3. Au chapitre 4, le comportement de chaque espèce est d'abord étudié séparément sur une surface nue et sur une surface recouverte d'un film hydrocarbonés, puis leur contribution à la croissance des films est discutée en effectuant un dépôt global des espèces. L'influence des ions sur les films hydrocarbonés est également discutée dans le chapitre 4 en effectuant des simulations où les ions sont considérés comme des neutres à très grande vitesse.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons premièrement présenté les trois conditions qu'un gaz ionisé doit remplir pour être qualifié de "plasma". Nous avons également présenté succinctement quelques caractéristiques des plasmas en s'attardant notamment sur la chimie des plasmas. Nous avons rappelé les objectifs principaux de cette thèse qui consistent à étudier par dynamique moléculaire les interactions en volume et sur les surfaces des espèces neutres majoritaires d'un plasma Ar-méthane. Les données d'entrée pour ces simulations proviennent des modèles cinétiques 1D développés par le LSPM partenaires du projet MONA.

# PRINCIPES ET MISE EN ŒUVRE DES SIMULATIONS DE DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE CLASSIQUE

---

Ce chapitre présente les principes fondamentaux de la simulation de la dynamique moléculaire (DM) et les méthodes d'analyse utilisées dans cette thèse. Il commence par un bref historique des premiers travaux de dynamique moléculaire dans la recherche scientifique, puis s'attarde sur les aspects techniques des étapes d'une simulation de DM tels que :

- Les différents algorithmes d'intégration temporelle présentés dans la section [2.1.1](#), à savoir l'algorithme de Verlet, l'algorithme de saute-mouton « Leap-Frog » et l'algorithme de Verlet des vitesses.
- Les potentiels d'interaction de Lennard-Jones, de l'atome immergé (EAM) et REBO sont présentés à la section [2.2](#) pour la modélisation des interactions des atomes des différentes espèces utilisées dans ce travail.
- Les conditions aux limites, présentées dans la section [2.3](#) où nous décrivons les conditions de bord périodiques qui sont les plus utilisées dans les simulations de DM et les conditions aux limites stochastiques.
- Les techniques de contrôle de la température présentées à la section [2.4](#), où sont décrits les deux ensembles thermodynamiques utilisés dans cette thèse à savoir l'ensemble microcanonique (NVE) et l'ensemble canonique (NVT) et également les thermostats de Langevin et de Nosé-Hoover utilisés.

Les données d'entrée de nos simulations de DM issues d'un modèle fluide 1 D sont présentées à la section 2.5 ainsi que les méthodes d'analyses telles que la fonction de distribution radiale et la méthode d'identification de la formation de nouvelles espèces au cours des simulations.

L'ensemble des simulations de DM effectuées dans ce manuscrit a été réalisé avec le logiciel open source LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [45], [46]. C'est un logiciel gratuit écrit en C++ et contenant une documentation très riche. Il a été développé dans les années 1990 par les chercheurs du laboratoire Sandia National pour réaliser des simulations de dynamique moléculaire classique. Les logiciels VMD [47], et OVITO [48] ont été utilisés pour la visualisation des résultats de DM et le traitement de données a été réalisé avec Python [49].

## 2.1 Dynamique moléculaire classique

La simulation de dynamique moléculaire (DM) est une méthode de calcul puissante pour modéliser la matière à l'échelle atomique. Elle consiste à résoudre numériquement, étape par étape les équations du mouvement de Newton des particules (atomes ou molécules) constitutifs d'un système dont les interactions sont régies par un potentiel interatomique décrivant les forces entre ces particules. L'intégration des équations de mouvement de Newton permet de déterminer la trajectoire de chacune des espèces de l'ensemble des particules considérées. Ceci permet de prédire et de comprendre les propriétés macroscopiques du système, complétant ainsi les expériences physiques. Celles-ci sont obtenues par des moyennes d'ensemble sur des systèmes statistiquement significatifs : soit un seul ensemble avec un grand nombre d'espèces ( $> 10000$ ) et si ce n'est pas possible un nombre suffisant d'ensembles de plus petites tailles. Le premier calcul de DM a été réalisé en 1957 par Alder et Wainwright, qui ont formulé une méthode de DM pour étudier une transition solide-fluide dans un système composé de sphères dures interagissant par collisions instantanées [50]. Depuis, la complexité des simulations de DM a progressivement augmenté. En 1960, Gibson et al. [51] ont simulé les dommages causés par les radiations dans une cible en cuivre à travers un potentiel d'interaction Born-Mayer répulsif continu, et Rahman a réalisé en 1964 [52] une simulation de DM pionnière de l'argon liquide en utilisant le potentiel de Lennard-Jones. Le code informatique réalisé par Rahman a fourni un cadre solide pour de nombreux programmes de DM ultérieurs. Quelques années plus tard, Rahman et Stillinger ont modélisé l'eau liquide [53], tandis que McCammon et al. [54] ont réalisé la première simulation par DM de protéines.

Dans une simulation de DM, les équations du mouvement classiques pour un système de N particules en interaction s'exprime comme suit :

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (2.1)$$

où  $m_i$ ,  $\vec{r}_i$ ,  $\vec{v}_i$  et  $\vec{a}_i$  sont respectivement la masse, la position, la vitesse et l'accélération de l'atome  $i$  dans un système de coordonnées défini. Le champ de force agissant sur le système est de nature conservative, ce qui signifie que les forces  $\vec{F}_i$  peuvent être obtenues à partir du gradient de l'énergie potentielle (potentiel d'interaction)  $U$  du système par rapport aux positions atomiques à travers l'équation suivante :

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \vec{r}_3(t), \dots, \vec{r}_N(t)) \quad (2.2)$$

La conservation de l'énergie totale du système peut être mise en évidence à partir de cette expression :  $E_{tot} = E_c + U$ , où  $E_c$  est l'énergie cinétique du système. Lorsque les interactions sont binaires, l'énergie potentielle peut être simplifiée par une somme d'interactions par paires en l'absence de forces externes :

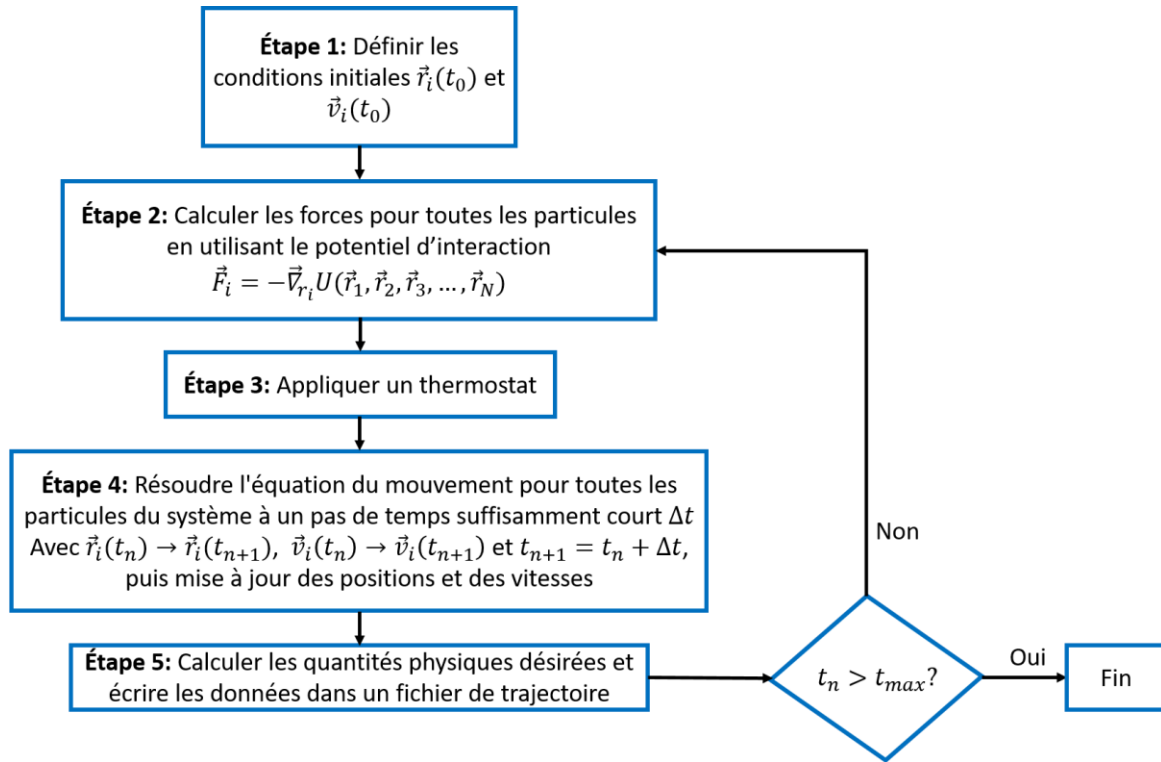
$$U = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n u(r_{ij}) \quad (2.3)$$

où  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ . La force totale exercée sur une particule est la somme de toutes les forces induites par le reste des particules du système :

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i = \sum_{j \neq i}^n \vec{f}_{ij}, \quad (2.4)$$

$$f_{ij} = -\frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}}$$

L'énergie potentielle  $U$  peut être obtenue en utilisant des expressions empiriques, des méthodes semi-empiriques ou des approches ab initio. Une fois les conditions initiales et le potentiel d'interaction définis, les équations (2.1) et (2.2) peuvent être intégrées pour obtenir les positions et les vitesses de toutes les particules à chaque pas de temps. Le flux de travail d'une simulation de DM classique comprend généralement les étapes présentées dans l'organigramme ci-dessous (**Figure 2.1**) :



**Figure 2.1** : Algorithme de base d'une simulation de DM classique.

Plusieurs algorithmes d'intégration numériques des équations (2.1) et (2.2) ont été développés pour la prédiction de l'évolution temporelle d'un système à  $N$  particules. La section suivante discute de ces différents algorithmes à savoir l'algorithme original de Verlet, l'algorithme de Verlet des vitesses ("Velocity verlet algorithm") et l'algorithme Saute-mouton ("Leap-frog algorithm").

### 2.1.1 Algorithmes d'intégration temporelle de simulation de DM

Les algorithmes d'intégration servent de moteur à une simulation de dynamique moléculaire. L'intégration temporelle des équations du mouvement des atomes produit leurs trajectoires. Les algorithmes d'intégration ont été développés sur la base de la méthode des différences finies, dans laquelle le temps est réparti sur une grille finie, et la distance entre des points consécutifs sur cette grille est désignée par un pas de temps  $\Delta t$ . Etant données les positions, les vitesses et les accélérations au temps  $t$ , le schéma d'intégration renvoie les mêmes quantités à un temps supérieur  $t + \Delta t$ . La première méthode d'intégration temporelle est l'algorithme de Verlet dans lequel la position atomique est exprimée sous la forme d'un polynôme de Taylor du second ordre [55]:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \frac{d\vec{r}(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \dots \quad (2.5)$$

En remplaçant  $\Delta t$  par  $-\Delta t$ , on obtient :

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \frac{d\vec{r}(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \dots \quad (2.6)$$

En combinant les équations (2.5) et (2.6) et en éliminant leurs termes d'ordre supérieur, on obtient l'équation suivante :

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2} \Delta t^2 \quad (2.7)$$

Le terme  $\frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}$  qui définit l'accélération peut être obtenu par le calcul de la force, l'équation (2.7) renvoie la position atomique à  $t + \Delta t$  si les positions atomiques en  $t - \Delta t$  et  $t$  sont connues. De même, en soustrayant l'équation (2.6) de l'équation (2.5) on obtient :

$$\vec{v}(t) = \frac{d\vec{r}(t)}{dt} = \frac{1}{2\Delta t} [\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)] \quad (2.8)$$

L'équation (2.8) indique que le vecteur vitesse  $\vec{v}(t)$  peut être déterminé par les vecteurs positions atomiques  $\vec{r}(t)$  aux instants  $t - \Delta t$  et  $t + \Delta t$ . L'avantage de la méthode de Verlet est qu'à chaque pas de temps, le calcul de la force ne doit être effectué qu'une seule fois et que le calcul de la vitesse et de la position est réversible dans le temps. Cependant, dans l'équation (2.8), le terme  $1/\Delta t$  sur le côté droit peut introduire une grande erreur dans la vitesse lorsque le pas de temps  $\Delta t$  est très petit. En outre, les positions atomiques sont indépendantes des vitesses, et le système de DM ne peut donc pas être couplé à un bain thermique externe. Pour contourner ces problèmes, Verlet a mis au point un autre algorithme d'intégration baptisé "méthode saute-mouton"(Leap-Frog)[56]. Dans cette méthode, les vitesses et les positions atomiques sont calculées comme suit :

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \vec{a}(t)\Delta t \quad (2.9)$$

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \Delta t \quad (2.10)$$

Au cours du processus d'intégration, les forces qui agissent sur les atomes sont d'abord calculées sur la base des positions au temps  $t$  et les vecteurs d'accélération  $\vec{a}(t)$  peuvent ainsi être

obtenus. Connaissant la vitesse d'un atome au temps  $t - \frac{1}{2}\Delta t$ , sa vitesse à l'instant  $t + \frac{1}{2}\Delta t$  est obtenue selon l'équation (2.9). Puis la vitesse au temps  $t$  est donnée par la relation suivante :

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2}\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2}\vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) \quad (2.11)$$

Par rapport à la méthode de Verlet précédente, la méthode saute-mouton améliore la précision des calculs, et la trajectoire des atomes dépend désormais de la vitesse, ce qui permet de coupler une simulation de DM à un bain de chaleur externe. Cependant, la méthode de saute-mouton correspond à des coûts de calcul et de stockage plus élevés. De plus, la mise à jour de la vitesse est toujours en retard d'un pas de temps sur la mise à jour de la position.

Un algorithme supérieur à la méthode saute-mouton est l'algorithme de Verlet des vitesses [57]. Dans cet algorithme, les positions, les vitesses et les accélérations au temps  $t + \Delta t$  sont obtenues à partir des quantités correspondantes au temps  $t$  de la manière suivante :

Dans un premier temps, on détermine la vitesse  $\vec{v}$  au point milieu  $\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)$ :

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t \quad (2.12)$$

Puis la position atomique  $\vec{r}$  à l'instant  $t + \Delta t$  est calculée en utilisant la relation (2.12):

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 = \vec{r}(t) + \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t \quad (2.13)$$

L'accélération  $\vec{a}$  à l'instant  $t + \Delta t$  est obtenue à partir de la relation du potentiel :

$$\vec{a}(t + \Delta t) = -\left(\frac{1}{m}\right)\frac{dU[\vec{r}(t + \Delta t)]}{d\vec{r}} = \frac{\vec{F}(t + \Delta t)}{m} \quad (2.14)$$

Enfin, la vitesse  $\vec{v}$  au temps  $t + \Delta t$  est déduite de la relation (2.15). Celle-ci est obtenue à partir des accélérations  $\vec{a}$  aux instants  $t$  et  $t + \Delta t$ , elle peut également être exprimée en utilisant la relation de  $\vec{v}$  à l'instant  $t + \frac{1}{2}\Delta t$  et celle de  $\vec{a}$  à  $t + \Delta t$ .

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)}{2}\Delta t = \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2}\vec{a}(t + \Delta t)\Delta t \quad (2.15)$$

L'algorithme de Verlet des vitesses est l'une des méthodes les plus fréquemment mises en œuvre dans les simulations de DM. Dans cette méthode, les vitesses ne sont mises à jour qu'après le calcul des nouvelles positions et accélérations (équivalentes aux nouvelles forces). Cet algorithme est simple à mettre en œuvre, il est réversible dans le temps et précis. Il fonctionne bien pour les pas de temps courts et longs, et il est stable puisque les positions et les vitesses

sont calculées pour chaque pas de temps. Il présente généralement quelques fluctuations d'énergie mais pas de dérives d'énergie à long terme [18], [58]–[60]. L'algorithme de Verlet des vitesses est donc l'algorithme utilisé dans ce travail, il est implémenté par défaut dans le code LAMMPS [45], [46]. Il a cependant comme inconvénient de nécessiter d'évaluer deux fois la force.

### 2.1.2 Choix du pas de temps d'intégration $\Delta t$ dans une simulation de DM

Dans les simulations de DM, l'utilisation d'algorithmes de différences finies pour intégrer les équations du mouvement de Newton dans une série de pas de temps conduit inévitablement à une certaine erreur dans les trajectoires des particules qui dépendra à la fois de l'algorithme d'intégration utilisé et du choix du pas de temps  $\Delta t$  [61]. Pour des raisons très pratiques, ce dernier paramètre est particulièrement important lors de l'initialisation d'une simulation de DM. La valeur optimale de  $\Delta t$  est trouvée par essais et erreurs dans une simulation dans l'ensemble micro canonique (NVE), car les équations de Newton conservent l'énergie totale  $E$ . Pour le choix de cette valeur, le praticien de la DM peut réaliser une série de simulations à partir de la même configuration et ayant des valeurs de  $\Delta t$  différentes, puis tracer la valeur de l'énergie totale en fonction de  $\Delta t$  pour évaluer le moment où le système devient instable. Si la valeur de  $\Delta t$  utilisée est trop grande, le mouvement des particules devient instable en raison de la très grande erreur dans l'intégration des équations du fait d'un mauvais échantillonnage des forces. Par conséquent l'énergie totale du système varie rapidement au cours de la simulation et les molécules peuvent ne plus avoir une géométrie moléculaire normale. Ce comportement est souvent appelé "explosion" et est causé par des collisions atomiques dévastatrices qui se produisent lorsqu'un grand pas de temps propulse les positions de deux atomes pour qu'elles soient presque superposées. Inversement, si une très petite valeur de  $\Delta t$  est utilisée, elle ne sera pas efficace en raison d'un temps de calcul très long. [61], [62] Les algorithmes d'ordre supérieur comme l'algorithme de Verlet des vitesses sont connus pour donner des trajectoires plus précises lorsque  $\Delta t$  est petit, mais moins stables lorsque  $\Delta t$  augmente [63]. La valeur acceptable de  $\Delta t$  est de l'ordre d'une fraction de l'échelle de temps d'une oscillation atomique [59]. Les simulations typiques avec un  $\Delta t = 10^{-15} \text{s}$  impliquent des échelles de temps comprises entre  $10^3 \Delta t$  et  $10^8 \Delta t$  [59]. La valeur de  $\Delta t$  doit être réduite significativement en présence de particules énergétiques, et également de molécules (pour un bon échantillonnage de la vibration et de la rotation, en particulier s'il y a de l'hydrogène) [59]. La valeur de  $\Delta t =$

$10^{-15}s$  est satisfaisante pour les énergies cinétiques  $E_c \leq 1 eV$ , alors que pour des énergies cinétiques supérieures, la règle suivante peut être utilisée [64] :

$$\Delta t = \frac{C}{\max\left(\frac{2[E_{C_i} + \max(0, U_i)]}{m_i}\right)} \quad (2.16)$$

où  $E_{C_i}$ ,  $U_i$  et  $m_i$  sont respectivement l'énergie cinétique, l'énergie potentielle et la masse, de l'atome  $i$ , et  $C$  est une constante qui est fixée à  $0.10 \text{ \AA}$ .

## 2.2 Potentiels d'interactions

Les potentiels interatomiques sont utilisés pour décrire l'interaction entre les atomes du système. Dans cette section nous présentons les différents potentiels utilisés dans le cadre de cette thèse à savoir (i) le potentiel de REBO pour modéliser les interactions H-H et ceux entre les atomes de molécules hydrocarbonées (C-C, C-H), (ii) celui de Lennard-Jones pour les interactions entre les atomes d'argon (Ar-Ar), entre l'argon et les atomes de l'inox (Ar-FeCrNiMo) et entre l'argon et les atomes de carbone et d'hydrogène (Ar-C, Ar-H), (iii) le potentiel de l'atome "immergé" (EAM) pour décrire les interactions entre les atomes de l'acier inoxydable.

### 2.2.1 Potentiel REBO (Reactive Empirical Bond Order) pour les atomes des molécules d'hydrocarbures

Le potentiel de Lennard-Jones est approprié pour décrire les interactions physiques entre les atomes, mais ne peut pas simuler et expliquer la chimie des systèmes réactifs. Les potentiels interatomiques réactifs sont nécessaires pour étudier les réactions dans les processus impliquant la rupture/formation de liaisons. Plusieurs potentiels réactifs [65] sont disponibles pour les hydrocarbures moléculaires et radicaux. Le potentiel réactif le plus simple et le plus robuste est le potentiel REBO (Reactive Empirical Bond Order) [66], qui a été étendu à AIREBO (Adaptative Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) [67], [68] pour inclure les forces de longue portée et de torsion. Il existe une autre classe de potentiels interatomiques réactifs qui inclut la dynamique des charges partielles en plus de l'ordre de liaison : les champs de forces réactifs à charges variables COMB (Charge Optimized Many Body) [69], [70] et ReaxFF (Reactive Force Field) [71], [72] sont les plus couramment utilisés. Zarshenas et al [73] ont

effectué des calculs ab-initio en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) pour comparer les potentiels REBO, AIREBO, COMB et ReaxFF (avec différentes paramétrisations) pour les interactions H-H, H-C et C-C afin de sélectionner le meilleur potentiel pour l'étude des réactions menant à la croissance de polymères d'hydrocarbures sur un substrat d'argent. Dans cette étude, la DFT a prédit une réaction sans aucune barrière d'énergie, or, à l'exception de REBO et de la paramétrisation Aryanpour de ReaxFF [74], tous les autres potentiels ont indiqué l'existence d'une barrière d'énergie de réaction considérable. Sur la base de ces résultats et compte tenu de l'utilisation répandue du potentiel REBO pour modéliser les réactions chimiques impliquant les hydrocarbures [73], [75]–[92] ainsi que de sa rapidité de calcul comparativement à ReaxFF, le potentiel REBO a donc été choisi pour la description des interactions des atomes d'hydrocarbures dans le cadre de cette thèse.

Le potentiel d'ordre de liaison empirique réactive REBO, pour les hydrocarbures, développé par Brenner et ses collègues [66], [93], [94] est basé sur des potentiels introduits et paramétrés pour la première fois par Abell [95] et Tersoff [96]–[99]. Il a été largement utilisé pour étudier de nombreux problèmes [73], [75]–[92], [100]–[115]. Ce potentiel révisé contient des fonctions analytiques améliorées et une base de données étendue par rapport à sa version initiale [93]. Ces améliorations conduisent à une description nettement meilleure des énergies de liaison, des longueurs et des constantes de force pour les molécules d'hydrocarbures permettant ainsi de décrire de manière appropriée la formation et la rupture des liaisons associées aux changements d'hybridation des atomes de carbone, produisant ainsi une méthode puissante pour modéliser la chimie complexe dans de grands systèmes. La forme analytique suivante, dérivée de la théorie du pseudo potentiel d'Abell [95], définit l'énergie de liaison chimique totale  $E$  entre les plus proches voisins :

$$E = \sum_i \sum_{j>i} [V_R(r_{ij}) - b_{ij}V_A(r_{ij})] \quad (2.17)$$

Les fonctions  $V_R(r)$  et  $V_A(r)$  sont des interactions additives par paire qui représentent respectivement toutes les répulsions interatomiques (noyau-noyau, etc.) et l'attraction des électrons de valence.  $r_{ij}$  est la distance entre les paires d'atomes  $i$  et  $j$  les plus proches voisins,  $b_{ij}$  est le terme empirique de l'ordre de liaison. Les formes des fonctions  $V_R(r)$  et  $V_A(r)$  sont données par les relations suivantes :

$$V_R(r) = f_c \left(1 + \frac{Q}{r}\right) A e^{-\xi r} \quad (2.18)$$

$$V_A(r) = f_c \sum_{n=1}^3 B_n e^{-\zeta_n r} \quad (2.19)$$

où  $f_c$  est la fonction de coupure qui limite le potentiel de paire aux voisins les plus proches.  $A$ ,  $B_n$ ,  $\xi$ , et  $\zeta_n$  représentent les paramètres ajustés de la fonction de Morse et le terme  $Q$  est le paramètre de la fonction de Coulomb écrantée.

Cependant, la description des radicaux et des systèmes à base de carbone conjugués ou non n'était pas possible avec le modèle d'Abell-Tersoff, car le paramètre d'ordre de liaison  $b_{ij}$  de l'équation (2.17) décrivait les configurations de liaison carbone-carbone simple, double et triple en termes de longueurs et d'énergies de liaison [95]. Pour résoudre ce problème, Brenner a ajouté des termes supplémentaires et réécrit l'équation (2.17) comme suit :

$$E = \sum_i \sum_{j>i} [V_R(r_{ij}) - \overline{b}_{ij} V_A(r_{ij})] \quad (2.20)$$

où  $\overline{b}_{ij}$  est un terme formé de plusieurs sous-termes qui rendent compte de la coordination locale, des angles de liaison, du caractère radicalaire, de la conjugaison et de l'angle dièdre pour les liaisons doubles C=C, il est défini comme suit :

$$\overline{b}_{ij} = \frac{1}{2} [b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi}] + b_{ij}^{\pi} \quad (2.21)$$

Les valeurs des fonctions  $b_{ij}^{\sigma-\pi}$  et  $b_{ji}^{\sigma-\pi}$  reflètent les degrés de recouvrement entre les orbitales  $\sigma$  et  $\pi$ . Elles dépendent respectivement des coordinations locales et des angles de liaison entre les atomes  $i$  et  $j$  :

$$b_{ij}^{\sigma-\pi} = \left[ 1 + \sum_{k(\neq i,j)} f_c^{ik}(r_{ik}) G(\cos(\theta_{ijk})) e^{\lambda_{ijk}} + P_{ij}(N_i^C, N_i^H) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.22)$$

Les indices  $i, j$  et  $k$  font référence à l'identité de l'atome, et la fonction  $f_c(r)$  garantit que les interactions incluent les voisins les plus proches. La fonction  $P$  représente une spline bicubique à deux variables envisagées comme des « corrections » de la fonction d'ordre analytique des liaisons à l'état solide qui sont nécessaires pour modéliser avec précision les énergies des liaisons moléculaires, la fonction  $G(\cos(\theta_{ijk}))$  module la contribution que chaque plus proche voisin fait à l'ordre de liaison empirique en fonction du cosinus de l'angle de liaison entre les atomes  $i$  et  $k$  et les atomes  $i$  et  $j$ . Les quantités  $N_i^C$  et  $N_i^H$  représentent respectivement le

nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène qui sont voisins de l'atome  $i$ . Ils sont définis par les sommes :

$$N_i^C = \sum_{k(\neq i,j)}^{\text{atome de carbone}} f_c^{ik}(r_{ik}) \quad (2.23)$$

$$N_i^H = \sum_{l(\neq i,j)}^{\text{atome d'hydrogène}} f_c^{il}(r_{il}) \quad (2.24)$$

La fonction  $b_{ij}^\pi$  s'écrit comme une somme de deux termes :

$$b_{ij}^\pi = \Pi_{ij}^{RC} + b_{ij}^{DH} \quad (2.25)$$

où :

$$\Pi_{ij}^{RC} = F_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj}) \quad (2.26)$$

$$b_{ij}^{DH} = T_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj}) \left[ \sum_{k(\neq i,j)} \sum_{l(\neq i,j)} (1 - \cos^2(\Theta_{ijkl})) f_c^{ik}(r_{ik}) f_c^{jl}(r_{jl}) \right] \quad (2.27)$$

Le terme  $\Pi_{ij}^{RC}$  dépend du fait qu'une liaison entre les atomes  $i$  et  $j$  a un caractère radicalaire et fait partie d'un système conjugué.  $F_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj})$  et  $T_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj})$  sont des fonctions de splines cubiques à trois variables. Le terme  $b_{ij}^{DH}$  dépend de l'angle dièdre pour les liaisons doubles C=C. Une description plus détaillée de toutes ces fonctions avec les paramètres spécifiques pour décrire les interactions C-C, C-H et H-H se trouve dans la référence [66].

## 2.2.2 Potentiel de Lennard-Jones (LJ)

L'un des premiers potentiels décrivant l'interaction de van der Waals utilisé pour la simulation de systèmes réels, comme par exemple les gaz nobles condensés (c'est-à-dire à l'état liquide), a été proposé par Lennard-Jones [116]. Les forces d'attraction entre les atomes sont attribuées aux interactions de dispersion de van der Waals. En revanche, les forces répulsives sont attribuées au principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que "deux électrons appartenant à un

atome particulier ne peuvent pas avoir le même nombre quantique", ce qui fait que l'addition des termes donne l'équation (2.28), qui décrit la forme fonctionnelle du potentiel de LJ.

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.28)$$

La profondeur du puit de potentiel représentée par le paramètre  $\epsilon_{ij}$  est calculée à partir de l'énergie de liaison. Le paramètre  $\sigma_{ij}$  détermine la distance entre les particules où la valeur du potentiel est nulle et  $r_{ij}$  est la distance interatomique. Dans ce travail, le potentiel de LJ a été utilisé pour décrire les interactions Ar-C, Ar-H, Ar-inox (FeCrNiMo), C-inox, H-inox (Chapitre 4) [18], [59], [92]. Les paramètres  $\sigma$  et  $\epsilon$  des potentiels LJ des atomes Ar, C, H, Cr, Fe, Ni et Mo sont résumés dans le **Tableau 2.1**. La connaissance de ces paramètres permet d'appliquer les règles de mélange de Lorentz-Berthelot [18] qui s'écrivent pour le potentiel de LJ :  $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}}$  et  $\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}$ , afin de déterminer approximativement  $\sigma_{ij}$  et  $\epsilon_{ij}$  des atomes en interaction considérés.

**Tableau 2.1** : Paramètres  $\sigma$  et  $\epsilon$  de Lennard-Jones des interactions entre les atomes Ar, C, H, Cr, Fe, Ni et Mo [18], [92].

| Paire atomique | $\sigma$ (Å) | $\epsilon$ (eV) | Paire atomique | $\sigma$ (Å) | $\epsilon$ (eV) |
|----------------|--------------|-----------------|----------------|--------------|-----------------|
| <b>Ar-Ar</b>   | 3.40         | 0.010           | <b>Ni-Ar</b>   | 2.84         | 0.0721          |
| <b>H-H</b>     | 1.436        | 0.0002          | <b>Cr-C</b>    | 3.50         | 0.0228          |
| <b>C-C</b>     | 3.40         | 0.00241         | <b>Fe-C</b>    | 2.86         | 0.0356          |
| <b>Cr-Cr</b>   | 3.6          | 0.215           | <b>Mo-C</b>    | 2.98         | 0.0449          |
| <b>Fe-Fe</b>   | 2.327        | 0.527           | <b>Ni-C</b>    | 2.84         | 0.0354          |
| <b>Ni-Ni</b>   | 2.282        | 0.520           | <b>Cr-H</b>    | 2.52         | 0.0066          |
| <b>Mo-Mo</b>   | 2,551        | 0,838           | <b>Fe-H</b>    | 1.88         | 0.0103          |
| <b>Cr-Ar</b>   | 3.50         | 0.0464          | <b>Mo-H</b>    | 1.99         | 0.0129          |
| <b>Fe-Ar</b>   | 2.86         | 0.0726          | <b>Ni-H</b>    | 1.86         | 0.0102          |
| <b>Mo-Ar</b>   | 2.98         | 0.0915          |                |              |                 |

### 2.2.3 Méthode de l'atome « immergé » (EAM) pour les métaux et les alliages métalliques

Dans les métaux et les métaux de transition, les atomes (ou ions) se trouvent au milieu d'une mer électronique et sont le plus souvent coordonnés avec 8 à 12 autres atomes. Les interactions coulombiennes entre ces atomes sont à longue portée, couvrant facilement des dizaines d'atomes. Des efforts significatifs ont été consacrés à l'inclusion de ces effets multi-atomes dans le cadre des potentiels empiriques. Daw et Baskes [117]–[121] ont proposé la méthode de l'atome immergé « Embedded Atom Method » (EAM) pour l'inclusion de ces effets multi-atomes dans le cadre des potentiels empiriques, puis cette méthode a été largement utilisée pour imiter les interactions des atomes dans les métaux purs et les alliages. La méthode de l'atome immergé (EAM) est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité qui stipule que l'énergie d'un solide est une fonction unique de la distribution de la densité électronique. Celle-ci étant supposée être la densité électronique locale à chaque site atomique, la densité électronique du solide est approchée par la superposition des densités électroniques sur chaque atome. L'EAM considère à la fois les contributions du potentiel de paire et l'énergie d'immersion qui est l'énergie approximative nécessaire pour immerger les noyaux d'atomes chargés positivement dans un nuage électronique (densité électronique). Cette énergie d'immersion est négative puisque l'interaction entre les atomes positifs et les électrons est attractive alors que les interactions entre paires sont principalement répulsives. Ainsi la forme mathématique d'un potentiel EAM s'exprime comme suit :

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N E_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \varphi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F_i(\rho_i) \quad (2.29)$$

où  $E_i$  est l'énergie interne de l'atome  $i$ ,  $\varphi_{ij}(r_{ij})$  est le terme d'énergie de paire en fonction de la distance interatomique  $r_{ij}$  entre les atomes  $i$  et  $j$ , et  $F_i(\rho_i)$  est le terme d'énergie requise pour immerger l'atome  $i$  dans la densité de charge électronique locale  $\rho_i$ . La densité électronique locale est calculée comme une somme linéaire des contributions partielles de la densité électronique des atomes voisins,

$$\rho_i = \sum_{j, j \neq i}^N f_j(r_{ij}) \quad (2.30)$$

où  $f_j(r_{ij})$  est la contribution de l'atome  $j$  à la densité électronique à l'emplacement de l'atome  $i$ . Le terme d'énergie potentielle de paire est défini comme suit :

$$\varphi(r) = \frac{K \exp \left[ -\chi \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{20}} - \frac{B \exp \left[ -\Lambda \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \quad (2.31)$$

où  $r_e$  est la distance d'équilibre entre les plus proches voisins,  $K$ ,  $B$ ,  $\chi$  et  $\Lambda$  sont quatre paramètres ajustables, et  $\kappa$  et  $\lambda$  sont deux paramètres supplémentaires pour les distances de coupure [122], [123]. La fonction de densité électronique est prise pour avoir la même forme que le terme attractif dans le potentiel de paire avec les mêmes valeurs, par exemple les paramètres  $\Lambda$ ,  $\lambda$  :

$$f(r) = \frac{f_e \exp \left[ -\Lambda \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \quad (2.32)$$

Pour un métal pur  $a$ , le potentiel EAM est composé de trois fonctions : l'énergie de paire  $\varphi(r)$ , la densité électronique  $\rho$ , et l'énergie d'immersion  $F(\rho)$ . Pour un alliage, le potentiel EAM contient non seulement les trois fonctions  $\varphi(r)$ ,  $\rho$  et  $F(\rho)$  pour chacun des éléments constitutifs, mais aussi l'énergie de paire  $\varphi(r)^{ab}$  entre les différents éléments  $a$  et  $b$  ( $a \neq b$ ) construit en utilisant la règle de mélange [124] :

$$\varphi(r)^{ab} = \frac{1}{2} \left[ \frac{f^b(r)}{f^a(r)} \varphi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \varphi^{bb}(r) \right] \quad (2.33)$$

La fonction d'énergie d'immersion  $F(\rho)$  est représentée par trois équations dans différentes plages de densité électronique et ayant des valeurs et des pentes correspondantes aux deux jonctions :

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left( \frac{\rho}{0.85\rho_e} - 1 \right)^i, \quad \rho < 0.85\rho_e \quad (2.34)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left( \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, \quad 0.85\rho_e < \rho < 1.15\rho_e \quad (2.35)$$

$$F(\rho) = F_e \left[ 1 - \eta \ln \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right) \right] \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta, \quad \rho \geq 1.15\rho_e \quad (2.36)$$

où  $\eta$ ,  $F_{ni}$ ,  $F_i$ ,  $F_e$ ,  $\rho_e$  et  $\rho_s$  sont des paramètres ajustables du potentiel EAM [119], [122].

Tous les paramètres du potentiel EAM des atomes Cr, Fe, Ni, et Mo utilisés pour la construction du potentiel décrivant l'acier inoxydable dans ce travail sont énumérés dans le tableau ci-dessous [122], [123], [125] :

**Tableau 2.2** : Paramètres du potentiel EAM des atomes Cr, Fe, Ni, et Mo

| Atomes                  | Cr        | Fe         | Ni         | Mo         |
|-------------------------|-----------|------------|------------|------------|
| $r_e(\text{\AA})$       | 2.493879  | 2.481 987  | 2.488 746  | 2.728 100  |
| $f_e(eV/\text{\AA})$    | 1.793835  | 1.885 957  | 2.007 018  | 2.723 710  |
| $\rho_e(eV/\text{\AA})$ | 17.64130  | 20.041 463 | 27.562 015 | 29.354 065 |
| $\rho_s(eV/\text{\AA})$ | 19.60545  | 20.041 463 | 27.930 410 | 29.354 065 |
| $\chi$                  | 8.604593  | 9.818 270  | 8.383 453  | 8.393 531  |
| $\Lambda$               | 7.170494  | 5.236 411  | 4.471 175  | 4.476 550  |
| $K(eV)$                 | 1.551848  | 0.392 811  | 0.429 046  | 0.708 787  |
| $B(eV)$                 | 1.827556  | 0.646 243  | 0.633 531  | 1.120 373  |
| $\kappa$                | 0.18533   | 0.170 306  | 0.443 599  | 0.137 640  |
| $\lambda$               | 0.277995  | 0.340 613  | 0.820 658  | 0.275 280  |
| $F_{n0}(eV)$            | -2.022754 | -2.534 992 | -2.693 513 | -3.692 913 |
| $F_{n1}(eV)$            | 0.039608  | -0.059 605 | -0.076 445 | -0.178 812 |
| $F_{n2}(eV)$            | -0.183611 | 0.193 065  | 0.241 442  | 0.380 450  |
| $F_{n3}(eV)$            | -2.245972 | -2.282 322 | -2.375 626 | -3.133 650 |
| $F_0(eV)$               | -2.02     | -2.54      | -2.70      | -3.71      |
| $F_1(eV)$               | 0         | 0          | 0          | 0          |
| $F_2(eV)$               | -0.056517 | 0.200 269  | 0.265 390  | 0.875 874  |
| $F_3(eV)$               | 0.439144  | -0.148 770 | -0.152 856 | 0.776 222  |
| $\eta$                  | 0.456     | 0.391 750  | 0.469 000  | 0.790 879  |
| $F_e(eV)$               | -2.020038 | -2.539 945 | -2.699 486 | -3.712 093 |

## 2.3 Conditions aux limites

Dans ce travail, nous utilisons les conditions de bords périodiques et aux limites stochastiques pour surmonter les limitations imposées par les temps de calcul et la taille de la boîte.

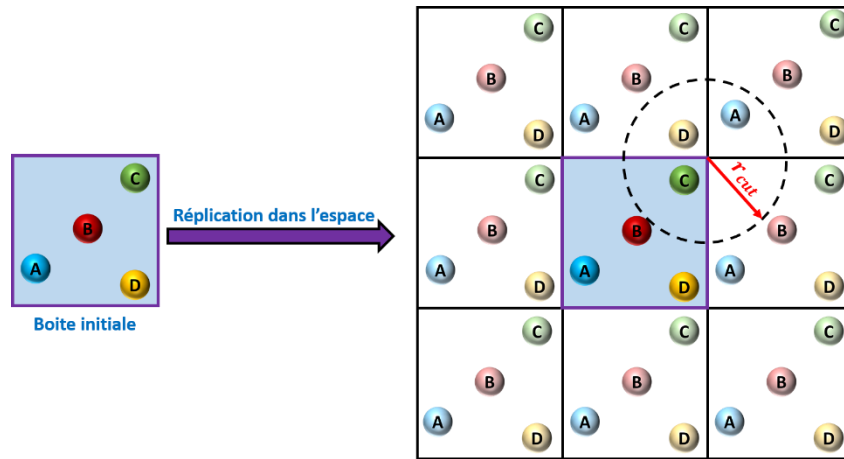
### 2.3.1 Conditions de bord périodiques

Les systèmes simulés en DM sont souvent constitués d'une petite cellule représentative d'un système plus vaste, par exemple la simulation d'une mole de matériau contenant  $6.022 \times 10^{23}$  atomes, reste impossible à contenir dans n'importe quel cadre de simulation. Une question courante des simulations de DM concerne la définition des conditions de bord d'une boîte. En raison des effets de bord, les particules (atomes ou les molécules) aux frontières ont moins de voisins que les autres particules dans la boîte et ont ainsi des comportements dynamiques très différents. Les effets de bord entraînent une déviation des résultats de la simulation par rapport à ceux obtenus à l'échelle macroscopique, et l'ampleur de cette déviation dépend du rapport entre les particules de surface (proches des bords) et le nombre total de particules. En 1912, Born et Von Karman ont mis en place des conditions aux limites périodiques qui permettent de régler ce problème en simulant un système continu répliqué à partir d'une boîte de simulation [60], [126]. Chaque paroi (ou frontière) de la boîte de simulation est supposée être adjacente à une boîte de simulation identique contenant les images des atomes de la boîte de simulation. À chaque itération, lorsque les positions des atomes dans la boîte de simulation sont mises à jour, les atomes images dans les répliques sont mis à jour en conséquence. La **Figure 2.2** montre les éléments suivants :

- À gauche : Une boîte de simulation 2D composée de quatre particules (indexées de A à D) sans frontières périodiques.
- À droite : La même boîte de simulation avec des frontières périodiques dans toutes les directions, c'est-à-dire avec 8 répliques contenant des atomes images (sphères claires). La simulation réelle n'a lieu que pour les atomes situés dans la boîte primaire (celle au centre), et toutes les boîtes d'images ne font que copier la boîte primaire.

Les limitations dues aux bords sont ainsi éliminées et tout atome qui sort de la boîte de simulation en traversant une frontière y rentre automatiquement par la frontière opposée, ce qui permet de conserver le nombre d'atomes et de modéliser leur mouvement continu. De plus, les atomes de la boîte de simulation sont autorisés à interagir avec les atomes images situés dans

les répliques, ce qui permet de s'assurer que les atomes situés près des frontières ont autant de voisins que les atomes du centre de la boîte. Par exemple, dans la **Figure 2.2**, en l'absence de frontières périodiques, on observe que la particule C, dans le coin supérieur droit, est éloignée des particules A et D et qu'elle subit des interactions réduites ou nulles avec ces particules. Lorsque des frontières périodiques sont mises en œuvre, la particule C est située beaucoup plus près des images des particules A et D. Par conséquent, la particule C est capable d'interagir avec d'autres particules situées dans toutes les directions autour d'elle, comme si elle était contenue dans une boîte de simulation continue et sans limites. Cependant, la cohérence de l'interaction exige que la particule C interagisse soit avec une image, soit avec la particule d'origine dans la boîte de simulation, mais pas avec les deux à la fois. Ceci est garanti en fixant la longueur des côtés de la boîte de simulation à au moins deux fois le rayon de coupure ( $r_{cut}$ ) du potentiel entre les atomes (section 2.2). De ce fait seuls deux atomes séparés par une distance inférieure au rayon de coupure  $r_{cut}$  peuvent interagir.

