



THESE



Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XIII
SORBONNE PARIS CITE**

Discipline: Génie des Procédés

présentée et soutenue publiquement par

Karim OUARAS

le 29 janvier 2016

Mécanismes de formation et dynamique du
transport des poussières de carbone et de
tungstène dans un plasma Micro-Onde
magnétisé et non-magnétisé

Jury

M. Xavier Bonnin	Chercheur, ITER Organisation, Cadarache	Examineur
M. Steven L. Girshick	Professeur, Université du Minnesota	Rapporteur
M. Christian Grisolia	Directeur de recherche, CEA, Cadarache	Examineur
M. Khaled Hassouni	Professeur, LSPM, Université Paris XIII	Examineur
M. Christophe Laux	Professeur, EM2C, Ecole centrale, Paris	Examineur
M. Guillaume Lombardi	Maître de conférences, LSPM, Université Paris XIII	Encadrant
M. Pere Roca i Cabarrocas	Professeur, LPICM, Ecole Polytechnique, Palaiseau	Rapporteur
M. Dominique Vrel	Directeur de recherche, LSPM, Université Paris XIII	Directeur

Thèse préparée au sein du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux
LSPM-CNRS, UPR 34 07, Villetaneuse

Table des matières

Introduction	2
Chapitre I. Etat de l'art et positionnement	6
A. Interacton Plasma surface dans les machines de fusion thermonuclaire.....	7
1. Le plasma : généralités	7
2. Applications des plasmas froid.....	8
3. Les plasmas de fusion : principe et problématique.....	8
4. Les sollicitations des matériaux.....	11
4.1. Présentation des principaux mécanismes du bombardement ionique.....	11
4.1.1 La gaine : siège du bombardement ionique	11
4.1.2 Interactions des ions positifs avec la surface	11
4.2. Les sources d'érosion.....	12
4.2.1 La pulvérisation physique.....	12
4.2.2 Pulvérisation et érosion chimiques	16
5. Les résultats de l'interaction plasma paroi : quelques exemples	17
5.1. Modification de la surface du tungstène sous hydrogène et hélium	18
5.1.1 Formation de nanostructures sous bombardement d'Hélium : « fuzz ».....	18
5.1.2 Formation de cloques sous bombardement d'hydrogène : « blisters ».....	19
5.2. Poussières de carbone et de tungstène observées dans les tokamaks	20
5.2.1 Poussières de carbone	20
5.2.2 Poussières de tungstène.....	22
5.2.3 Devenir des poussières	23
5.3. Synthèse : source de production de poussières dans les tokamaks.....	23
B. Les plasmas poussiéreux	25
1. Historique.....	25
2. Processus de formation des poussières dans les plasmas	26
2.1. Les étapes de croissance menant à la synthèse des poussières	27
2.1.1 Stade de nucléation	27
2.1.2 Stade de coagulation	28
2.1.3 Croissance par dépôt	28
2.2. Quelques exemples dans les plasmas d'hydrocarbures	29
2.2.1 Exemples en Plasma RF.....	29
2.2.2 Exemples en plasma micro-onde.....	29
3. Dynamique des poussières dans les plasmas.....	30
3.1. Confinement et mouvement des poussières dans les plasmas : bilan de forces ...	30
3.2. Influence des forces sur la dynamique des poussières.....	32
C. Positionnement du LSPM dans la thématique des plasmas poussiéreux	35
1. Positionnement général.....	35
2. Objectifs de ma thèse.....	35
D. Références	37

Chapitre II. Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation	41
A. Dispositifs expérimentaux	42
1. Vue d'ensemble	42
1.1 Source MO-ECR	43
1.1.1 Présentation	43
1.1.2 Principe et fonctionnement.....	43
1.2 Source MO	44
1.2.1 Présentation	44
1.2.2 Principe de fonctionnement	45
1.2.3 Gamme de fonctionnement.....	46
2. Réacteur Monosource	47
2.1 Enceinte	47
2.2 Génération du plasma	48
2.3 Système d'injection des gaz	48
2.4 Système de pompage et jauge.....	48
2.5 Porte échantillon	48
2.6 Applications du réacteur Monosource.....	48
3. Réacteur Casimir 2.....	49
3.1 Enceinte	49
3.2 Génération du plasma	50
3.3 Système d'injection des gaz	50
3.4 Système de pompage et jauge.....	50
3.5 Porte échantillon	50
3.6 Applications	51
B. Outils de caractérisation	51
1. Caractérisation du plasma.....	51
1.1 Spectroscopie optique d'émission.....	51
1.1.1 Principe de fonctionnement	52
1.1.2 Application à notre étude.....	53
1.2 Spectrométrie de masse	53
1.2.1 Principe.....	53
1.2.2 Application à notre étude.....	54
1.3 Interférométrie micro-onde (IMO).....	54
1.3.1 Objectif	54
1.3.2 Principe	55
1.3.3 Profil de densité	55
1.3.4 Densité de coupure.....	56
1.3.5 Dispositif utilisé.....	56
1.3.6 Mesure de densité.....	57
2. Caractérisation des matériaux.....	58
2.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	58
2.1.1 Principe.....	58
2.1.2 Applications à notre étude	59
2.2 Préparation des échantillons de tungstène.....	59
2.2.1 Echantillons	59
2.2.2 Polissage.....	60
2.2.3 Zonage de la cible.....	61
2.2.4 Configuration porte-cible.....	62
C. Références bibliographiques.....	63