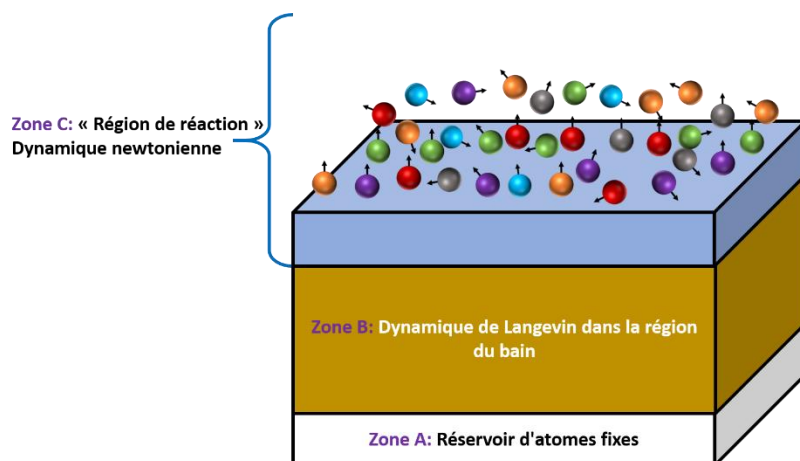


**Figure 2.2** : Boîte de simulation 2D sans (à gauche) et avec (à droite) des limites périodiques

### 2.3.2 Conditions aux limites stochastiques (CLS)

Les conditions aux limites stochastiques en simulation de DM permettent de simuler les processus d'interaction entre les atomes d'un gaz et ceux d'une surface d'un substrat solide [127], [128]. Ces conditions aux limites dérivent de l'équation de Langevin généralisée [129]. La méthode de simulation de la dynamique de Langevin est considérée comme une généralisation de la méthode de dynamique moléculaire classique dans laquelle l'équation de mouvement de Langevin est résolue. Dans cette méthode, le système considéré est divisé en trois zones (**Figure 2.3**) [73], [91], [92], [130]–[132] : zone **A** : zone rigide, zone **B** : zone stochastique (thermostatée) et zone **C** : zone de réaction. La zone rigide **A** contient des atomes ou molécules fixes pour conserver la structure du substrat non altérée par les interactions en surface et dans

le matériau. Les atomes de la zone stochastique **B** se déplacent selon l'équation de mouvement de Langevin pour dissiper la chaleur et réguler la température entre les zones **A** et **C**. Cette zone est obtenue dans le cadre de ce travail en appliquant un thermostat de Langevin que nous présenterons à la section 2.4.4. Dans la zone de réaction les particules sont régies par les équations de Newton, ce qui permet aux atomes du gaz de pouvoir interagir avec les atomes de la surface et vice versa. Cependant, Il faut proprement définir l'épaisseur du substrat en fonction de la nature du problème et aussi des ressources informatiques disponibles afin d'éviter des effets non physiques tels que les transitions de phase, qui peuvent être engendrées entre les atomes de la zone rigide **A** et ceux de la zone **B** [132], [133]. La procédure habituelle est de définir une épaisseur en fonction du nombre d'atomes frappant la surface.



**Figure 2.3** : Conditions aux limites stochastiques pour l'interaction gaz-surface. La zone A contient les atomes fixes pour imiter la structure du substrat, la zone B est la région de bain de chaleur pour réguler la température où le mouvement atomique est basé sur l'équation de mouvement de Langevin et la zone C est la région qui contient les atomes du gaz et les couches supérieures du substrat régis par les équations de Newton.

## 2.4 Techniques de contrôle de la température dans les simulations de DM

Les simulations de DM se présentent comme un complément puissant aux techniques expérimentales et peuvent fournir une compréhension fondamentale des phénomènes observés expérimentalement. Pour répondre aux conditions pratiques dans lesquelles les expériences sont menées, certaines contraintes sont imposées aux systèmes de simulation de DM correspondants. Le type de contrainte détaillé dans cette section est la contrainte thermodynamique qui est

limitée par un ensemble de trois quantités thermodynamiques caractérisant l'état macroscopique d'un système de DM. Dans une simulation standard de DM, le nombre d'atomes  $N$ , le volume  $V$  et l'énergie  $E$  d'un système sont maintenus constants, c'est-à-dire que le système peut être décrit par l'ensemble microcanonique. Cependant, en utilisant des thermostats, il est possible de maintenir constant d'autres types d'ensembles thermodynamiques du système autre que l'ensemble microcanonique conventionnel. L'objectif dans ce travail étant de réaliser des simulations à température constante, dans les sections suivantes, nous présentons les ensembles thermodynamiques et les thermostats utilisés pour reproduire l'ensemble canonique et décrire des systèmes en équilibre thermodynamique dans cette thèse.

### 2.4.1 Ensemble microcanonique (NVE)

Dans l'ensemble NVE, le nombre d'atomes  $N$ , le volume du système  $V$  et l'énergie totale  $E$  sont maintenus constants. Dans ces conditions, la température  $T$  et la pression  $P$  peuvent fluctuer autour d'une valeur moyenne. Le système peut être considéré comme "isolé" de son environnement et aucun échange d'énergie ou de particules ne se produit avec l'extérieur, ce qui garantit l'équilibre statistique. Cela fait de l'ensemble NVE le plus facile à appliquer dans une simulation de DM. Le contrôle de la température du système simulé est réalisé en couplant cette ensemble avec un "thermostat" qui ajoute ou retire de l'énergie du système en modifiant directement le mouvement des atomes ou en modifiant leurs équations de mouvement newtoniennes.

### 2.4.2 Ensemble canonique (NVT)

Dans l'ensemble NVT, le nombre d'atomes  $N$ , le volume du système  $V$  et la température  $T$  sont maintenus constants, tandis que l'énergie totale  $E$  et la pression  $P$  ne sont pas spécifiées et fluctuent donc autour de leurs valeurs moyennes respectives. Un tel système peut être considéré comme un système "isotherme". Le contrôle de la température est réalisé en couplant le système simulé avec un thermostat qui ajoute ou retire de l'énergie du système en modifiant directement le mouvement des atomes ou en modifiant leurs équations newtoniennes. Divers algorithmes de thermostat sont actuellement disponibles pour assurer un contrôle efficace de la température. Certains thermostats couramment utilisés sont le thermostat d'Andersen [134], qui rééchelonne la vitesse des atomes en utilisant la statistique de Maxwell-Boltzmann et le thermostat de Berendsen [135], qui contrôle les fluctuations de température qui sont proportionnelles à la

différence entre la température actuelle et la température souhaitée en redimensionnant les vitesses des atomes à chaque étape de la simulation.

Dans l'approche du thermostat d'Andersen, le système de simulation est explicitement couplé à un "bain thermique" : les atomes ou les molécules subissent des collisions aléatoires avec des particules fictives dans le "bain thermique" avec de faibles probabilités, gagnant ainsi effectivement des moments extraits d'une distribution de Maxwell-Boltzmann qui correspond à l'ensemble canonique à la température cible  $T$ . Plus précisément, si l'atome  $i$  est choisi pour entrer en collision avec les particules du "bain thermique", sa vitesse sera mise à jour en attribuant des valeurs aléatoires à chaque composante de vitesse selon la distribution de Maxwell-Boltzmann. Pour les autres atomes qui ne subissent pas une telle collision, leur dynamique n'est pas modifiée et n'est déterminée que par leurs équations de mouvement newtoniennes. Le thermostat d'Andersen est donc local et fonctionne en imposant un thermostat "massif" à des atomes choisis au hasard et en réaffectant individuellement leurs vitesses. Par conséquent, il convient de noter qu'un système couplé au thermostat d'Andersen est non déterministe et irréversible dans le temps car il décorrèle aléatoirement les vitesses atomiques. De plus, la caractéristique stochastique du thermostat d'Andersen introduit des discontinuités dans les trajectoires atomiques, et conduit également à la non-conservation de l'énergie cinétique totale et de la quantité de mouvement du système [60], [134]. De manière plus précise, ce thermostat donne lieu à une série de simulations microcanoniques du système qui se réinitialisent chaque fois qu'une collision entre le système et le "bain thermique" se produit. Après chaque réinitialisation, l'énergie cinétique totale du système est déplacée vers un nouveau niveau. Par conséquent, le thermostat d'Andersen n'est pas utilisé dans ce travail car il n'est pas adéquat pour étudier les propriétés dynamiques d'un système.

Dans l'approche du thermostat de Berendsen, la température du système n'est pas strictement fixée mais mise en œuvre par une relaxation exponentielle de sa température instantanée. La dynamique atomique produite par ce thermostat ne correspond ni à l'ensemble canonique ni à l'ensemble microcanonique. Par conséquent, le thermostat de Berendsen n'est généralement pas recommandé pour les simulations de DM modernes [60]. Cependant, bien que ce thermostat ne génère pas un ensemble canonique correct (en particulier pour les petits systèmes), pour les grands systèmes de l'ordre de centaines ou de milliers de particules (atomes ou molécules), l'approximation donne des résultats à peu près corrects pour la plupart des propriétés calculées [136].

Compte tenu des contraintes des deux thermostats définis ci-dessus, nous utilisons dans le présent travail les thermostats suivants : Le thermostat de Nosé-Hoover pour le contrôle de la

température dans l'ensemble NVT pour les différentes simulations de DM réalisées en phase volume. Ce thermostat considère une particule imaginaire pour obtenir une condition réaliste de température constante. Il a ainsi été couramment utilisé comme l'une des méthodes les plus précises et les plus efficaces pour les simulations de dynamique moléculaire à température constante [137]–[140], car il génère correctement des trajectoires conformes à un ensemble canonique. C'est le thermostat standard implémenté dans le code LAMMPS pour les simulations de DM dans l'ensemble NVT [45], [46]. Le thermostat de Langevin est utilisé dans l'ensemble NVE pour contrôler virtuellement la température dans la phase hétérogène (interaction plasma-surface). Ce thermostat est très utilisé pour le maintien de température constante dans les systèmes hors-équilibre (par exemple les processus d'interaction plasma-surface) [92], [133], [141]. L'approche de plus en plus largement adoptée pour l'application d'un thermostat à la modélisation de ces problèmes de non-équilibre consiste à ne coupler le thermostat qu'avec une région du système simulé au lieu du système entier (voir section 2.3.2), de sorte que la dynamique atomique des processus localisés ne soit pas perturbée [133]. L'un des principaux avantages du thermostat de Langevin est qu'il améliore l'efficacité de la simulation. Moins de calculs sont effectués à chaque pas de temps en raison du traitement implicite des petites particules. En effet, les mouvements plus rapides des petites particules sont maintenant représentés par des termes stochastiques, et seuls les mouvements plus lents des grandes particules doivent être résolus explicitement, ce qui permet d'adopter un pas de temps beaucoup plus grand (pour la relaxation de la température) [60]. Ces deux thermostats sont détaillés dans les sections suivantes.

### 2.4.3 Thermostat de Nosé-Hoover

Le thermostat de Nosé-Hoover a été proposé pour la première fois par Nosé [142] et une formulation plus simple et largement plus adaptée a ensuite été proposée simultanément par Nosé [143] et Hoover [144]. L'idée de base de ce thermostat est qu'il remplace le " bain thermique " des autres thermostats précédents par un degré de liberté fictif  $s$ . Ce degré de liberté supplémentaire fonctionne comme un " bain thermique " pour ralentir ou accélérer les particules jusqu'à ce que la température du système atteigne la valeur cible. L'énergie potentielle associée à  $s$  est exprimée par la relation suivante :

$$U_s = (3N + 1)k_B T \ln(s) \quad (2.37)$$

Le terme  $(3N + 1)$  étant le nombre total de degrés de liberté, i.e. les  $3N$  degrés auxquels s'ajoute le degré de liberté fictif  $s$ . L'énergie cinétique liée à  $s$  est donnée par :

$$E_{C_s} = \frac{Q_s}{2} \left( \frac{ds}{dt} \right)^2 \quad (2.38)$$

avec  $Q_s$  désignant la masse fictive de  $s$ . Les équations du mouvement des atomes/molécules d'un système de DM couplées au thermostat de Nosé-Hoover s'écrivent comme suit :

$$m_i \vec{a}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \vec{r}_3(t), \dots, \vec{r}_N(t)) - \gamma_i m_i \vec{v}_i \quad (2.39)$$

Le temps de relaxation du système (période de relaxation entre deux échanges d'énergies successifs entre le système et le " bain thermique ") est déterminé par la masse fictive  $Q_s$  qui doit être choisie dans une gamme appropriée. Une petite valeur de  $Q_s$  entraînera des fluctuations rapides de l'énergie cinétique du degré de liberté fictif  $s$  et des échanges d'énergies fréquents entre  $s$  et le système initial. Le degré de liberté fictif  $s$  aura alors une fréquence extraordinairement élevée et sera hors résonance avec les fréquences caractéristiques du système initial, ce qui entraînera le découplage du système avec le thermostat. Une trop grande valeur de  $Q_s$  paralysera fortement l'échange d'énergie entre le système initial et le thermostat, conduisant ainsi à une mauvaise régulation de la température. Un choix approprié de  $Q_s$  peut être fait en comparant la fréquence d'oscillation de l'énergie cinétique de  $s$  avec l'inverse du temps de relaxation de la température  $\tau_T$ . Pour simplifier, la valeur de  $Q_s$  peut être théoriquement approximée par :

$$Q_s \approx 1.4(3N + 1)k_B T \tau_T^2 \quad (2.40)$$

Dans une simulation de DM, un temps de relaxation thermique nominal est généralement défini à la place de  $Q_s$ . Dans le code de simulation LAMMPS, le temps d'amortissement  $\tau_T$  est spécifié pour déterminer à quelle vitesse la température du système doit être relaxée : Si  $\tau_T$  est trop petit, la température peut fluctuer énormément ; s'il est trop grand, la température mettra beaucoup de temps à s'équilibrer. Une valeur d'au moins 100 fois le pas de temps est généralement recommandée [45], [46], [60].

#### 2.4.4 Thermostat de Langevin

Le thermostat de Langevin a été développée sur la base de l'équation de Langevin qui est le précurseur de la plupart des équations isothermes de mouvement [145]. Il ajoute une force dissipative et une force aléatoire aux forces conservatives du système. Il peut être expliqué en considérant qu'une particule est couplée à un fluide implicite qui joue le rôle de "bain thermique". L'utilisation de ce thermostat permet à la température d'être maintenue à une valeur moyenne constante en équilibrant l'agitation thermique due à la force aléatoire et le

ralentissement dû à la force dissipative. La forme générale de l'équation de Langevin est définie comme suit :

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \vec{r}_3(t), \dots, \vec{r}_N(t)) - \gamma_i m_i \dot{\vec{r}}_i(t) + \eta_i \vec{R}_i(t) \quad (2.41)$$

où  $\gamma_i = 1/\tau_T$  est le coefficient de friction qui dissipe l'énergie du système ( $\tau_T$  étant le temps de relaxation ou d'amortissement);  $\vec{R}_i$  est le terme de bruit qui impose une force stochastique d'intensité  $\eta_i$  à l'atome  $i$  entraînant un apport d'énergie au système en réponse à la friction.

La force stochastique incorporée par le thermostat de Langevin a une signification physique dans les équations newtoniennes du mouvement des particules. En fait, l'équation (2.41) de Langevin peut être appliquée pour décrire la dynamique brownienne ou la dynamique des solvants [146]. Dans ces deux cas, le système peut être modélisé comme un groupe de grandes particules se déplaçant dans une mer de particules beaucoup plus petites. Lorsque les propriétés ou les comportements dynamiques des plus petites particules ne présentent pas d'intérêt, elles sont généralement modélisées implicitement. Cette pratique est courante dans les simulations de DM de nombreux solvants [60], [146], [147], où les plus petites particules imposent une force d'amortissement [représentée par le terme  $\gamma_i m_i \dot{\vec{r}}_i(t)$  dans l'équation (2.41)] sur les plus grandes particules qui poussent les plus petites particules hors de leur chemin. Dans le même temps, les interactions entre les particules plus petites et les particules plus grandes entraînent le transfert ou le retrait d'énergie cinétique de ces dernières, ce qui est illustré par le terme stochastique  $\eta_i \vec{R}_i(t)$ .

Le terme stochastique  $\vec{R}_i(t)$  est caractérisé par les propriétés suivantes. Premièrement, il est temporellement indépendant et non corrélé avec les vitesses des particules et les forces agissant sur celles-ci aux instants précédents. Deuxièmement, la moyenne temporelle de  $\vec{R}_i(t)$  est nulle. Troisièmement, les composantes de  $\vec{R}_i(t)$  ne sont pas corrélées avec les composantes  $\vec{R}_j(t)$ , pour  $i \neq j$ . Ces propriétés peuvent être exprimées mathématiquement comme suit:

$$\langle \vec{R}_i(t) \rangle = 0, \quad (2.42)$$

$$\langle \vec{R}_i(t) \vec{R}_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t - t')$$

ici,  $\delta_{ij}$  et  $\delta_{ij} \delta(t - t')$  désignent respectivement le delta de Kronecker et le delta de Dirac.

Pour reproduire l'ensemble canonique (système isotherme), les paramètres  $\eta_i$  et  $\gamma_i$  sont corrélés sur la base du théorème de fluctuation-dissipation [148], qui peut être donné comme suit :

$$\eta_i = 2\gamma_i m_i k_B T \quad (2.43)$$

## 2.5 Mise en place de simulations de DM dans l'environnement plasma

Une approche rigoureuse de simulations de DM nécessite non seulement l'utilisation de potentiels d'interaction robustes mais aussi de conditions initiales (positions, vitesses) correspondant aux conditions expérimentales. Dans ce travail les données d'entrée de nos différentes simulations sont issues d'un modèle fluide 1 D établi par G. Tetard et al [149], [150] et reflétant les conditions expérimentales d'un plasma radiofréquence Ar/CH<sub>4</sub> basse pression à couplage capacitif généré dans un espace de décharge de 2.54 cm entre des électrodes de 20 cm de diamètre [37]. Ces plasmas sont donc presque uniformes le long du rayon de l'électrode et peuvent être décrit à l'aide d'un modèle unidimensionnel dans la direction de l'espace interélectrodes. Le modèle fluide est une méthode qui permet de décrire macroscopiquement les espèces du plasma. Les équations de ce modèle (continuité des espèces, énergies) sont issues des moments de l'équation de Boltzmann, où l'hypothèse continue ou fluide du plasma est respectée en vérifiant que le libre parcours moyen des espèces est plus petit que la longueur de la décharge. Cela se traduit par un nombre de Knudsen plus petit que 1, caractérisant un régime d'écoulement continu du gaz [40], [151]. Les détails de ce modèle sont donnés dans les références [149], [150], ici nous nous limitons à décrire les principales caractéristiques de ce travail mené durant la thèse de G. Tetard [152] au LSPM, dans le cadre du projet ANR MONA. Le plasma est généré sous une pression supérieure à 10 Pa. Il est donc suffisamment collisionnel pour supposer une quantité de mouvement électronique quasi-stationnaire, ce qui permet de négliger les termes inertiels dans le bilan de quantité de mouvement et d'utiliser ainsi un modèle de dérive-diffusion pour le transport des électrons [153]. Ce modèle a également été utilisé pour les ions en considérant un champ électrique effectif même si la quantité de mouvement ionique est probablement non stationnaire et que les ions ne suivent pas le champ RF :

$$\frac{\partial \vec{E}_{eff}^s}{\partial t} = -\nu_{ms}(\vec{E}_{eff}^s - \vec{E}) \quad (2.44)$$

où  $\vec{E}_{eff}^s$  est le champ effectif pour chaque espèce « s » et le terme  $\nu_{ms}$  est la fréquence de collisions élastiques de l'ion. Ces hypothèses de dérive-diffusion sont utilisées pour la résolution des équations de continuité des ions et des électrons :

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -\text{div} \vec{\Gamma}_s + S_s + F_s \quad (2.45)$$

où  $\rho_s$  est la densité de l'espèce « s », tandis que  $\vec{\Gamma}_s$ ,  $S_s$  représentent respectivement le flux de matière et le bilan net des termes de production et de consommation de l'espèce considérée. Le terme  $F_s$  représente l'advection permettant de prendre en compte l'influence d'une alimentation en gaz du plasma.

Le champ électrique qui régit le transport des espèces chargées est gouverné par la charge d'espace du plasma et déterminé par l'équation de poisson. Ce champ électrique est lié à la densité de charge par l'équation de Maxwell-Gauss :

$$\text{div} \vec{E} = -\frac{e}{\epsilon_0} \left( n_e - \sum_i z_i n_i \right) \quad (2.46)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide,  $e$  est la charge élémentaire,  $n_e$  est la densité électronique,  $n_i$  la densité ionique de l'ion "i" possédant un nombre de charge  $z_i$ . Le champ électrique dérive d'un potentiel  $V$  :

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}(V) \quad (2.47)$$

Le potentiel est défini à une constante près prise au potentiel de la masse, nul par convention.

L'énergie moyenne des électrons  $\epsilon_e$  est déterminée par l'équation de conservation ci-dessous :

$$\frac{\partial (n_e \epsilon_e)}{\partial t} = -\text{div} \vec{\Gamma}_{ee} - e \vec{E} \cdot \vec{\Gamma}_{ee} + S_{ee} \quad (2.48)$$

Où  $n_e$ ,  $\epsilon_e$ , et  $\vec{\Gamma}_{ee}$  représentent respectivement la densité électronique, l'énergie moyenne et le flux enthalpique. Le terme  $\vec{E}$  est le champ électrique et  $S_{ee}$  est le taux de perte ou d'apport d'énergie par les processus de collision.

Les constantes de vitesses des réactions d'impact d'électrons nécessaires pour estimer  $S_s$  (équation (2.45)) et  $S_{ee}$  (équation (2.48)) sont déterminées en fonction de l'énergie moyenne des électrons en résolvant l'expansion à deux termes de l'équation de Boltzmann des électrons. Cette équation donne des fonctions de distribution d'énergie électronique constituées de deux Maxwelliennes. Une première qui décrit la population d'électrons de basse énergie, c'est-à-dire typiquement en dessous de 10 eV, qui représente la fraction majeure de la population électronique et une seconde qui représente la population à haute énergie qui gouverne les processus de seuil tels que l'excitation électronique, la dissociation et l'ionisation. La

température des électrons déduite de la solution de l'énergie moyenne des électrons correspond à la température de la population d'électrons de basse énergie [154].

Les fonctions de distribution d'énergie électronique obtenues à partir de la solution de l'équation de Boltzmann ont également été utilisées pour déterminer la mobilité des électrons en fonction de leur température. Le coefficient de diffusion des électrons a été déterminé à l'aide de l'équation d'Einstein [149]. Pour les ions, les valeurs de mobilité de Langevin ont été utilisées, et les coefficients de diffusion des ions ont été déterminés à partir de l'équation d'Einstein en supposant que les ions sont en équilibre thermique avec les espèces neutres du gaz, c'est-à-dire  $T_i = T_g = 300K$ .

Le modèle décrit ci-dessus donne lieu à un module de décharge qui résout les équations de champ effectif des ions (2.44), les équations de continuité des électrons et des ions (2.45), l'équation de Poisson (2.46)-(2.47) et l'équation d'énergie des électrons (2.48). Outre ce module de décharge, le modèle de plasma unidimensionnel comprend un module de transport réactif qui décrit la chimie et le transport couplés pour les espèces neutres qui présentent des temps caractéristiques beaucoup plus longs que la période RF. En raison de la faible pression, le transport par diffusion est relativement rapide et les flux de convection ont été négligés. Le modèle chimique des plasmas Ar/CH<sub>4</sub> utilisé dans ce travail est une version simplifiée de celui publié dans [155]. Par rapport à ce dernier, il n'a été pris en compte que jusqu'à 2 espèces contenant du carbone, ce qui donne un modèle de 22 espèces/56 réactions. Les coefficients de diffusion ont été estimés à partir des intégrales de collision de Lennard-Jones. Les constantes de vitesse de réaction ont été estimées en utilisant l'expression d'Arrhenius [149] et la température du gaz pour les réactions entre espèces lourdes. Les constantes de vitesse pour les collisions électron-espèce lourde dépendent de la température des électrons et ont été déterminées à partir de la solution de l'équation de Boltzmann comme décrit précédemment. Le modèle chimique implique 12 espèces neutres et 10 espèces chargées. Par conséquent, le module de décharge comprend 10 équations de continuité tandis que le module de transport réactif comprend 12 équations de continuité. Les conditions aux limites requises pour les équations de continuité, l'équation d'énergie des électrons et les équations de Poisson sont discutées en détail dans [149], [150]. Fondamentalement, les auteurs supposent que les ions se recombinent totalement sur les électrodes ; que les espèces neutres stables ne réagissent pas sur les surfaces des électrodes, tandis que les espèces radicalaires se recombinent sur l'électrode avec des valeurs de probabilité données par De Bie et al. [155].

Comme le temps caractéristique de la décharge (de l'ordre de  $10^{-7}$  s) est beaucoup plus petit que celui des espèces neutres (de l'ordre de 1 s), la composition du plasma peut évoluer sur des

durées correspondant à un grand nombre de périodes RF, c'est-à-dire beaucoup plus grand que le nombre de périodes RF nécessaires pour atteindre un régime de décharge permanente [149], [152]. Par conséquent, la simulation de la dynamique de la décharge et de la composition du plasma en termes d'espèces neutres est réalisée à l'aide d'une procédure itérative qui implique un cycle en deux étapes. La première étape consiste à résoudre l'ensemble couplé des équations de continuité des espèces chargées, de l'équation d'énergie des électrons, des équations de Poisson et des équations de champ effectif des ions, tout en supposant une composition constante des espèces neutres. Ceci est effectué par une intégration temporelle de l'équation du module de décharge sur quelques centaines de périodes RF jusqu'à ce que le régime permanent soit atteint. Cette première étape permet d'obtenir des moyennes temporelles de la densité des espèces chargées, de la température des électrons et du champ électrique, ainsi que des fréquences de réaction des espèces lourdes. Ces données sont utilisées dans le module de transport réactif qui résout les équations de continuité stationnaire des espèces neutres à long temps caractéristique. La composition des espèces neutres nouvellement obtenues est ensuite utilisée pour résoudre les équations dynamiques de la décharge pour l'itération suivante. La procédure est itérée jusqu'à ce que le régime de décharge permanent et la composition neutre stationnaire soient atteints. Les **Tableau 2.3** et **Tableau 2.4** représentent respectivement les conditions de référence et les différentes espèces majoritaires (neutres et ions) résultant du code fluide 1 D avec leurs fractions molaires.

**Tableau 2.3** : Données de référence du model fluide 1D [149], [150]

| Conditions de référence           |           |
|-----------------------------------|-----------|
| Température                       | 300 K     |
| Pression                          | 70 Pa     |
| Vrf                               | 100 V     |
| Fréquence                         | 13.56 MHz |
| Distance inter électrode          | 2.54 cm   |
| Probabilité électrons secondaires | 0.01      |
| % Argon                           | 96        |
| % Méthane                         | 4         |

**Tableau 2.4** : Espèces d'hydrocarbures (ions et neutres) résultant du code fluide 1D [149], [150].

| Neutres<br>majoritaires       | Fractions<br>molaires | Ions majoritaires<br>dans la gaine         | Fractions<br>molaires |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------|-----------------------|
| H <sub>2</sub>                | $3.20 \times 10^{-2}$ | Ar <sup>+</sup>                            | $1.40 \times 10^{-8}$ |
| CH <sub>4</sub>               | $1.40 \times 10^{-2}$ | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> | $1.30 \times 10^{-8}$ |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | $5.40 \times 10^{-3}$ | ArH <sup>+</sup>                           | $7.00 \times 10^{-9}$ |
| C <sub>2</sub> H              | $3.20 \times 10^{-3}$ | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> | $5.70 \times 10^{-9}$ |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | $2.70 \times 10^{-3}$ | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> | $3.80 \times 10^{-9}$ |
| CH <sub>3</sub>               | $2.30 \times 10^{-3}$ | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> | $3.50 \times 10^{-9}$ |
|                               |                       | CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>               | $2.30 \times 10^{-9}$ |
|                               |                       | H <sub>2</sub> <sup>+</sup>                | $1.60 \times 10^{-9}$ |
|                               |                       | CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>               | $1.10 \times 10^{-9}$ |

Les simulations de DM sont limitées aux molécules et radicaux neutres puisque les électrons ne sont pas explicitement traités dans la DM classique. Notre approche pour modéliser les processus en volume et en surface a consisté à séparer l'étude en deux phases à savoir la phase volume (ou phase homogène, section 2.5.1 et chapitre 3) pour les interactions des espèces neutres majoritaires entre-elles et la phase hétérogène (interaction plasma-surface, section 2.5.2 et chapitre 4) pour l'interaction de ces espèces avec une surface d'acier inoxydable nue ou recouverte d'un dépôt hydrocarboné. Pour l'interaction plasma-surface, en plus des simulations impliquant uniquement les espèces neutres, nous avons également effectué des simulations en considérant les deux ions majoritaires Ar<sup>+</sup> et C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> dans notre étude. Les différentes procédures de nos simulations sont détaillées dans les sections suivantes.

### 2.5.1 Modèle de DM pour le volume du plasma

Pour traiter correctement les interactions en volume, les lois d'échelle qui relient les expériences avec les simulations doivent être incluses. En effet, une boîte de simulation de  $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$  ne contiendra que 21 espèces : il est donc impossible de faire des moyennes statistiques avec un si petit nombre. La première étape consiste donc à définir correctement la boîte de simulation et le nombre de molécules de chaque espèce de manière cohérente avec le modèle

1D. Par conséquent, pour obtenir une description de la phase volume du plasma cohérent avec la simulation fluide, nous avons besoin d'une boîte de simulation contenant le même nombre de collisions. Cette procédure permettra de réduire la taille de la boîte de simulation de DM de l'ordre du cm (du modèle fluide) à l'ordre du nanomètre. Cette taille ne doit pas être inférieure à la plus grande longueur de coupure d'interaction [156]. Pour rappel, le nombre de collisions est proportionnel, dans les expériences et les simulations, au produit pression-distance par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$n_{coll} = \frac{Pd\sigma}{k_B T_g} \quad (2.49)$$

où  $T_g$  est la température du gaz,  $d$  est la taille du réacteur ou de la boîte de simulation,  $P$  est la pression du gaz et  $\sigma$  est la section transversale de collision.

En égalisant le nombre de collisions dans la boîte de simulation de DM et le modèle fluide, on obtient la relation :

$$P_{fluide} d_{fluide} = P_{DM} d_{DM} \quad (2.50)$$

Le volume de la boîte de simulation peut s'écrire  $V_{DM} = S_{DM} d_{DM}$ , où  $S_{DM}$  est la surface normale à  $d_{DM}$ . Si  $d_{DM}$  est le long de l'axe  $z$  alors  $S_{DM}$  est dans le plan  $xy$ . En utilisant  $P_{DM} = \frac{N_{DM}}{V_{DM}} \cdot k_B T_g$ , où  $N_{DM}$  est le nombre d'atomes dans la boîte de simulation, l'équation (2.50) peut être réécrite de la manière suivante :

$$N_{DM} = \frac{P_{fluide}}{k_B T_g} \cdot S_{DM} \cdot d_{fluide} \quad (2.51)$$

Et si  $r_{cut}$  est le plus grand rayon de coupure de l'interaction des espèces en phase volume du plasma, la distance  $l$  entre les espèces de cette phase peut donc être estimée par :

$$l = \left[ \frac{S_{DM} \cdot d_{DM}}{N_{DM}} \right]^{\frac{1}{3}} > r_{cut} \quad (2.52)$$

Et donc :

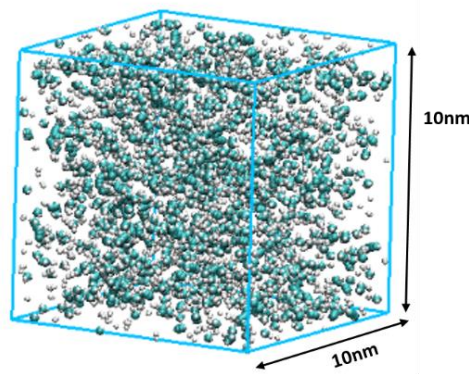
$$d_{DM} > \frac{N_{DM}}{S_{DM}} \cdot r_{cut}^3 \quad (2.53)$$

De ce fait, le nombre correct d'espèces dans la boîte peut être déduit en supposant une valeur  $d_{DM}$  de quelques nanomètres (de l'ordre de 10 nm), pour être cohérent avec les conditions du code fluide. Cette valeur est choisie pour permettre un nombre suffisamment grand de

molécules, nécessaires pour une statistique significative. Une description plus détaillée de cette mise en échelle se trouve dans la référence [156]. Des simulations préliminaires (reportées en Annexe A) ont permis de remplacer l'argon par un thermostat et de ne considérer uniquement que les molécules neutres constituées de carbone et d'hydrogène. En considérant les relations (2.51) à (2.53), un nombre total de 2683 espèces moléculaires a été déterminé, ces espèces moléculaires sont réparties approximativement comme suit à partir du Tableau 2.4 : 54% H<sub>2</sub>, 24% CH<sub>4</sub>, 9% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 5% C<sub>2</sub>H, 4% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, et 4% CH<sub>3</sub>. Celles-ci sont disposées aléatoirement dans une boîte de taille  $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$  via le logiciel Packmol [157], [158]. La Figure 2.4 représente la configuration initiale de la phase volume. Les simulations sont effectuées avec un thermostat de Nosé-Hoover (section 2.4.3) dans l'ensemble canonique (NVT) à la température désirée (300, 400, 500 et 1000 K) avec un temps de relaxation de 100 fs. Les conditions de bord périodiques sont appliquées dans les directions {x, y, z} pour imiter un volume infini. Les vitesses initiales des molécules sont choisies aléatoirement pour chaque température selon la distribution de Maxwell-Boltzmann [159] :

$$f(\vec{v}_i) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{m}{2kT}(v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2)\right\} \quad (2.54)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $m$  la masse des particules, et  $\vec{v}_i = (v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$  est le vecteur vitesse de la particule  $i$ . Le temps de simulation est limité à 40 ns avec un pas de temps  $\Delta t$  de  $0.1 \text{ fs}$ . En effet, il a été mentionné à la section 2.4.3 qu'un facteur 100 est recommandé entre le temps de relaxation  $\tau_T$  et le pas de temps  $\Delta t$ . Dans ce travail nous choisissons un facteur de 1000 entre ces deux valeurs, afin de permettre au système d'avoir un temps suffisamment long pour les processus de rupture/formation de liaisons au cours de la simulation. Pour une statistique « significative », 5 simulations (la durée moyenne d'une simulation étant de 168 heures) sont réalisées pour chaque température en changeant uniquement les valeurs des vitesses initiales. Les résultats de ces simulations sont présentés dans le chapitre 3.



**Figure 2.4** : Boîte de simulation initiale de la phase volume. Les atomes en cyan représentent les atomes de carbone et les atomes en blanc représentent les atomes d'hydrogène.

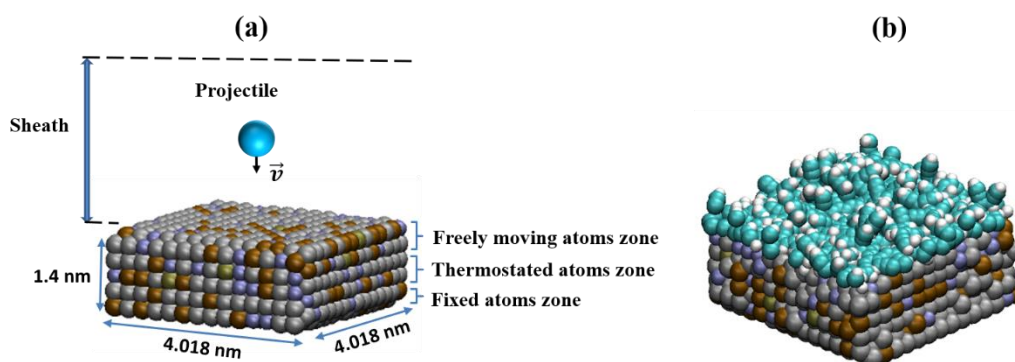
## 2.5.2 Modèle de DM pour la phase hétérogène (interaction neutres-surface)

Notre approche pour modéliser les processus de la phase hétérogène a consisté à créer une surface construite à partir d'une structure bcc du Fer en remplaçant de façon aléatoire les atomes de Fe par Cr, Ni et Mo selon la composition souhaitée, ici  $\text{Fe}_{67} \text{Cr}_{17} \text{Ni}_{14} \text{Mo}_2$  pour imiter les électrodes du dispositif expérimental et ensuite déposer les espèces du plasma  $\text{Ar}/\text{CH}_4$  à partir d'une région disposée au-dessus de la surface, en leur donnant une énergie cinétique initiale vers la surface, comme le montre la **Figure 2.5** (a). Les frontières latérales (x-y) du système sont régies par des conditions aux limites périodiques et le dépôt est fait dans la direction z (condition non-périodique sur cet axe). Le substrat d'inox de dimension  $4.018 \times 4.018 \times 1.4 \text{ nm}^3$ , contient 1960 atomes et est divisé en trois zones comme expliqué à la section 2.3.2. La zone rigide pour maintenir la structure du substrat, la zone stochastique où un thermostat de Langevin (section 2.4.4) a été appliqué pour réguler la température et la zone de réaction qui contient les deux dernières couches atomiques. L'une des couches de la zone de réaction est connectée au bain de chaleur et la couche supérieure est la région où les réactions se produisent. Pour imiter l'écoulement cyclique ou continu du gaz vers la surface, les molécules sont envoyées les unes après les autres vers la surface. Les différents calculs de DM réalisés pour la phase hétérogène sont définis dans les sections 2.5.2.1 à 2.5.2.3 suivantes.

### 2.5.2.1 Dépôt de chaque neutre séparément sur une surface nue et sur une surface recouverte d'un film hydrocarboné

Ces simulations visent à calculer les coefficients de collage des différentes espèces neutres sur une surface nue et sur une surface recouverte d'un film hydrocarboné en fonction de la

température (**Figure 2.5**). La température du substrat et des projectiles (espèces neutres) est considérée comme identique [Bien que dans les expériences la température de l'électrode peut augmenter au cours du temps (sur un temps suffisamment long)]. Les simulations sont réalisées en envoyant 100 molécules de chaque espèce neutre considérée (à une vitesse de  $\vec{v} = v_{\perp} \vec{e}_z = \sqrt{\frac{2E}{m}} \vec{e}_z$ ), à un rythme d'une molécule tous les 2000 pas de temps (0.25 fs). Pour les simulations avec le film hydrocarboné, celui-ci a préalablement été construit en envoyant 10000 molécules neutres vers le substrat à une température de 300 K. Celles-ci ont été envoyées les unes à la suite des autres en fonction des fractions molaires (**Tableau 2.4**) avec une vitesse incidente représentant la moyenne de vitesse de l'ensemble des molécules. Les simulations pour le calcul du coefficient de collage sont réalisées sur un temps de 50 ps.



**Figure 2.5** : (a) Surface d'inox imitant les électrodes, celle-ci est composée de 67 % Fe (couleur argentée), 17% Cr (ocre), 14 % Ni (bleu glacier) et 2% Mo (bronze). Cette surface est caractérisée par trois zones (rigide, thermostatée et réactive), et en (b) la même surface recouverte d'une couche d'hydrocarbures.

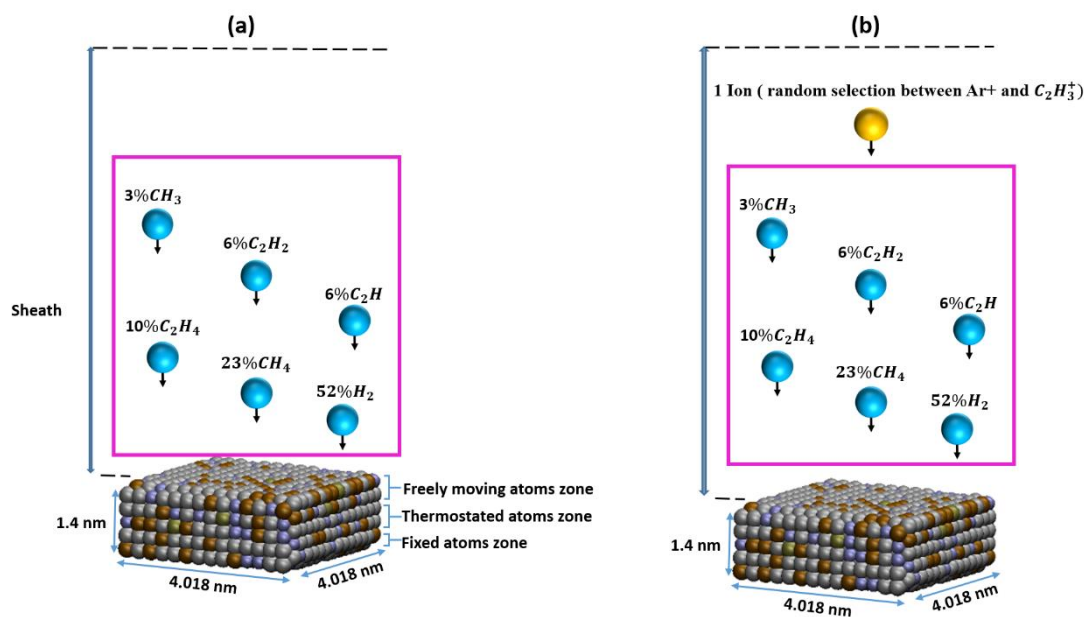
### 2.5.2.2 Dépôt global de l'ensemble des espèces neutres

Ces simulations de DM ont pour but de former un film hydrocarboné à la surface à travers l'envoi de l'ensemble des espèces aux températures considérées, puis de pouvoir caractériser ce film en déterminant divers paramètres tels que la masse totale déposée, le coefficient de collage global, la contribution de chaque espèce initiale à la formation de celui-ci...etc. Pour réaliser ces simulations, l'ensemble des espèces neutres (total de 49600 molécules) est envoyé vers la surface à raison d'une molécule tous les 2000 pas de temps (i.e. tous les 500 fs), en tenant compte des fractions molaires de chaque espèce [ **Figure 2.6** (a)], avec un temps de simulation total de 26 ns. Celles-ci sont envoyées les unes après les autres en utilisant une distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann. Cette distribution de vitesse maxwellienne peut être écrite à travers les méthodes de Box-Muller [160], où les composantes de vitesses de chaque espèce

envoyée sont attribuées à l'aide des nombres aléatoires  $R_1, R_2, R_3, \dots, R_6$  tirés d'une séquence uniforme de nombres compris entre 0 et 1. Ces séquences de nombres sont différentes pour chaque particule et pour chaque cycle d'envoi (i.e., envoi complet de l'ensemble des neutres). Les expressions des composantes de vitesse des espèces sont définies comme suit :

$$\begin{aligned} v_{ix} &= \left\{ -2 \left( \frac{kT}{m} \right) \ln R_1 \right\}^{\frac{1}{2}} \cos(2\pi R_2) \\ v_{iy} &= \left\{ -2 \left( \frac{kT}{m} \right) \ln R_3 \right\}^{\frac{1}{2}} \cos(2\pi R_4) \\ v_{iz} &= - \left\{ -2 \left( \frac{kT}{m} \right) \ln R_5 \right\}^{\frac{1}{2}} |\cos(2\pi R_6)| \end{aligned} \tag{2.55}$$

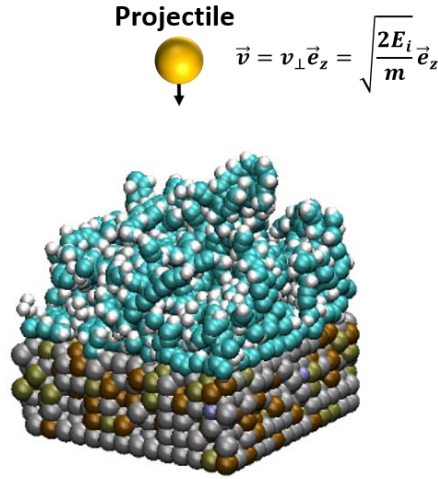
La même procédure est ensuite exécutée en incluant les deux ions majoritaires  $\text{Ar}^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  [Figure 2.6 (b)] qui sont traités comme des neutres rapides avec le même temps total de simulation que le système précédent. L'objectif étant de voir l'influence de ces deux ions dans la croissance du film en surface. La procédure d'envoi des ions consiste premièrement à choisir aléatoirement un des ions, puis à envoyer celui-ci en quantité unitaire après un cycle complet d'envoi des espèces neutres comme le montre la Figure 2.6 (b).



**Figure 2.6** : Représentation schématique de la disposition initiale du système pour l'envoi de l'ensemble des espèces neutres (les unes après les autres) (a) et en (b) en ajoutant un ion (choisi aléatoirement) après un cycle d'espèces neutres.

### 2.5.2.3 Bombardement par $\text{Ar}^+$ et $\text{C}_2\text{H}_3^+$ d'une surface inox recouverte d'un film hydrocarboné

Des simulations de DM, visant à examiner séparément, le bombardement d'un film hydrocarboné par des ions  $\text{Ar}^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  à différentes énergies (50, 75 et 100 eV). Ces simulations d'impacts d'ions sont utiles pour déterminer la variation de la masse de ce film à partir d'un cas de bombardement ionique non réactif (ion  $\text{Ar}^+$ ) et réactif ( $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ). Le film bombardé (**Figure 2.7**) est celui formé à 300 K par le dépôt global des espèces neutres (section 2.5.2.2). Ce film contient un total de 2623 atomes avec un ratio H/C de 0.6. Au total 1000 ions de chaque espèce sont envoyés en utilisant un pas de temps de 0.1 fs, à raison d'un ion tous les 5000 pas de temps, soit un temps entre 2 impacts de 500 fs et un temps de simulation total de 500 ps. Les évolutions temporelles des grandeurs associées à la série d'impacts de ces ions seront définies par le nombre d'impacts d'ions par unité de surface, ou fluence (ions  $\text{cm}^{-2}$ ) [161].



**Figure 2.7** : Bombardement du film HC par les ions majoritaires du plasma Ar/CH<sub>4</sub> (Ar<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>).

Les durées moyennes de chaque calcul pour les simulations des sections, 2.5.2.1, 2.5.2.2 et 2.5.2.3 sont respectivement de 1.5, 720 et 179 heures. Par conséquent, pour une statistique "significative", cinq simulations pour chaque cas étudié ont été réalisées. Les résultats de ces différents calculs sont présentés au chapitre 4 où les graphiques sont moyennés sur les cinq simulations de chaque cas d'étude.

## 2.5.3 Méthodologie d'analyse des résultats de DM

### 2.5.3.1 Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale RDF (Radial Distribution Function) encore appelée fonction de corrélation de paire  $g(r)$  est une quantité généralement utilisée pour caractériser la propriété structurale d'un système de DM. Elle décrit la probabilité de trouver un atome  $j$  à une distance  $r$  d'un autre atome  $i$ . La RDF est alors définie comme suit :

$$g(r) = \frac{dN}{4\pi\rho_N r^2 dr} \quad (2.56)$$

où  $dN$  est le nombre d'atomes situés à une distance comprise entre  $r$  et  $r + dr$ ,  $N$  indique le nombre total d'atomes,  $\rho_N$  est la densité du système. Le tracé de  $g(r)$  donne des informations sur les fluctuations de la densité à partir desquelles des informations structurales peuvent être déduites. La RDF a principalement été utilisée dans ce travail pour déterminer la fraction de liaison carbone-carbone à savoir les liaisons simples C-C, doubles C=C et triples C≡C présentes en phases volume et hétérogène. Elle a été calculée à l'aide du logiciel VMD, sur un nombre fini de positions (en particulier sur les dernières positions atomiques) [47], [162].

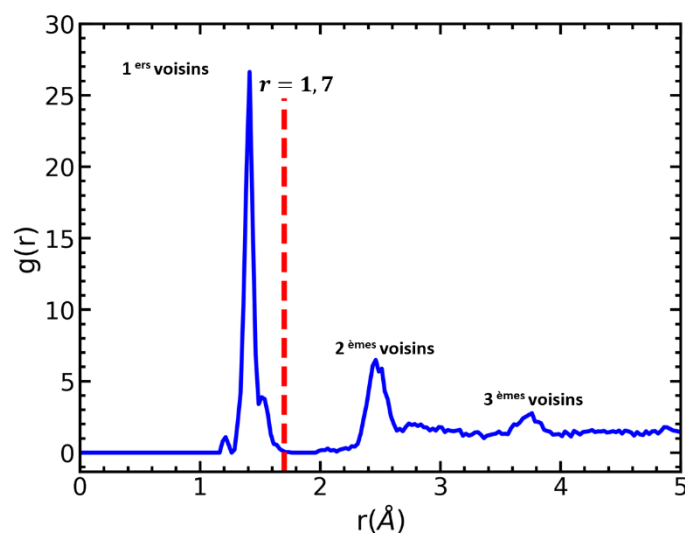
### 2.5.3.2 Critère de calcul de clusters ou de nouvelles espèces formées

A la fin de la simulation, les espèces formées/détruites ont été identifiées. Ces espèces sont calculées en utilisant la commande "cluster/atom" implémentée dans LAMMPS [45], [46]. Un cluster est défini comme un ensemble d'atomes, dont chacun se trouve à une distance inférieure à la distance de coupure  $R_{cut}$  (définie par l'utilisateur) d'un ou plusieurs autres atomes du cluster. Cette distance de coupure est une distance à l'intérieur de laquelle les atomes sont étiquetés comme faisant partie du même cluster. Si un atome n'a pas de voisins à l'intérieur d'une sphère dont le rayon est la distance de coupure, alors l'atome est considéré comme isolé. Le critère d'identification des clusters peut être exprimé comme suit:

$$r_{ij} < R_{cut} \quad (2.57)$$

où  $r_{ij}$  sont les distances entre les atomes du groupe, ( $i, j = 1, 2, \dots, N$ ). La position du minimum entre le pic des premiers voisins et le pic des seconds voisins de la RDF (voir [Figure 2.8](#)) est un choix plausible pour cette distance de coupure [130], [163].

Dans ce travail, la détermination de nouvelles espèces est principalement basée sur les espèces hydrocarbonées. La distance de coupure a été fixée à 1.7 Å ([Figure 2.8](#)), celle-ci appartient à l'intervalle typique [1,45 ; 2,55] des minimums entre le premier et le second voisin de la liaison C-C [130], [163], permettant ainsi d'inclure les autres liaisons possibles à savoir C-H et H-H. De ce fait, un traitement des résultats permet de regrouper tous les atomes ayant le même identifiant de cluster, pour le calcul des espèces formées. Notons que chaque atome possède un identifiant initial unique au début de la simulation et que celui-ci reste inchangé au cours de la simulation. Il est donc possible d'identifier la réaction qui a initié la formation d'une espèce moléculaire. Cette même distance de coupure est utilisée pour déterminer le nombre de coordination du carbone, en particulier pour la couche hydrocarbonée formée en surface.



**Figure 2.8** : Fonction de distribution radiale des liaisons C-C illustrant les pics des premiers, deuxièmes et troisièmes voisins.

### 2.5.3.3 Caractérisation structurale des espèces hydrocarbonées

Dans ce travail, l'utilitaire de post-traitement MAFIA-MD [164], est utilisé pour obtenir la proportion des structures aliphatiques et cycliques (alicycliques et aromatiques à 5, 6 et 7 atomes de carbone) des hydrocarbures formés. Il génère alors les statistiques en fonction du nombre d'atomes de carbone à l'instant  $t$ . Il convient de noter que l'utilitaire MAFIA-MD ne vérifie pas strictement toutes les propriétés d'aromaticité [165], car il est impossible d'extraire la structure électronique exacte à partir des fichiers de trajectoire. De plus, les atomes d'un cycle considéré comme aromatique par l'utilitaire ne sont pas souvent dans le même plan à un instant donné. L'utilitaire se concentre uniquement sur la distance entre les liaisons et la nature fermée des structures cycliques [164] comme critère d'aromaticité. L'identification de ces structures est importante car la stabilité de celles-ci, en particulier des cycles aromatiques, est considérée comme une clé pour la formation et la croissance de nanoparticules ou de suies dans le cas de combustion atmosphérique par exemple [166]–[168]. Cette procédure a principalement été utilisée pour déterminer la proportion des structures aliphatiques et cycliques (alicycliques et aromatiques) des espèces hydrocarbonées  $C_nH_m$  ( $n > 2$ ) formées en phase volume.

## Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le concept de dynamique moléculaire, les différents potentiels d'interactions et les méthodes d'analyse utilisés dans ce travail. La dynamique moléculaire consiste à résoudre numériquement les équations de Newton à travers un algorithme d'intégration qui doit être capable de fournir une bonne approximation des solutions des équations différentielles sur des courtes et grandes échelles de temps, tout en assurant la conservation des constantes du mouvement telles que l'énergie totale et le moment du système. L'algorithme de Verlet des vitesses est celui remplissant les conditions de stabilité aux temps longs et donc celui utilisé dans ce travail. Les potentiels interatomiques modélisant les interactions entre les différentes espèces considérées ont été présentés, à savoir le potentiel de Lennard-Jones pour les interactions Ar-Ar, Ar-C, Ar-H, Ar-métal, C-métal et H-métal (où métal représente les atomes Fe, Cr, Ni et Mo), le potentiel de l'atome immergé (EAM) pour les interactions entre les atomes de l'alliage métallique (Fe, Cr, Ni et Mo) et le potentiel REBO pour les interactions entre les atomes C et H. L'étude des processus plasma a été divisée en deux phases, la phase volume ou homogène pour l'étude des interactions en volume, et la phase hétérogène pour l'interaction plasma-surface. La commande cluster/atom implémentée dans LAMMPS est utilisé dans ce travail pour la détermination des espèces détruites ou formées au cours de la simulation et l'utilitaire MAFIA-MD est utilisé pour déterminer la proportion de structures aliphatiques et cycliques (alicycliques et aromatiques). Toutes les figures présentées dans la suite de ce travail sont des moyennes sur cinq simulations et les spectres de masse sont constitués en superposant ces cinq simulations.

# 3

## SIMULATION DE DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE APPLIQUÉE À LA PHASE VOLUME D'UN PLASMA Ar/CH<sub>4</sub>

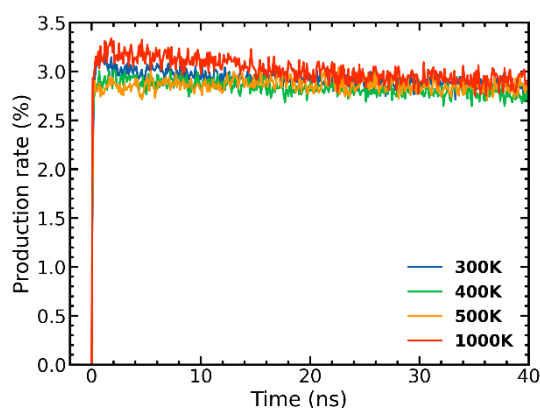
Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de dynamique moléculaire réactive de la phase volume d'un plasma Ar/CH<sub>4</sub> impliquant les espèces neutres H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, et CH<sub>3</sub> aux températures de 300, 400, 500 et 1000 K. Dans la section 3.1 nous présentons le taux de production des espèces nouvellement formées en fonction du temps et de la température. Celui-ci donne un aperçu de la réactivité de notre système (i.e. l'évaluation en terme de conversion des espèces neutres initiales pour la production d'autres espèces hydrocarbonées). Ceci nous permet d'aborder à la section 3.2 l'évolution temporelle de la concentration des espèces neutres initiales afin d'identifier le rôle de ces molécules dans la réactivité du système. Les espèces nouvellement formées sont présentées à la section 3.3 à travers les spectres de masse simulés. Ces spectres simulés peuvent être comparés aux spectres expérimentaux si ces derniers sont corrigés de la fragmentation éventuelle des espèces dans le spectromètre. Parmi les nouvelles espèces identifiées, l'évolution temporelle des deux espèces majoritaires C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> est présentée à la section 3.3.1. Pour avoir un aperçu des tailles des nouvelles molécules formées, les distributions de clusters C<sub>n</sub> (n > 2) sont présentées à la section 3.3.2. L'évolution temporelle des clusters de C<sub>3</sub> à C<sub>12</sub>, qui sont présents à toutes les températures, est ensuite tracée afin d'identifier ceux contribuant à la production de clusters plus grands. Ceci conduit à présenter à la section 3.3.3 les différentes molécules intermédiaires associées à ces différents clusters et leur évolution temporelle. Une étude des chemins de réaction des plus grosses molécules formées aux différentes températures est réalisée à la section 3.3.4, suivie de la détermination des propriétés structurales des molécules C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> (n > 2) à la section 3.3.5.

### 3. 1 Taux de formation de nouvelles espèces

Le taux de production est défini comme étant la proportion de nouvelles molécules formées au cours de la simulation, en excluant les espèces initiales, ceci exclut également les molécules identiques à ces espèces initiales créées pendant la simulation. Le taux de production est défini comme suit :

$$Production\ rate(\%) = \frac{N}{N_T} \times 100 \quad (3.1)$$

où  $N$  est le nombre total de nouvelles molécules formées excluant les espèces initiales (i.e.  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ),  $N_T$  est le nombre total de molécules de départ. L'évolution temporelle du taux de production est représentée à la **Figure 3.1** pour les différentes températures. Celui-ci est faible ( $\sim 3\%$ ) à toutes les températures, ce qui peut s'expliquer par le fait que le système est dominé par une forte quantité d'espèces peu réactives telles que  $H_2$  et  $CH_4$  et que de nombreuses réactions donnent naissance à des molécules du mélange initial non comptabilisées dans le calcul. Durant les premiers instants de la simulation (entre 0 et 2 ns), le taux de production augmente rapidement, indiquant une étape de transition où les espèces initiales ont une réactivité chimique avec des ruptures ou des formations de liaisons. Cette phase est suivie par une décroissance faible jusqu'à ce que le taux de production se stabilise à partir de 20 ns, traduisant un fort ralentissement de la réactivité chimique. Le taux de production final est approximativement égal à 2.84, 2.74, 2.81 et 2.84 % aux températures respectives de 300, 400, 500 et 1000 K. Ce résultat indique que la quantité totale de nouvelles molécules produites est indépendante de la température.



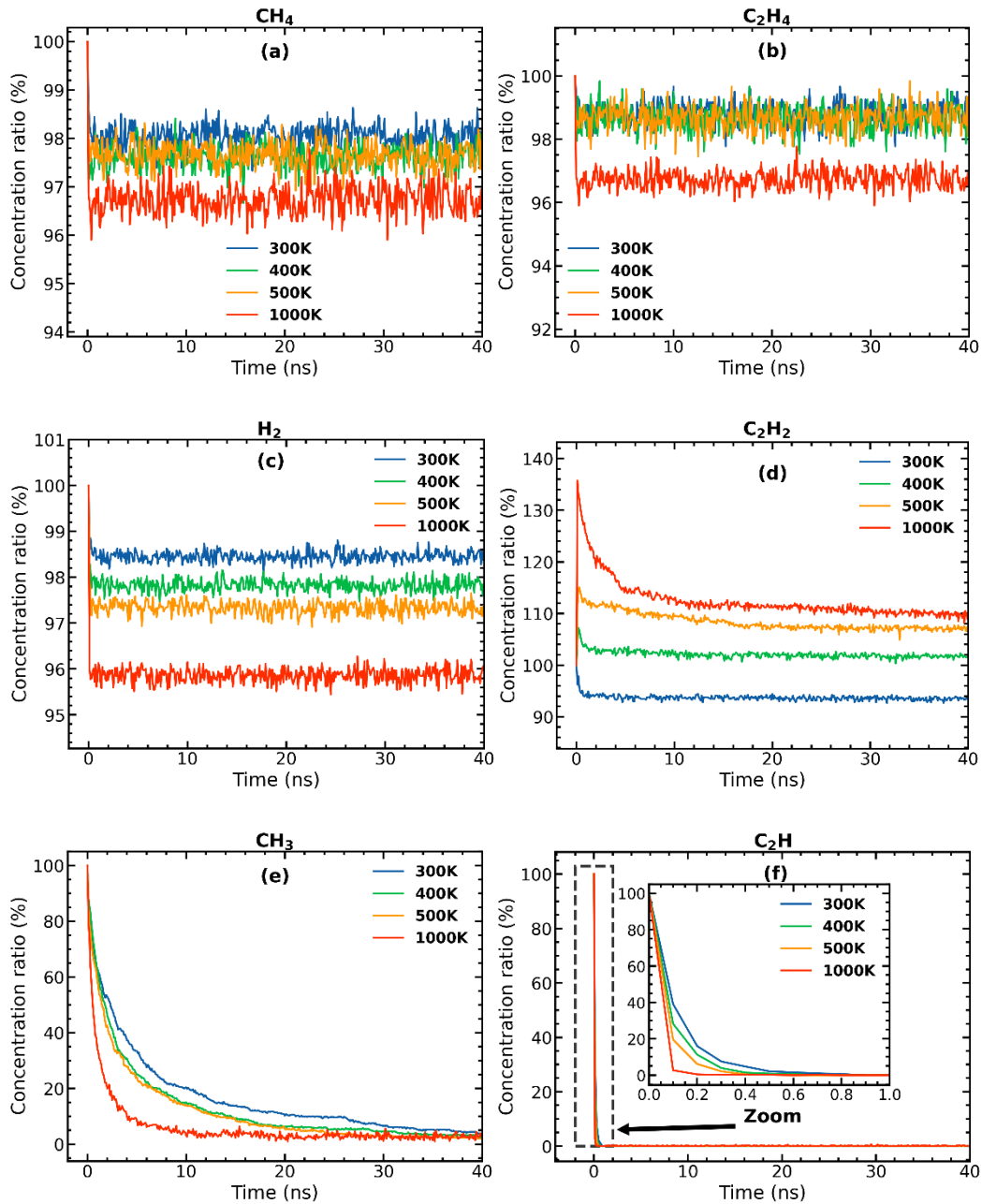
**Figure 3.1 :** Évolution temporelle du taux de production (%) de nouvelles molécules formées pendant la simulation à des températures de 300, 400, 500 et 1000 K.

## 3. 2 Évolution temporelle des espèces moléculaires initiales

Dans cette section, nous déterminons le rapport de concentration (RC) temporel des espèces initiales. Celui-ci est déterminé par l'expression suivante :

$$\text{Concentration ratio} = \frac{N_t}{N_i} \times 100 \quad (3.2)$$

où  $N_t$  est le nombre de molécules de l'espèce à l'instant  $t$  et  $N_i$  sa quantité initiale. Les figures (a)-(f) (**Figure 3.2**) représentent les RC temporels respectifs des molécules  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}$ .



**Figure 3.2 :** Évolution temporelle de la concentration des espèces neutres initiales  $\text{CH}_4$  (a),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (b),  $\text{H}_2$  (c),  $\text{C}_2\text{H}_2$  (d),  $\text{CH}_3$  (e) et  $\text{C}_2\text{H}$  (f), à 300, 400, 500 et 1000 K.

Le RC de CH<sub>4</sub> [Figure 3.2 (a)] chute très faiblement durant les tous premiers instants de la simulation et reste grand avec des valeurs autour de 98 % quelle que soit la température. Cela montre que la quantité de CH<sub>4</sub> n'est pas significativement différente de la quantité initiale, ce qui implique que CH<sub>4</sub> a très faiblement réagi avec les autres espèces au cours du temps. Ceci s'explique aisément car les alcanes sont connus pour leur faible réactivité : ils ne contiennent que des liaisons fortes  $\sigma$ , c'est pourquoi les alcanes n'attirent ni les nucléophiles (atome ou molécule riche en électrons) ni les électrophiles (atome ou molécule pauvre en électrons). A la Figure 3.2 (b), le RC de la molécule C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> chute également faiblement dans les premiers instants de la simulation à toutes les températures, puis oscille autour de 99% aux températures de 300, 400 et 500 K et de 96.5% à 1000 K. Cela montre que comme CH<sub>4</sub>, la molécule C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> n'est presque pas consommée aux températures de 300 à 500K et qu'elle ne réagit que faiblement avec les autres molécules à 1000 K. La molécule C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est composée d'une liaison double entre les atomes de carbone (liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ ) qui est responsable de sa réactivité. L'augmentation de la température (comme on peut l'observer à 1000 K) permet donc de rompre la liaison  $\pi$  (liaison fragile par rapport  $\sigma$ ) afin de permettre une réaction avec un autre composé du système. Dans la Figure 3.2 (c), le RC de la molécule de H<sub>2</sub> est d'environ 99, 98, 97 et 96 % à 300, 400, 500 et 1000 K, respectivement après une très faible chute dans les premiers instants de la simulation. Ces valeurs sont approximativement constantes dans le temps, ce qui indique que l'hydrogène moléculaire n'est que très faiblement impliqué dans la réactivité du système et produit plus d'hydrogène atomique dans l'intervalle de temps de [0, 1 ns] lorsque la température augmente. La Figure 3.2 (d) montre le rapport de concentration de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. A 300 K, ce rapport diminue d'abord, puis devient constant avec le temps après avoir atteint un minimum de 95%. Par contre, aux températures de 400, 500 et 1000 K, nous observons une augmentation initiale du rapport de concentration autour des valeurs maximales respectives de 108, 115 et 136%, suivie d'une tendance à la baisse avant de se stabiliser autour des valeurs respectives de 102, 108 et 112%. La formation de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> au cours de la simulation provient de la réaction :

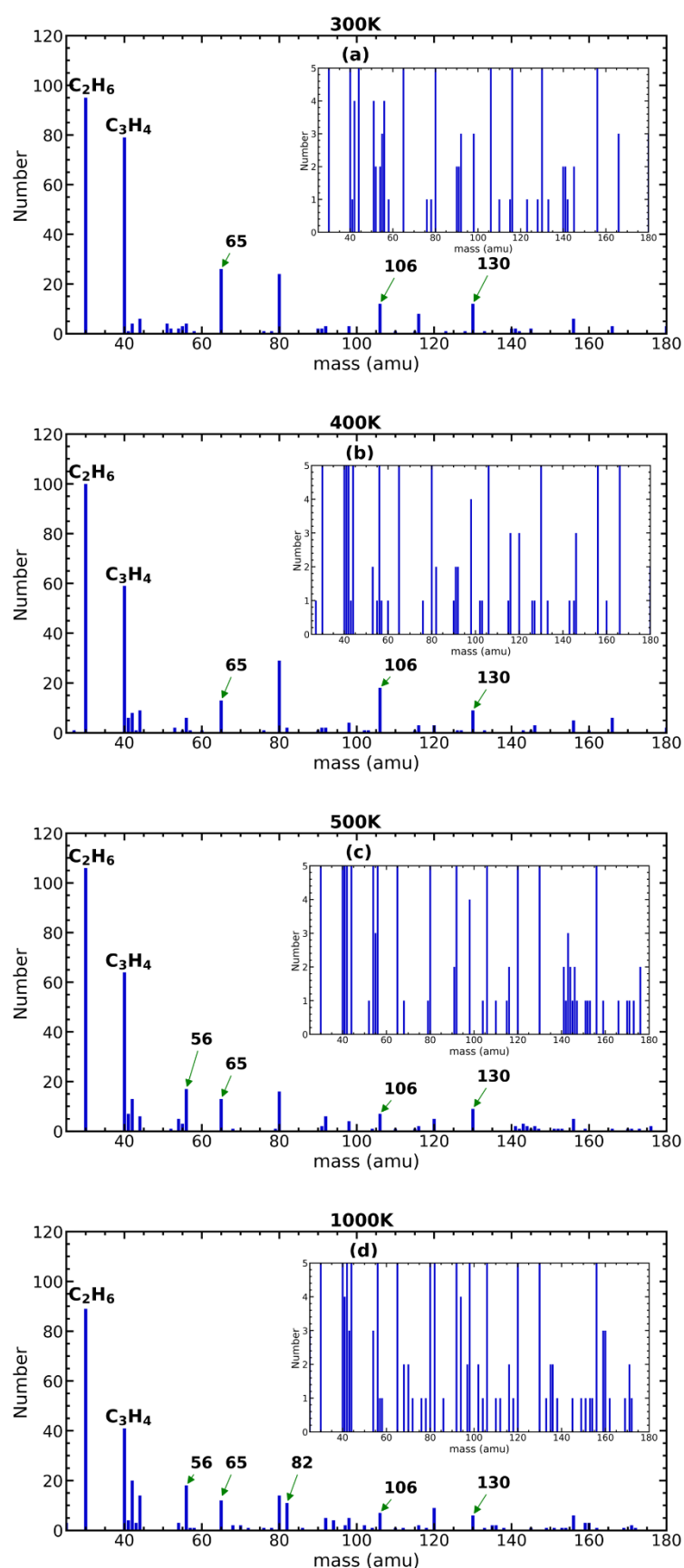


La réaction (3.3) est observée à toutes les températures et la quantité de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> créée au tout début augmente avec la température. La décroissance qui suit suggère que C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est une molécule intermédiaire pour la formation d'autres molécules hydrocarbonées et que ce rôle est renforcé avec l'augmentation de la température. Un comportement similaire consistant en une augmentation suivie d'une diminution de la concentration des espèces C<sub>2</sub>H<sub>m</sub> (m=2, 4, 6) a également été observé par Majumdar et al. [169] dans le cas d'un plasma CH<sub>4</sub>/Ar dans une

décharge à barrière diélectrique haute tension. En effet, ils observent que la somme de la concentration des espèces  $C_2H_m$  ( $m=2, 4, 6$ ) augmente initialement jusqu'à une concentration maximale, puis montre une tendance décroissante au cours du temps. Les auteurs mentionnent que cela indique que ces molécules sont des intermédiaires pour la formation d'hydrocarbures plus grands. De la même façon, ce comportement a également été observé dans des décharges radiofréquences à basse pression dans du  $CH_4$  pur [37]. La **Figure 3.2** (e) montre que le RC du radical  $CH_3$  diminue avec le temps et avec l'augmentation de la température. Les constantes de temps de la décroissance sont en accord avec celles observées dans la **Figure 3.1**. Cela implique que  $CH_3$  est certainement la molécule initiale continuellement impliquée dans la formation de plus grandes molécules d'hydrocarbures. C'est en effet un précurseur gazeux particulièrement connu pour sa réactivité dans les plasmas à base de méthane pur pour la croissance de films de carbone [170]. La **Figure 3.2** (f) montre que le RC du radical  $C_2H$  diminue très rapidement entre 0 et 1 ns et que cet effet s'accélère avec l'augmentation de température. Au-delà de 1 ns, le RC de  $C_2H$  est nul à toutes les températures, montrant que les molécules de  $C_2H$  ont été complètement et très rapidement consommées pendant les premiers instants de la simulation, se recombinant entre elles ou réagissant avec les autres molécules initiales pour former de nouvelles molécules.  $C_2H$  est en effet un radical très connu dans la chimie des plasmas hydrocarbonés à base d'acétylène pour son caractère réactif [16], [171], [172]. Dans une série d'articles [173]–[175], l'évolution temporelle des espèces neutres d'un plasma à couplage capacitif He/Ar/ $C_2H_2$  a été étudiée expérimentalement par spectrométrie de masse et les auteurs ont identifié le principal mécanisme de polymérisation des neutres par des réactions avec le  $C_2H$ . Dans [16], un tableau de réactions (issue de diverses bases de données), présente la vitesse de réaction des radicaux les plus courant dans les plasmas hydrocarbonés à base de  $C_2H_2$  à une température de 400 K. De grandes variations ont été observées pour les réactivités de ces radicaux hydrocarbonés et il apparaît que ceux avec un faible nombre d'atomes d'hydrogène, tels que  $C_2H$ , semblent être les plus réactifs. Ces derniers se forment préférentiellement dans les décharges hydrocarbonées à base de  $C_2H_2$  ou de  $CH_4$  et conduisent à des taux de polymérisation extrêmement rapides [16], [20], [176], [177]. Les propriétés réactives de  $C_2H$  sont cohérentes avec son évolution temporelle observée dans le cas de notre étude. En comparant le RC de chaque molécule initiale [**Figure 3.2** (a)-(f)], on peut estimer que les réactions des molécules stables  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $C_2H_4$ , et  $C_2H_2$  avec les radicaux  $CH_3$  et  $C_2H$  sont probablement très rares et que les réactions entre radicaux sont favorisées quelle que soit la température. Cela est particulièrement vérifié pour le radical  $C_2H$  qui apparaît comme étant le principal précurseur de la formation de nouvelles molécules à toutes les températures.

### 3. 3 Espèces moléculaires nouvellement formées

La spectrométrie de masse (MS) est une méthode de diagnostic très polyvalente qui joue un rôle prépondérant dans la caractérisation des plasmas réactifs tels que les plasmas d'hydrocarbures [4], [20], [178]–[180]. À la fin de chaque simulation, un spectre de masse est généré pour identifier les différentes molécules d'hydrocarbures qui ont été créées. Comme nous l'avons observé dans la section 3. 2 à partir de l'évolution du rapport de concentration, les quantités des espèces  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{H}_2$  n'ont que légèrement changé par rapport à leurs quantités initiales, tandis que les quantités de  $\text{C}_2\text{H}$  et  $\text{CH}_3$  ont très fortement varié. Les espèces  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{H}_2$  restent ainsi les espèces majoritaires à la fin des simulations à toutes les températures. Par souci de clarté, seules les espèces nouvellement formées après 40 ns sont présentées dans les spectres de masse des figures 3.3 (a)-(d) (**Figure 3.3**). Ces spectres ont été obtenus en cumulant cinq simulations ayant des conditions de vitesses et de positions initiales différentes et pour des températures de 300, 400, 500 et 1000 K. Pour les mêmes raisons, les spectres sont coupés à la masse 180, seules de très rares masses isolées étant observées au-dessus de cette valeur. Parmi les principales masses identifiées, les masses 30 et 44 correspondent aux alcanes  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{C}_3\text{H}_8$ , respectivement. Les autres masses principales identifiées sont 40, 42, 56, 65, 80, 82, 106 et 130, qui correspondent respectivement aux molécules  $\text{C}_3\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  et  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ . La quantité de chaque molécule identifiée varie d'une température à l'autre.



**Figure 3.3 :** Spectres de masse obtenus pour des températures de (a) 300, (b) 400, (c) 500, et (d) 1000 K, à l'exclusion des molécules initiales, les figures intérieures représentent un zoom mettant en évidence les espèces en faible quantité.

Un résumé des principales molécules nouvellement formées ( $C_nH_m$  avec  $n \leq 10$ ) est donné dans le **Tableau 3.1** pour chaque température. Pour chaque molécule, sa quantité finale ainsi que la réaction à l'origine de sa formation sont également données en fonction de la température. Les trois points indiquent les réactions intermédiaires avant la dernière réaction ayant formé la molécule, et les lignes horizontales signifient que la molécule n'est pas présente à la température indiquée.

**Tableau 3.1** : Résumé des principales espèces moléculaires formées à la fin des simulations avec leur voies de réaction (première et dernière réactions pour les réactions avec plus de 2 molécules, les trois points remplacent les réactions intermédiaires pendant une courte période de temps) et la quantité correspondante pour chaque température

| Mass<br>(amu)   | Produit        | Molécules initiales menant au produit                                                         | Nombre de molécules formées en<br>fonction de la température |       |       |        |
|-----------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------|-------|--------|
|                 |                |                                                                                               | 300 K                                                        | 400 K | 500 K | 1000 K |
| 30              | $C_2H_6$       | $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$                                                              | 90                                                           | 91    | 96    | 81     |
|                 |                | $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$                                                             | 5                                                            | 9     | 10    | 8      |
| 40              | $C_3H_4$       | $C_2H + CH_3 \rightarrow C_3H_4$                                                              | 79                                                           | 59    | 64    | 41     |
| 42              | $C_3H_6$       | $C_2H_2 + CH_3 + H \rightarrow \dots \rightarrow C_2H_3 + CH_3 \rightarrow C_3H_6$            | 4                                                            | 8     | 13    | 20     |
| 44              | $C_3H_8$       | $C_2H_4 + CH_4 \rightarrow C_3H_8$                                                            | 6                                                            | 9     | 6     | 14     |
| 56              | $C_4H_8$       | $C_2H_2 + 2CH_3 \rightarrow \dots \rightarrow C_3H_5 + CH_3 \rightarrow C_4H_8$               | 4                                                            | 6     | 17    | 18     |
| 65              | $C_5H_5$       | $2C_2H + CH_3 \rightarrow \dots \rightarrow C_4H_2 + CH_3 \rightarrow C_5H_5$                 | 26                                                           | 13    | 13    | 12     |
| 80              | $C_6H_8$       | $2C_2H + 2CH_3 \rightarrow \dots \rightarrow C_5H_5 + CH_3 \rightarrow C_6H_8$                | 24                                                           | 29    | 16    | 14     |
| 82              | $C_6H_{10}$    | $C_2H + 2CH_3 + C_2H_2 + H \rightarrow \dots \rightarrow C_5H_7 + CH_3 \rightarrow C_6H_{10}$ | —                                                            | 2     | —     | 11     |
| 106             | $C_8H_{10}$    | $2C_2H + 2CH_3 + C_2H_2 \rightarrow \dots \rightarrow C_7H_7 + CH_3 \rightarrow C_8H_{10}$    | 12                                                           | 18    | 7     | 7      |
| 130             | $C_{10}H_{10}$ | $4C_2H + 2CH_3 \rightarrow \dots \rightarrow C_9H_7 + CH_3 \rightarrow C_{10}H_{10}$          | 12                                                           | 9     | 9     | 6      |
| Total molécules |                |                                                                                               | 262                                                          | 253   | 251   | 232    |

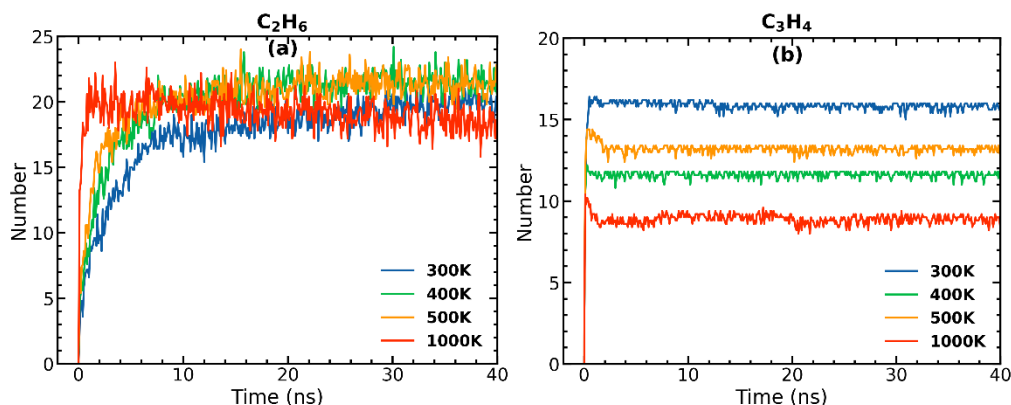
Seule la molécule  $C_6H_{10}$  n'est pas présente à toutes les températures, sa formation semblant être plus favorisée à 1000 K. En limitant le calcul aux molécules présentées dans le **Tableau 3.1**, le nombre total de molécules par température est de 262, 253, 251, et 232 molécules à 300, 400, 500, et 1000 K, respectivement. Ainsi, en considérant que le taux de production à 40 ns est presque le même à toutes les températures (**Figure 3.1**), cela signifie que l'augmentation de la température augmente la diversité des molécules formées comme le montre les différentes **Figure 3.3** (a)-(d), en particulier celle à 1000 K où une grande quantité d'espèces différentes

est observée par rapport aux autres températures. De plus, on peut également observer que la température de 1000 K favorise une formation importante des alcènes ( $C_3H_6$  et  $C_4H_8$ ), des alcanes ( $C_3H_8$ ) et des molécules  $C_6H_{10}$ . Le **Tableau 3.1** montre que les principales molécules impliquées dans les réactions sont les radicaux  $C_2H$  et  $CH_3$ , et que  $CH_3$  est notamment beaucoup plus impliqué dans les réactions intermédiaires et finales. Ceci est cohérent avec l'évolution temporelle des taux de concentration de ces radicaux montrée sur les **Figure 3.2** (e) et (f) où l'on voit clairement la forte réactivité de  $C_2H$  dans les tous premiers instants alors que  $CH_3$  est consommé tout au long de la simulation. La quantité des molécules  $C_2H_6$  et  $C_3H_4$  produite est plus faible à 1000 K, ce qui suggère soit que ces molécules contribuent en tant qu'intermédiaires rapides à la formation "accélérée par la température" d'autres molécules d'hydrocarbures, soit que les molécules à l'origine de leur formation sont moins disponibles pour pouvoir interagir entre-elles à cette température. Certaines des réactions conduisant à  $C_nH_m$  avec  $n \leq 5$  ont été prédites par le modèle de cinétique chimique de Heijkers et al. [44] dans le cas de la conversion du méthane en hydrocarbures supérieurs à travers différentes source plasma comme les décharges à barrière diélectrique (DBD), les micro-ondes (MW) et les arcs glissants (GA). Il s'agit particulièrement des réactions conduisant à la formation des molécules telles que  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$  et  $C_3H_8$ . Nos résultats sont cohérents avec les réactions obtenues par ces simulations. Il faut souligner que les simulations de DM sont sensibles aux conditions initiales et donc les comparaisons directes entre les simulations de DM et les expériences (ou les simulations cinétiques) nécessitent une évaluation correcte des conditions initiales. Cependant, l'accord entre les simulations cinétiques et de DM peut être considéré comme correct lorsque les (petites) molécules ( $C_nH_m$  avec  $n \leq 5$ ) produites sont les mêmes. Dans ce cas, les simulations de DM actuelles prédisant la formation de plus grandes molécules peuvent être considérées comme fiables. Dans les études de combustion par exemple, cette approche a déjà été validée, conduisant à des modèles hiérarchiques de la croissance des molécules, des clusters et finalement des suies [181], [182].

### 3. 3. 1 Évolution temporelle des deux nouvelles espèces majoritaires formées

Les hydrocarbures  $C_2H_6$  et  $C_3H_4$  (propyne) sont les molécules prédominantes formées à toutes les températures. La molécule de  $C_2H_6$  est majoritairement formée par la recombinaison du radical  $CH_3$ , celle-ci étant une réaction bien connue dans la phase gazeuse des plasmas hydrocarbonés à base de méthane pur ou de mélanges argon-méthane [44], [169], [183], [184]. La molécule  $C_3H_4$  est formée par l'interactions des radicaux  $CH_3$  et  $C_2H$ . L'évolution temporelle

du nombre moyen de molécules  $C_2H_6$  et  $C_3H_4$  formées au cours des cinq simulations, est présentée respectivement aux figures 3.4 (a) et (b) (**Figure 3.4**).