Chapitre III. Diagnostic mis en place et evolution de la decharge pour l'etude de la formation de poussières	65
A. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE : LASER A CASCADE QUANTIQUE.....	66
1. Généralités.....	66
1.1. Les sources laser MIR pour l'étude du plasma	66
2. Motivations et objectifs de l'utilisation de la spectroscopie d'absorption IR.....	69
3. Principe de mesure.....	70
3.1. Loi de Beer-Lambert	70
4. Montage expérimental de la plateforme QCL.....	73
4.1. Fonctionnement général	75
4.2. Identification des raies et calibration spectrale.....	76
4.3. Mesure de la concentration.....	77
B. EXTINCTION/IMAGERIE PAR DIFFUSION LASER	78
1. Principe.....	78
1.1. Théorie	79
2. Extinction et imagerie par diffusion laser	79
2.1. Description du dispositif.....	81
3. Analyse critique de l'approche méthodologique	84
3.1. Effet de la puissance du laser	84
3.2. Effet de la position du laser.....	86
C. PULVERISATION IMPULSIONNELLE SOUS PLASMA MICRO-ONDE.....	88
1. Système de polarisation continu haute tension impulsionnel.....	88
1.1. Objectifs	88
1.2. Dimensionnement	89
1.3. Système de polarisation HT	92
2. Du système de polarisation vers un plasma secondaire.....	98
2.1. Introduction.....	98
2.2. Polarisation en décharge MO-ECR	98
2.3. Polarisation en décharge MO	105
D. Références.....	108

Chapitre IV. Formation de poussières de carbone en décharge MO	110
A. Etude paramétrique : à la recherche des conditions optimales pour la formation de poussières	111
1. Démarche adoptée.....	111
2. Influence des paramètres opératoires.....	111
2.1. Influence de la composition du mélange gazeux.....	111
2.2. Influence de la pression de travail.....	112
2.3. Influence du débit	113
3. Influence de l'état des parois du réacteur.....	114
B. FORMATION DES POUSSIÈRES en plasma ar/C ₂ H ₂ (50:50).....	115
1. Objectifs.....	115
2. Cinétique de formation des poussières.....	115
2.1. Stade 1 et 2 : après 30 et 60 secondes de plasma	116
2.2. Stade 3: après 90 secondes de plasma	118
2.3. Stade 4: après 200 secondes de plasma	119
2.4. Stade 5 : après 300 secondes de plasma	124
2.5. Synthèse.....	125
3. Dynamique des poussières dans la décharge.....	126
3.1. Formation du void.....	126
3.2. Evolution spatiale des poussières dans la décharge.....	128
4. Etablissement et dynamique du void en post décharge temporelle	133
4.1. Formation du premier cycle de croissance des poussières avant 90 s.....	133
4.2. Modèle dynamique des poussières en post-décharge	135
5. Analyse spectroscopique de la décharge : Cinétique de l'acétylène.....	139
5.1. Cinétique de fragmentation en condition habituelle : Ar/C ₂ H ₂ (50 :50)	139
5.2. Cinétique de fragmentation avec 70 et 30 % de C ₂ H ₂ dilué dans Ar.....	142
5.3. Synthèse partielle.....	143
C. FORMATION DE POUSSIÈRES dans les autres mélanges	143
1. Cinétique de formation dans les mélanges (Ar/H ₂):(CH ₄ /C ₂ H ₂).....	144
2. Cinétique de fragmentation des précurseurs.....	146
2.1. Influence de l'argon.....	147
2.2. Influence de l'hydrogène	148
2.3. Synthèse partielle.....	150
3. Analyse des produits de fragmentation par spectrométrie de masse.	150
3.1. Procédure de calibration	150
D. Conclusions du chapitre	155
E. Références	157