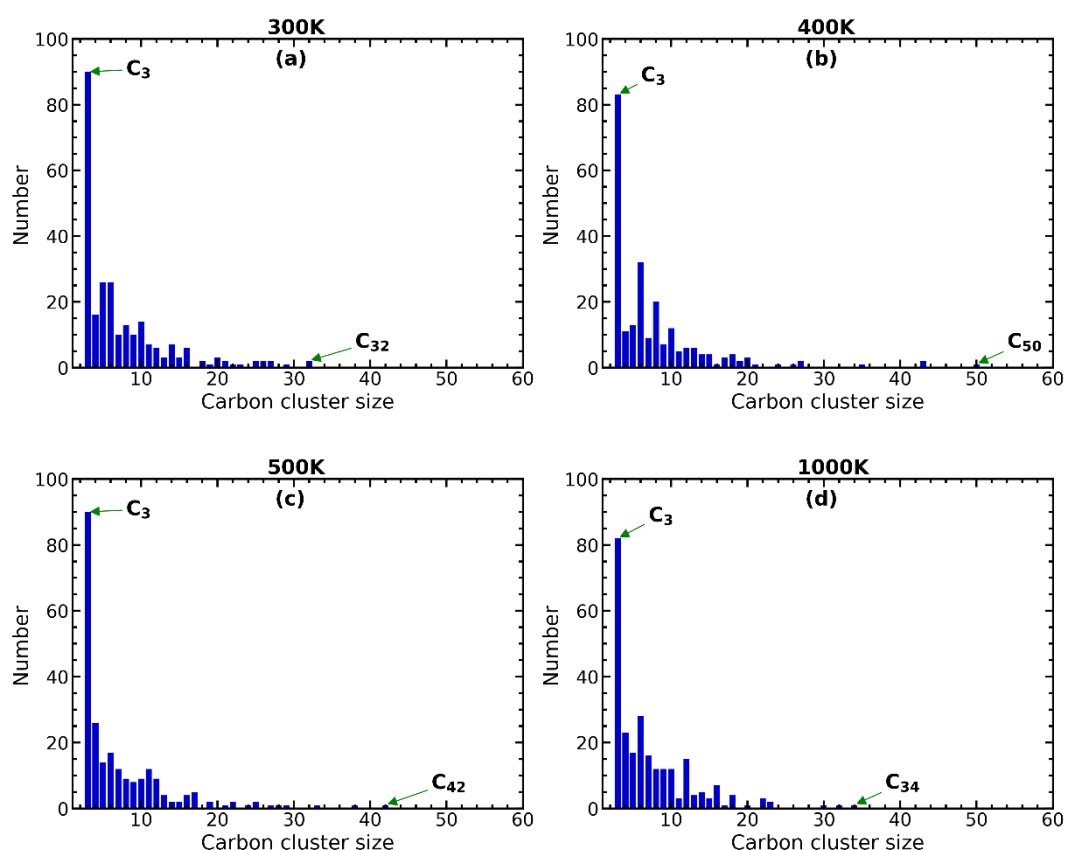


**Figure 3.4 :** Évolution temporelle de  $C_2H_6$  (a) et  $C_3H_4$  (b), à 300, 400, 500 et 1000 K.

Aux températures de 300 à 500 K [**Figure 3.4** (a)], une croissance progressive de  $C_2H_6$  est observée, avec des échelles de temps typiques cohérentes avec la diminution exponentielle de  $CH_3$  [**Figure 3.2** (e)]. À 1000 K, la quantité de  $C_2H_6$  produite durant les premiers instants de la simulation est plus grande qu'aux autres températures. Celle-ci diminue ensuite très lentement au cours du temps alors qu'aux autres températures elle reste stable ou augmente très faiblement. Ce comportement indique que l'éthane ne sert que très peu d'intermédiaire pour la formation de plus grosses molécules et explique qu'on le retrouve en grande quantité à la fin de la simulation (**Tableau 3.1** à 1000 K). La **Figure 3.4** (b) montre que la quantité de  $C_3H_4$  augmente très rapidement à toutes les températures pendant les premiers instants, puis sa production s'arrête car les molécules de  $C_2H$  ne sont plus disponibles [**Figure 3.2** (f)]. Alors que les courbes montrent une diminution de la quantité de  $C_3H_4$  lorsque la température augmente, les courbes à 400 et 500 K semblent inversées. La différence entre 400 et 500 K n'étant que d'une molécule, il est probable que ce soit dû à un biais statistique même si une sensibilité particulière à la température de la réaction de formation de  $C_3H_4$  ne puisse pas être exclue à ce niveau de l'analyse. Cependant, la faible quantité de  $C_3H_4$  observée à 1000 K (**Tableau 3.1**) est due au fait que les deux radicaux  $CH_3$  et  $C_2H$  sont impliqués dans plusieurs autres réactions et donc moins disponibles pour initier la formation de cette molécule en quantité comparable aux autres températures.

### 3. 3. 2 Distribution de taille des clusters $C_n$ ( $n > 2$ )

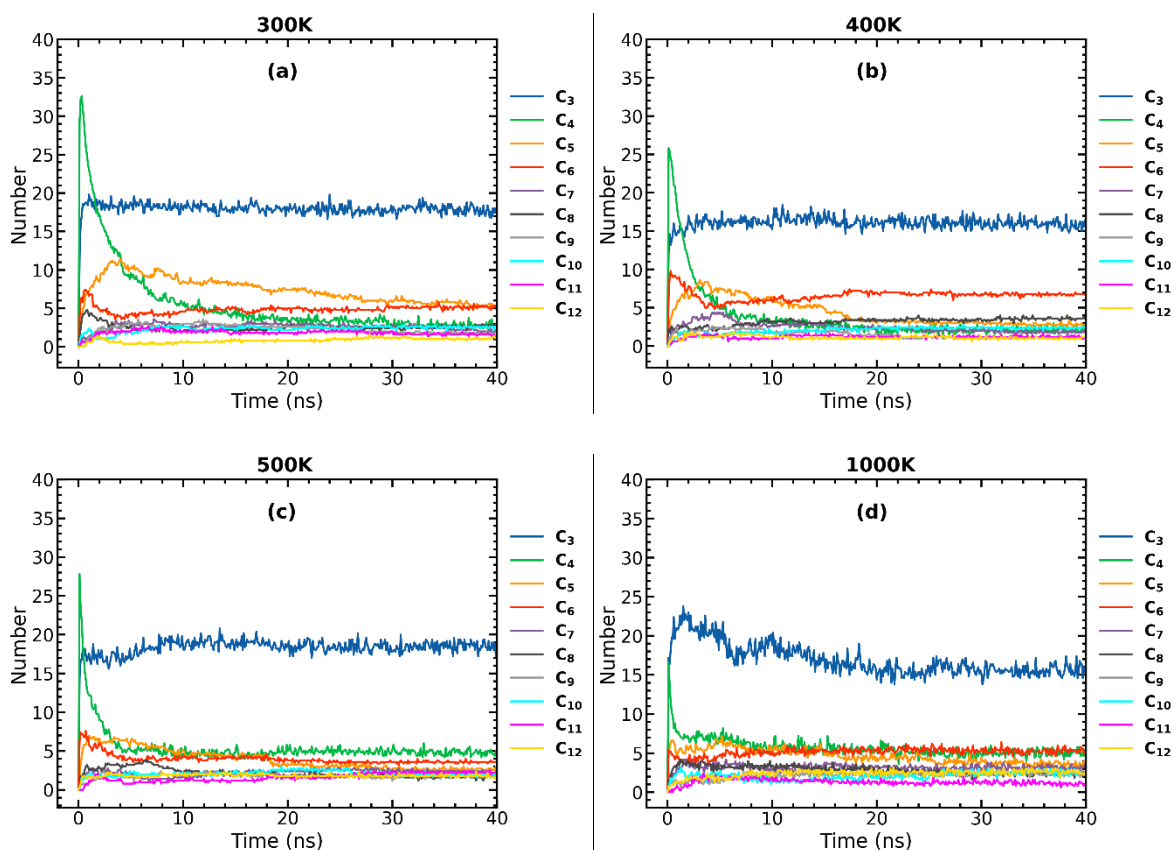
Dans cette section nous présentons la distribution de taille de clusters de carbone  $C_n$ , c'est-à-dire l'ensemble de molécules à  $n$  atomes de carbone quel que soit le nombre d'atomes d'hydrogène, si bien que  $C_n$  renvoie à l'ensemble des molécules  $C_nH_m$ . La formation de clusters d'atomes et de molécules est un phénomène fondamental qui a suscité depuis fort longtemps un grand nombre de travaux théoriques [185]–[194] et expérimentaux [195]–[198]. Elle se produit dans une grande variété de systèmes physiques et chimiques, notamment dans la nucléation (étape préliminaire) des particules solides dans les plasmas hydrocarbonés [150]. Comme la molécule  $C_2H_6$  est la seule molécule de type  $C_n$  ( $n=2$ ) présente à toutes les températures après 40 ns, nous nous focaliserons uniquement dans la suite de ce travail sur les clusters de carbone  $C_n$  ( $n > 2$ ). Les distributions de taille cumulatives (pour cinq simulations) des clusters obtenues sont présentées aux figures (a)-(d) de la **Figure 3.5** pour les températures respectives de 300, 400, 500 et 1000 K.



**Figure 3.5 :** Distribution de taille des clusters  $C_n$  ( $n > 2$ ) des molécules d'hydrocarbures à 300 K (a), 400 K (b), 500 K (c) et 1000 K (d).

Une forte présence de clusters ayant un nombre pair ou impair de carbone est observée entre  $C_3$  et  $C_{20}$  à toutes les températures. Ces résultats sont différents de ceux obtenus dans les plasmas à base d'acétylène où les clusters pairs sont généralement majoritaires [16], [171]. Le cluster  $C_3$

est le cluster majoritaire après 40 ns à toutes les températures avec une quantité qui varie peu d'une température à l'autre. Au-delà du cluster  $C_{20}$ , quelques clusters plus grands sont obtenus, ce nombre étant faible à 1000 K par rapport aux autres températures. Ceci est cohérent avec la distribution des petits clusters (entre  $C_3$  et  $C_{20}$ ) qui est plus peuplée à 1000 K, impliquant que les fortes températures favorisent plutôt la formation de petits clusters. Pour mettre en évidence la contribution des plus petits clusters ( $C_3$  à  $C_{12}$ ) sur la formation de clusters plus grands, nous présentons aux figures (a)-(d) de la **Figure 3.6**, leurs évolutions temporelles aux températures respectives de 300, 400, 500 et 1000 K.



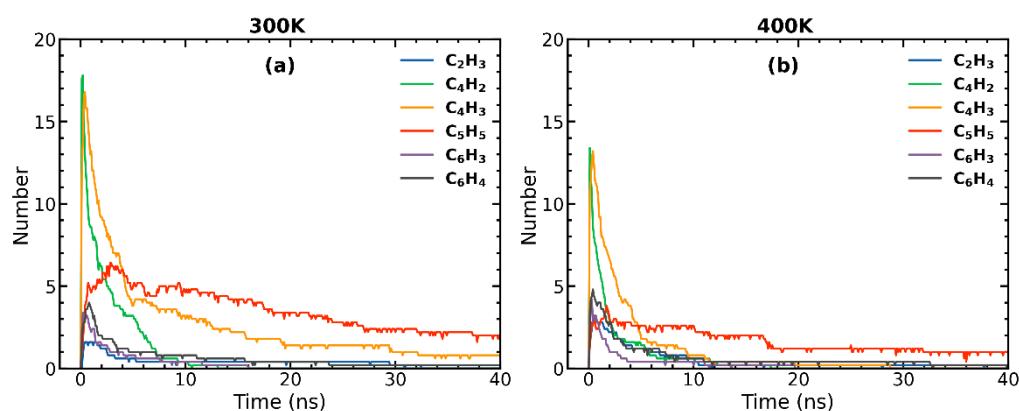
**Figure 3.6 :** Évolution temporelle des clusters  $C_3$  à  $C_{12}$  à 300 K (a), 400 K (b), 500 K (c) et 1000 K (d).

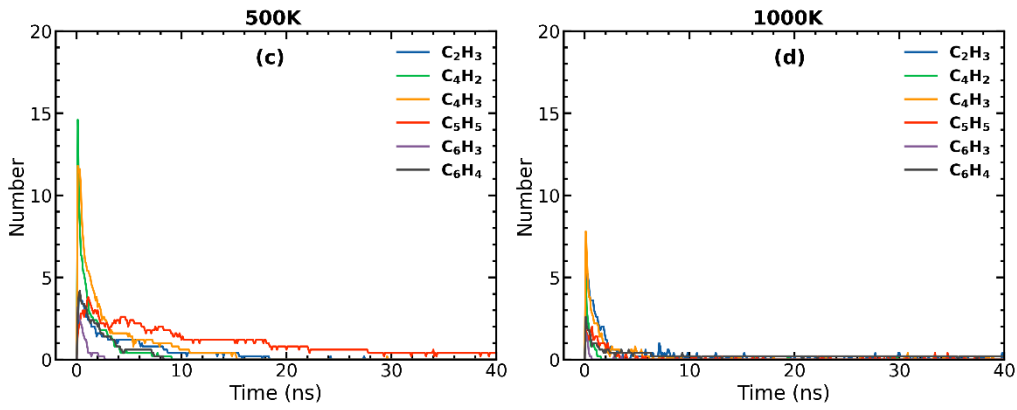
On peut observer que la quantité des clusters  $C_3$  à  $C_6$  augmente rapidement durant les premiers instants de la simulation. En dehors de  $C_8$  à 300 K, qui est également formé durant les premiers instants, les autres clusters ( $C_9$  à  $C_{12}$ ) sont formés à des temps plus grands, ce qui implique que certains petits clusters sont "consommés" pour la formations de plus grands. Parmi ces petits clusters,  $C_4$  est celui qui chute le plus rapidement et le plus fortement après sa formation. Les clusters  $C_4$  sont ainsi les intermédiaires majoritaires pour la formation de plus grosses molécules à toutes les températures. De ce fait, la faible présence de grands clusters (au-delà de  $C_{20}$ ) observée à 1000 K [**Figure 3.5** (d)] par rapport aux autres températures [**Figure 3.5** (a)-(c)] est

donc probablement due à la faible présence du cluster intermédiaire  $C_4$ . On observe également d'autres clusters tels que  $C_5$ ,  $C_6$  et  $C_8$  formés en petites quantités et qui jouent aussi un rôle d'intermédiaire au cours du temps. Le cluster  $C_3$  demeure constant (après sa production) entre 300 et 500 K et diminue faiblement à 1000 K. Ceci est en accord avec l'évolution de la molécule  $C_3H_4$  observé à la [Figure 3.4](#) (b). Après leur production, les clusters  $C_4$  à  $C_6$  sont ceux qui varient le plus au cours du temps à toutes les températures. Par conséquent, les principales espèces ayant une évolution temporelle corrélée à la variation de ces différents clusters seront identifiées et présentées dans la section suivante.

### 3. 3. 3 Évolution temporelle des espèces réactives intermédiaires identifiées au cours de la simulation

Les molécules  $C_4H_2$  et  $C_4H_3$ ,  $C_5H_5$ ,  $C_6H_3$  et  $C_6H_4$  sont les principales molécules identifiées correspondant respectivement aux clusters  $C_4$ ,  $C_5$  et  $C_6$ . La molécule  $C_2H_3$  a également été identifiée dans les tous premiers instants de la simulation avant d'être consommée. Les figures (a)-(b) ([Figure 3.7](#)) représentent les évolutions temporelles des différentes espèces intermédiaires  $C_4H_2$ ,  $C_{2n}H_3$  ( $n=1, 2, 3$ ),  $C_5H_5$ , et  $C_6H_4$  identifiées aux températures respectives de 300, 400, 500 et 1000 K.





**Figure 3.7 :** Évolutions temporelles des espèces nouvellement formées  $C_{2n}H_3$  ( $n=1, 2, 3$ ),  $C_4H_2$ ,  $C_5H_5$  et  $C_6H_4$  ayant participé à la formation des molécules plus grosses à 300 K (a), 400 K (b), 500 K (c) et 1000 K (d).

Les espèces  $C_4H_2$  et  $C_4H_3$  étant les molécules intermédiaires majoritaires à toutes les températures, celles-ci ont été formées dans les premiers instants de la simulation par les réactions suivantes :

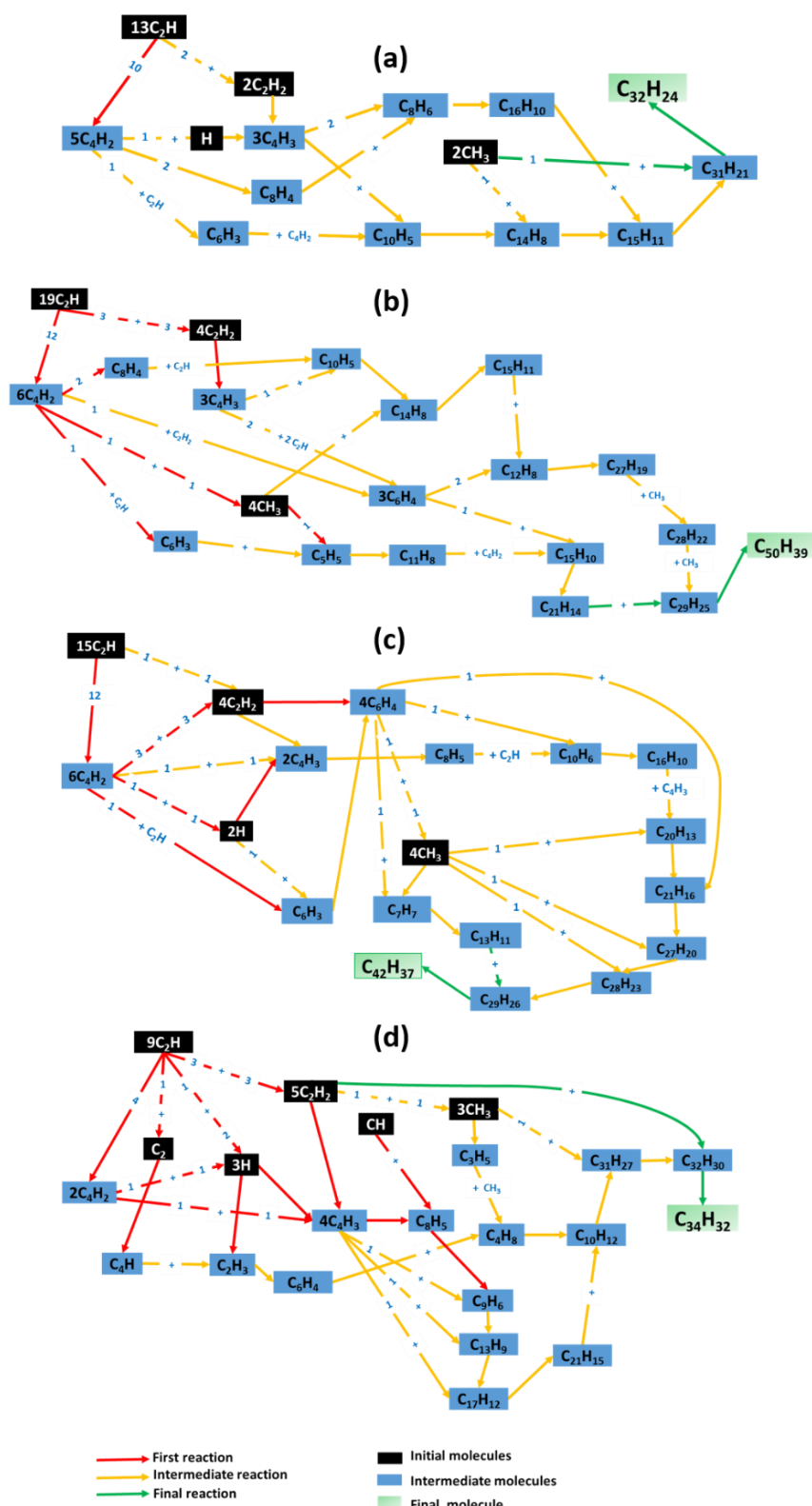


L'échelle de temps de leur formation initiale coïncide avec la diminution du radical  $C_2H$  (Figure 3.2 (f)). Ces molécules sont très bien connues dans les plasmas hydrocarbonés à base d'acétylène, où la molécule  $C_4H_2$  et la famille de molécules  $C_{2n}H_3$  ( $n=1, 2, 3$ ) sont des intermédiaires importants pour la formation de plus grosses molécules [16], [171], [172], [199]. Cela explique pourquoi elles sont présentes aux premiers stades de la simulation et disparaissent très rapidement en raison de leur forte implication dans la croissance de plus grosses molécules. Leur faible présence à 1000 K peut-être corrélée avec la petite quantité de grands clusters (au-delà de  $C_{20}$ ) observée à cette température [Figure 3.5 (d)]. Les molécules  $C_5H_5$  et  $C_6H_4$  contribuent également à la formation de molécules plus grosses, leur nombre étant toutefois assez faible à 1000 K.

### 3. 3. 4 Chemins de réaction des plus grands clusters identifiés

Afin de mieux comprendre la croissance des clusters en phase homogène, les réactions détaillées menant aux plus grands clusters produits à 40 ns [indiqués par des flèches aux figures

(a)-(d) de la [Figure 3.5](#)] sont analysées. Il s'agit des chemins de croissance des molécules  $C_{32}H_{24}$ ,  $C_{50}H_{39}$ ,  $C_{42}H_{37}$ , et  $C_{34}H_{32}$  identifiées aux températures respectives de 300, 400, 500 et 1000 K, et qui sont présentés sur les figures (a)-(d) de la [Figure 3.8](#). Les cases noires représentent les précurseurs initiaux qui sont à l'origine de la voie menant aux grandes molécules finales (cases vertes). Les cases bleues représentent les molécules intermédiaires formées au cours de la croissance. Les flèches rouges représentent les réactions initiales (c'est-à-dire les réactions enregistrées à 0.1 ns) et les flèches jaunes et vertes représentent respectivement les réactions intermédiaires et finales. Plus la température augmente, plus les premières réactions sont nombreuses, car le nombre de collisions entre les particules augmente également. Les chiffres sur les flèches indiquent le nombre de molécules de l'espèce qui ont contribué à la réaction.



**Figure 3.8 :** Chemins de réaction des plus grosses molécules formées à 300 K (a), 400 K (b), 500 K (c), et 1000 K (d). Les cases noires, bleues et vertes représentent respectivement les molécules initiales, intermédiaires et finales. Les chiffres à gauche des cases indiquent le nombre de molécules. Les flèches rouges, jaunes et vertes représentent respectivement les réactions initiales, intermédiaires et finales. Les chiffres sur les lignes des flèches représentent le nombre de molécules de chaque espèce ayant contribué à la réaction.

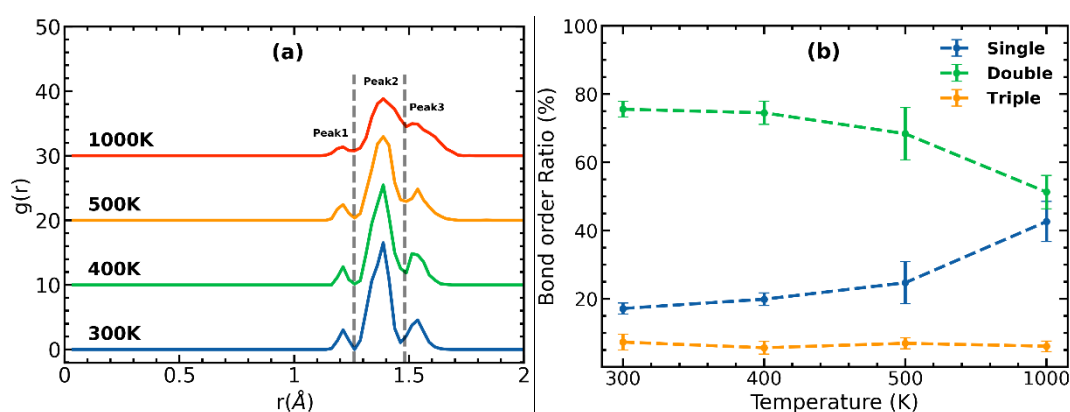
Les espèces  $C_2H$ ,  $C_2H_2$ ,  $CH_3$  et  $H$  sont les précurseurs initiaux présents à toutes les températures, les radicaux  $C_2H$  étant les plus nombreux. Ces espèces ont été identifiées comme précurseurs initiaux de toutes les grandes molécules formées à toutes les températures, avec un rôle crucial pour le radical  $C_2H$ . A la température de 1000 K, d'autres précurseurs initiaux pour la croissance de grandes molécules telles que  $C$ ,  $C_2$ , et  $CH$  ont été identifiés en très faibles quantités. Les premières réactions sont principalement initiées par le radical  $C_2H$  où une grande fraction de  $C_2H$  se recombine pour former  $C_4H_2$  par la réaction (3.4), et l'autre fraction contribue à la formation d'autres intermédiaires tel que  $C_2H_3$ ,  $C_4H_3$  et  $C_6H_3$  par ajout avec d'autres espèces comme  $C_4H_2$ ,  $H$  ou  $C_2H_2$ . La participation de  $C_2H$  aux premières réactions pour la croissance de ces grosses molécules (**Figure 3.8**) est cohérente avec l'évolution temporelle de sa concentration [**Figure 3.2(f)**] et à la littérature concernant la réactivité de ce radical [16], [171]–[175], [200]. On observe également qu'au moins une des molécules parmi celles présentées à la section 3.3.3 contribue à la croissance des différentes grosses molécules [**Figure 3.8** (a)-(d)], ce qui confirme bien leur rôle d'intermédiaire au cours des différentes simulations.

Ces résultats [**Figure 3.8** (a)-(d)] sont cohérents avec les chemins de réaction proposés dans [44] pour la conversion de  $CH_4$  dans un réacteur DBD. Les mêmes molécules et radicaux sont produits jusqu'à  $C_5$ , et les réactions de génération sont similaires. La cohérence entre les simulations de DM et la modélisation cinétique jusqu'aux espèces  $C_5$ , suggère que les simulations de DM sont pertinentes pour explorer la formation de  $C_n$  (avec  $n > 5$ ) et ainsi apporter un nouvel éclairage sur la formation des grandes molécules et la chimie des neutres.

### 3.3.5 Propriétés structurales des molécules $C_nH_m$ ( $n > 2$ ) formées

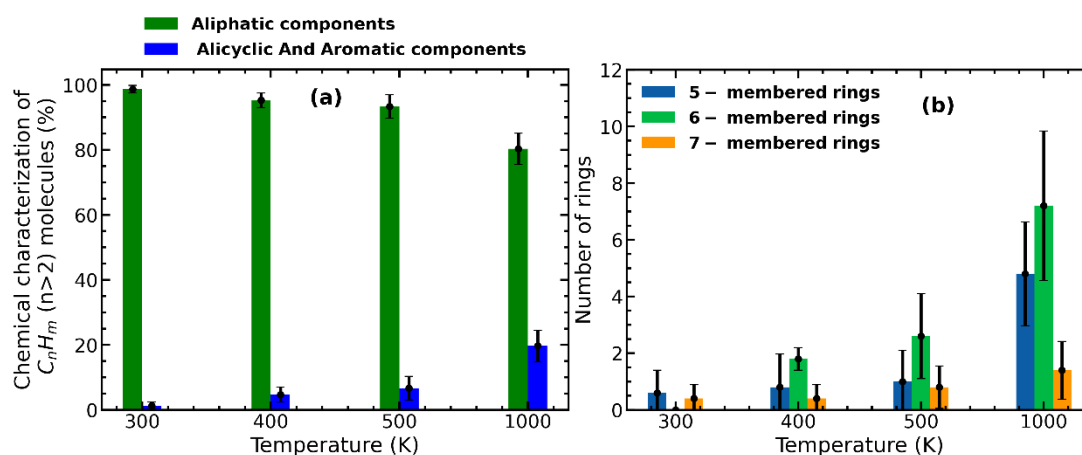
Les RDF à 40 ns des liaisons C-C pour les carbones  $C_n$  ( $n > 2$ ) sont illustrées à la **Figure 3.9** (a) aux températures de 300, 400, 500 et 1000 K. Les pics 1, 2 et 3 correspondent respectivement aux intervalles [1.16 Å ; 1.3 Å], [1.3 Å ; 1.5 Å] et [1.5 Å ; 1.7 Å]. Ils sont attribués de manière respective aux longueurs de liaison triple  $C\equiv C$ , double  $C=C$  et simple  $C-C$ . La boîte de simulation initiale contient uniquement des liaisons doubles ( $C_2H_4$ ) et triples ( $C_2H$  et  $C_2H_2$ ) entre les atomes de carbone, avec une majorité de liaisons triples  $C\equiv C$ . Les pics sont bien définis à toutes les températures. Le pic 2 est le plus important, ce qui signifie que les liaisons  $C=C$  sont majoritaires et leur occurrence varie en fonction de la température [**Figure 3.9** (b)]. La hauteur du pic de la liaison triple est très faible à toutes les températures et tend à s'aplatir à

1000 K, ce qui implique que ces liaisons sont peu présentes surtout à haute température. Le pic 3 semble s'élargir avec l'augmentation de la température et tend à se superposer au pic 2 à 1000 K, ce qui suggère que la fraction de liaisons simples C-C augmente avec la température. Ces résultats sont mis en évidence à la **Figure 3.9** (b) en terme de rapport d'ordre des liaisons (simple, double et triple), calculé en déterminant approximativement la surface de chaque pic (**Figure 3.9** (a)) par la méthode trapézoïdale. Les résultats [**Figure 3.9** (a)-(b)] suggèrent qu'une faible quantité d'espèces contenant au moins une liaison triple  $C\equiv C$  (les alcynes) est formée. La dépendance en température des ordres de liaisons triples est similaire à celle du propyne ( $CH\equiv C-CH_3$ ) observé au **Tableau 3.1** et à la **Figure 3.4** (b), ce qui suggère que le  $C_3H_4$  est probablement le seul alcyne formé. La diminution des liaisons doubles  $C=C$  au profit des liaisons simples C-C avec la croissance de la température, s'explique par la formation d'hydrocarbures  $C_nH_{2n}$ , comme  $C_3H_6$  ( $CH_2=CH-CH_3$ ) et  $C_4H_8$  ( $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ ) dont la quantité augmente avec la température (**Tableau 3.1**). Cette augmentation du nombre de liaisons simples C-C aux plus fortes températures provient également de la formation d'alcanes comme  $C_3H_8$  par exemple (**Tableau 3.1**).



**Figure 3.9** : Fonction de distribution radiale entre les paires d'atomes de carbone  $C_n$  ( $n > 2$ ) (a) et ratio d'ordre de liaison (b) à 300, 400, 500 et 1000 K.

La **Figure 3.10** (a) montre les caractéristiques structurales en termes de composés aliphatiques (molécules à chaîne ouverte, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée) et de composés alicycliques et aromatiques (molécules cycliques) en fonction de la température.



**Figure 3.10 :** Propriétés structurales des molécules formées  $C_nH_m$  ( $n > 2$ ) (a) et les cycles aromatiques à 5, 6 et 7 anneaux (b) à 300, 400, 500 et 1000 K.

Les composés aliphatiques sont les plus abondants à toutes les températures, mais leur proportion diminue lorsque la température augmente. Ceci suggère que les hydrocarbures insaturés formés sont majoritairement non cycliques. Stoykov et al. [6] ont développé un modèle cinétique de la chimie de croissance de nanoparticules dans une décharge RF basse pression d'acétylène, les auteurs ont observé que la quantité d'hydrocarbures aromatiques produite augmentait fortement avec la croissance de la température du gaz et que ces hydrocarbures aromatiques jouaient un rôle dans la formation des particules solides.

La Figure 3.10 (b) montre le nombre de cycles à 5, 6 et 7 anneaux des composés alicycliques et aromatiques formés à chaque température. Ce nombre augmente globalement avec la température, les cycles à 6 atomes de carbone étant les plus nombreux. Une forte augmentation du nombre de cycles à 5 et 6 chaînons est observée entre 500 et 1000 K alors que cette augmentation est en proportion beaucoup plus faible pour les cycles à 7 anneaux. Ces résultats indiquent que la formation de composés alicycliques et aromatiques est fortement favorisée à haute température et que les cycles à 6 anneaux sont les plus fréquemment formés.

L'ensemble des résultats suggèrent que les précurseurs initiant la nucléation de la croissance des nanoparticules en phase volume (impliquant les réactions entre neutres) sont principalement des hydrocarbures insaturés et que ceux-ci sont majoritairement initiés par les réactions radicalaires. Ces résultats ont été publiés dans une revue internationale [201].

## Conclusion

Dans ce chapitre, la dynamique moléculaire réactive est utilisée pour étudier les réactions en phase volume des espèces neutres principales  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H$ ,  $C_2H_2$ , et  $CH_3$  d'un plasma Ar/ $CH_4$  aux températures de 300, 400, 500 et 1000 K. Ceci a permis d'identifier le radical  $C_2H$  comme le précurseur clé pour la formation de nouvelles molécules d'hydrocarbures et la croissance de grands clusters. Parmi les nouvelles espèces moléculaires formées, les molécules  $C_2H_6$  et  $C_3H_4$ , formées respectivement par la recombinaison de  $CH_3$  et l'interaction de  $CH_3$  avec  $C_2H$ , sont les principales molécules à toutes les températures. Leur quantité est légèrement plus faible à 1000 K car les molécules qui initient leur formation sont impliquées dans plusieurs autres réactions. Les espèces nouvellement formées  $C_nH_m$  ( $n > 2$ ) sont principalement des hydrocarbures insaturés, car elles sont caractérisées par la prédominance des doubles liaisons entre les atomes de carbone à toutes les températures. La caractérisation structurale de ces espèces a montré qu'une très faible quantité de composés alicycliques et aromatiques est présente. Cette quantité augmente avec la température, avec une formation préférentielle de cycles à 6 atomes de carbone. La molécule  $C_2H_2$  et le radical  $CH_3$  contribuent également aux réactions de formation de plus grosses molécules, et  $CH_3$  a été identifié comme étant le principal intermédiaire pour la formation de petites molécules et la croissance de grosses molécules. L'évolution temporelle des clusters  $C_n$  ( $n > 2$ ) a permis d'identifier les clusters  $C_4$  (molécules  $C_4H_2$  et  $C_4H_3$ ) comme les principaux intermédiaires nouvellement formés contribuant à la formation de grosses molécules.

# 4

## SIMULATION DE DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE DES INTERACTIONS ENTRE UN PLASMA Ar/CH<sub>4</sub> ET UNE SURFACE

---

Les interactions plasma-surface sont généralement très complexes en raison de l'intervention simultanée de nombreux processus dont certains peuvent être étudiés par DM. On classe généralement les films. Plusieurs noms sont utilisés pour décrire les films d'hydrocarbure, les plus utilisés étant le carbone de type diamant (DLC) et le carbone amorphe hydrogéné (a-C:H). L'appellation "diamond-like" est déduite de la grande dureté du film et a-C:H fait référence à la structure amorphe du film. Les acronymes DLC et a-C:H sont généralement utilisés comme synonymes pour désigner un matériau dur. Cependant, selon les conditions de dépôt les propriétés des films a-C:H peuvent varier de molles (riches en hydrogène), semblables à celles d'un polymère à extrêmement dures. L'acronyme C:H est donc utilisé dans ce travail pour désigner les films hydrocarbonés formés à la surface des électrodes.

Dans ce chapitre, nous décrivons tout d'abord précisément l'interaction des espèces neutres d'un plasma Ar/CH<sub>4</sub>, à savoir H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H, avec une surface en acier inoxydable ou recouverte d'un film C:H et ceci pour plusieurs températures : 300, 400, 500 et 1000 K. La température est considérée comme identique pour les neutres incidents et la surface. La section 4.1 présente les coefficients de collage de chacune de ces molécules sur une surface nue et ensuite sur une surface recouverte d'un film hydrocarboné. Les vitesses initiales des molécules sont échantillonnées autour de leur vitesse moyenne à la température considérée, afin d'avoir toutes les configurations d'interactions possibles avec la surface. La section 4.2 décrit les résultats du dépôt de l'ensemble des molécules neutres comme définies au chapitre 2 (section 2.5.2.2). La masse totale déposée sur la surface est calculée en fonction du temps et de la température ainsi que l'évolution temporelle du coefficient de collage global. Le choix de représenter la masse totale vient du fait que c'est un paramètre qui est déterminé sans hypothèse

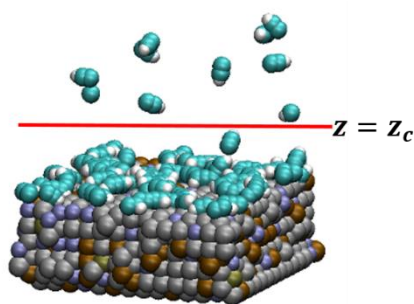
et qui peut être comparé directement à des mesures expérimentales. Afin de déterminer les espèces contribuant à la croissance des films, la section 4.2.2 traite de la contribution de chacune des espèces initiales à cette croissance en fonction de la température. Les propriétés des films formés sont analysés à la section 4.2.3 avec la détermination des fractions de liaison entre atomes de carbone et du nombre de coordination de ces derniers en fonction de la température. La section 4.2.4 traite du comportement des différentes molécules initiales après leur impact avec la surface en considérant leur collage, leur réflexion à l'identique ou leur réactivité avec des molécules du film qui entraîne l'émission de molécules différentes.. Afin de s'approcher le plus possible de conditions réalistes, à la section 4.3 le film est exposé au bombardement des deux ions majoritaires ( $\text{Ar}^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ) à des énergies de 50, 75 et 100 eV. Il faut noter que dans nos simulations de DM, les ions sont considérés comme des neutres rapides. La section 4.4 présente les premiers résultats obtenus en considérant l'ensemble des processus avec tous les neutres et les deux ions  $\text{Ar}^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  (à une énergie de 50 eV).

## 4.1 Coefficients de collage des espèces neutres

L'interaction des molécules du gaz avec une surface conduit éventuellement à un collage de celles-ci. Ce coefficient de collage (SC pour Sticking Coefficient) décrit le rapport entre le nombre d'atomes (ou de molécules) qui s'adsorbent ou "collent" à une surface et le nombre total d'atomes qui frappent cette surface pendant la même période de temps [91], [202]. Sa valeur est comprise entre 0 (aucun atome ne colle) et 1 (tous les atomes qui frappent la surface collent) et il est défini par :

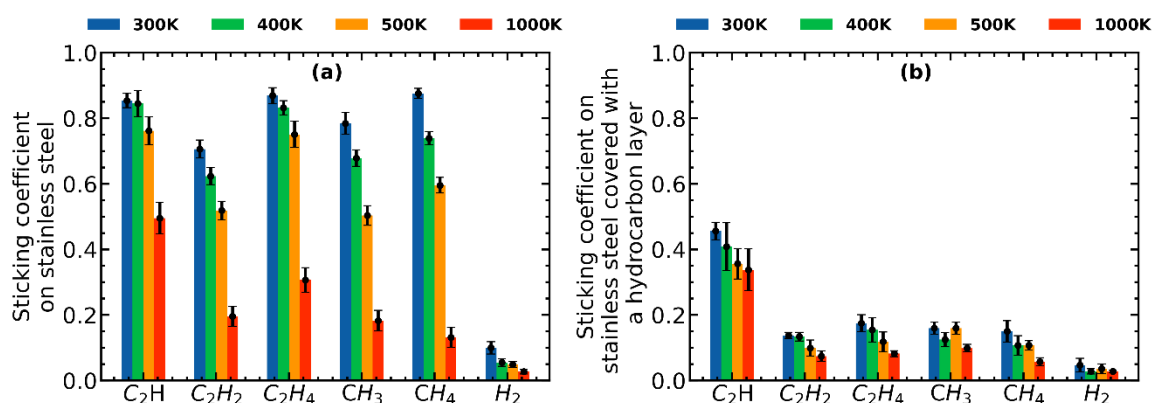
$$SC = \frac{N_{st}}{N} \quad (4.1)$$

où  $N_{st}$  est le nombre d'atomes ou molécules collés à la surface et  $N$  le nombre total injectés. Dans notre étude, les particules sont considérées comme "collées" à la surface après les collisions, si elles ont une composante de position  $z \leq z_c$ , où  $z_c$  est une hauteur critique (ici considérée de l'ordre de 20 Å), correspondant à la plus haute hauteur possible avec le plus petit nombre possible d'atomes ou molécules non liés dans la zone " $z \leq z_c$ ". Toutes les molécules dont la composante  $z$  est supérieur à  $z_c$  sont considérées comme réfléchies. La Figure 4.1 illustre ce principe de calcul du SC.



**Figure 4.1** : Illustration de la procédure de calcul du coefficient de collage. Les molécules situées dans la zone " $z \leq z_c$ " sont considérées comme "collées" à la surface et celles situées dans la zone " $z > z_c$ " sont considérées comme réfléchies.

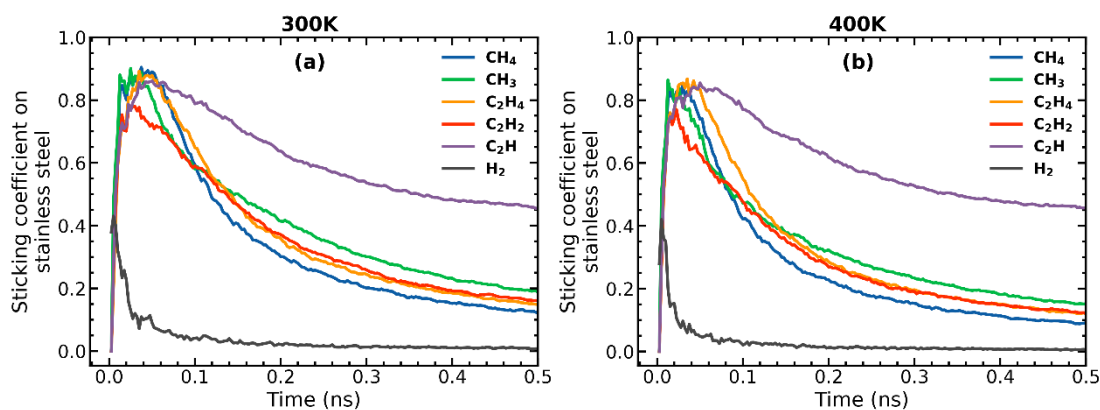
Les coefficients de collage des différentes espèces neutres calculés après 50 ps (i.e. après l'envoi d'un total de 100 molécules de chacune des espèces neutres) sur une surface en inox nue ou recouverte d'un film hydrocarboné aux températures de 300, 400, 500 et 1000 K sont présentées respectivement aux figures (a) et (b) de la **Figure 4.2**.

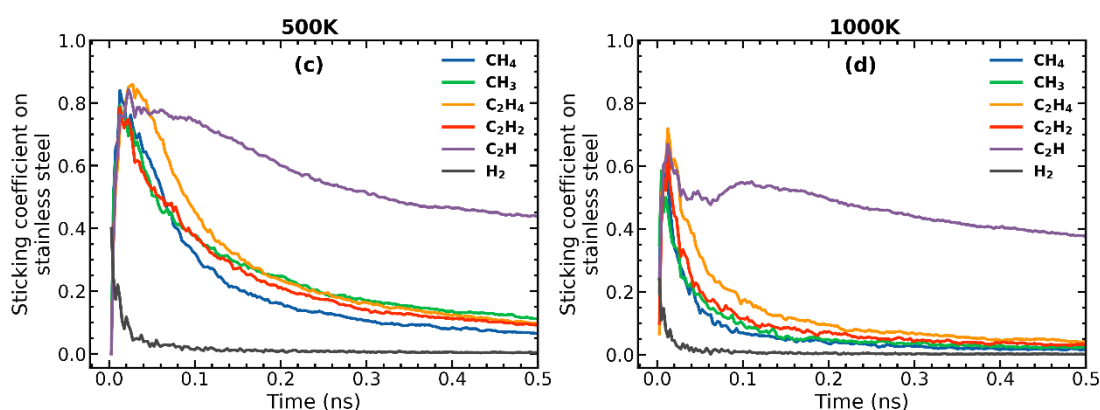


**Figure 4.2** : Coefficient de collage des principales espèces neutres d'un plasma Ar/CH<sub>4</sub> sur une électrode en acier inoxydable (a) et sur cette même électrode recouverte d'une couche hydrocarbonée (b) aux températures de 300, 400, 500 et 1000 K.

On peut observer que le SC de toutes les espèces neutres sur une surface métallique est élevé (de l'ordre de 0.8) à température ambiante et que celui-ci diminue lorsque la température augmente [voir **Figure 4.2** (a)]. Ce comportement est dû au fait qu'à basse température, les atomes du substrat en acier inoxydable sont moins mobiles, de sorte que les molécules incidentes restent plus facilement à la surface. L'augmentation de la température augmente la mobilité des atomes de la surface et aussi la vitesse des molécules incidentes, ce qui rend plus difficile la recherche d'un site stable d'ancrage sur la surface métallique et empêche ainsi certaines molécules de se coller au substrat. Sur la surface recouverte d'un film hydrocarboné,

on observe un SC plus faible [Figure 4.2 (b)] dont les valeurs diminuent également avec l'augmentation de la température mais dans une moindre mesure que pour la surface inox. Pour les molécules  $\text{CH}_3$  et  $\text{H}_2$  la dépendance en température est peu discernable. Les valeurs de SC plus élevées sur la surface nue de l'acier inoxydable signifient que les interactions avec le support sont plus grandes. À l'exception du radical  $\text{C}_2\text{H}$ , les autres molécules ont un SC sur le film C:H inférieur à 0.2, ce qui implique que la majorité de ces molécules sont réfléchies après leurs interactions avec la surface. Ceci est dû au fait que les molécules comme  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{H}_2$  sont relativement stables et donc moins réactives. Pour  $\text{CH}_3$ , ce faible SC s'explique par le fait que cette molécule nécessite plusieurs sites de liaison pendant à la surface pour pouvoir se coller [131], [203]–[205]. Pour  $\text{C}_2\text{H}$ , le SC est de  $0.8 \pm 0.02$  sur la surface nue [Figure 4.2 (a)] et chute à  $0.4 \pm 0.03$  sur la couche hydrocarbonée en croissance [Figure 4.2 (b)]. Cependant, dans la littérature [206], [171], [155], [149], [150] les modèles fluides utilisent généralement la valeur 0.8 (à 300 K), alors que la valeur « stationnaire » est 0.4 comme on peut le voir sur les figures (a) à (d) de la Figure 4.3, représentant les évolutions temporelles des coefficients de collage de chaque espèce neutre sur un temps de 0.5 ns aux températures respectives de 300, 400, 500 et 1000 K. Il semblerait donc plus pertinent d'inclure dans les modèles ces valeurs « stationnaires » qui tendent vers la valeur correspondant au collage sur une surface recouverte d'un film C:H.





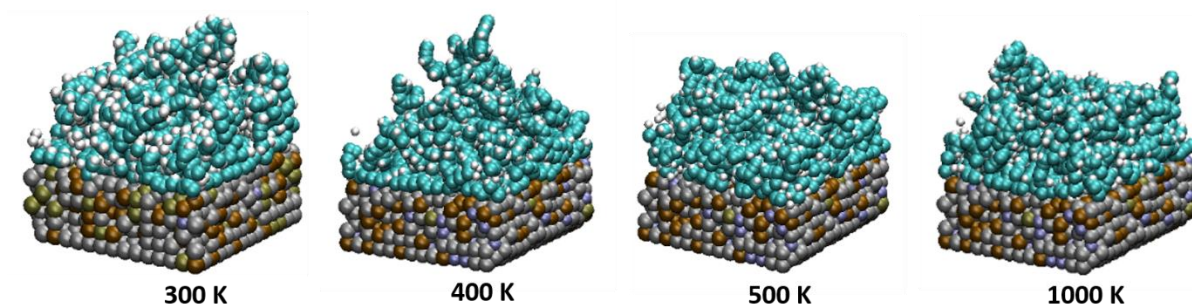
**Figure 4.3** : Évolution temporelle du SC sur inox de chacune des espèces neutres principales du plasma Ar/CH<sub>4</sub> sur un temps de 0.5 ns à 300, 400, 500 et 1000 K.

En effet, la couche se développant rapidement les espèces réactives voit principalement une couche hydrocarbonée en croissance plutôt que le substrat nu. Hormis le SC de C<sub>2</sub>H qui diminue très lentement au cours du temps en tendant vers une valeur non nul à toutes les températures, le SC des autres espèces devient plus faible avec la croissance du temps et de la température (tend vers 0). L'évolution des valeurs de SC pour les espèces stables tel que CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et H<sub>2</sub> est cohérent avec ce qui est considéré dans la littérature pour les entrées des modèles fluides, qui considèrent des SC égal à 0 pour ces espèces.

Il convient de noter que la surface recouverte du film C:H pour le calcul du coefficient de collage [Figure 4.2 (b)] a préalablement été construite en faisant un dépôt global d'un total de 10000 molécules (i.e. sur 5 ns) des espèces neutres principales à la température de 300 K par contre pour le calcul des évolutions temporelles des coefficients de collage (Figure 4.3) s'est fait en effectuant un dépôt de 1000 molécules (i.e. sur 0.5 ns) de chaque espèce neutre séparément sur une surface inox nue.

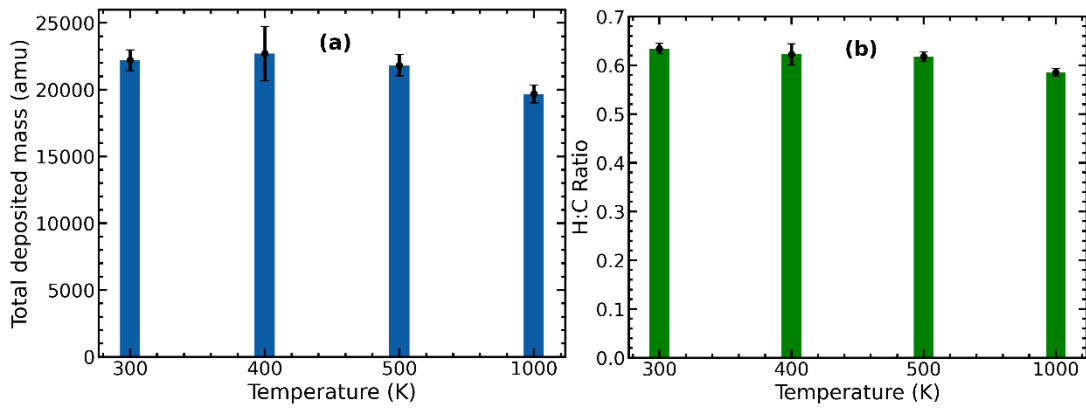
## 4. 2 Masse totale déposée et coefficient de collage global des espèces neutres

En utilisant l'approche décrite au chapitre 2, où l'ensemble des espèces neutres ont été envoyées successivement le substrat en inox, les films ont été obtenus après 26 ns à des températures de 300, 400, 500 et 1000 K (Figure 4.4). Il apparaît clairement que les films formés sont amorphes quelle que soit la température.



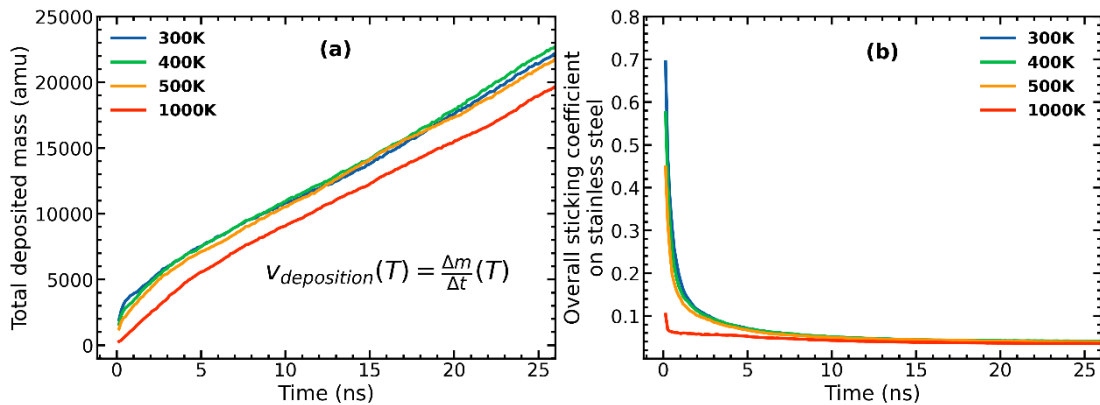
**Figure 4.4** : Vue 3D des différents films formés à la surface après 26 ns de dépôt global des espèces neutres en fonction de la température.

Les films ont tout d'abord été caractérisés par la masse totale déposée (amu) sur le substrat en inox aux différentes températures [Figure 4.5 (a)]. La masse du film reste constante jusqu'à 500 K et a diminué d'environ 10% à 1000 K. La Figure 4.5 (b) représente le rapport H:C des films C:H aux différentes températures, celui-ci donne une indication sur le type de liaison entre les atomes de carbone qui prédomine dans le film C:H. En effet, un rapport H:C plus élevé (proche de 2) indique un degré de saturation plus élevé (c'est-à-dire une prédominance de liaisons simples entre les atomes de carbone), tandis qu'un rapport H:C plus faible (proche de 1 ou inférieur) indique un degré d'insaturation plus élevé (c'est-à-dire une prédominance de liaisons doubles ou triples entre les atomes de carbone). On constate que le rapport H:C des films C:H [Figure 4.5 (b)] est compris dans la plage de 0.6-0.7 à toutes les températures, avec une dépendance en température similaire à celle de la masse totale déposée [Figure 4.5 (a)]. Ces différentes valeurs indiquent que les films C:H sont principalement insaturés (i.e., qu'ils contiennent beaucoup plus d'atomes de carbone que d'atomes d'hydrogène), impliquant qu'ils contiennent plus de liaisons doubles ou triples entre les atomes de carbone à toutes les températures. De plus, les différentes valeurs du rapport H:C caractérisent les films C:H formés semblables à des structures a-C:H (Amorphous Hydrogenated Carbon) "molles"[29], [73], [207]–[209].



**Figure 4.5** : Masse totale déposée (a) et rapport H:C (b) en fonction de la température des espèces et de l'électrode.

Les évolutions temporelles sur 26 ns (i.e. un dépôt global de 49600 molécules) de la masse totale déposée et du coefficient de collage global [obtenu par la relation (4.1), en considérant l'ensemble des espèces déposées] sont présentées aux figures (a) et (b) de la **Figure 4.6** en fonction de la température.



**Figure 4.6** : Évolution temporelle de la masse totale déposée (a) et du coefficient de collage global (b) à 300, 400, 500 et 1000 K.

On peut noter sur la **Figure 4.6** (a) que les masses totales déposées les plus élevées s'obtiennent aux températures de 300 à 500 K [comme observé à la **Figure 4.5** (a)] et la masse du film augmente linéairement avec le temps à toutes les températures. Ceci indique que la vitesse de dépôt devient constante et qui se traduit sur la **Figure 4.6** (b) par le coefficient de collage global qui devient rapidement constant autour de 5-7% après 10 ns pour toutes les températures. Ces résultats impliquent que la réactivité en surface pour la croissance du film est très faible, en d'autres termes que plusieurs espèces n'ont pas contribué ou ont très faiblement contribué à la croissance du film.

## 4. 2. 1 Comment peut-on lier les expériences avec les simulations plasma-surface de DM ?

Afin de comparer les vitesses de croissance des films entre les expériences et les simulations par DM, il est nécessaire de définir le paramètre qui doit être similaire dans les expériences et les simulations. Pour la phase gazeuse, c'est le nombre de collisions que nous avons choisi comme devant être le même dans les deux cas. Pour les interactions avec la surface, la quantité qui ne doit pas changer est le coefficient de collage SC. On a alors  $SC_{DM}=SC_{exp}$ . Par ailleurs, le coefficient de collage est défini comme le rapport de la vitesse de croissance  $\tau$  au flux des espèces incidentes sur la surface. On peut donc écrire:

$$SC_{DM} = SC_{exp} \Rightarrow \frac{\tau_{DM}}{\phi_{DM}} = \frac{\tau_{exp}}{\phi_{exp}} \quad (4.2)$$

avec les indices DM et exp., correspondant respectivement aux valeurs de simulations par DM et aux valeurs expérimentales. La valeur du taux de croissance expérimental que l'on souhaite comparer (ou prédire) est donc obtenue par la relation:

$$\tau_{exp} = SC_{DM} \cdot \phi_{exp} \quad (4.3)$$

Pour les neutres, le flux d'espèces incidentes expérimentales est donné par la relation:

$$\phi_{exp} = \frac{P}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \quad (4.4)$$

avec P la pression, T la température des neutres, m la masse moyenne des espèces incidentes et  $k_B$  la constante de Boltzmann. En supposant que l'on puisse reproduire expérimentalement les conditions des calculs de DM (qui nous donne  $S_{DM}$ ), on peut donc prédire le taux de croissance expérimental  $\tau_{exp}$  qui est approximativement le même à toutes les température [en lien avec la [Figure 4.6 \(b\)](#)] et vaut:

$$\tau_{exp}(300 K) = 1.95 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (4.5)$$

$$\tau_{exp}(400 K) = 1.98 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{exp}(500 K) = 1.92 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{exp}(1000 K) = 1.74 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

On observe que  $\tau_{exp}$  diminue à la température de 1000 K, ce qui est cohérent avec le SC global à cette température [[Figure 4.6 \(b\)](#)]. Ces valeurs peuvent être utilisées pour prédire ou comparer

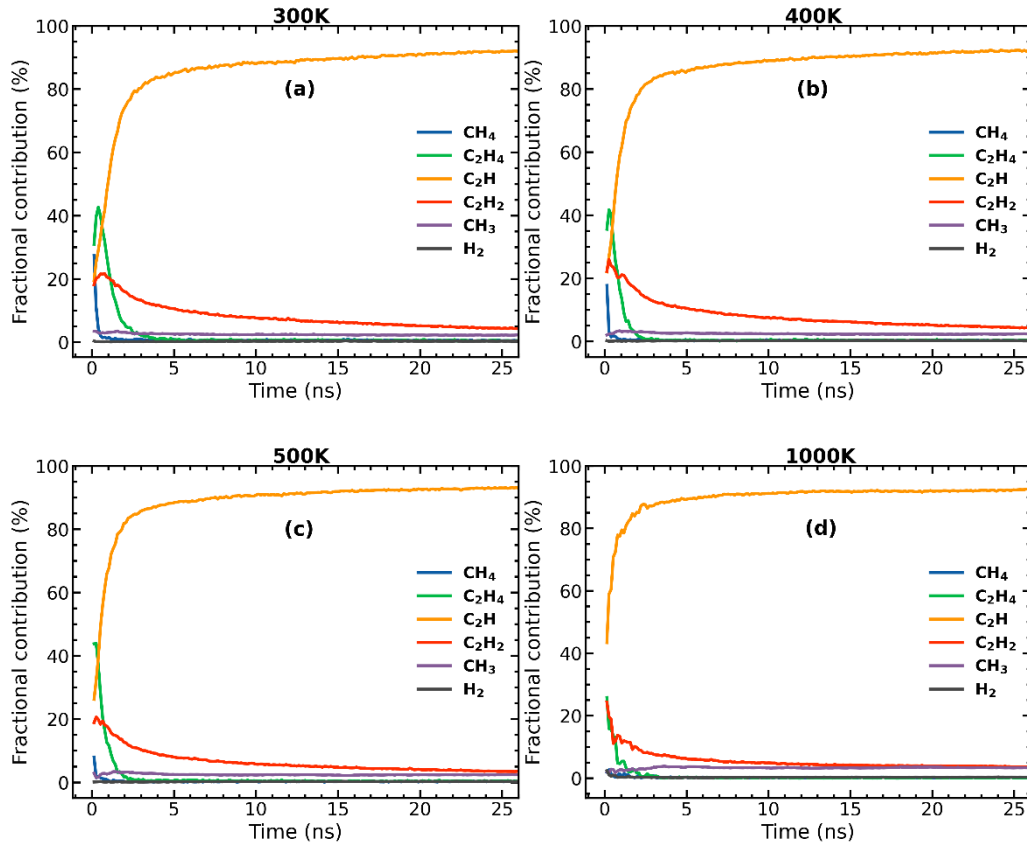
les taux de croissance pour des conditions similaires entre expériences et simulations par dynamique moléculaire. Ceci permet d'envisager de réduire certaines tâches expérimentales difficiles à mettre à œuvre notamment pour les applications des plasmas hydrocarbonés telles que la polymérisation ou le dépôt de films minces.

## 4. 2. 2 Contribution de chaque espèce neutre à la croissance du film

Dans cette section, nous avons déterminé la contribution de chaque espèce neutre initiale dans la croissance du film en surface au travers de l'équation :

$$\text{Fractional contribution (\%)} = \frac{m_x}{m_d} \times 100 \quad (4.6)$$

où  $m_x$  est la masse de chaque espèce neutre initiale et  $m_d$  la masse total déposée. Les figures (a)-(d) de la [Figure 4.7](#) représentent les contributions fractionnelles des espèces neutres initiales  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3$  et  $\text{H}_2$ , aux températures respectives de 300, 400, 500 et 1000 K.



**Figure 4.7** : Contribution fractionnelle des principales espèces neutres du plasma Ar/ $\text{CH}_4$  à la croissance du film en surface à 300 (a), 400 (b), 500 (c) et 1000 K (d).

Dans les premiers instants de la simulation, la croissance du film est assurée par les molécules  $C_2H$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  et  $CH_4$  avant une décroissance très rapide des molécules  $C_2H_4$  et  $CH_4$ , et progressive de  $C_2H_2$ . Ce comportement est dû au fait que la surface étant encore nue dans les premiers instants,  $CH_4$  et  $C_2H_4$  peuvent se coller très rapidement (**Figure 4.2**). À l'opposé, la contribution de  $C_2H$  croît progressivement avec le temps à toutes les températures et fait de ce radical le précurseur principal de la croissance du film. On observe une très faible contribution de  $CH_3$  et une contribution de  $H_2$  quasi-nulle à toutes les températures. Les contributions de ces espèces pour la croissance du film C:H sont cohérentes avec l'évolution temporelle du coefficient de collage global [**Figure 4.6 (b)**] à toutes les températures, où les valeurs élevées dans les premiers instants sont justifiées par la contribution des espèces stables  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  et  $CH_4$ . De plus il a été observé à la section 4.1 que les évolutions temporelles des SC (**Figure 4.3**) des molécules  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $CH_3$  sur une surface nue diminuent très rapidement (après avoir atteint un maximum dans les premiers instants), laissant ainsi  $C_2H$  comme principal contributeur à la croissance du film.

Le comportement de  $CH_3$  est en contradiction avec ce qui est généralement observé dans la littérature [210]–[213], [170] concernant la croissance de film dans les plasmas contenant du gaz de méthane, où  $CH_3$  est identifié comme étant un précurseur principal de la croissance du film. Bien que s'agissant d'un mélange Ar- $CH_4$  dans le cas de notre étude, cette incohérence peut être due à la nature de la surface, à la quantité de  $CH_3$  présente dans nos simulations, ou du fait de la présence d'espèces plus réactives comme  $C_2H$  qui peut réduire la contribution de  $CH_3$  dans la croissance du film. Dans les travaux de Bauer et al. [203] sur l'étude du dépôt de films dans des plasmas de méthane pulsés à couplage inductif, les auteurs ont en effet conclu que le  $CH_3$  ne jouait un rôle dans la croissance du film qu'à des pressions où les radicaux très réactifs tel que  $C_2H$  étaient désactivés.

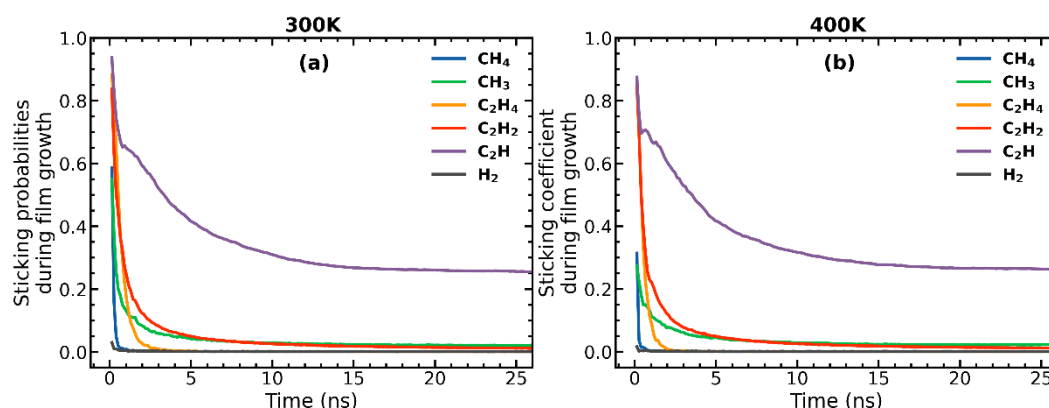
Il a été souligné que la valeur du collage effectif ( $s_{eff}$ ) de  $CH_3$  dépend du flux d'ions vers la surface [29], c'est-à-dire qu'un bombardement ionique simultané conduit à une augmentation du collage de  $CH_3$  en raison des synergies entre le bombardement ionique et l'incorporation des radicaux [207], [208], [211], [214]–[216]. Ce qui implique que la contribution nette de  $CH_3$  à la croissance du film C:H dépend donc du flux de radicaux par rapport aux flux d'ions, ainsi que de l'influence de l'énergie des ions [29]. Dans le cas de mes simulations, la réaction des particules chargées n'est pas couverte par le potentiel REBO ainsi, les interactions avec les ions ne sont pas prises en compte et donc  $CH_3$  ne subit aucune influence d'ions, ce qui pourrait également justifier sa faible contribution à la croissance du film. De plus, les excitations électroniques ne sont pas couvertes par les simulations de DM classiques et leurs conséquences

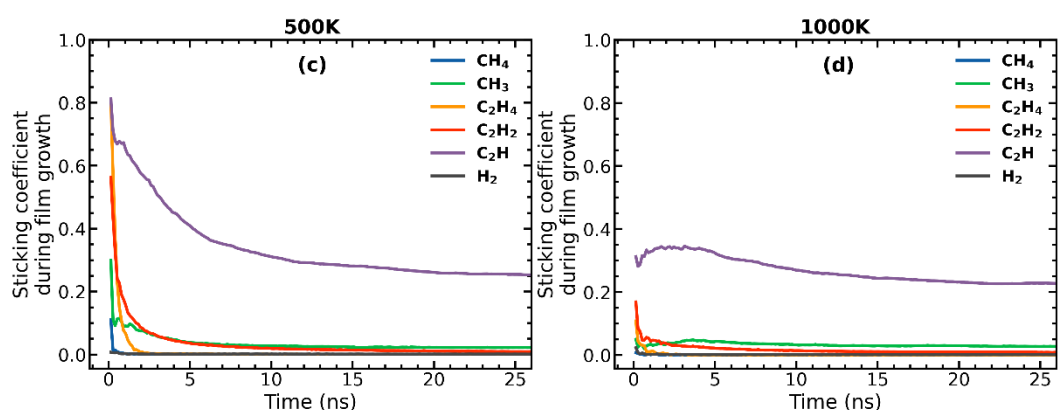
possibles sur les réactions chimiques menant à la création de sites réactifs à la surface ne sont pas non plus incluses.

La contribution de  $C_2H$  pour la croissance de film semble similaire à toutes les températures, et fait de celui-ci le précurseur principal de la croissance des films C:H. Ceci est cohérent avec les évolutions temporelles de la masse totale déposée [Figure 4.6 (a)] et du SC global [Figure 4.6 (b)]. En effet, pour le cas de l'évolution du SC global par exemple, les valeurs très faibles après les premiers instants de simulation sont justifiées par le fait que  $C_2H$  est relativement la seule molécule qui se dépose en très grande quantité après les premiers instants de simulation (Figure 4.7), de plus  $C_2H$  ne contient que 6 % du total de molécules déposées à chaque d'itération.

Le radical  $C_2H$  fait partie des espèces qui n'ont pas besoin d'un site d'adsorption spécifique à la surface pour se chimisorber [203] en raison de son caractère très réactif. Ce radical est largement connu pour son rôle majeur dans la croissance de film en surface, en particulier dans les décharges à base d'acétylène [16], [172], [217] et participe aussi à la croissance de film dans les mélanges argon-méthane [217]–[219] bien que n'étant pas le contributeur majoritaire de la croissance de film dans ce type de plasma. Par exemple, pour les décharges d'acétylène, Doyle [172] a conclu que la croissance du film en surface était dominée par le radical  $C_2H$  à condition que la déplétion en volume du précurseur soit faible, c'est-à-dire seulement quelques pour cent.

Pour finir, nous avons calculé le coefficient de collage de chaque espèce neutre au cours de la croissance du film. Celui-ci a été déterminé en effectuant le rapport entre la quantité envoyée de chaque espèce et la fraction collée à la surface. Les figures (a)-(d) de la Figure 4.8 représentent les évolutions temporelles des coefficients de collage des espèces neutres initiales durant la croissance des films C:H (sur 26 ns) en fonction de la température.





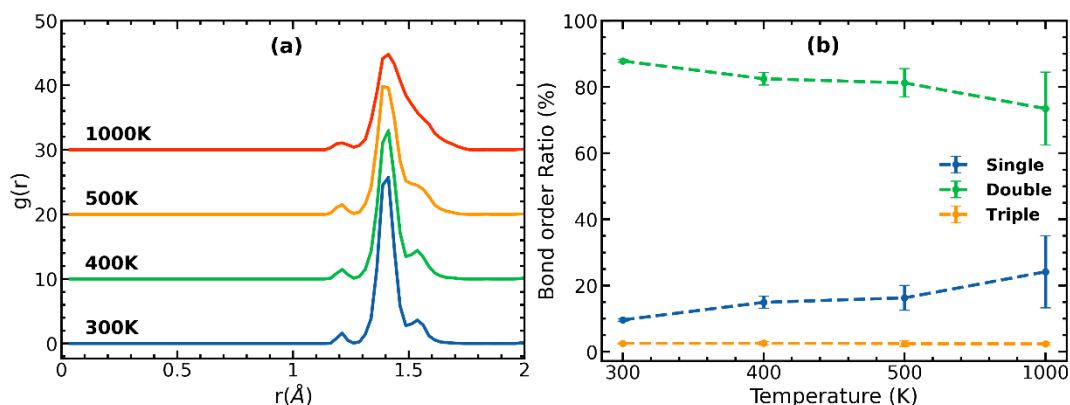
**Figure 4.8** : Coefficient de collage de chaque espèce neutre (CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H et H<sub>2</sub>) durant la croissance des films C:H aux températures de 300 (a), 400 (b), 500 (c) et 1000 K (d).

Ces évolutions des coefficients de collages sont bien cohérentes avec les contributions de chaque espèce à la croissance des films C:H (**Figure 4.7**) aux différentes températures et montrent bien que le radical C<sub>2</sub>H joue le rôle majeur dans la croissance des films C:H à toutes les températures.

L'ensemble des observations faites dans cette section sont cohérentes avec la littérature, en effet, dans une revue de Jacob [208] sur la croissance en surface des films d'hydrocarbures, il est indiqué que les espèces neutres non radicalaires telles que CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> ne contribuent pas à la croissance du film et que le collage de CH<sub>3</sub> est négligeable, et que les radicaux CH<sub>3</sub> sont plus volatils, c'est-à-dire moins réactif que les radicaux C<sub>2</sub>H [16], [220] qui forment les films C:H pendant le dépôt.

### 4. 2. 3 Caractérisation des films hydrocarbonés déposés

La fonction de distribution radiale a été déterminée pour caractériser les films déposés. Les figures (a) et (b) de la **Figure 4.9** représentent respectivement la RDF et la fraction d'ordre de liaison calculée à partir de la RDF.



**Figure 4.9** : Fonction de distribution radiale entre les paires d'atomes de carbone des films formés en surface (a) et ratio d'ordre de liaison de ces films (b) à 300, 400, 500 et 1000 K.

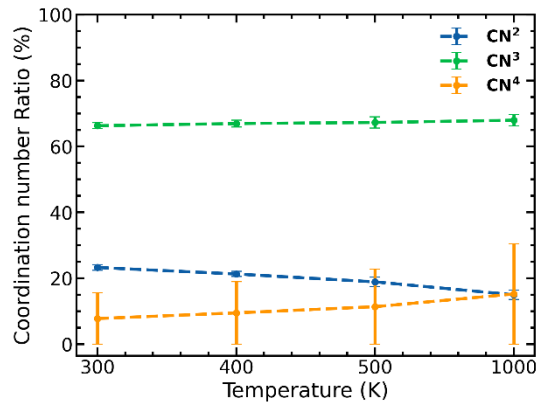
On observe que les films obtenus à toutes les températures sont principalement composés de doubles liaisons C=C (de l'ordre de 80 %), et que ces dernières tendent à diminuer avec l'augmentation de température. On peut également noter que la variation de la proportion de doubles liaisons C=C suit la même évolution que celle du rapport H:C en fonction de la température [Figure 4.5 (b)]. La forte présence des liaisons doubles C=C (liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ ) fait que les films formés à toutes les températures sont des films "mous" (comme mentionné à la section 4. 2), en raison de la forte présence des liaisons  $\pi$  qui sont des liaisons faibles. La variation en température des liaisons simples C-C est également corrélée avec la variation du rapport H:C plus faible à 1000 K, c'est-à-dire les faibles concentrations d'hydrogène favorisent la présence de liaison simple entre atome de carbone à haute température. Ces liaisons C-C étant des liaisons "fortes", ce qui indique que les films C:H deviennent de moins en moins "mous" à haute température (à partir de 1000 K). Ceci coïncide avec la tendance générale des films C:H qui deviennent moins "mous" avec l'augmentation de la température [221], [222]. Par contre on observe une présence très faible des triples liaisons C $\equiv$ C avec une variation relativement constante en fonction de la température.

#### 4. 2. 3. 1 Coordination des atomes de carbone des films déposés

Le nombre de coordination (CN) des atomes de carbone a également été déterminé pour caractériser les films C:H. Il est défini comme le nombre d'atomes de plus proches voisins (C ou H) de l'atome de carbone considéré. Le rapport du nombre de coordination pour chaque film est calculé comme suit :

$$CN^x = \frac{N_x}{N_C} \times 100 \quad (4.7)$$

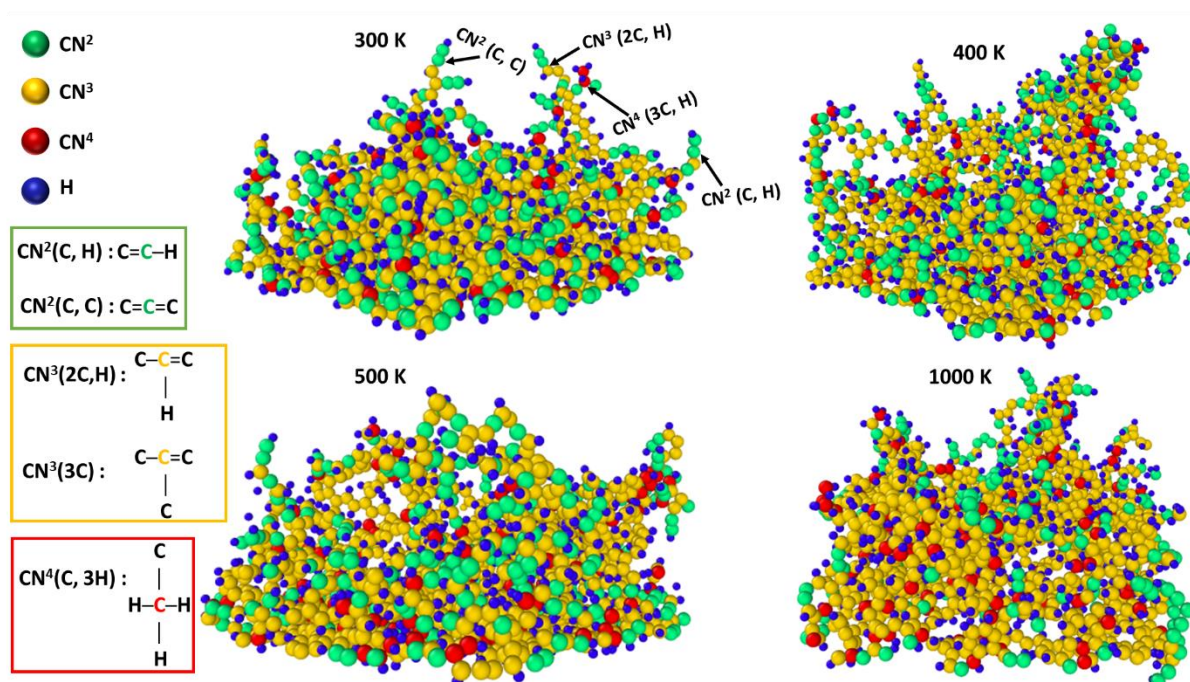
où  $N_x$  représente le nombre d'atome de carbone ayant une numéro de coordination  $x$  ( $x = 2, 3$  ou  $4$ ), et  $N_C$  le nombre total d'atomes de carbone du film. La **Figure 4.10** illustre les grandeurs  $CN^2$ ,  $CN^3$  et  $CN^4$  en fonction de la température. Plus précisément, il a été identifié une très faible quantité (autour de 2 %) d'atomes de carbone sous-coordonnés (nombre de coordination = 1), et très peu (de l'ordre de 0.06 %) d'atomes de carbone sur-coordonnés (numéro de coordination = 5). Les carbones  $CN^3$  sont dominants (de l'ordre de 60 %) et leur quantité est approximativement constante avec la température. On observe une légère diminution des  $CN^2$  et une légère augmentation des  $CN^4$  avec la température. Cependant les larges barres d'erreur pour les atomes de carbone  $CN^4$  est justifiée par la présence des atomes de carbone sous-coordonnés et sur-cordonnés.



**Figure 4.10** : Nombres de coordination ( $CN^2$ ,  $CN^3$ ,  $CN^4$ ) des atomes de carbone en surface en fonction de la température.

Le nombre de coordination (CN) est un indicatif de l'état d'hybridation des atomes de carbone dans le film, c'est-à-dire qu'un CN égal à 4, 3 et 2 implique respectivement une hybridation  $sp^3$  (tétraédrique),  $sp^2$  (trigonal) et  $sp^1$  (linéaire) [73], [130], [163], [223]–[225], cette procédure est pertinente pour les films a-C (carbone amorphe) ou DLC (diamond like carbon) [130], [163], [224]. Dans le présent travail nous discuterons uniquement des différentes configurations des atomes de carbones  $CN^2$ ,  $CN^3$  et  $CN^4$ , en utilisant une terminologie similaire à celle utilisée dans [226]. Les configurations possibles des atomes de carbone  $CN^2$  dans les différents films sont:  $CN^2(C, H)$  c'est-à-dire où un atome de C est lié à un C et à un H, puis  $CN^2(C, C)$  où l'atome de C est lié à deux C. Les géométries de ces deux configurations sont présentées dans le cadrant vert de la **Figure 4.11**, celles-ci sont principalement composées des liaisons doubles  $C=C$ . En

effet, comme observé à la [Figure 4.11](#), les atomes de carbone  $CN^2(C, H)$  proviennent majoritairement du greffage du radical  $C_2H$  à un carbone du film en croissance, en changeant la coordination d'un des atomes de carbone de  $C_2H$ . Il faut noter qu'un atome C de  $C_2H$  a pour coordination 2 et que l'autre est sous-coordonné à 1 (i.e. le radical  $C_2H$  change d'hybridation après son interaction avec la surface). Ce dernier obtient une coordination 2 en formant une liaison double  $C=C$  avec un atome de carbone du film. Ce comportement justifie la très faible fraction des liaisons triples  $C\equiv C$  observé à la [Figure 4.9](#), qui sont principalement formées par le collage des molécules de  $C_2H_2$  à la surface lors des premiers instants.



**Figure 4.11** : Vue de l'ensemble des coordinations des atomes de carbone des films C:H aux différentes températures, avec une mention des configurations majoritairement possibles des différentes coordinations.

Pour les atomes de carbone  $CN^3$ , il peut y avoir trois configurations possibles,  $CN^3(2C, H)$  où les atomes  $CN^3$  sont liés à 2 atomes de carbone et 1 atome d'hydrogène;  $CN^3(C, 2H)$  où les  $CN^3$  sont liés à 1 carbone et 2 hydrogènes, et enfin  $CN^3(3C)$  où les  $CN^3$  sont liés à 3 carbones. Les configurations les plus importantes identifiées sont les  $CN^3(2C, H)$  et les  $CN^3(3C)$ , ce qui est cohérent avec la concentration d'hydrogène dans les différents films observés à la [Figure 4.5](#) (b). Les deux configurations majoritaires des atomes  $CN^3$  sont présentées dans le cadrant jaune de la [Figure 4.11](#), la première  $CN^3(2C, H)$  est constituée de liaisons doubles  $C=C$  et de liaisons simples  $C-C$ , et la deuxième  $CN^3(3C)$  est constituée d'une liaison double  $C=C$  et de deux liaisons simples  $C-C$ . Ces configurations géométriques principales des  $CN^3$  sont cohérentes

avec les quantités des liaisons C=C aux différentes températures [Figure 4.9 (b)] car celles-ci sont les plus nombreuses. Cependant les configurations  $CN^3(3C)$  sont moins importantes que les  $CN^3(2C, H)$ , par contre à partir de la température de 1000 K, la quantité des configurations  $CN^3(3C)$  semble augmenter et celle des  $CN^3(2C, H)$  semble diminuer, ceci coïncide avec la variation des liaisons C=C et C-C, et aussi avec la diminution de la quantité d'hydrogène à cette température.

Les atomes de carbone  $CN^4$  n'ont que des liaisons simples et peuvent avoir les quatre configurations suivantes:  $CN^4(C, 3H)$ ,  $CN^4(3C, H)$ ,  $CN^4(2C, 2H)$ , et  $CN^4(4C)$ , les deux premières configurations étant les plus probables en raison de la quantité de carbone par rapport à celle d'hydrogène, par contre celle qui est plus présente dans les films est la configuration  $CN^4(C, 3H)$ , comme le montre la Figure 4.11, où une quantité importante des atomes de carbone  $CN^4(C, 3H)$  est située aux extrémités des chaînes  $C_nH_m$  à toutes les températures. Cependant, l'augmentation des liaisons simples C-C à 1000 K (Figure 4.9) semble favoriser la présence significative des atomes de carbone  $CN^4(3C, H)$  à cette température.

#### 4. 2. 4 Comportement des espèces neutres initiales après collisions avec la surface lors de la croissance des films

Comme mentionné au chapitre 1 (section 1. 2. 2), lors des interactions entre les espèces neutres et la surface, divers processus peuvent avoir lieu. Le collage à la surface permet la croissance du film, mais les espèces peuvent également, selon leur réactivité, être renvoyée vers la phase gazeuse. Elles peuvent ainsi repartir à l'identique avec une probabilité de réflexion  $r$ , ou réagir avec la surface et former de nouvelles espèces avec une probabilité  $\gamma$ . Comme nous ne pouvons pas facilement différencier dans nos simulations, les processus de réflexions et de formation de nouveaux produits après l'interaction direct avec la surface, nous définissons le paramètre  $\delta$ , comme une valeur qui regroupe ces deux grandeurs :

$$\delta = r + \gamma = 1 - SC \quad (4.8)$$

Pour caractériser le comportement des espèces après leur impact avec la surface, nous définissons un autre paramètre que nous appelons  $\mu$ . Celui-ci représente l'ensemble total des molécules de l'espèce considérée présentes en phase gazeuse et comprenant le nombre  $r$  de molécules réfléchies de l'espèce ainsi que le nombre  $\varepsilon_N$  de molécules de cette espèce qui ont été créées suite à l'impact d'autres molécules sur le film. L'expression de  $\mu$  peut-être décrite par la relation suivante :

$$\mu = r + \varepsilon_N \quad (4.9)$$

Nous définissons également le paramètre  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{\mu}{\delta} \quad (4.10)$$

dont la valeur renseigne sur les processus en surface de la façon suivante:

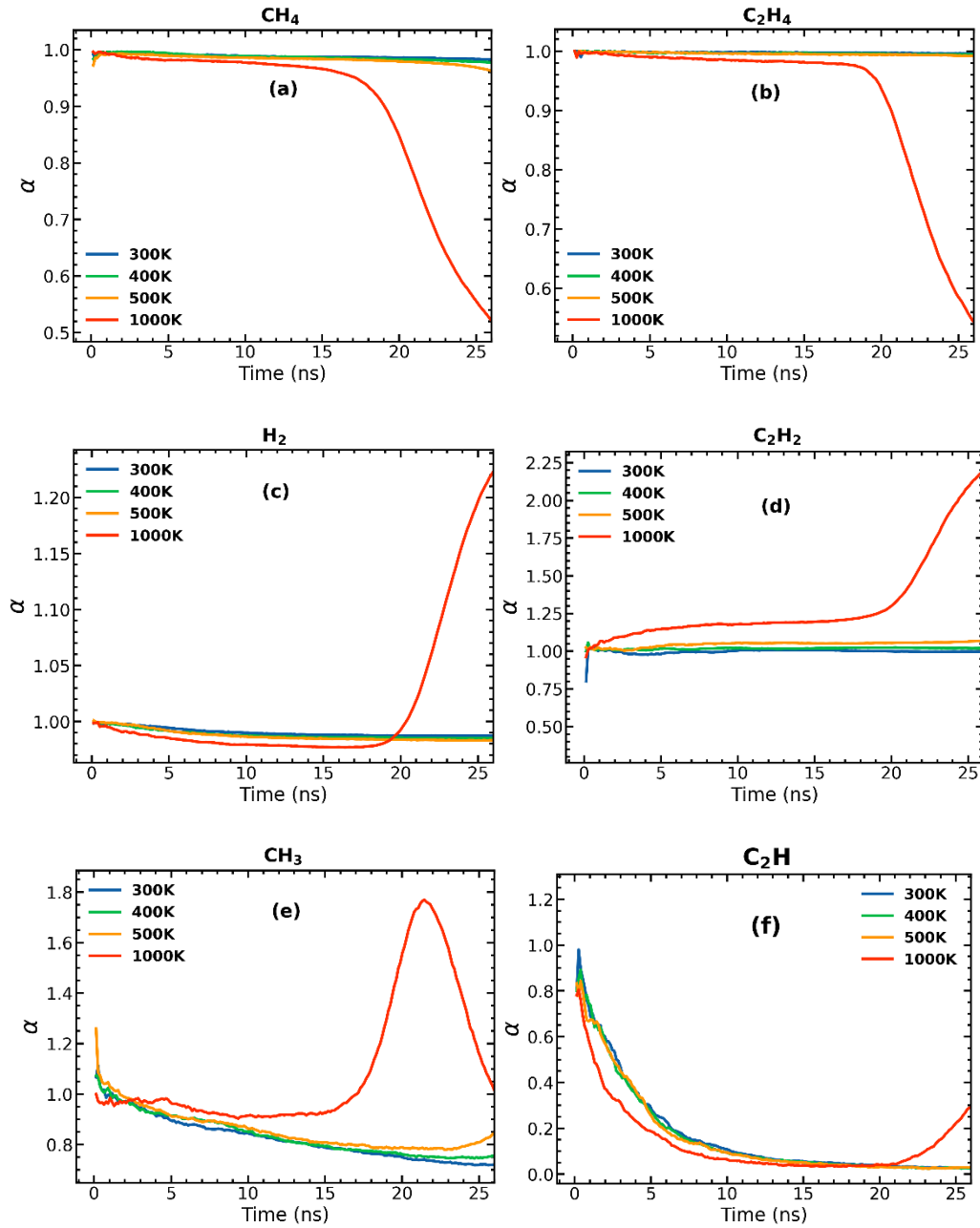
- Si  $\alpha < 1 \rightarrow$  la molécule retourne en phase gazeuse sous une autre forme, i.e. formation d'une nouvelle molécule avec une probabilité  $\gamma$  et  $\varepsilon_N = 0$ ,
- Si  $\alpha = 1 \rightarrow$  la molécule est totalement réfléchi avec probabilité de réflexion  $r$  après l'interaction avec la surface, i.e.  $\varepsilon_N = \gamma = 0$  ; le cas  $r = 0$  est largement négligé en particulier pour les molécules stables  $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{H}_2$ .
- Si  $\alpha > 1 \rightarrow$  la molécule est créée au cours de la croissance du film par d'autres espèces (paramètre  $\varepsilon_N$ ).