Chapitre V. Formation de poussières de carbone en plasma micro-onde magnétisé.....	160
A. Etude paramétrique.....	161
1. Influence de la composition gazeuse.....	161
2. Influence de la pression.....	162
B. Cinétique de formation des poussières.....	166
1. Analyse des poussières obtenues dans les différentes régions du réacteur après 100 et 300 s de plasma.....	166
1.1. Analyse de l'échantillon à 7 cm de la source MO-ECR : Z_L	167
1.2. Analyse de l'échantillon sur la source MO-ECR : Z_{ECR}	168
1.3. Analyse de l'échantillon à 4 cm de la source MO-ECR : Z_B	169
1.4. Synthèse partielle.....	170
2. Dynamique des poussières.....	170
2.1. Durant la phase plasma.....	170
2.2. Dynamique à l'extinction du plasma.....	172
2.3. Dynamique des poussières en post-décharge.....	173
C. ORIGINE DE LA DYNAMIQUE DES POUSSIÈRES.....	173
1. Bilan de forces.....	174
2. Dynamique des poussières formées par voie homogène.....	175
3. Dynamique des poussières éjectées du dépôt.....	178
4. Hypothèse sur la présence des poussières en post décharge.....	179
D. Analyse des processus de croissance moléculaire et de nucléation par un model 1D de diffusion réaction du plasma magnétisé.....	180
1. Introduction au modèle.....	180
1.1. Objectifs.....	180
1.2. Démarche adoptée.....	180
1.3. Approche du modèle.....	181
1.4. Approche dimensionnelle.....	182
2. Modèle collisionnel 1D radial de dépôt d'énergie et de transport d'espèces.....	183
2.1. Système d'équations considéré.....	183
3. Modèle de cinétique chimique utilisé pour le plasma C_2H_2/H_2	187
3.1. Espèces considérées pour le modèle.....	188
3.2. Réactions considérées dans le modèles.....	188
3.3. Conditions aux limites.....	192
4. Résultats.....	193
4.1. Distribution radiale de la T_e et de la n_e après 1 seconde de temps de décharge.....	194
4.2. Analyse des distributions radiales et temporelles de la densité des ions positifs.....	194
4.3. Analyse des distributions radiales et temporelles de la densité des ions négatifs.....	196
4.4. Analyse des distributions radiales et temporelles de la densité des neutres.....	197
4.5. Evaluation des taux de nucléation de C_2^- , C_2^+ et C_{12}	199
E. CONCLUSION DU CHAPITRE.....	202
F. Références.....	203

Chapitre VI. Sources de production de poussières de tungstène.....	205
A. introduction	206
1. Pourquoi étudier les poussières de tungstène ?.....	206
2. Les dangers liés aux poussières.....	207
2.1. Santé publique	208
2.2. Sécurité d'opération	208
2.3. Limitation de l'inventaire des poussières	208
3. Objectifs.....	208
B. production de poussières par blistering burst	209
1. Le blistering	209
1.1. Présentation.....	209
1.2. Historique	210
1.3. Comment se forment les blisters ?	210
2. Positionnement de l'étude.....	211
2.1. Panorama des conditions de formation de blisters sous plasma d'hydrogène	211
2.2. Démarche adoptée	212
3. Caractéristiques du réacteur Casimir 2 en plasma H ₂	213
3.1. Flux ioniques et température de surface	213
3.2. Energie des ions	214
4. Blisters : de la formation à l'éclatement.....	214
4.1. Protocole.....	214
4.2. Premier stade de formation	215
4.3. Influence de l'énergie des ions et de la fluence.....	215
4.3.1. Moyenne et haute énergie : 120 et 220 eV	215
4.4. Eclatement des blisters	217
4.4.1. Eclatement de blisters dans nos conditions	217
4.4.2. Le blistering burst dans la littérature.....	218
4.5. La conséquence du blistering burst : formation de poussières	220
4.5.1. Interprétations possibles	222
4.5.2. Estimation de la densité de poussières par ce processus.....	222
C. Source de production de poussières par pulvérisation.....	225
1. Introduction	225
1.1. Objectifs.....	225
1.2. Démarche.....	226
1.3. Protocole.....	226
2. Poussières obtenues en double plasma Ar ou H ₂ MO/DC pulsés	227
2.1. Conditions investiguées.....	227
2.2. Analyse des signaux d'extinction	228
2.3. Analyse microscopique des poussières à l'extinction du plasma.....	229
2.4. Estimation de la densité de poussières.....	232
2.5. Synthèse partielle.....	232
3. Poussières obtenues en double plasma MO-ECR/DC pulsé.....	233
3.1. Conditions investiguées.....	233
3.2. Formation de poussières à P=7.10 ⁻² mbar	233

3.2.2.	Analyse microscopique des poussières.....	234
3.2.3.	Estimation de la densité de poussières	235
3.3.	Formation de poussières à $P=5.10^{-3}$ mbar	236
4.	Synthèse et discussion.....	237
4.1.	Synthèse.....	237
4.1.1.	Influence du couple pression/distance	238
4.1.2.	Influence d'un plasma secondaire sur les atomes éjectés	239
4.1.3.	Phénomène provoquant le dépôt	242
D.	Source de production de poussières en régime d'arc	242
1.	Introduction	242
1.1.	Edge-Localized Mode et Major Disruption(MD).....	242
1.2.	Arcs	244
1.3.	Formation de poussières à partir des ELM's et des arcs.....	245
2.	Résultats préliminaires.....	246
3.	Estimation de la densité de poussières	250
E.	Conclusion du chapitre	251
F.	Référence	252
Conclusion générale.....		255

Introduction générale

Introduction générale

Les plasmas poussiéreux font référence à des décharges électriques dans lesquelles des particules allant du nanomètre à plusieurs micromètres sont formées par des processus réactionnels homogènes et/ou hétérogènes complexes. Ces plasmas, dont l'étude trouve un intérêt majeur dans un grand nombre de domaines, présentent en outre une dynamique très riche avec des couplages entre phénomènes de transport, chimie en phase plasma, dynamiques d'aérosol et effets collectifs. L'ensemble de ces facteurs a fait que ces plasmas ont très rapidement suscité un grand intérêt et un engouement majeur dans la communauté scientifique, et ce depuis de nombreuses années. Il s'en est suivi une activité de recherche intense visant à comprendre ces plasmas et essayer de les valoriser dans un contexte industriel. Le silicium est historiquement le matériau qui marqua le point de départ de nombreuses études expérimentales et théoriques sur la formation de poussières dans les plasmas RF.

Au niveau des plasmas naturels, des études fondamentales se sont avérées déterminantes pour la synthèse de poussières de carbone analogues à celles que l'on peut retrouver dans les milieux interstellaires (**Kovačević, Stefanović et al. 2005; Boufendi, Jouanny et al. 2011**). Il s'avère que dans ce milieu, le carbone est un des éléments les plus abondants. Depuis le retour de la sonde Stardust lancé par la NASA (mission de 1999 à 2011) et qui avait pour objectif de récolter les poussières dans l'espace, l'étude des poussières de carbone a connu un essor considérable. Parmi les échantillons récoltés, il a été décelé plus d'une dizaine de types de poussières à base de carbone (**Pendleton and Allamandola 2002**). Certaines de ces poussières de même nature ont pu être synthétisées dans des décharges RF avec des conditions proches de la nébuleuse présolaire grâce à l'utilisation de gaz hydrocarbonés (**Vidali, Roser et al. 2004**).

Dans des conditions bien différentes, l'étude des plasmas poussiéreux a également permis de répondre en partie aux problématiques relatives à l'interaction plasma surface dans le contexte des machines de fusion thermonucléaires à confinement magnétique (tokamak). En effet, lors des premières campagnes d'expériences effectuées dans les tokamaks en activité, des poussières étaient retrouvées parsemées dans la chambre du réacteur. Ces dernières posent aujourd'hui de sérieux problèmes de sécurité vis-à-vis du personnel de maintenance. Elles remettent également en question le fonctionnement même des plasmas de fusion en dégradant le confinement et augmentant les risques d'extinction du plasma. Des limites en masse de ces poussières ont ainsi été fixées pour le tokamak ITER qui constituera le réacteur pilote avant la mise en service du réacteur de production DEMO. Historiquement, il était prévu qu'une partie des matériaux constitutifs du divertor, zone du réacteur vers laquelle sont dirigés les fort flux provenant du plasma de cœur, soit en carbone. La constatation d'une formation de quantités importantes de poussières par interaction entre le plasma de bord et les matériaux de divertor en carbone a complètement remis en cause ce choix. La communauté fusion s'est alors tournée vers le tungstène et le béryllium. Il reste que si des études sur le carbone ont déjà été menées dans les plasmas froids, la formation de poussières de tungstène a été très peu étudiée jusqu'à maintenant.