Les figures (a)-(f) de la **Figure 4.12** représentent respectivement les évolutions temporelles de  $\alpha$  des molécules  $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_2, \text{CH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}$  en fonction de la température.

On observe que  $\alpha$  reste proche de 1 quel que soit le temps pour les molécules  $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  entre 300 et 500 K. De plus, le collage de ces espèces chute dans les premiers instants (**Figure 4.8**) et celles-ci ne participent pas à la croissance des films pour des temps longs (**Figure 4.7**). Ces résultats impliquent que les molécules  $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  réfléchies après l'interaction avec la surface retourne en phase gazeuse sans aucune transformation aux températures de 300 à 500 K. Cela est cohérent avec le fait que ces molécules sont très stables et ont des liaisons difficilement cassables à basse température. A ces mêmes températures, on observe une décroissance temporelle de  $\alpha$  pour les radicaux  $\text{C}_2\text{H}$  et  $\text{CH}_3$ , avec une variation plus importante pour  $\text{C}_2\text{H}$ . Cela signifie que ces dernières réagissent avec les espèces de la surface lors de l'impact pour former des produits volatils.

A 1000 K, on peut observer une variation de toutes les espèces autour de  $t = 20$  ns, avec une chute considérable du  $\alpha$  des molécules  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  et une augmentation du  $\alpha$  des molécules  $\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_2, \text{CH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}$ . Cet effet est peut-être dû à la forte mobilité en surface des atomes de l'inox et du film C:H et aussi à la vitesse des particules incidentes à cette température, conduisant à la dissociation des molécules  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  pour produire d'autres espèces neutres à savoir  $\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_2, \text{CH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}$ . La quantité de molécules de  $\text{CH}_3$  produite à cet instant [**Figure 4.12** (e)], est ensuite consommée entre 20 et 25 ns pour la production de molécules plus grandes,

par contre aucune observation n'est faite après l'augmentation du  $\alpha$  des autres molécules à cette température.

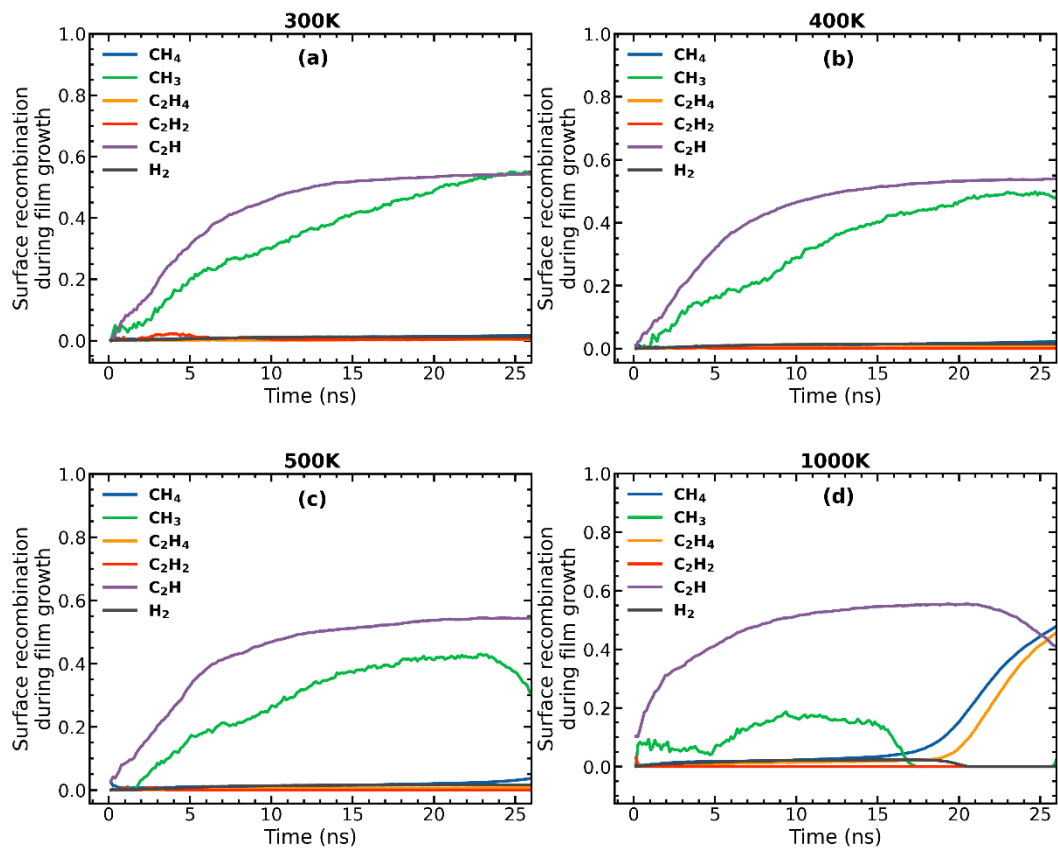


**Figure 4.12** : Évolution temporelle du paramètre  $\alpha$  qui met en évidence le comportement de chaque molécule initiale durant le processus de croissance du film en fonction de la température.

Ces différents résultats, nous permettent de déduire la probabilité  $\gamma$  de chaque espèce neutre. Celle-ci est définie pour uniquement le cas  $\alpha < 1$  (i.e. où nous considérant que  $\varepsilon_N = 0$ ) à travers la relation suivante, en considérant les relations (4.8) à (4.10):

$$\gamma = \delta(1 - \alpha) \quad (4.11)$$

Les figures (a)-(d) de la **Figure 4.13** représentent respectivement les évolutions temporelles de  $\gamma$  pour chaque espèce neutre en fonction des températures de 300, 400, 500 et 1000 K.



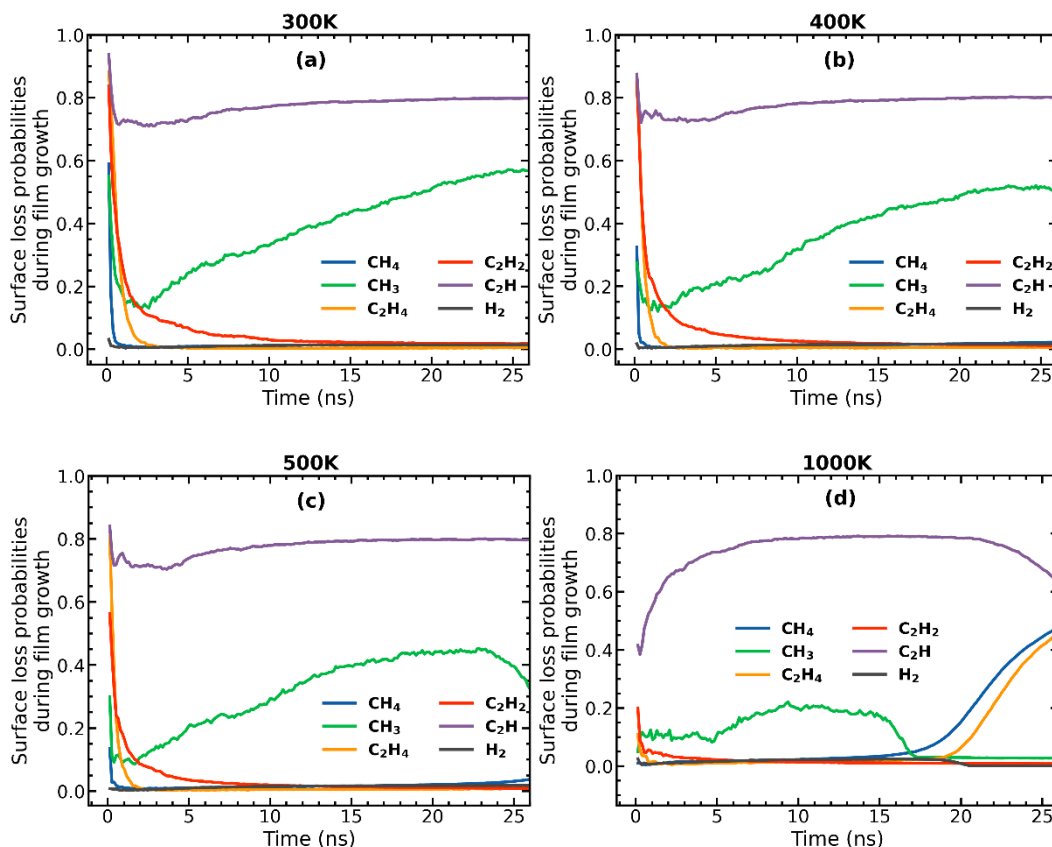
**Figure 4.13** : Probabilité de chaque espèce neutre ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$  et  $\text{H}_2$ ) à former de nouveaux produits après l'impact avec la surface durant la croissance des films C:H aux températures de 300 (a), 400 (b), 500 (c) et 1000 K (d).

On peut voir que seules les molécules  $\text{CH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}$  contribuent à la formation de nouvelles espèces après l'interaction avec la surface (au cours de la croissance des films C:H) aux températures 300 à 500 K, et à 1000 K en plus des radicaux  $\text{C}_2\text{H}$  et  $\text{CH}_3$ , on observe la contribution de  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  à partir d'environ 15 ns.  $\gamma(\text{CH}_3)$  augmente linéairement avec le temps et semble devenir moins important avec l'augmentation de la température. Concernant  $\gamma(\text{C}_2\text{H})$ , on observe également une augmentation temporelle de celui-ci avec une variation assez similaire à toutes les températures, de plus, la diminution temporelle de SC ( $\text{C}_2\text{H}$ ) entraîne une augmentation temporelle de  $\gamma(\text{C}_2\text{H})$  aux différentes températures. Toutefois, les grandeurs  $r$  et  $\varepsilon_N$  sont confondues à 1000 K pour les radicaux  $\text{CH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}$ , d'où par exemple la diminution de  $\gamma(\text{C}_2\text{H})$  à partir de l'instant 20 ns [**Figure 4.13** (d)].

La probabilité des pertes en surface ( $\beta$ ) ou "probabilité de réaction en surface" qui décrit la probabilité de perdre une particule lors des collisions avec la surface [29]–[31], [227], peut alors être déterminée à travers la relation suivante :

$$\beta = SC + \gamma \quad (4.12)$$

Les figures (a)-(d) de la **Figure 4.14** représentent les évolutions temporelles de la probabilité de perte en surface ( $\beta$ ) de chaque molécule durant la croissance des films en fonction de la température.

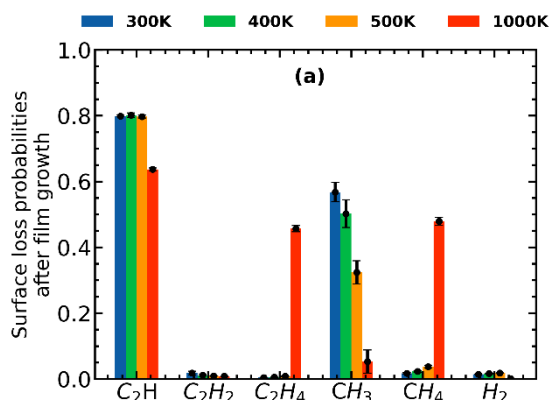


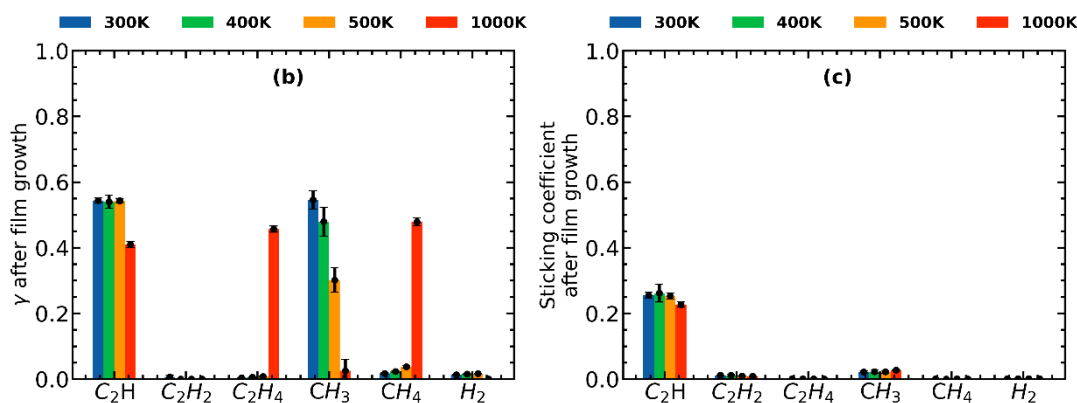
**Figure 4.14** : Évolution temporelle des probabilités des réactions en surface durant la croissance du film des molécules initiales aux températures de 300 (a), 400 (b), 500 (c) et 1000 K (d).

Comme on peut le voir sur les figures (a)-(d) de la **Figure 4.14**, les pertes en surface des molécules stables CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> deviennent très faibles à toutes les températures après avoir atteint un maximum [autour de 0.8 à basse température (300 à 500 K) et 0.2 à haute température] dans les premiers instants de simulation alors que la surface est encore nue. Toutefois une augmentation du  $\beta$  des molécules CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est observé à partir de 15 ns à 1000 K, ce qui est cohérent avec les évolutions de leurs  $\alpha$  observées aux figures (a)-(f) de la **Figure 4.12**. Ces variations sont dues à la dissociation de ces molécules lors de l'impact et non à des réactions avec des particules en surface. Car comme observé aux figures, celles-ci se sont

principalement dissociées pour former les autres molécules initiales ( $H_2$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_2$  et  $C_2H$ ) et d'autre molécules  $CH_x$  et  $C_2H_x$ .

Par ailleurs, on observe que le  $\beta$  de  $C_2H$  reste approximativement constant après les premiers instants de simulation, autour de  $0.8 \pm 0.002$  à basse température (300 à 500 K) et autour de  $0.6 \pm 0.004$  à 1000 K. La valeur de  $\beta$  ( $C_2H$ ) à basse température est en bon accord avec la valeur typique définie dans la littérature [29]–[32], [227] où les probabilités de pertes en surface de divers radicaux présents dans les plasmas hydrocarbonés sont déterminés expérimentalement par la technique de la cavité [29]–[32], [227]–[229]. Cette technique consiste à utiliser une décharge gazeuse comme source de particules, puis à placer une cavité (dont les parois sont constituées de substrats de silicium) à un point éloigné de la décharge, les radicaux émanant du plasma sont alors transportés depuis le plasma et pénètrent dans cette cavité. Ils sont alors réfléchis sur les parois de celle-ci et forment un film a-C:H à l'intérieur. En fonction de la variation spatiale de l'épaisseur du film à l'intérieur de la cavité, les auteurs déduisent la probabilité de perte de surface afin d'estimer raisonnablement le coefficient de collage. Les auteurs ont supposé une valeur de  $\beta$  ( $C_2H$ ) = 0.9 dans les décharges à base d'acétylène et  $\beta$  ( $C_2H$ ) = 0.8 dans les autres décharges hydrocarbonées. Les auteurs ont considéré que  $\gamma(C_2H)$  est inférieur à 0.1 et donc que le coefficient de collage  $SC(C_2H) = 0.8$  quel que soit le type de décharge. Ces valeurs de  $\gamma(C_2H)$  et  $SC(C_2H)$  sont en contradiction avec nos résultats, où nous obtenons des valeurs de  $SC(C_2H)$  qui diminuent temporellement (Figure 4.8) et acquiert avec une valeur finale après la croissance du film autour de 0.26 [Figure 4.15 (c)], et un  $\gamma(C_2H)$  plus important que  $SC(C_2H)$  (Figure 4.13) au cours du temps et qui possède une valeur finale autour de 0.54 [Figure 4.15 (b)] après la croissance du film.





**Figure 4.15** : Probabilité de perte en surface ( $\beta$ ) (a), probabilité de formation de nouveaux produits ( $\gamma$ ) (b) et coefficient de collages (SC) des molécules initiales après 26 ns en fonction de la température.

Cette différence peut être due au fait que dans [29]–[31], [227], les probabilités de pertes sont calculées sur des films C:H dont le rapport H:C est supérieur à 1, c'est-à-dire plus élevé que dans nos simulations [Figure 4.5 (b)] et aussi que l'estimation de  $\gamma$  dans leurs travaux ne tient compte que des espèces volatiles non réactives, c'est-à-dire que de la réaction d'abstraction  $C_2H + H_{\text{surface}} \rightarrow C_2H_2 + \text{surface}$ , dont la probabilité est supposée être inférieure à 0.1.

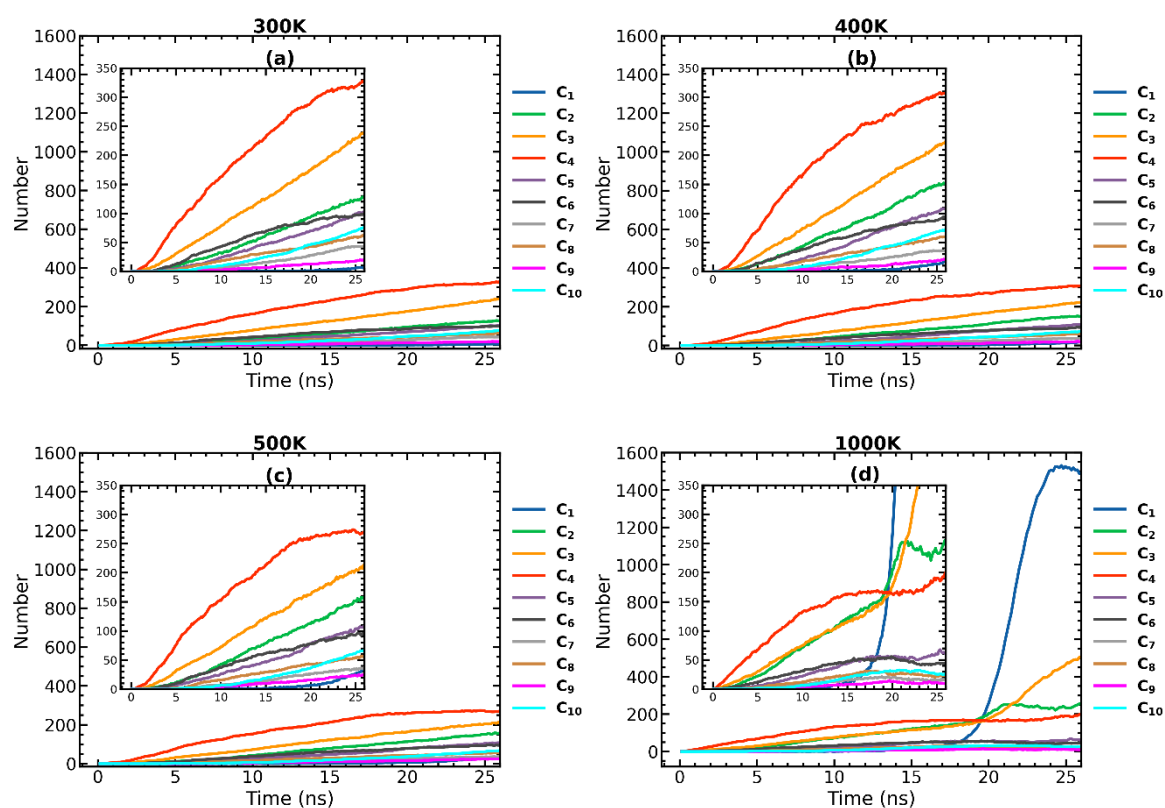
Bien que les conditions de calculs et la procédure soit différente, il serait donc peut-être pertinent de considérer la valeur de  $SC(C_2H)$  autour de 0.4 dans les simulations fluides des plasmas hydrocarbonés comme mentionné à la section 4.1 afin de prendre en considération l'importance de la valeur de  $\gamma(C_2H)$ , car celle-ci étant déterminée en considérant la formation d'espèces réactives et non réactives après l'interaction avec la surface.

Le  $\beta(CH_3)$  augmente linéairement après une chute aux premiers instants à basse température (300 à 500 K), alors que sa variation est plus faible à 1000 K. Ceci indique que le radical  $CH_3$  réagit avec la surface pour former d'autres molécules et qu'il participe peu à la croissance du film comme observé à la Figure 4.7.

En considérant les résultats des figures (a)-(c) de la Figure 4.15 qui mettent en évidence les pertes en surfaces, les probabilités de formation de nouvelles molécules et les coefficients de collage après 26 ns, on peut conclure, en considérant le total de molécules de chaque espèce envoyée à la surface que: environ 98 % de chaque espèce neutre stable ( $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ) retourne en phase gazeuse sans transformation, en dehors d'une variation à 1000 K de  $CH_4$  et  $C_2H_4$  où on observe respectivement une réflexion de 52 et 54 %. Pour le radical  $CH_3$  on observe une réflexion d'environ 40 % à 300 K et celle-ci devient plus importante avec la température car  $\gamma(CH_3)$  [Figure 4.15 (b)] diminue avec l'augmentation de la température. 20 % des radicaux

$C_2H$  sont réfléchis à basse température (300 à 500 K) et une légère augmentation est observée à 1000 K, en raison de la variation de  $\gamma(C_2H)$ .

Les figures (a)-(d) de la **Figure 4.16** illustrent les évolutions temporelles des clusters  $C_1$  à  $C_{10}$  (quel que soit leur nombre d'hydrogène) produit par les interactions des neutres avec la surface durant les processus de croissance des films aux températures respectives de 300, 400, 500 et 1000 K. Il convient de noter ici que pour les clusters  $C_1$  et  $C_2$ , les molécules produites correspondant à des espèces initiales ( $CH_4$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H$ ) sont exclues du comptage. Le cluster  $C_{10}$  représente la somme de tous les clusters dont la taille est supérieure à  $C_9$ .



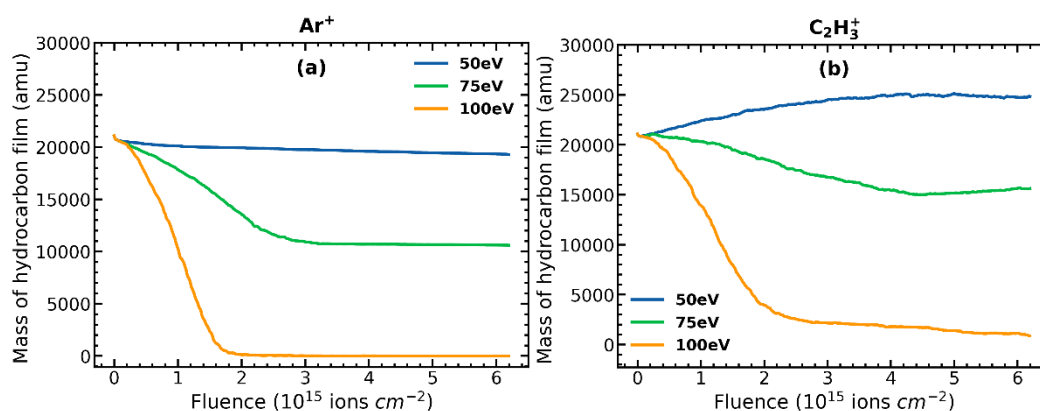
**Figure 4.16** : Évolution temporelle des clusters  $C_1$  à  $C_{10}$  aux températures de 300 K (a), 400 K (b), 500 K (c) et 1000 K (d). Les molécules produites correspondant aux espèces initiales sont exclues du comptage des clusters  $C_1$  et  $C_2$ . Les clusters  $C_{10}$  représentent la somme de tous les clusters dont la taille est supérieure à 9 carbones.

Comme vu aux figures (e)-(f) de la **Figure 4.12** et aux figures (a)-(c) **Figure 4.13** précédentes, les radicaux  $CH_3$  et  $C_2H$  réagissent avec le film pour produire d'autres molécules aux températures de 300 à 500 K. Ce qui implique que les clusters produits via les interactions avec la surface à ces températures sont principalement formés par ces deux radicaux et plus particulièrement par  $C_2H$ . Le cluster  $C_4$  est celui qui prédomine entre 300 et 500 K. À 1000 K,

une prédominance de  $C_1$  est observée à partir de 19 ns, due à la dissociation de  $CH_4$  à cette température. Il est possible d'imaginer qu'à cette forte température il est plus difficile d'avoir de très grosses molécules issus de l'interaction avec le film en croissance en raison de la mobilité des espèces incidentes et de ceux à la surface.

### 4. 3 Interactions des ions $Ar^+$ et $C_2H_3^+$ avec le film C:H formé à 300 K

Le bombardement de la surface par des particules énergétiques joue un rôle crucial dans l'interaction plasma-surface. En effet l'interaction par exemple des ions hydrocarbonés avec la surface est important pour estimer la contribution nette de ces ions à la croissance du film, et l'impact des ions  $Ar^+$  peut entraîner la formation de films hydrocarbonés "durs", par transfert d'énergie de l'ion incident au film[230]. Dans cette section, nous étudions le comportement respectif des deux principaux ions ( $Ar^+$  et  $C_2H_3^+$ ) sur le film C:H formé à 300 K (**Figure 4.4**), ces ions étant considérés comme des espèces neutres à grande vitesse. Le film C:H contient un total de 2623 atomes avec un rapport H:C de 0.6. Un total de 1000 impacts (correspondant à un flux d'environ  $6 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>) sont réalisés pour chacun des ions avec une incidence perpendiculaire au film. Le temps total d'un impact est de 0.5 ps (soit un temps de simulation total de 500 ps pour les 1000 impacts). Les ions sont envoyés séparément sur le film et différentes énergies de 50, 75 et 100 eV. Ces énergies ont été choisies car elles appartiennent à la plage des énergies (25 à 500 eV) pertinentes pour le dépôt par plasma [208]. Les figures (a) et (b) de la **Figure 4.17** représentent les évolutions de la masse du film C:H après les impacts respectifs des ions  $Ar^+$  et  $C_2H_3^+$  en fonction de l'énergie et de la fluence ionique.



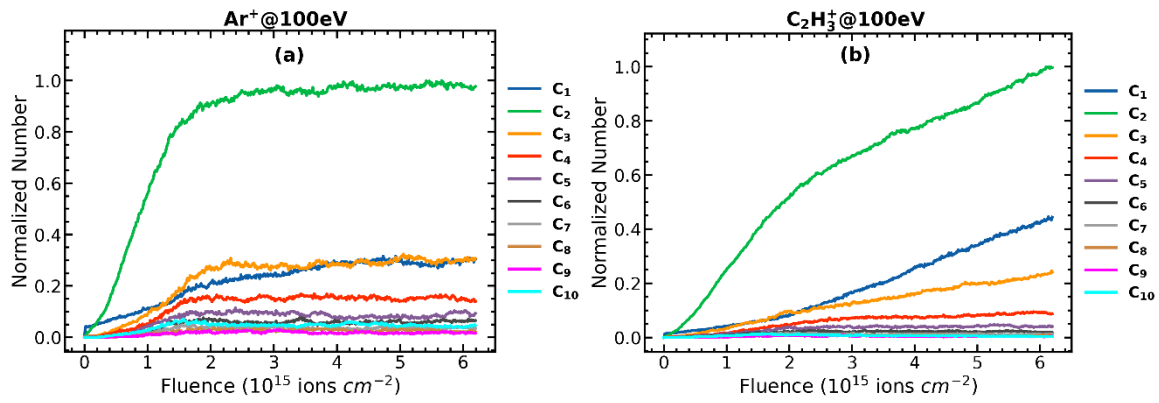
**Figure 4.17** : Évolution de la masse du film hydrocarboné en fonction de la fluence des ions  $Ar^+$  (a) et  $C_2H_3^+$  (b) aux énergies de 50, 75 et 100 eV.

A 50 eV, on n'observe aucune variation de la masse après l'impact des ions  $\text{Ar}^+$  quelle que soit la fluence. En revanche à cette même énergie, on peut voir une augmentation approximativement linéaire de la masse du film en fonction de la fluence des ions  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , ce qui signifie que ces ions contribuent à la croissance des films hydrocarbonés à basse énergie. En effet, l'ion  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  est un ion réactif qui a un coefficient de collage (SC) qui peut être considéré comme égal à 1 à température ambiante, d'après plusieurs modèles [155], [206].

A 75 eV, au fur et à mesure des impacts par les ions  $\text{Ar}^+$ , la masse du film diminue progressivement jusqu'à une certaine fluence (environ  $3 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>) et devient ensuite constante. Avec le bombardement par les ions  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , la masse du film diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur constante pour une fluence d'environ  $4 \times 10^{15}$   $\text{C}_2\text{H}_3^+$ /cm<sup>2</sup>.

A 100 eV, le film C:H est totalement pulvérisé au bout de  $1.8 \times 10^{15}$   $\text{Ar}^+$ /cm<sup>2</sup>. Sous l'impact des ions  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , on observe une décroissance rapide de la masse du film jusqu'à une fluence d'environ  $2 \times 10^{15}$   $\text{C}_2\text{H}_3^+$ /cm<sup>2</sup>, puis une stabilisation autour d'une valeur de 1000 amu. Ces résultats montrent que la pulvérisation du film C:H est plus rapide avec les ions  $\text{Ar}^+$  qu'avec les ions  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ . En effet, avec les ions  $\text{Ar}^+$ , la pulvérisation physique des atomes de surface est l'effet dominant, car les ions  $\text{Ar}^+$  lourds pulvérisent les atomes C et H légers de la surface et provoquent la rupture des liaisons et le déplacement des atomes vers la phase gazeuse. L'ion  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  est plus léger que l'ion  $\text{Ar}^+$  et au cours du bombardement, certains ions forment de nouvelles liaisons avec les atomes du film en surface, entraînant ainsi une pulvérisation plus lente de celui-ci.

Au cours du bombardement par ces deux ions, les clusters  $\text{C}_2$  (molécules d'hydrocarbures ayant 2 atomes de carbone) ont été identifiés comme les clusters majoritaires retournant en phase gazeuse pour toutes les énergies considérées. Nous avons présenté aux figures (a) et (b) de la **Figure 4.18**, les évolutions des clusters  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$  (où  $\text{C}_{10}$  est la somme de tous les clusters dont la taille est supérieure à 9 atomes de carbone) en fonction de la fluence des ions  $\text{Ar}^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  à 100 eV. Pour faciliter la lecture, le nombre de clusters a été normalisé par la valeur maximale du cluster dominant.

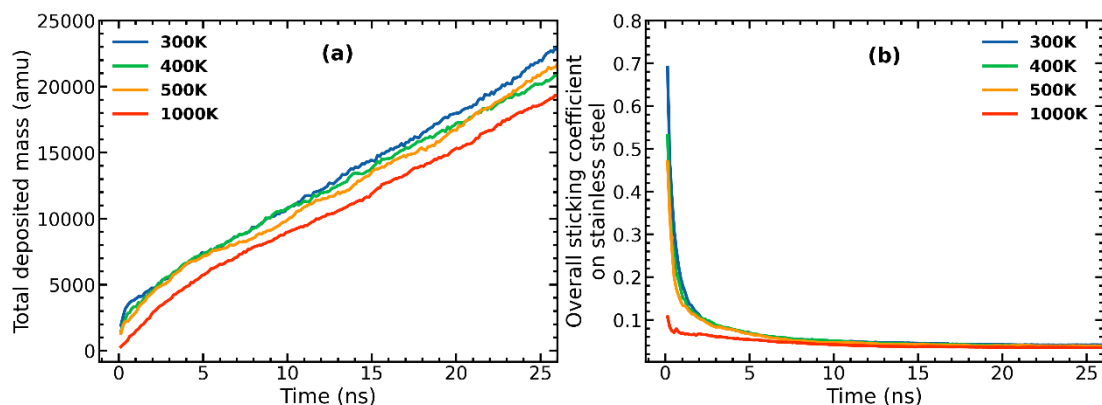


**Figure 4.18** : Évolution des clusters réémis en phase gazeuse en fonction de la fluence des ions  $\text{Ar}^+$  (a) et  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  (b) à 100 eV, le nombre de clusters est normalisé à la valeur maximale du cluster dominant ( $C_2$ ) dans les deux cas.

On peut voir que l'évolution du cluster  $C_2$  en fonction de la fluence des  $\text{Ar}^+$  [Figure 4.18 (a)] et  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  [Figure 4.18 (b)] se corrèle bien avec l'évolution de la masse à cette même énergie [Figure 4.17(a)-(b)]. La réémissions de grands clusters ( $C_5$  à  $C_{10}$ ) en phase gazeuse est moins importante après les impacts des différents ions. Toutes ces observations ont été faites pour toutes les énergies considérées avec une augmentation de la quantité de chacun de ces clusters en fonction de l'augmentation de l'énergies.

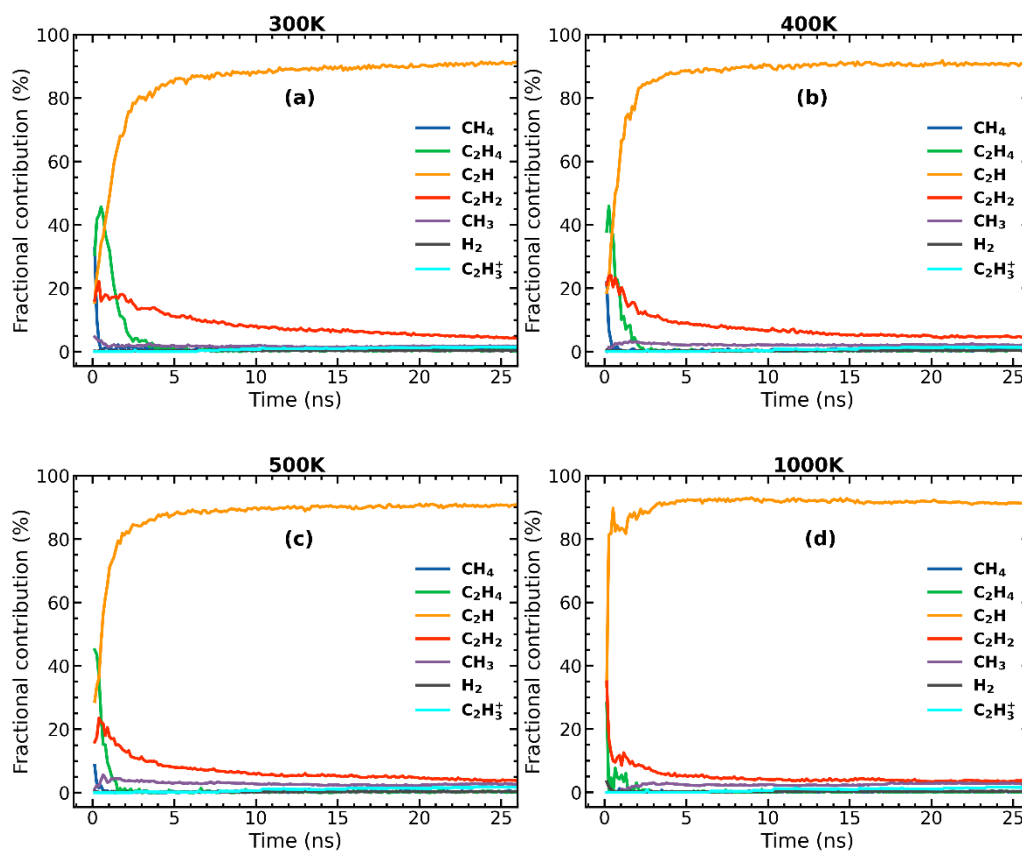
## 4. 4 Premiers résultats sur la contribution des ions au dépôt

Dans cette section, nous présentons les premiers résultats de simulation incluant à la fois les neutres et les ions principaux ( $\text{Ar}^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ). Ces deux ions sont injectés aléatoirement à une énergie de 50 eV, après un cycle d'envoi des espèces neutres. Les détails de la mise en place de ces simulations sont expliqués au chapitre 2 (section 2.5.2). Les figures (a) et (b) de la Figure 4.19 représentent respectivement les évolutions temporelles de la masse totale déposée et du coefficient de collage global en fonction de la température.



**Figure 4.19** : Évolution temporelle de la masse totale déposée (a) et du coefficient de collage global (b) à 300, 400, 500 et 1000 K, en considérant la présence des ions  $\text{Ar}^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ .

Les résultats de ces calculs sont similaires aux résultats présentés à la section 4.2 à la **Figure 4.6**, où les ions majoritaires  $\text{Ar}^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  n'ont pas été pris en compte. Cette similarité est dû dans un premier temps à la très faible quantité des ions envoyés (de l'ordre de 0.08 %) et donc à leur faible influence sur la croissance du film comme on peut le voir aux figures (a)-(d) de la **Figure 4.20**, pour l'ion  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  par exemple.



**Figure 4.20** : Contribution fractionnelle des principales espèces neutres du plasma  $\text{Ar}/\text{CH}_4$  et de l'ion  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  à la croissance du film à 300 (a), 400 (b), 500 (c) et 1000 K (d).

Dans un second temps, nous avons vu à la section 4.3 qu'à une énergie de 50 eV, les ions n'avaient pas une influence considérable sur le film en dehors des ions  $C_2H_3^+$  qui se collent au film à cette énergie. Une des perspectives serait de réaliser des simulations de DM avec des quantités assez importantes de ces deux ions et à différentes énergies.

## Conclusion

Dans ce chapitre, la dynamique moléculaire a été utilisée pour étudier les interactions plasma-surface des espèces neutres principales  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H$ ,  $C_2H_2$ , et  $CH_3$  d'un plasma Ar/ $CH_4$  aux températures de 300, 400, 500 et 1000 K. Les coefficients de collage de chaque molécule ont été déterminés sur une surface en acier inoxydable nue et sur une surface recouverte d'un film C:H préalablement déposé. Ces calculs ont montré un coefficient de collage élevé (de l'ordre de 0.8) pour toutes les molécules sur la surface nue et une décroissance de celui-ci avec l'augmentation de la température. Sur le substrat recouvert d'un film C:H, le collage est plus faible (inférieur à 0.2) pour les molécules  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  et  $CH_3$  et a une valeur de 0.4 pour le radical  $C_2H$ . Le dépôt global des espèces initiales, a permis d'obtenir des films C:H, dont la masse reste constante jusqu'à 500 K et diminue d'environ 10 % à 1000 K. Ces masses évoluent temporellement avec une tendance linéaire indiquant que la vitesse de dépôt est globalement constante. Les différents films C:H ont une prédominance en liaisons doubles C=C et en nombre de coordination  $CN^3$  des atomes de carbone, mettant donc en évidence une hybridation  $sp^2$  à toutes les températures. La contribution de chacune des espèces à la croissance du film a été déterminée et le radical  $C_2H$  est le principal précurseur de la croissance de ces films avec une contribution d'environ 85 % à toutes les températures. Le comportement des différentes molécules initiales après impact avec la surface a également été étudié. Il a été observé que, à basse température (300 à 500 K), hormis  $CH_3$  et  $C_2H$  qui retournent en phase gazeuse respectivement à 20 et 90 % sous une autre forme, les autres espèces initiales sont largement réfléchies. Cependant, à haute température (1000 K), on observe une rupture de certaines molécules telles que  $CH_4$  et  $C_2H_4$  après impact et celles-ci favorisent la création d'autres molécules initiales comme  $CH_3$ ,  $C_2H_2$ ,  $H_2$  et  $C_2H$ . Le film C:H formé à 300 K lors du dépôt global a ensuite été bombardé séparément par les deux ions majoritaires du plasma Ar/ $CH_4$  aux énergies de 50, 75 et 100 eV. Les résultats ont montré que les films étaient pulvérisés à haute énergie, mais qu'à basse énergie (50 eV) une croissance de la masse du film était possible en raison du collage des  $C_2H_3^+$ . Des simulations tenant compte des six molécules

neutres initiales et des deux ions (à 50 eV) ont également été réalisées à toutes les températures. Celles-ci ont montré des résultats similaires aux calculs globaux sans les deux ions, montrant dans ce cas leur faible rôle.



# CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

---

Dans cette thèse, la dynamique moléculaire classique a été utilisée pour étudier les processus fondamentaux impliquant les interactions en phase volume et en surface des espèces neutres principales ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H$  et  $CH_3$ ) d'un plasma  $Ar/CH_4$  en fonction de la température. Les données d'entrée de ces simulations proviennent des modèles cinétiques 1D (i.e. des méthodes permettant de décrire macroscopiquement les espèces du plasma) développés au LSPM partenaire du projet MONA. Ces modèles cinétiques reflètent les conditions expérimentales d'un plasma radiofréquence  $Ar/CH_4$  basse pression à couplage capacitif généré dans un espace de décharge de 2.54 cm entre des électrodes de 20 cm de diamètre.

Nous avons présenté le concept de dynamique moléculaire classique qui consiste en la résolution numérique des équations de Newton à travers un algorithme d'intégration capable de fournir une bonne approximation des solutions des équations différentielles sur des courtes et grandes échelles de temps, tout en assurant la conservation des constantes du mouvement telles que l'énergie totale et le moment du système. L'algorithme de Verlet, implémenté par défaut dans le code de dynamique moléculaire LAMMPS, a été utilisé pour l'intégration des équations du mouvement des différentes molécules.

Le potentiel le plus approprié pour la description des interactions C-C, C-H et H-H a été choisi en se basant sur la littérature comparant les résultats de DFT prédisant l'absence de barrière d'énergie à ceux obtenus par les quatre potentiels les plus populaires à savoir ReaxFF REBO, AIREBO et COMB. Parmi tous ces potentiels, REBO a donné la barrière d'énergie la plus faible pour les réactions concernant les premières et deuxièmes étapes de la polymérisation. En considérant son temps de calcul plus rapide et sa large utilisation dans les simulations de croissance des films hydrocarbonés, ce potentiel a donc été choisi pour décrire les interactions impliquant les atomes de C et de H à la fois pour la phase homogène (interactions en volume) et la phase hétérogène (interaction plasma-surface). Les électrodes ont été simulées par une surface en acier inoxydable composée de 67% de fer, 17% de chrome, 14% de nickel et 2% de molybdène. Les interactions entre les atomes du substrat (Fe, Cr, Ni et Mo) ont été modélisées par le potentiel de l'atome immergé (EAM: Embedded atom model) et le potentiel de Lennard-Jones a été utilisé pour les interactions Ar-Ar, Ar-C, Ar-H, Ar-métal, C-métal et H-métal (où métal représente les atomes Fe, Cr, Ni et Mo).

Nous avons alors développé une approche pour simuler la phase homogène en établissant un lien entre le modèle fluide 1D et les simulations de dynamique moléculaire en stipulant que le nombre de collisions est identique dans les deux cas. Cela nous a permis de déterminer la taille de la boîte et le nombre de molécules de chaque espèce en fonction des fractions molaires issues du modèle fluide 1D. Le mélange en phase volume comprend au total 2683 molécules qui sont réparties approximativement comme suit: 54 %  $\text{H}_2$ , 24%  $\text{CH}_4$ , 9%  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 5%  $\text{C}_2\text{H}$  et 4%  $\text{CH}_3$ . Les conditions aux limites périodes ont été utilisées dans les trois directions pour imiter un système fini, et le contrôle de la température est réalisé par le thermostat de Nosé-Hoover avec un ensemble canonique (NVT). Les résultats de cette étude ont montré un faible taux de formation de nouvelles espèces moléculaires à toutes les températures avec cependant une plus grande diversité des espèces créées à forte température. Les molécules  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{C}_3\text{H}_4$  formées respectivement par la recombinaison de  $\text{CH}_3$  et de l'interaction de  $\text{CH}_3$  avec  $\text{C}_2\text{H}$ , sont les principales molécules nouvellement formées. Leur quantité est légèrement plus faible à 1000 K du fait qu'après leur formation dans les tous premiers instants, elles participent à la formation de molécules plus grandes et aussi car les molécules à l'origine de leur formation sont impliquées dans d'autres réactions. La molécule  $\text{C}_2\text{H}_6$  étant la seule nouvelle molécule avec 2 atomes de carbone, nous nous sommes plutôt intéressés aux propriétés des molécules  $\text{C}_n\text{H}_m$  ( $n > 2$ ), en déterminant les fractions des liaisons carbone-carbone existantes, c'est-à-dire les liaisons simples C-C, doubles C=C et triples C $\equiv$ C. Il apparaît une prédominance des liaisons doubles C=C (de l'ordre de 75%) à toutes les températures, indiquant que la majorité des nouvelles espèces formées sont des hydrocarbures insaturés. Aux plus fortes températures, une diminution de la fraction des liaisons doubles C=C a été observée au profit des liaisons simples C-C, ce qui peut s'expliquer par la formation plus importante d'hydrocarbures  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  tels que  $\text{C}_3\text{H}_6$  ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ ) et  $\text{C}_4\text{H}_8$  ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ). Une très faible fraction de liaisons triples C $\equiv$ C a été identifiée et ces liaisons suivent la même évolution en fonction de la température que la molécule  $\text{C}_3\text{H}_4$  ( $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ). Nous avons également effectué une caractérisation structurale de ces nouvelles espèces en utilisant l'utilitaire MAFIA-MD qui permet d'avoir la proportion d'hydrocarbures ayant une structure aliphatique ou "alicyclique et aromatique". Ces caractérisations ont montré la présence en faible quantité des composés alicycliques et aromatiques et que ceux-ci deviennent plus important avec l'augmentation de la température avec en particulier la formation de cycles à 6 atomes de carbone. Nous avons ensuite déterminé les réactions donnant lieu aux principales molécules nouvellement formées et les chemins de réactions menant aux plus grands clusters identifiés. En considérant ces résultats et les évolutions temporelles des espèces neutres initiales, nous avons identifié le radical  $\text{C}_2\text{H}$  comme étant le principal précurseur à la formation des petites et grosses molécules.

Le radical  $\text{CH}_3$  a quant à lui été identifié comme étant le principal intermédiaire contribuant au cours du temps à la formation des nouvelles espèces. Les molécules  $\text{C}_4\text{H}_2$  et  $\text{C}_4\text{H}_3$  ont été identifiées comme étant les principaux intermédiaires nouvellement formés contribuant à la formation de grosses molécules. Ces deux molécules sont déjà connues dans la littérature pour leur implication dans la croissance de grosses molécules en volume et la croissance de films en surface dans les plasmas hydrocarbonés.

Pour l'étude de la phase hétérogène, nous avons premièrement envoyé séparément chaque espèce neutre vers la surface avec une vitesse initiale dépendant de la température (les espèces incidentes et la surface sont maintenues à la même température, afin d'imiter les conditions expérimentales sur des temps courts). Les frontières latérales du système ont été régies par des conditions limites périodiques afin d'imiter un système infini. De plus, en utilisant le thermostat de Langevin, la température de la surface a été maintenue constante à la température désirée. Les calculs ont été effectués sur deux types de surface: une surface d'acier inoxydable nue et cette même surface recouverte d'un film hydrocarboné préalablement déposé. Ces premiers calculs de la phase hétérogène ont permis de déterminer le coefficient de collage de chaque espèce sur ces surfaces. Hormis l'hydrogène moléculaire qui a présenté un coefficient de collage très faible, les autres molécules initiales ont présentées des valeurs élevées sur la surface nue (de l'ordre de 0.8), celles-ci diminuant avec l'augmentation de la température en raison de la mobilité des atomes de surface (inox). Sur la surface recouverte d'un film C:H, le coefficient de collage est très faible (inférieur à 0.2) pour les molécules  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{CH}_3$ , et à 0.4 pour le radical  $\text{C}_2\text{H}$ . Ces valeurs tendent à diminuer avec l'augmentation de la température.

Nous avons ensuite effectué un dépôt global des espèces neutres sur la surface nue (avec les mêmes conditions que le dépôt individuel) en tenant compte des fractions molaires issues des simulations fluides 1D. Un total de 49200 molécules a été déposé sur la surface nue réparties approximativement comme suit: 52%  $\text{H}_2$ , 23%  $\text{CH}_4$ , 10%  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 6%  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 6%  $\text{C}_2\text{H}$  et 3%  $\text{CH}_3$ . Le flux continu de gaz de l'expérience a été imité par le dépôt séquentiel de l'ensemble des espèces sur la surface. Plusieurs paramètres peuvent affecter la structure et les propriétés du film C:H pendant le processus de croissance, tels que la puissance de décharge, le type de monomères, la température du substrat et des espèces, la nature du substrat, la pression et le débit du monomère. Dans cette thèse, nous avons étudié l'effet d'un paramètre clé sur la structure du film : la température des espèces et de la surface. Les films C:H formés ont été caractérisés en calculant divers paramètres comme la masse totale déposée, le coefficient de collage global, le rapport H:C, les fractions de liaisons carbone-carbone et le nombre de coordination des atomes de carbone dans le film.

Nos résultats ont montré que les masses totales déposées sont plus élevées à basse température (300 à 500 K) et diminuent d'environ 10% à 1000 K. Ceci est dû à l'excitation thermique des atomes du substrat à une température élevée, ce qui empêche certaines espèces incidentes de coller à la surface. Le rapport H:C des films C:H est compris dans la plage de 0.6-0.7 à toutes les températures, ce qui les caractérise comme des structures amorphes "molles". Les évolutions du coefficient de collage global ont montré un collage élevé dans les premiers instants de simulation et qui diminue après avoir atteint un maximum (autour de 0.7). Ceci est dû au fait que dans les premiers instants la surface étant nue, le collage des espèces neutres stables telles que CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est favorisé. Ces résultats ont par la suite été utilisés pour prédire un taux de croissance des films dans les expériences de l'ordre de 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> à toutes les températures. La détermination des fractions de liaisons des films a montré une prédominance des liaisons doubles C=C (de l'ordre de 80 %) avec une légère variation à 1000 K qui favorise l'augmentation de liaisons simples C-C. L'analyse du nombre de coordination des atomes de carbone dans les films (i.e. le nombre d'atomes C et H liés à un atome C) a montré que l'augmentation de température conduit à une augmentation de la proportion d'atomes de carbone possédant des nombres de coordination (CN<sup>3</sup> et CN<sup>4</sup>). En outre, les atomes de carbone à triple coordination (CN<sup>3</sup>) sont les plus importantes à toutes les températures. Nous avons ensuite déterminé les contributions temporelles de chaque espèce initiale à la croissance des films. Celles-ci ont montré que le radical C<sub>2</sub>H est le précurseur majeur de la croissance des films à toutes les températures. Les probabilités de pertes ( $\beta$ ) en surface de chaque espèce durant la croissance des films ont été déterminées. Nous avons obtenu des pertes en surface très faibles (de l'ordre de 0.02) pour les molécules stables H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, avec une variation significative à 1000 K de  $\beta$ (CH<sub>4</sub>) et  $\beta$ (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) due à la dissociation de ces deux molécules. Ceci indique qu'environ 98% des espèces stables (H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et CH<sub>4</sub>) retournent en phase gazeuse sans aucune transformation après l'interaction avec la surface, hormis à 1000 K où seulement 52% des CH<sub>4</sub> et 54% des C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sont réfléchis sans aucune transformation. Pour CH<sub>3</sub>, nous avons obtenu un  $\beta$ (CH<sub>3</sub>) autour de 0.6 qui diminue avec l'augmentation de la température, ce qui revient à une réflexion de 40 % de CH<sub>3</sub> qui augmente avec la température. Nous avons obtenu un  $\beta$ (C<sub>2</sub>H) autour de 0.8, valeur typique de ce radical dans la littérature. Cependant, cette valeur est obtenue avec une probabilité de production de nouvelles espèces  $\gamma$ (C<sub>2</sub>H) plus grande que le coefficient de collage SC (C<sub>2</sub>H) (sachant que  $\beta = \gamma + SC$ ). Ce résultat diffère de la littérature où c'est généralement le contraire. Une explication probable est que cela est due au fait que  $\gamma$  est estimé dans la littérature en ne considérant que la formation de produits volatils non réactifs (ce qui implique une sous-estimation de sa valeur), alors que dans notre étude l'ensemble des produits volatils est pris en compte. Et comme le coefficient de collage utilisé

pour les expériences est plus élevé que celui qui est donné par la DM, cela laisse le coefficient  $\beta$  inchangé.

Pour finir nous avons effectué séparément un bombardement du film C:H formé à 300 K par les deux ions majoritaires ( $\text{Ar}^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ) aux énergies de 50, 75 et 100 eV (les ions étant considérés comme des neutres à grande vitesse dans le cas des simulations de DM). Nous avons observé que la masse du film C:H diminue en fonction de la fluence et de l'énergie des ions.

Des simulations intégrant l'ensemble des neutres et ces deux ions ( $\text{Ar}^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , à 50 eV) ont été réalisées, et nous n'avons pas observé de différence avec les calculs effectués sans les ions. Ceci est sans doute dû à la faible quantité d'ions par rapport aux espèces neutres, ainsi qu'à leur faible énergie (50 eV).

L'ensemble des résultats en phase volume et en phase hétérogène sont cohérents avec la littérature qui suggère que les radicaux libres sont les principales espèces propageant la croissance des chaînes, à la fois dans la phase gazeuse et à la surface.

Une première perspective de ce travail serait de réaliser ces mêmes simulations (incluant l'ensemble des neutres et des deux ions) en augmentant l'énergie des ions, étant donné que l'influence significative du bombardement des ions a été observée à partir de 75 eV.

Dans nos simulations, en tenant compte du potentiel d'interaction utilisé, les ions ont été considérés comme des espèces neutres rapides. Une perspective à cette étude serait d'étendre nos simulations en utilisant le potentiel ReaxFF qui permettrait d'étudier l'effet des charges électriques partielles sur la réactivité en volume et en surface, avec cependant pour conséquence des temps de calcul plus longs. L'utilisation d'autres potentiels tels que e-ReaxFF [231] et eFF [232] permettrait également de prendre en compte explicitement la charge des électrons en plus des charges électriques partielles, ce qui pourrait avoir un impact sur les processus en volume et en surface.

Une autre perspective serait de construire une base de données comparant les simulations avec les expériences, notamment pour la détermination du taux de croissance des films. Cela permettrait de construire à terme un modèle robuste d'apprentissage automatique qui permettrait de prédire de façon adéquate les taux de croissance des films C:H quelles que soient les conditions expérimentales.



# SIMULATIONS PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE DE LA PHASE VOLUME AVEC ET SANS ARGON

---

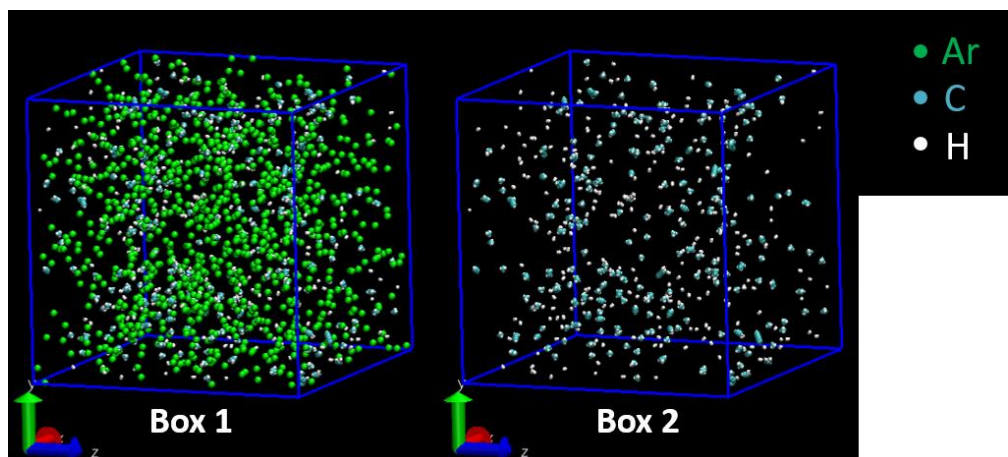
Nous avons réalisé des simulations préliminaires à une température de 300 K en utilisant deux boîtes de simulation, appelées Box 1 et Box 2. Le but de ces simulations préliminaires est de choisir la meilleure boîte de simulation en termes de temps de calcul pour l'étude de la phase volume. Le nombre total d'espèces et la taille des différentes boîtes de simulation ont été déduits en considérant les fractions molaires de chaque espèce et en utilisant la même procédure énoncée au chapitre 2. Les rapports entre les différentes espèces d'hydrocarbures sont similaires dans les deux boîtes de simulation.

La Box 1, d'une taille de  $13.7 \times 13.7 \times 13.7 \text{ nm}^3$  contient un total de 1519 molécules réparties approximativement comme suit : 66% Ar, 18%  $\text{H}_2$ , 8%  $\text{CH}_4$ , 3%  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 2%  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 2%  $\text{C}_2\text{H}$ , et 1%  $\text{CH}_3$ . Les atomes d'argon étant non réactifs, ceux-ci gagnent et transportent vers les parois l'énergie excédentaire de la formation des liaisons hydrocarbonées : cela signifie que le gaz Ar fonctionne comme un thermostat maintenant la température des espèces neutres. De plus la quantité d'argon étant grande, nous avons appliqué le thermostat de Langevin uniquement à l'argon afin d'absorber cet excès d'énergie, et de maintenir la température du système à 300 K, avec un pas d'amortissement de 10 fs qui détermine la vitesse à laquelle la température est relaxée.

La Box 2 a la même taille que la Box 1 mais sans les atomes d'argon. Elle contient un total de 519 espèces réparties approximativement comme suit : 54%  $\text{H}_2$ , 24%  $\text{CH}_4$ , 9%  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 5%  $\text{C}_2\text{H}$ , 4%  $\text{C}_2\text{H}_2$ , et 4%  $\text{CH}_3$ . Pour cette boîte, un thermostat de Nosé-Hoover a été utilisé pour contrôler la température à 300 K dans un ensemble NVT avec un temps d'amortissement de 100 fs.

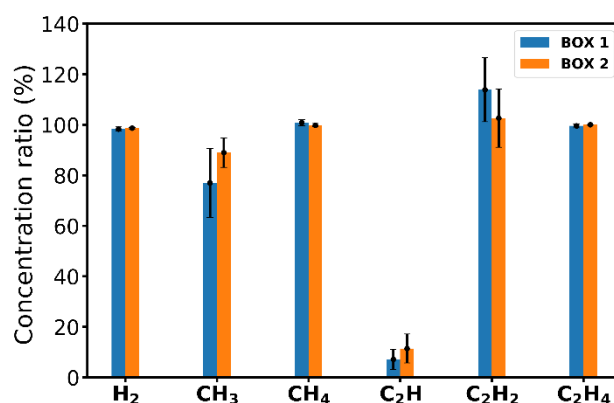
Des conditions aux limites périodiques dans les directions  $\{x, y, z\}$  sont appliquées aux deux boîtes de simulation pour imiter un volume infini. Les vitesses initiales des molécules sont choisies aléatoirement pour la température considérée selon la distribution de Maxwell-Boltzmann correspondante, et le temps de simulation total est limité à 4 ns avec un pas de temps de 0.1fs. A la fin des simulations, les espèces formées/détruites sont identifiées.

Cinq simulations ont été réalisées dans les deux cas afin d'augmenter la statistique. La figure A.1 montre le rapport de concentration (CR) (c'est-à-dire le rapport entre le nombre final et le nombre initial de molécules individuelles) des molécules communes dans les deux boîtes. Cette quantité fournit des informations sur la réactivité de chaque molécule initiale au cours de la simulation (c'est-à-dire que si CR est largement inférieur à 100, cela signifie que la molécule a été fortement impliquée dans la réactivité du système).



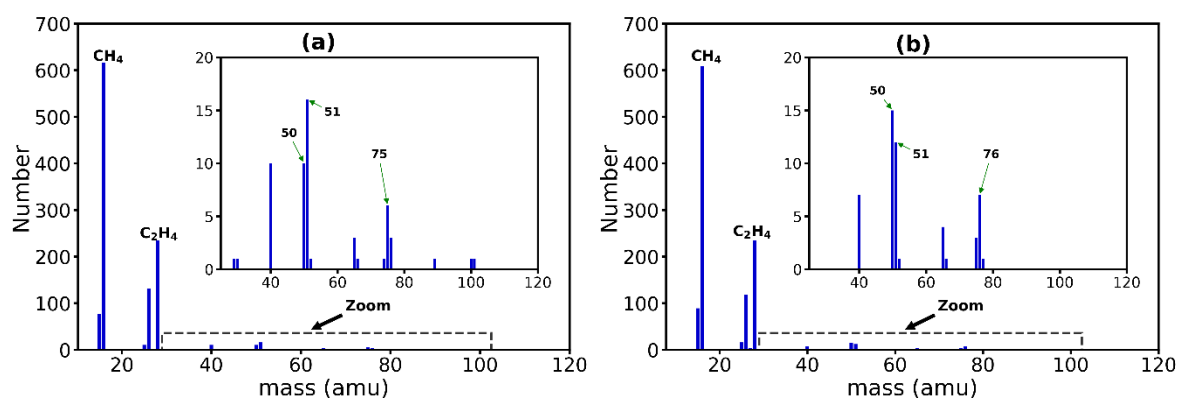
**Figure A.1 :** Illustration des deux boîtes de simulations avec argon (Box1) et sans argon (Box 2) utilisées les simulations préliminaires dont le but de choisir la boîte le modèle le plus représentatif avec un coût de calcul moins important.

On peut noter que les valeurs moyennes de CR de  $H_2$  dans les deux boîtes sont d'environ 98% et que celles des molécules  $CH_4$  et  $C_2H_4$  sont supérieures ou égales à 100% dans les deux cas. Ces résultats indiquent que ces molécules se comportent de manière très similaire dans les deux boîtes de simulation et qu'elles réagissent très faiblement pendant la simulation. Les valeurs de CR des molécules  $CH_3$ ,  $C_2H$  et  $C_2H_2$  présentent un comportement plutôt dispersé par rapport aux autres molécules initiales. Pour la molécule  $CH_3$ , une valeur de CR d'environ 77% dans la Box 1 et 89% dans la Box 2 est obtenue, avec un écart type plus important dans la Box 1. Pour la molécule  $C_2H_2$ , nous avons une valeur de CR autour de 114% dans la Box 1 et 103% dans la Box 2, ce qui signifie qu'il y a une légère production de  $C_2H_2$  dans les deux cas. De plus, l'écart-type du  $CR(C_2H_2)$  est assez important et approximativement le même dans les deux cas. Pour la molécule  $C_2H$ , une valeur de CR très faible est obtenue dans les deux cas, environ 7% dans la Box 1 et 11% dans la Box 2, avec un écart-type légèrement plus important dans la Box 2. Ces résultats indiquent que la réactivité dans les deux boîtes est conduite par le radical  $C_2H$  et qu'il n'y a pas de différence statistiquement significative pour le comportement des molécules  $CH_3$ ,  $C_2H_2$  et  $C_2H$  dans les deux boîtes.



**Figure A.2 :** Rapport de concentration des molécules neutres initiales dans les deux boîtes de simulation (barre bleue Box 1 et barre orange Box 2).

La figure A.2 montre la superposition sur 5 simulations des spectres de masse obtenus pour la Box 1 (figure A.2 (a)) et de la Box 2 (figure A.2 (b)) à 4 ns. Dans ces spectres, seules les molécules d'hydrocarbures sont représentées pour plus de clarté, car l'argon et l'hydrogène moléculaire sont les principales espèces de la Box 1 et l'hydrogène moléculaire est la principale espèce de la Box 2. Nous avons précédemment observé à partir de la valeur de CR que la majorité des molécules initiales, en particulier CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, n'ont pas changé de manière significative par rapport à leur quantité initiale, ce sont donc les principales molécules dans les deux spectres.



**Figure A.3 :** Superposition des spectres de masse des espèces d'hydrocarbures obtenus dans (a) la boîte 1 et (b) la boîte 2 à partir de cinq simulations répétées.

Les deux simulations donnent les mêmes types de molécules formées. Certaines divergences entre les deux boîtes concernent des molécules isolées apparaissant dans une seule simulation sur 5. Ces différences sont probablement dues à la statistique limitée et sont donc considérées comme non pertinentes. Parmi les molécules formées, les plus significatives (nombre supérieur ou égal à 5) sont celles de masses 40, 50, 51, 75, et 76, correspondant respectivement aux molécules C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, et C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. Ces molécules sont présentes dans les deux boîtes

avec à peu près la même quantité statistique. Ceci nous permet de conclure que les spectres de masse obtenus peuvent être considérés comme similaires dans les deux systèmes et donc que la réactivité des deux systèmes est très similaire. Ceci montre que l'application du thermostat de Langevin à l'argon dans un ensemble NVE donne des résultats essentiellement similaires à ceux obtenus sans argon et avec un thermostat de Nosé-Hoover dans un ensemble NVT. Cela signifie que les simulations des espèces  $H_2$ ,  $CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H$  sans argon reproduisent l'essentiel du rôle de l'argon, c'est-à-dire la dissipation de la formation d'énergie de liaison et le refroidissement des clusters. Ainsi, effectuer des simulations sans argon présente l'avantage de réduire le temps de simulation, tout en conservant des résultats similaires pour la formation de nouvelles espèces. Sur la base de ces résultats, dans cette thèse, nous avons exclu l'argon des simulations pour les études de la phase volume.

# BIBLIOGRAPHIE

- 
- [1] M. Mikikian, M. Cavarroc, L. Couédel, Y. Tessier, and L. Boufendi, “Dust particles in low-pressure plasmas: Formation and induced phenomena,” *Pure and Applied Chemistry*, volume 82, number 6, pages 1273–1282, 2010,
- [2] M. Mikikian, L. Boufendi, A. Bouchoule, H. M. Thomas, G. E. Morfill, A. P. Nefedov, V. E. Fortov, and the P.-N. team, “Formation and behaviour of dust particle clouds in a radio-frequency discharge: results in the laboratory and under microgravity conditions,” *New Journal of Physics*, volume 5, pages 19–19, 2003,
- [3] I. B. Denysenko, E. von Wahl, S. Labidi, M. Mikikian, H. Kersten, T. Gibert, E. Kovačević, and N. A. Azarenkov, “Modeling of argon–acetylene dusty plasma,” *Plasma Physics and Controlled Fusion*, volume 61, number 1, page 014014, 2019,
- [4] I. B. Denysenko, E. Wahl, S. Labidi, M. Mikikian, H. Kersten, and T. Gibert, “Effects of process conditions on the chemistry of an Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> dust-forming plasma,” *Plasma Processes and Polymers*, volume 16, number 6, page 1800209, 2019,
- [5] I. B. Denysenko, E. von Wahl, M. Mikikian, J. Berndt, S. Ivko, H. Kersten, E. Kovacevic, and N. A. Azarenkov, “Plasma properties as function of time in Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> dust-forming plasma,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, volume 53, number 13, page 135203, 2020,
- [6] S. Stoykov, C. Eggs, and U. Kortshagen, “Plasma chemistry and growth of nanosized particles in a C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> RF discharge,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, volume 34, number 14, pages 2160–2173, 2001,
- [7] H. T. Do, G. Thieme, M. Fröhlich, H. Kersten, and R. Hippler, “Ion Molecule and Dust Particle Formation in Ar/CH<sub>4</sub>, Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and Ar/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> Radio-frequency Plasmas,” *Contributions to Plasma Physics*, volume 45, number 5–6, pages 378–384, 2005,
- [8] M. Jiménez-Redondo, I. Tanarro, and V. J. Herrero, “Time evolution of neutral and charged species in Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> capacitively-coupled RF discharges,” *Plasma Sources Science and Technology*, volume 31, number 6, page 065003, 2022,
- [9] M. Tanemura, K. Iwata, K. Takahashi, Y. Fujimoto, F. Okuyama, H. Sugie, and V. Filip, “Growth of aligned carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition:

Optimization of growth parameters,” *Journal of Applied Physics*, volume 90, number 3, pages 1529–1533, 2001,

[10] K. Ostrikov, “Colloquium : **Reactive plasmas as a versatile nanofabrication tool**,” *Reviews of Modern Physics*, volume 77, number 2, pages 489–511, 2005,

[11] M. Frenklach and H. Wang, “Detailed surface and gas-phase chemical kinetics of diamond deposition,” *Physical Review B*, volume 43, number 2, pages 1520–1545, 1991,

[12] K. Kobayashi, N. Mutsukura, and Y. Machi, “Surface properties of diamond and diamond-like hydrogenated amorphous carbon films resulting from r.f. plasma etching,” *Thin Solid Films*, volume 200, number 1, pages 139–145, 1991,

[13] A. H. Lettington, “Applications of diamond-like carbon thin films,” *Carbon*, volume 36, number 5–6, pages 555–560, 1998,

[14] A. A. Khan, J. A. Woollam, and Y. Chung, “High frequency capacitance-voltage and conductance-voltage characteristics of d.c. sputter deposited a-carbon/silicon MIS structures,” *Solid-State Electronics*, volume 27, number 4, pages 385–391, 1984,

[15] L. Hu, D. S. Hecht, and G. Grüner, “Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications,” *Chemical Reviews*, volume 110, number 10, pages 5790–5844, 2010,

[16] J. Benedikt, “Plasma-chemical reactions: low pressure acetylene plasmas,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, volume 43, number 4, page 043001, 2010,

[17] E. C. Neyts and P. Brault, “Molecular Dynamics Simulations for Plasma-Surface Interactions: Molecular Dynamics Simulations...,” *Plasma Processes and Polymers*, volume 14, number 1–2, page 1600145, 2017,

[18] D. B. Graves and P. Brault, “Molecular dynamics for low temperature plasma–surface interaction studies,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, volume 42, number 19, page 194011, 2009,

[19] E. Neyts, M. Eckert, M. Mao, and A. Bogaerts, “Numerical simulation of hydrocarbon plasmas for nanoparticle formation and the growth of nanostructured thin films,” *Plasma Physics and Controlled Fusion*, volume 51, number 12, page 124034, 2009,

[20] C. Deschenaux, A. Affolter, D. Magni, C. Hollenstein, and P. Fayet, “Investigations of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_4$  dusty RF plasmas by means of FTIR absorption spectroscopy and

mass spectrometry,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, volume 32, number 15, pages 1876–1886, 1999,

[21] F. Silva, K. Hassouni, X. Bonnin, and A. Gicquel, “Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, volume 21, number 36, page 364202, 2009,

[22] I. Langmuir, “Oscillations in Ionized Gases,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, volume 14, number 8, pages 627–637, 1928,

[23] A. Grill, *Cold plasma in materials fabrication*, volume 151. IEEE Press, New York, 1994.

[24] J.-M. Rax, *Physique des plasmas: Cours et applications*. Dunod, 2005.

[25] F. F. Chen, *Introduction to plasma physics and controlled fusion*, volume 1. Springer, 1984.

[26] F. L. Tabarés, *Plasma Applications for Material Modification: From Microelectronics to Biological Materials*. CRC Press, 2021.

[27] H. Biederman and Y. Osada, *Plasma polymerization processes*. Elsevier, 1992.

[28] A. von Keudell, “Formation of polymer-like hydrocarbon films from radical beams of methyl and atomic hydrogen,” *Thin Solid Films*, volume 402, number 1–2, pages 1–37, 2002,

[29] A. von Keudell, C. Hopf, T. Schwarz-Selinger, and W. Jacob, “Surface loss probabilities of hydrocarbon radicals on amorphous hydrogenated carbon film surfaces: Consequences for the formation of re-deposited layers in fusion experiments,” *Nuclear Fusion*, volume 39, number 10, pages 1451–1462, 1999,

[30] C. Hopf, K. Letourneur, W. Jacob, T. Schwarz-Selinger, and A. von Keudell, “Surface loss probabilities of the dominant neutral precursors for film growth in methane and acetylene discharges,” *Applied Physics Letters*, volume 74, number 25, pages 3800–3802, 1999,

[31] C. Hopf, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, and A. von Keudell, “Surface loss probabilities of hydrocarbon radicals on amorphous hydrogenated carbon film surfaces,” *Journal of Applied Physics*, volume 87, number 6, pages 2719–2725, 2000,

[32] W. Jacob, C. Hopf, A. Keudell, and T. Schwarz-Selinger, “Surface Loss Probabilities of Neutral Hydrocarbon Radicals on Amorphous Hydrogenated Carbon Film Surfaces: Consequences For The Formation of Re-Deposited Layers in Fusion Experiments,” in

*Hydrogen Recycling at Plasma Facing Materials*, C. H. Wu, Editor Dordrecht: Springer Netherlands, 2000, pages 331–337.

[33] A. Bouchoule and L. Boufendi, “Particulate formation and dusty plasma behaviour in argon-silane RF discharge,” *Plasma Sources Science and Technology*, volume 2, number 3, pages 204–213, 1993,

[34] A. Bouchoule and L. Boufendi, “High concentration effects in dusty plasmas,” *Plasma Sources Science and Technology*, volume 3, number 3, pages 292–301, 1994,

[35] L. Boufendi, J. Gaudin, S. Huet, G. Viera, and M. Dudemaine, “Detection of particles of less than 5 nm in diameter formed in an argon–silane capacitively coupled radio-frequency discharge,” *Applied Physics Letters*, volume 79, number 26, pages 4301–4303, 2001,

[36] L. Boufendi and A. Bouchoule, “Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge,” *Plasma Sources Science and Technology*, volume 3, number 3, pages 262–267, 1994,

[37] I. Géraud-Grenier, M. Mikikian, F. Faubert, and V. Massereau-Guilbaud, “Plasma chemistry and dust-particle generation in pure methane plasma: Influence of the RF electrode cleanliness,” *Journal of Applied Physics*, volume 126, number 6, page 063301, 2019,

[38] R. Bingham and V. N. Tsytovich, “New mechanism of dust growth and gravitation-like instabilities in astrophysical plasmas,” *Astronomy & Astrophysics*, volume 376, number 3, pages L43–L47, 2001,

[39] A. Allouch, “Apports de la dynamique moléculaire pour l’étude des plasmas poussiéreux,” 2021.

[40] L. L. Alves, A. Bogaerts, V. Guerra, and M. M. Turner, “Foundations of modelling of nonequilibrium low-temperature plasmas,” *Plasma Sources Science and Technology*, volume 27, number 2, page 023002, 2018,

[41] A. Bogaerts, M. Eckert, M. Mao, and E. Neyts, “Computer modelling of the plasma chemistry and plasma-based growth mechanisms for nanostructured materials,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, volume 44, number 17, page 174030, 2011,

[42] R. Schneider and R. Kleiber, “16 Computational Plasma Physics,” page 19, 2005.

[43] A. Hurlbatt, A. R. Gibson, S. Schröter, J. Bredin, A. P. S. Foote, P. Grondein, D. O’Connell, and T. Gans, “Concepts, Capabilities, and Limitations of Global Models: A Review:

Concepts, Capabilities, and Limitations of Global Models ...,” *Plasma Processes and Polymers*, volume 14, number 1–2, page 1600138, 2017,

[44] S. Heijkers, M. Aghaei, and A. Bogaerts, “Plasma-Based CH<sub>4</sub> Conversion into Higher Hydrocarbons and H<sub>2</sub>: Modeling to Reveal the Reaction Mechanisms of Different Plasma Sources,” *The Journal of Physical Chemistry C*, volume 124, number 13, pages 7016–7030, 2020,

[45] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in ’t Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, and S. J. Plimpton, “LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales,” *Computer Physics Communications*, volume 271, page 108171, 2022,

[46] “LAMMPS.” [Online]. Available: <https://www.lammps.org>

[47] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, “VMD: Visual molecular dynamics,” *Journal of Molecular Graphics*, volume 14, number 1, pages 33–38, 1996,

[48] A. Stukowski, “Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool,” *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, volume 18, number 1, page 015012, 2010,

[49] T. E. Oliphant, “Python for Scientific Computing,” *Computing in Science & Engineering*, volume 9, number 3, pages 10–20, 2007,

[50] B. J. Alder and T. E. Wainwright, “Phase Transition for a Hard Sphere System,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 27, number 5, pages 1208–1209, 1957,

[51] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, and G. H. Vineyard, “Dynamics of Radiation Damage,” *Physical Review*, volume 120, number 4, pages 1229–1253, 1960,

[52] A. Rahman, “Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon,” *Physical Review*, volume 136, number 2A, pages A405–A411, 1964,

[53] A. Rahman and F. H. Stillinger, “Molecular Dynamics Study of Liquid Water,” page 25.

[54] J. A. McCammon, B. R. Gelin, and M. Karplus, “Dynamics of folded proteins,” *Nature*, volume 267, number 5612, pages 585–590, 1977,

[55] L. Verlet, “Computer ‘Experiments’ on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules,” *Phys. Rev.*, volume 159, page 98, 1967.

- [56] W. F. Van Gunsteren and H. J. C. Berendsen, “A Leap-frog Algorithm for Stochastic Dynamics,” *Molecular Simulation*, volume 1, number 3, pages 173–185, 1988,
- [57] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, “A Computer Simulation Method for the Calculation of Equilibrium Constants for the Formation of Physical Clusters of Molecules: Application to Small Water Clusters,” *J. Chem. Phys.*, volume 76, page 637, 1982.
- [58] J. G. Lee, *Computational Materials Science: An Introduction, Second Edition*, 0 edition. Second edition. | Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis, : CRC Press, 2016.
- [59] P. Brault, “Dynamique Moléculaire Classique.” [Online]. Available: <https://hal.archives-ouvertes.fr/cel-00214298v1>
- [60] K. Zhou and B. Liu, *Molecular dynamics simulation: fundamentals and applications*. Amsterdam: Academic Press, 2022.
- [61] D. Fincham, “Choice of timestep in molecular dynamics simulation,” *Computer Physics Communications*, volume 40, number 2–3, pages 263–269, 1986,
- [62] S. Kim, “Issues on the Choice of a Proper Time Step in Molecular Dynamics,” *Physics Procedia*, volume 53, pages 60–62, 2014,
- [63] D. Beeman, “Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations,” *Journal of Computational Physics*, volume 20, number 2, pages 130–139, 1976,
- [64] K. M. Beardmore and N. Grønbech-Jensen, “Efficient molecular dynamics scheme for the calculation of dopant profiles due to ion implantation,” *Physical Review E*, volume 57, number 6, pages 7278–7287, 1998,
- [65] T. Liang, Y. K. Shin, Y.-T. Cheng, D. E. Yilmaz, K. G. Vishnu, O. Veners, C. Zou, S. R. Phillpot, S. B. Sinnott, and A. C. T. van Duin, “Reactive Potentials for Advanced Atomistic Simulations,” *Annual Review of Materials Research*, volume 43, number 1, pages 109–129, 2013,
- [66] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, and S. B. Sinnott, “A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, volume 14, number 4, pages 783–802, 2002,
- [67] S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison, “A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 112, number 14, pages 6472–6486, 2000,

- [68] T. C. O'Connor, J. Andzelm, and M. O. Robbins, "AIREBO-M: A reactive model for hydrocarbons at extreme pressures," *The Journal of Chemical Physics*, volume 142, number 2, page 024903, 2015,
- [69] J. Yu, S. B. Sinnott, and S. R. Phillpot, "Charge optimized many-body potential for the Si/SiO<sub>2</sub> system," *Physical Review B*, volume 75, number 8, page 085311, 2007,
- [70] T.-R. Shan, B. D. Devine, J. M. Hawkins, A. Asthagiri, S. R. Phillpot, and S. B. Sinnott, "Second-generation charge-optimized many-body potential for Si / SiO<sub>2</sub> and amorphous silica," *Physical Review B*, volume 82, number 23, page 235302, 2010,
- [71] K. Chenoweth, A. C. T. van Duin, and W. A. Goddard, "ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation," *J. Phys. Chem. A*, volume 112, page 1040, 2008.
- [72] T. P. Senftle, S. Hong, M. M. Islam, S. B. Kylasa, Y. Zheng, Y. K. Shin, C. Junkermeier, R. Engel-Herbert, M. J. Janik, H. M. Aktulga, T. Versraelen, A. Grama, and A. C. T. van Duin, "The ReaxFF Reactive Force-Field: Development, Applications and Future Directions," *Npj Comput. Mater.*, volume 2, page 15011, 2016.
- [73] M. Zarshenas, K. Moshkunov, B. Czerwinski, T. Leyssens, and A. Delcorte, "Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Film Growth from Acetylene Monomers and Radicals: Effect of Substrate Temperature," *The Journal of Physical Chemistry C*, volume 122, number 27, pages 15252–15263, 2018,
- [74] M. Aryanpour, A. C. T. van Duin, and J. D. Kubicki, "Development of a Reactive Force Field for Iron–Oxyhydroxide Systems," *The Journal of Physical Chemistry A*, volume 114, number 21, pages 6298–6307, 2010,
- [75] R. C. Mowrey, D. W. Brenner, B. I. Dunlap, J. W. Mintmire, and C. T. White, "Simulations of buckminsterfullerene (C<sub>60</sub>) collisions with a hydrogen-terminated diamond {111} surface," *The Journal of Physical Chemistry*, volume 95, number 19, pages 7138–7142, 1991,
- [76] B. J. Garrison, E. J. Dawnkaski, D. Srivastava, and D. W. Brenner, "Molecular Dynamics Simulations of Dimer Opening on a Diamond {001}(2 × 1) Surface," *Science*, volume 255, number 5046, pages 835–838, 1992,
- [77] R. S. Taylor and B. J. Garrison, "A microscopic view of particle bombardment of organic films," *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, volume 143, pages 225–233, 1995,

- [78] R. S. Taylor and B. J. Garrison, “Molecular Dynamics Simulations of Reactions between Molecules: High-Energy Particle Bombardment of Organic Films,” *Langmuir*, volume 11, number 4, pages 1220–1228, 1995,
- [79] L. Qi and S. B. Sinnott, “Polymerization via Cluster–Solid Surface Impacts: Molecular Dynamics Simulations,” *The Journal of Physical Chemistry B*, volume 101, number 35, pages 6883–6890, 1997,
- [80] L. Qi and S. B. Sinnott, “Atomistic simulations of organic thin film deposition through hyperthermal cluster impacts,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, volume 16, number 3, pages 1293–1296, 1998,
- [81] L. Qi and S. B. Sinnott, “Effect of cluster size on the reactivity of organic molecular clusters: Atomistic simulations,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, volume 140, number 1–2, pages 39–46, 1998,
- [82] L. Qi and S. B. Sinnott, “Generation of 3D hydrocarbon thin films via organic molecular cluster collisions,” *Surface Science*, volume 398, number 1–2, pages 195–202, 1998,
- [83] M. B. J. Wijesundara, Y. Ji, B. Ni, S. B. Sinnott, and L. Hanley, “Effect of polyatomic ion structure on thin-film growth: Experiments and molecular dynamics simulations,” *Journal of Applied Physics*, volume 88, number 9, pages 5004–5016, 2000,
- [84] T. A. Plaisted, B. Ni, J. D. Zahrt, and S. B. Sinnott, “Comparison of growth of hydrocarbon thin films by molecular-beam and cluster-beam deposition: atomistic simulations,” *Thin Solid Films*, volume 381, number 1, pages 73–83, 2001,
- [85] T. A. Plaisted and S. B. Sinnott, “Hydrocarbon thin films produced from adamantane–diamond surface deposition: Molecular dynamics simulations,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, volume 19, number 1, pages 262–266, 2001,
- [86] Y. Hu, S. Shen, L. Liu, C. S. Jayanthi, S.-Y. Wu, and S. B. Sinnott, “Thin-film nucleation through molecular cluster beam deposition: Comparison of tight-binding and many-body empirical potential molecular dynamics simulations,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 116, number 15, pages 6738–6744, 2002,
- [87] G. T. Gao, P. T. Mikulski, G. M. Chateaufneuf, and J. A. Harrison, “The Effects of Film Structure and Surface Hydrogen on the Properties of Amorphous Carbon Films,” *The Journal of Physical Chemistry B*, volume 107, number 40, pages 11082–11090, 2003,

- [88] E. Neyts, A. Bogaerts, and M. C. M. van de Sanden, “Unraveling the deposition mechanism in a-C:H thin-film growth: A molecular-dynamics study for the reaction behavior of C<sub>3</sub> and C<sub>3</sub>H radicals with a-C:H surfaces,” *Journal of Applied Physics*, volume 99, number 1, page 014902, 2006,
- [89] E. Neyts, M. Eckert, and A. Bogaerts, “Molecular Dynamics Simulations of the Growth of Thin A-C:H Films Under Additional Ion Bombardment: Influence of the Growth Species and the Ar<sup>+</sup> Ion Kinetic Energy,” *Chemical Vapor Deposition*, volume 13, number 6–7, pages 312–318, 2007,
- [90] W. L. Quan, X. W. Sun, Q. Song, Z. J. Fu, P. Guo, J. H. Tian, and J. M. Chen, “Molecular dynamics simulation of hydrogenated carbon film growth from CH radicals,” *Applied Surface Science*, volume 263, pages 339–344, 2012,
- [91] L. Schwaederlé, P. Brault, C. Rond, and A. Gicquel, “Molecular Dynamics Calculations of CH<sub>3</sub> Sticking Coefficient onto Diamond Surfaces,” *Plasma Processes and Polymers*, volume 12, number 8, pages 764–770, 2015,
- [92] P. Brault, M. Ji, D. Sciacqua, F. Poncin-Epaillard, J. Berndt, and E. Kovacevic, “Insight into acetylene plasma deposition using molecular dynamics simulations,” *Plasma Processes and Polymers*, 2021,
- [93] D. W. Brenner, “Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films,” *Physical Review B*, volume 42, number 15, pages 9458–9471, 1990,
- [94] D. W. Brenner, “The Art and Science of an Analytic Potential,” *physica status solidi (b)*, volume 217, number 1, pages 23–40, 2000,
- [95] G. C. Abell, “Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding,” *Physical Review B*, volume 31, number 10, pages 6184–6196, 1985,
- [96] J. Tersoff, “New empirical model for the structural properties of silicon,” *Physical Review Letters*, volume 56, number 6, pages 632–635, 1986,
- [97] J. Tersoff, “Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon,” *Physical Review Letters*, volume 61, number 25, pages 2879–2882, 1988,
- [98] J. Tersoff, “New Empirical Approach for the Structure and Energy of Covalent Systems,” *Physical Review B*, volume 37, number 12, pages 6991–7000, 1988,

- [99] J. Tersoff, “Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems,” *Physical Review B*, volume 39, number 8, pages 5566–5568, 1989,
- [100] A. Allouch, J. Mougenot, S. Prasanna, A. Michau, M. Seydou, F. Maurel, P. Brault, and K. Hassouni, “Statistical abundance and stability of carbon nanostructures by combined condensation-annealing molecular dynamics simulations,” *Computational and Theoretical Chemistry*, volume 1201, page 113252, 2021,
- [101] A. Garg, J. Han, and S. B. Sinnott, “Interactions of Carbon-Nanotubule Proximal Probe Tips with Diamond and Graphene,” *Physical Review Letters*, volume 81, number 11, pages 2260–2263, 1998,
- [102] D. H. Robertson, D. W. Brenner, and J. W. Mintmire, “Energetics of nanoscale graphitic tubules,” *Physical Review B*, volume 45, number 21, pages 12592–12595, 1992,
- [103] M. A. Torkaman-Asadi and M. A. Kouchakzadeh, “Atomistic simulations of mechanical properties and fracture of graphene: A review,” *Computational Materials Science*, volume 210, page 111457, 2022,
- [104] C. Chil, J. Durinck, and C. Coupeau, “Buckling of graphene under compressive strain: DFT calculations and second generation REBO potential,” *Extreme Mechanics Letters*, volume 56, page 101845, 2022,
- [105] O. Eberhardt and T. Wallmersperger, “Advanced molecular structural mechanics model for carbon nanotubes incorporating the 2nd generation REBO potential,” *International Journal of Engineering Science*, volume 144, page 103137, 2019,
- [106] A. Garg and S. B. Sinnott, “Molecular dynamics of carbon nanotubule proximal probe tip-surface contacts,” *Physical Review B*, volume 60, number 19, pages 13786–13791, 1999,
- [107] C. F. Cornwell and L. T. Wille, “Elastic properties of single-walled carbon nanotubes in compression,” *Solid State Communications*, volume 101, number 8, pages 555–558, 1997,
- [108] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc, “Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response,” *Physical Review Letters*, volume 76, number 14, pages 2511–2514, 1996,
- [109] B. Ni and S. B. Sinnott, “Tribological properties of carbon nanotube bundles predicted from atomistic simulations,” *Surface Science*, volume 487, number 1–3, pages 87–96, 2001,
- [110] Martin D. Perry and Judith A. Harrison, “The effects of methane-debris molecules on the frictional properties of diamond,” *Tribology Letters*, volume 1, number 2–3, 1995,

- [111] M. D. Perry and J. A. Harrison, “Molecular dynamics investigations of the effects of debris molecules on the friction and wear of diamond,” *Thin Solid Films*, volume 290–291, pages 211–215, 1996,
- [112] M. D. Perry and J. A. Harrison, “Friction between Diamond Surfaces in the Presence of Small Third-Body Molecules,” *The Journal of Physical Chemistry B*, volume 101, number 8, pages 1364–1373, 1997,
- [113] J. A. Harrison and D. W. Brenner, “Simulated Tribochemistry: An Atomic-Scale View of the Wear of Diamond,” *Journal of the American Chemical Society*, volume 116, number 23, pages 10399–10402, 1994,
- [114] J. A. Harrison, C. T. White, R. J. Colton, and D. W. Brenner, “Nanoscale investigation of indentation, adhesion and fracture of diamond (111) surfaces,” *Surface Science*, volume 271, number 1–2, pages 57–67, 1992,
- [115] J. A. Harrison, D. W. Brenner, C. T. White, and R. J. Colton, “Atomistic mechanisms of adhesion and compression of diamond surfaces,” *Thin Solid Films*, volume 206, number 1–2, pages 213–219, 1991,
- [116] J. E. Jones and S. Chapman, “On the determination of molecular fields. —II. From the equation of state of a gas,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, volume 106, number 738, pages 463–477, 1924,
- [117] M. S. Daw and M. I. Baskes, “Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals,” *Physical Review Letters*, volume 50, number 17, pages 1285–1288, 1983,
- [118] M. S. Daw and M. I. Baskes, “Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals,” *Physical Review B*, volume 29, number 12, pages 6443–6453, 1984,
- [119] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, “Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys,” *Physical Review B*, volume 33, number 12, pages 7983–7991, 1986,
- [120] M. S. Daw, S. M. Foiles, and M. I. Baskes, “The embedded-atom method: a review of theory and applications,” *Materials Science Reports*, volume 9, number 7–8, pages 251–310, 1993,

- [121] S. M. Foiles and M. I. Baskes, “Contributions of the embedded-atom method to materials science and engineering,” *MRS Bulletin*, volume 37, number 5, pages 485–491, 2012,
- [122] X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, R. A. Johnson, D. J. Larson, N. Tabat, A. Cerezo, A. K. Petford-Long, G. D. W. Smith, P. H. Clifton, R. L. Martens, and T. F. Kelly, “Atomic scale structure of sputtered metal multilayers,” *Acta Materialia*, volume 49, number 19, pages 4005–4015, 2001,
- [123] X. W. Zhou, R. A. Johnson, and H. N. G. Wadley, “Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers,” *Physical Review B*, volume 69, number 14, page 144113, 2004,
- [124] R. A. Johnson, “Alloy models with the embedded-atom method,” *Physical Review B*, volume 39, number 17, pages 12554–12559, 1989,
- [125] C.-M. Lin and H.-L. Tsai, “Evolution of microstructure, hardness, and corrosion properties of high-entropy Al<sub>0.5</sub>CoCrFeNi alloy,” *Intermetallics*, volume 19, number 3, pages 288–294, 2011,
- [126] R. B. Leighton, “The Vibrational Spectrum and Specific Heat of a Face-Centered Cubic Crystal,” *Reviews of Modern Physics*, volume 20, number 1, pages 165–174, 1948,
- [127] S. A. Adelman and J. D. Doll, “Generalized Langevin equation approach for atom/solid-surface scattering: Collinear atom/harmonic chain model,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 61, number 10, pages 4242–4245, 1974,
- [128] S. A. Adelman, “Generalized Langevin equation approach for atom/solid-surface scattering: General formulation for classical scattering off harmonic solids,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 64, number 6, page 2375, 1976,
- [129] L. Kantorovich and N. Rompotis, “Generalized Langevin equation for solids. II. Stochastic boundary conditions for nonequilibrium molecular dynamics simulations,” *Physical Review B*, volume 78, number 9, page 094305, 2008,
- [130] S. Wang and K. Komvopoulos, “Structure evolution during deposition and thermal annealing of amorphous carbon ultrathin films investigated by molecular dynamics simulations,” *Scientific Reports*, volume 10, number 1, page 8089, 2020,
- [131] E. D. de Rooij, A. W. Kleyn, and W. J. Goedheer, “Sticking of hydrocarbon radicals on different amorphous hydrogenated carbon surfaces: a molecular dynamics study,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, volume 12, number 42, page 14067, 2010,

- [132] Z. Insepov, *Cluster Ion-Solid Interactions: Theory, Simulation, and Experiment*, 0 edition. Chapman and Hall/CRC, 2016.
- [133] D. Toton, C. D. Lorenz, N. Rompotis, N. Martsinovich, and L. Kantorovich, “Temperature control in molecular dynamic simulations of non-equilibrium processes,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, volume 22, number 7, page 074205, 2010,
- [134] H. C. Andersen, “Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 72, number 4, pages 2384–2393, 1980,
- [135] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, “Molecular dynamics with coupling to an external bath,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 81, number 8, pages 3684–3690, 1984,
- [136] T. Morishita, “Fluctuation formulas in molecular-dynamics simulations with the weak coupling heat bath,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 113, number 8, pages 2976–2982, 2000,
- [137] Y. Zhou, Q. Chu, D. Hou, D. Chen, and X. You, “Molecular Dynamics Study on the Condensation of PAH Molecules on Quasi Soot Surfaces,” *The Journal of Physical Chemistry A*, volume 126, number 4, pages 630–639, 2022,
- [138] C. Chen and X. Jiang, “Molecular dynamics simulation of soot formation during diesel combustion with oxygenated fuel addition,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, volume 22, number 36, pages 20829–20836, 2020,
- [139] Q. Mao, A. C. T. van Duin, and K. H. Luo, “Formation of incipient soot particles from polycyclic aromatic hydrocarbons: A ReaxFF molecular dynamics study,” *Carbon*, volume 121, pages 380–388, 2017,
- [140] P. H. Hünenberger, “Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations,” in *Advanced Computer Simulation*, volume 173, C. Dr. Holm and K. Prof. Dr. Kremer, Editors Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005, pages 105–149.
- [141] G. S. Grest and K. Kremer, “Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath,” *Physical Review A*, volume 33, number 5, pages 3628–3631, 1986,
- [142] S. Nosé, “A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble,” *Molecular Physics*, volume 52, number 2, pages 255–268, 1984,
- [143] S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 81, number 1, pages 511–519, 1984,

- [144] W. R. Hoover, “Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions,” *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, volume 31, page 1695, 1985.
- [145] T. Schneider and E. Stoll, “Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions,” *Physical Review B*, volume 17, number 3, pages 1302–1322, 1978,
- [146] B. Dünweg and W. Paul, “BROWNIAN DYNAMICS SIMULATIONS WITHOUT GAUSSIAN RANDOM NUMBERS,” *International Journal of Modern Physics C*, volume 02, number 03, pages 817–827, 1991,
- [147] H. Kamberaj, *Molecular Dynamics Simulations in Statistical Physics: Theory and Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2020.
- [148] R. Kubo, “The fluctuation-dissipation theorem,” page 31.
- [149] G. Tetard, A. Michau, S. Prasanna, J. Mougenot, P. Brault, and K. Hassouni, “Discharge dynamics, plasma kinetics and gas flow effect in argon–acetylene discharges,” *Plasma Sources Science and Technology*, volume 30, number 10, page 105015, 2021,
- [150] G. Tetard, A. Michau, S. Prasanna, J. Mougenot, P. Brault, and K. Hassouni, “Molecular growth paths and dust-particles nucleation precursors in Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> low pressure discharges,” *Plasma Processes and Polymers*, 2022,
- [151] A. von Keudell and V. Schulz-von der Gathen, “Foundations of low-temperature plasma physics—an introduction,” *Plasma Sources Science and Technology*, volume 26, number 11, page 113001, 2017,
- [152] G. Tetard, “Modélisation de la formation de nanoparticules et des effets dusty plasma dans les décharges radio-fréquence d’argon-acétylène,” UNIVERSITÉ PARIS XIII - SORBONNE PARIS NORD, Paris, 2022.
- [153] E. Gogolides and H. H. Sawin, “Continuum modeling of radio-frequency glow discharges. I. Theory and results for electropositive and electronegative gases,” *Journal of Applied Physics*, volume 72, number 9, pages 3971–3987, 1992,
- [154] K. Hassouni, C. D. Scott, S. Farhat, A. Gicquel, and M. Capitelli, “Non-Maxwellian effect on species and energy transport in moderate pressure H<sub>2</sub> plasmas,” *Surface and Coatings Technology*, volume 97, number 1–3, pages 391–403, 1997,
- [155] C. De Bie, B. Verheyde, T. Martens, J. van Dijk, S. Paulussen, and A. Bogaerts, “Fluid Modeling of the Conversion of Methane into Higher Hydrocarbons in an Atmospheric Pressure

Dielectric Barrier Discharge: Fluid Modeling of the Conversion of Methane ...,” *Plasma Processes and Polymers*, volume 8, number 11, pages 1033–1058, 2011,

[156] P. Brault, “Multiscale Molecular Dynamics Simulation of Plasma Processing: Application to Plasma Sputtering,” *Frontiers in Physics*, volume 6, page 59, 2018,

[157] L. Martinez, R. Andrade, E. G. Birgin, and J. M. Martinez, “PACKMOL: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations,” *J. Comput. Chem.*, volume 30, page 2157, 2009.

[158] J. M. Martínez and L. Martínez, “Packing optimization for automated generation of complex system’s initial configurations for molecular dynamics and docking,” *Journal of Computational Chemistry*, volume 24, number 7, pages 819–825, 2003,

[159] J. C. Maxwell, “V. *Illustrations of the dynamical theory of gases*. —Part I. *On the motions and collisions of perfectly elastic spheres*,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, volume 19, number 124, pages 19–32, 1860,

[160] G. E. P. Box and M. E. Muller, “A Note on the Generation of Random Normal Deviates,” *The Annals of Mathematical Statistics*, volume 29, number 2, pages 610–611, 1958,

[161] D. Humbird and D. B. Graves, “Controlling surfaces in plasma processing: role of ions via molecular dynamics simulations of surface chemistry,” *Plasma Sources Science and Technology*, volume 11, number 3A, pages A191–A195, 2002,

[162] B. G. Levine, J. E. Stone, and A. Kohlmeyer, “Fast analysis of molecular dynamics trajectories with graphics processing units—Radial distribution function histogramming,” *Journal of Computational Physics*, volume 230, number 9, pages 3556–3569, 2011,

[163] K. Kupka, A. A. Leino, W. Ren, H. Vázquez, E. H. Åhlgren, K. Nordlund, M. Tomut, C. Trautmann, P. Kluth, M. Toulemonde, and F. Djurabekova, “Graphitization of amorphous carbon by swift heavy ion impacts: Molecular dynamics simulation,” *Diamond and Related Materials*, volume 83, pages 134–140, 2018,

[164] K. M. Mukut, S. Roy, and E. Goudeli, “Molecular arrangement and fringe identification and analysis from molecular dynamics (MAFIA-MD): A tool for analyzing the molecular structures formed during reactive molecular dynamics simulation of hydrocarbons,” *Computer Physics Communications*, volume 276, page 108325, 2022,

[165] Y. B. Apriliyanto, S. Battaglia, S. Evangelisti, N. Faginas-Lago, T. Leininger, and A. Lombardi, “Toward a Generalized Hückel Rule: The Electronic Structure of Carbon

Nanocones,” *The Journal of Physical Chemistry A*, volume 125, number 45, pages 9819–9825, 2021,

[166] H. Wang, “Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames,” *Proceedings of the Combustion Institute*, volume 33, number 1, pages 41–67, 2011,

[167] K. O. Johansson, M. P. Head-Gordon, P. E. Schrader, K. R. Wilson, and H. A. Michelsen, “Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth,” *Science*, volume 361, number 6406, pages 997–1000, 2018,

[168] N. L. P. Andrews, J. Z. Fan, R. L. Forward, M. C. Chen, and H.-P. Looock, “Determination of the thermal, oxidative and photochemical degradation rates of scintillator liquid by fluorescence EEM spectroscopy,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, volume 19, number 1, pages 73–81, 2017,

[169] A. Majumdar, J. F. Behnke, R. Hippler, K. Matyash, and R. Schneider, “Chemical Reaction Studies in CH<sub>4</sub>/Ar and CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> Gas Mixtures of a Dielectric Barrier Discharge,” *The Journal of Physical Chemistry A*, volume 109, number 41, pages 9371–9377, 2005,

[170] C. Riccardi, R. Barni, M. Fontanesi, and P. Tosi, “Ar doping of CH<sub>4</sub> plasmas for carbon film deposition,” *Czechoslovak Journal of Physics*, volume 50, number S3, pages 389–396, 2000,

[171] K. De Bleecker, A. Bogaerts, and W. Goedheer, “Detailed modeling of hydrocarbon nanoparticle nucleation in acetylene discharges,” *Physical Review E*, volume 73, number 2, page 026405, 2006,

[172] J. R. Doyle, “Chemical kinetics in low pressure acetylene radio frequency glow discharges,” *Journal of Applied Physics*, volume 82, number 10, pages 4763–4771, 1997,

[173] J. Benedikt, A. Consoli, M. Schulze, and A. von Keudell, “Time-Resolved Molecular Beam Mass Spectrometry of the Initial Stage of Particle Formation in an Ar/He/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Plasma,” *The Journal of Physical Chemistry A*, volume 111, number 42, pages 10453–10459, 2007,

[174] A. Consoli, J. Benedikt, and A. von Keudell, “Initial Polymerization Reactions in Particle-Forming Ar/He/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Plasmas Studied via Quantitative Mass Spectrometry,” *The Journal of Physical Chemistry A*, volume 112, number 45, pages 11319–11329, 2008,

[175] A. Consoli, J. Benedikt, and A. von Keudell, “The role of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> for the acetylene chemistry in particle forming Ar/He/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> plasmas studied via quantitative mass

spectrometry,” *Plasma Sources Science and Technology*, volume 18, number 3, page 034004, 2009,

[176] S. Hong, J. Berndt, and J. Winter, “Growth precursors and dynamics of dust particle formation in the Ar/CH<sub>4</sub> and Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> plasmas,” *Plasma Sources Science and Technology*, volume 12, number 1, pages 46–52, 2003,

[177] J. Winter, J. Berndt, S.-H. Hong, E. Kovačević, I. Stefanović, and O. Stepanović, “Dust formation in Ar/CH<sub>4</sub> and Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> plasmas,” *Plasma Sources Science and Technology*, volume 18, number 3, page 034010, 2009,

[178] J. Benedikt, A. Hecimovic, D. Ellerweg, and A. von Keudell, “Quadrupole mass spectrometry of reactive plasmas,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, volume 45, number 40, page 403001, 2012,

[179] X. Gillon and L. Houssiau, “Plasma polymerization chemistry of unsaturated hydrocarbons: neutral species identification by mass spectrometry,” *Plasma Sources Science and Technology*, volume 23, number 4, page 045010, 2014,

[180] A. Baby, C. M. O. Mahony, and P. D. Maguire, “Acetylene–argon plasmas measured at a biased substrate electrode for diamond-like carbon deposition: I. Mass spectrometry,” *Plasma Sources Science and Technology*, volume 20, number 1, page 015003, 2011,

[181] A. Violi, A. Kubota, T. N. Truong, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, and A. F. Sarofim, “A fully integrated kinetic monte carlo/molecular dynamics approach for the simulation of soot precursor growth,” *Proceedings of the Combustion Institute*, volume 29, number 2, pages 2343–2349, 2002,

[182] C. A. Schuetz and M. Frenklach, “Nucleation of soot: Molecular dynamics simulations of pyrene dimerization,” *Proceedings of the Combustion Institute*, volume 29, number 2, pages 2307–2314, 2002,

[183] H. Kojima, H. Toyoda, and H. Sugai, “Observation of CH<sub>2</sub> radical and comparison with CH<sub>3</sub> radical in a rf methane discharge,” *Applied Physics Letters*, volume 55, number 13, pages 1292–1294, 1989,

[184] K. Hiraoka, K. Aoyama, and K. Morise, “A study of reaction mechanisms of methane in a radio-frequency glow discharge plasma using radical and ion scavengers,” *Canadian Journal of Chemistry*, volume 63, number 11, pages 2899–2905, 1985,

- [185] D. J. McGinty, “Molecular dynamics studies of the properties of small clusters of argon atoms,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 58, number 11, pages 4733–4742, 1973,
- [186] W. C. Schieve and H. W. Harrison, “Molecular dynamics study of dimer formation in three dimensions,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 61, number 2, pages 700–703, 1974,
- [187] C. L. Briant and J. J. Burton, “Molecular dynamics study of the structure and thermodynamic properties of argon microclusters,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 63, number 5, pages 2045–2058, 1975,
- [188] M. Synek, W. C. Schieve, and H. W. Harrison, “Molecular dynamics study of polymer formation,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 67, number 6, page 2916, 1977,
- [189] R. D. Etters and R. Danilowicz, “Three body interactions in small rare gas clusters,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 71, number 11, pages 4767–4768, 1979,
- [190] T. M. Cooper and R. R. Birge, “The effect of anisotropic higher order dispersive interactions on the conformational stabilities of argon clusters,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 74, number 10, pages 5669–5678, 1981,
- [191] D. G. Truhlar, Editor, *Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations: for Chemical Reactions and Molecular Energy Transfer*. Boston, MA: Springer US, 1981.
- [192] E. E. Polymeropoulos and J. Brickmann, “Molecular dynamics study of the formation of argon clusters in the compressed gas,” *Chemical Physics Letters*, volume 92, number 1, pages 59–63, 1982,
- [193] R. D. Etters, “Metastable states of small rare gas crystallites,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 67, number 9, page 4145, 1999,
- [194] G. Barcaro, V. Carravetta, L. Sementa, and S. Monti, “Reactive force field simulations of silicon clusters,” *Advances in Physics: X*, volume 4, number 1, page 1634487, 2019,
- [195] O. Echt, K. Sattler, and E. Recknagel, “Magic Numbers for Sphere Packings: Experimental Verification in Free Xenon Clusters,” *Physical Review Letters*, volume 47, number 16, pages 1121–1124, 1981,
- [196] P. M. Dehmer and S. T. Pratt, “Photoionization of argon clusters,” *The Journal of Chemical Physics*, volume 76, number 2, pages 843–853, 1982,

- [197] A. J. Stace, “Chemical reactions on clusters. 3. Gas-phase unimolecular decomposition of dimethyl ether(1+) ion  $[(\text{CH}_3)_2\text{O}^+]$  in association with argon clusters,” *Journal of the American Chemical Society*, volume 106, number 16, pages 4380–4385, 1984,
- [198] P. Solař, O. Polonskyi, O. Kylián, A. Choukourov, A. Artemenko, D. Slavínská, and H. Biederman, “Plasma polymer clusters deposited by means of gas aggregation cluster source,” presented at the [ispc-conference.org](https://www.ispc-conference.org), 1985, volume 12, page 3. [Online]. Available: <https://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc20/398.pdf>
- [199] V. De Vriendt, S. M. Miladinovic, J. L. Colaux, F. Maseri, C. L. Wilkins, and S. Lucas, “Growth Mechanisms Involved in the Synthesis of Smooth and Microtextured Films by Acetylene Magnetron Discharges,” *Langmuir*, volume 27, number 14, pages 8913–8922, 2011,
- [200] G. Tetard, A. Michau, S. Prasanna, J. Mougenot, P. Brault, and K. Hassouni, “Molecular growth paths and dust-particles nucleation precursors in  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$  low pressure discharges,” *Plasma Processes and Polymers*, volume 19, number 5, page 2100204, 2022,
- [201] G. O. Kandjani, P. Brault, M. Mikikian, G. Tetard, A. Michau, and K. Hassouni, “Molecular dynamics simulations of reactive neutral chemistry in an argon-methane plasma,” *Plasma Processes and Polymers*, 2022,
- [202] P. Träskelin, O. Saresoja, and K. Nordlund, “Molecular dynamics simulations of  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , and  $\text{C}_2\text{H}_6$  bombardment of diamond (111) surfaces,” *Journal of Nuclear Materials*, volume 375, number 2, pages 270–274, 2008,
- [203] M. Bauer, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, and A. von Keudell, “Growth precursors for a-C:H film deposition in pulsed inductively coupled methane plasmas,” *Journal of Applied Physics*, volume 98, number 7, page 073302, 2005,
- [204] M. Meier and A. von Keudell, “Hydrogen elimination as a key step for the formation of polymerlike hydrocarbon films,” *Journal of Applied Physics*, volume 90, number 7, pages 3585–3594, 2001,
- [205] 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*, volume 76, number 1–2, pages 21–54, 2004,
- [206] W. Bohmeyer, D. Naujoks, A. Markin, I. Arkhipov, B. Koch, D. Schröder, and G. Fussmann, “Transport and deposition of injected hydrocarbons in plasma generator PSI-2,” *Journal of Nuclear Materials*, volume 337–339, pages 89–93, 2005,

- [207] A. von Keudell, W. Möller, and R. Hytry, "Deposition of dense hydrocarbon films from a nonbiased microwave plasma," *Applied Physics Letters*, volume 62, number 9, pages 937–939, 1993,
- [208] W. Jacob, "Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films," *Thin Solid Films*, volume 326, number 1–2, pages 1–42, 1998,
- [209] S. Peter, K. Graupner, D. Grambole, and F. Richter, "Comparative experimental analysis of the a-C:H deposition processes using CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> as precursors," *Journal of Applied Physics*, volume 102, number 5, page 053304, 2007,
- [210] L. E. Kline, W. D. Partlow, and W. E. Bies, "Electron and chemical kinetics in methane rf glow-discharge deposition plasmas," *Journal of Applied Physics*, volume 65, number 1, pages 70–78, 1989,
- [211] W. Möller, "Plasma and surface modeling of the deposition of hydrogenated carbon films from low-pressure methane plasmas," *Applied Physics A Solids and Surfaces*, volume 56, number 6, pages 527–546, 1993,
- [212] S. N. Susumu Naito, N. I. Nobuei Ito, T. H. Tadashi Hattori, and T. G. Toshio Goto, "Correlation between CH<sub>3</sub> Radical Density and Carbon Thin-Film Formation in RF Discharge CH<sub>4</sub> Plasma," *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 33, number 10R, page 5967, 1994,
- [213] P. Pecher and W. Jacob, "Determination of the absolute CH<sub>3</sub> radical flux emanating from a methane electron cyclotron resonance plasma," *Applied Physics Letters*, volume 73, number 1, pages 31–33, 1998,
- [214] A. von Keudell and W. Möller, "A combined plasma-surface model for the deposition of C:H films from a methane plasma," *Journal of Applied Physics*, volume 75, number 12, pages 7718–7727, 1994,
- [215] W. Möller, W. Fukarek, K. Lange, A. von Keudell, and W. Jacob, "Mechanisms of the Deposition of Hydrogenated Carbon Films," *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 34, number 4S, page 2163, 1995,
- [216] A. von Keudell and W. Jacob, "Growth and erosion of hydrocarbon films investigated by in situ ellipsometry," *Journal of Applied Physics*, volume 79, number 2, page 1092, 1996,
- [217] F. Thiéry, Y. Pauleau, J. J. Grob, and D. Babonneau, "Structural characteristics of copper/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by microwave plasma-

assisted deposition processes from methane–argon and acetylene–argon gas mixtures,” *Thin Solid Films*, volume 466, number 1–2, pages 10–15, 2004,

[218] P. Peter, *Application of Catalysts to Metal Microreactor Systems*. sine loco: IntechOpen, 2012.

[219] R. Barni and C. Riccardi, “Chemical Kinetics in Cold Plasmas,” in *Chemical Kinetics*, V. Patel, Editor InTech, 2012.

[220] V. Uglov, A. Kuleshov, M. Astashynskaya, V. Anishchik, S. Dub, F. Thiery, and Y. Pauleau, “Mechanical properties of copper/carbon nanocomposite films formed by microwave plasma assisted deposition techniques from argon+methane and argon+acetylene gas mixtures,” *Composites Science and Technology*, volume 65, number 5, pages 785–791, 2005,

[221] J. Maitra and V. Kumar Shukla, “Hydrogels, Cross linking, Gel, Polymer,” 2014.

[222] “Effect of Chemical Crosslinking on Properties of Polymer Microbeads: A Review,” *Canadian Chemical Transactions*, pages 473–485, 2016,

[223] I. Zyulkov, E. Voronina, M. Krishtab, D. Voloshin, B. T. Chan, Y. Mankelevich, T. Rakhimova, S. Armini, and S. De Gendt, “Area-selective Ru ALD by amorphous carbon modification using H plasma: from atomistic modeling to full wafer process integration,” *Materials Advances*, volume 1, number 8, pages 3049–3057, 2020,

[224] Y. Sakai, J. R. Chelikowsky, and M. L. Cohen, “Role of atomic coordination on superconducting properties of boron-doped amorphous carbon,” *Physical Review Materials*, volume 3, number 8, page 084802, 2019,

[225] Y. Murakami, S. Horiguchi, and S. Hamaguchi, “Molecular dynamics simulation of the formation of sp<sup>3</sup> hybridized bonds in hydrogenated diamondlike carbon deposition processes,” *Physical Review E*, volume 81, number 4, page 041602, 2010,

[226] M. Zarshenas, “Computational study of acetylene plasma polymerization using molecular dynamics,” Université catholique de Louvain, 2019. [Online]. Available: <https://dial.uclouvain.be/pr/boreal/object/boreal:215235>

[227] A. von Keudell, “Surface processes during thin-film growth,” *Plasma Sources Science and Technology*, volume 9, number 4, pages 455–467, 2000,

[228] A. Nuruddin, J. R. Doyle, and J. R. Abelson, “Surface reaction probability in hydrogenated amorphous silicon growth,” *Journal of Applied Physics*, volume 76, number 5, pages 3123–3129, 1994,

- [229] Akihisa Matsuda, Katsuhiko Nomoto, Yoshiaki Takeuchi, Atsushi Suzuki, Akimasa Yuuki, and J. Perrin, “Temperature dependence of the sticking and loss probabilities of silyl radicals on hydrogenated amorphous silicon,” *Surface Science*, volume 227, number 1–2, pages 50–56, 1990,
- [230] R. L. Bruce, F. Weirboeck, T. Lin, R. J. Phaneuf, G. S. Oehrlein, B. K. Long, C. G. Willson, J. J. Vegh, D. Nest, and D. B. Graves, “Relationship between nanoscale roughness and ion-damaged layer in argon plasma exposed polystyrene films,” *Journal of Applied Physics*, volume 107, number 8, page 084310, 2010,
- [231] M. M. Islam, G. Kolesov, T. Verstraelen, E. Kaxiras, and A. C. T. van Duin, “eReaxFF: A Pseudoclassical Treatment of Explicit Electrons within Reactive Force Field Simulations,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, volume 12, number 8, pages 3463–3472, 2016,
- [232] A. Jaramillo-Botero, J. Su, A. Qi, and W. A. Goddard, “Large-scale, long-term nonadiabatic electron molecular dynamics for describing material properties and phenomena in extreme environments,” *Journal of Computational Chemistry*, volume 32, number 3, pages 497–512, 2011,

# Publications et communications

---

## Articles dans les revues internationales à comité de lecture

- **Glenn O. Kandjani**, Pascal Brault, Maxime Mikikian, Gautier Tetard, Armelle Michau, Khaled Hassouni, Molecular dynamics simulations of reactive neutral chemistry in an argon-methane plasma, *Plasma Processes & Polymers*, vol. **20**, 4 (2023), <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ppap.202200192>
- **G. Otakandza-Kandjani**, P. Brault, M. Mikikian, A. Michau, and K. Hassouni, "Molecular dynamics approach for the calculation of the surface loss probabilities of neutral species in argon–methane plasma," *Plasma Processes & Polymers*, p. e2300120, (2023), <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ppap.202300120>
- **G. Otakandza-Kandjani**, P. Brault, M. Mikikian, A. Michau, and K. Hassouni, "Insights into the interaction of Ar/CH<sub>4</sub> plasma species with stainless steel using a molecular dynamics approach: bombardment of a C:H film by Ar<sup>+</sup> and C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> ions (En cours de traitement au moment de l'écriture de la version finale du manuscrit de thèse)

## Participations aux Conférences internationales à comité de lecture

### Acte de conférence

- **G.C. Otakandza Kandjani**, P. Brault, M. Mikikian, G. Tétard, A. Michau, K. Hassouni, J. Mougenot, Molecular Dynamics simulations of CH<sub>4</sub> plasma deposition on stainless steel surfaces: Calculation of the sticking coefficients, 25th Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG 2020), Paris (France), 15-18 juillet 2020, Reportée (COVID 19).

### Présentation orales

- **G.C. Otakandza Kandjani**, P. Brault, M. Mikikian, A. Michau, K. Hassouni, "Molecular dynamics approach for the calculation of surface loss probabilities during the growth of C:H films from an argon-methane plasma", PLATHINIUM (Plasma Thin

film International Union Meeting) 2023, Antibes, French Riviera (France), 11-15 September 2023

- **G.C. Otakandza Kandjani**, P. Brault, M. Mikikian, G. Tetard, A. Michau, K. Hassouni, "Molecular dynamics simulations of hydrocarbon film deposition in an Ar/CH<sub>4</sub> low-pressure plasma", E-MRS 2023 SPRING MEETING, Exhibition & Convention Center in Strasbourg (France), May 29-2 June 2023
- **G.C. Otakandza-Kandjani**, P. Brault, M. Mikikian, E. von Wahl, G. Tétard, A. Michau, J. Mougenot, K. Hassouni, "Molecular dynamics simulations of initial stage of hydrocarbon plasma dust nucleation", 17th International Conference on the Physics of Non-Ideal Plasmas (PNP17), Dresden (Allemagne), Hybride, 20-24 septembre 2021
- **G. Otakandza Kandjani**, P. Brault, M. Mikikian, G. Tetard, A. Michau, K. Hassouni, "Molecular dynamics simulations of CH<sub>4</sub> plasma deposition on stainless steel surfaces: C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> bombardment on hydrocarbon films", Plasma Thin film International Union Meeting (PLATHINIUM 2021), Antibes (France), Virtual, 13-17 sept.2021

## **Posters**

- **G. Otakandza Kandjani**, M. Mikikian, P. Brault, G. Tétard, A. Michau, J. Mougenot, K. Hassouni, "Molecular Dynamics approach to volume and surface molecular reactivity in Ar/CH<sub>4</sub> plasmas", XXV Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG 2022), Paris (France), Hybride, 19–23 juillet 2022
- **G. Otakandza Kandjani**, P. Brault, M. Mikikian, "Reaction of neutral species in homogeneous phase in molecular dynamics simulation of Ar/CH<sub>4</sub> plasma", Plasma Thin film International Union Meeting (PLATHINIUM 2021), Antibes (France), Virtual, 13-17 septembre 2021
- **G. Otakandza Kandjani**, P. Brault, M. Mikikian, G. Tetard, A. Michau, K. Hassouni, J. Mougenot, "Molecular dynamics simulation of the heterogeneous and homogeneous phase of an Ar/CH<sub>4</sub> plasma", PISACMS 2021 : Paris International School on Advanced Computational Materials Science, Paris (France), 29 août-5 septembre 2021

## **Participations aux Conférences nationales à comité de lecture**

## Présentations orales

- **G.C. Otakandza Kandjani**: "LAMMPS pour la dynamique moléculaire", Journées du GDR EMILI (Ateliers logiciels libres), Nancy (France), 23-26 octobre 2023
- **G.C. Otakandza Kandjani**, P. Brault, M. Mikikian, "Simulation numérique des précurseurs de Suie dans les plasmas hydrocarbonés", Journées du GDR SUIE, Mulhouse (France), 06-07 octobre 2022
- **G.C. Otakandza Kandjani**, P. Brault, M. Mikikian, G. Tetard, A. Michau, K. Hassouni, J. Mougenot, "Étude par dynamique moléculaire de la réactivité des espèces neutres principales d'un plasma Ar/CH<sub>4</sub>", Journées du GDR EMILI, Palaiseau (France), 25-28 octobre 2021

## Posters

- **G. Otakandza Kandjani**, M. Mikikian, P. Brault, A. Michau, K. Hassouni, "Approche de dynamique moléculaire pour l'étude de la réactivité en surface des espèces neutres dans un plasma Ar/CH<sub>4</sub>", Journées du GDR EMILI, Nancy (France), 23–26 octobre 2023





## Étude par dynamique moléculaire des processus en volume et en surface dans les décharges radio-fréquence d'argon-méthane

### Résumé :

Les plasmas réactifs à base d'hydrocarbures sont largement utilisés pour la synthèse de matériaux et la modification de surfaces mais de nombreux processus en volume et d'interaction avec les surfaces sont encore mal décrits. Ce travail a pour objectif de mettre en lumière certains de ces processus par des simulations de dynamique moléculaire classique appliquées à un plasma RF de méthane à basse pression dilué dans de l'argon pour des températures de 300 à 1000 K. Pour la phase volume, nous avons obtenu un faible taux de formation de nouvelles espèces mais avec une plus grande diversité de molécules formées à haute température. Les propriétés structurales de ces nouvelles espèces ont montré une prédominance des liaisons doubles C=C qui diminuent avec l'augmentation de la température au profit des liaisons simples C-C. L'évolution temporelle des différentes espèces et l'identification des différentes voies de réaction menant à la formation de plus grandes molécules, ont montré que le radical  $C_2H$  est le précurseur principal. Concernant l'étude de la phase hétérogène (i.e. l'interaction plasma-surface) les électrodes ont été simulées par une surface en acier inoxydable. Les coefficients de collage des espèces ont été déterminés sur une surface nue ou recouverte d'un film C:H préalablement déposé. Les coefficients de collage tendent à diminuer avec l'augmentation de la température et sont plus faibles dans le cas de la surface recouverte d'un film hydrocarboné. Les films C:H formés à la surface sont alors caractérisés et les résultats ont montré que la masse déposée évolue linéairement avec le temps et qu'elle est légèrement plus faible à 1000 K. La détermination des contributions fractionnelles a montré que  $C_2H$  est l'espèce responsable de la croissance des films. Les films sont principalement constitués de liaisons doubles C=C et d'atomes de carbone avec un nombre de coordination 3. Le bombardement du film par les deux principaux ions  $Ar^+$  et  $C_2H_3^+$  a montré que sa pulvérisation augmente avec la fluence et l'énergie des ions au-delà de 50 eV.

**Mots clés :** Dynamique moléculaire, plasmas hydrocarbonés, clusters carbonés, films hydrocarbonés

## Molecular dynamics study of volume and surface processes in argon-methane radio frequency discharges

### Summary :

Hydrocarbon-based reactive plasmas are widely used for materials synthesis and surface modification but many volume and surface interaction processes are still poorly described. This work aims to shed light on some of these processes through classical molecular dynamics simulations applied to a low pressure methane RF plasma diluted in argon for temperatures from 300 to 1000 K. For the volume phase, we obtained a low formation rate of new species but with a higher diversity of molecules formed at high temperature. The structural properties of these new species showed a predominance of C=C double bonds which decrease with increasing temperature in favor of C-C single bonds. The temporal evolution of the different species and the identification of the different reaction pathways leading to the formation of larger molecules, showed that the  $C_2H$  radical is the main precursor. Concerning the study of the heterogeneous phase (i.e. the plasma-surface interaction) the electrodes were simulated by a stainless steel surface. The sticking coefficients of the species were determined on a bare surface or on a C:H film previously deposited. The sticking coefficients tend to decrease with increasing temperature and are smaller in the case of the surface covered with a hydrocarbon film. The C:H films formed on the surface are then characterized and the results showed that the deposited mass evolves linearly with time and is slightly smaller at 1000 K. Determination of the fractional contributions showed that  $C_2H$  is the species responsible for the film growth. The films are mainly composed of C=C double bonds and carbon atoms with coordination number 3. Bombardment of the film by the two main ions  $Ar^+$  and  $C_2H_3^+$  showed that its sputtering increases with the fluence and energy of the ions above 50 eV.

**Keywords :** Molecular dynamics, Hydrocarbon plasmas, Carbon clusters, Hydrocarbon films