Toutes ces interrogations et ces problématiques autour des poussières sont ainsi aujourd'hui l'objet de nombreuses études auxquelles la communauté des plasmas froids s'attèle.

L'objectif de ma thèse est d'apporter une contribution à la compréhension des processus qui gouvernent la formation et la dynamique des poussières de carbone et de tungstène dans les plasmas. Cette motivation autour de ces matériaux est portée par les contextes que nous avons introduits. Notre équipe émerge à la FR-FCM (Fédération de Recherche Pour La Fusion par Confinement Magnétique) et participe ainsi aux projets concernant l'étude des poussières dans les tokamaks. En outre, certains projets de l'équipe en cours sont tournés vers l'étude de la formation de poussières de carbone dans le milieu interstellaire.

Pour réaliser cette étude, notre outil principal consiste en une décharge micro-onde qui peut fonctionner dans une large gamme de pression en présence ou non d'un champ magnétique. Cet outil nous permet d'élargir les conditions d'obtention de plasmas poussiéreux de laboratoire au-delà d'un panorama fortement dominé par les décharges radiofréquence à plateaux parallèles.

La grande variété de conditions expérimentales assurée par cet outil permet, une fois les performances de ces décharges micro-onde en termes de synthèse de poussières établies, d'aller sonder de nouvelles voies de production de poussières. Bien évidemment, l'ouverture vers un nouveau type de décharge poussiéreuse implique comme pour toute première étude d'établir une analyse complète (i) de la cinétique de formation des poussières et (ii) de leur dynamique dans la décharge.

Pour cela, des diagnostics dédiés à l'étude des poussières et de leurs précurseurs ont été développés et/ou mis en place et utilisés durant ce travail.

Un point important de notre travail concerne l'étude de la formation des poussières dans des conditions de plasma magnétisé. Nous avons en particulier analysé l'impact de la magnétisation en étudiant une même excitation microonde en présence et sans champ magnétostatique. Nous avons en particulier mis à profit les décharges dans ces deux configurations pour **synthétiser, caractériser, étudier la dynamique et proposer des mécanismes de formation de poussières de carbone et de tungstène dans deux plasmas micro-ondes, l'un magnétisé et l'autre non-magnétisé.**

La présentation de ces travaux de thèse est articulée autour de six chapitres :

- ✓ Le **Chapitre I** essentiellement bibliographique décrit les grands principes régissant les plasmas poussiéreux, ainsi que des exemples d'applications de ces plasmas. Nous y exposerons également notre positionnement dans cette thématique.
- ✓ Le **Chapitre II** présentera les deux décharges micro-ondes et les principaux diagnostics utilisés durant ce travail
- ✓ Le **Chapitre III** est dédié à la description et à la caractérisation des diagnostics mis en place durant ce travail, pour la première fois au sein de l'équipe. La Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) avec un laser à cascade quantique (QCL) a été mise en place pour quantifier de manière absolue les précurseurs de poussières hydrocarbonées. Un diagnostic d'extinction/imagerie de diffusion laser a été développé pour détecter les poussières et analyser leur dynamique. Enfin, nous décrivons un système de double décharge que nous avons dimensionné et mis en place par le biais d'une alimentation haute tension

impulsionnelle pour étudier la formation de poussières de tungstène à partir d'une cible solide.

- ✓ Le **Chapitre IV** est dédié à l'étude de la formation et de la dynamique des poussières de carbone synthétisées dans la décharge micro-onde non-magnétisée à partir de gaz hydrocarbonés (C_2H_2 et CH_4). L'étude a principalement été consacrée au mélange Argon/Acétylène à partir duquel nous avons pu mettre à profit les nouveaux diagnostics pour mesurer les concentrations des précurseurs gazeux et la densité des poussières dans la décharge.
- ✓ Le **Chapitre V** est consacré à l'étude de la cinétique de formation et à la dynamique des poussières de carbone à partir de l'acétylène mais dans la décharge magnétisée. Nous avons transposé le même protocole opératoire que celui utilisé dans la décharge non-magnétisée. La seconde partie de ce chapitre porte sur un modèle 1D radial de la décharge visant à établir les voies de croissance potentielle dans ce type de décharge magnétisé.
- ✓ Le **Chapitre VI** présente les résultats concernant l'étude de la formation de poussières de tungstène. Nous présenterons les résultats concernant la formation de poussières par un nouveau mécanisme à partir d'un processus propre aux machines de fusion, à savoir le blistering burst (explosion de cloques en français). En outre, nous avons utilisé les doubles plasmas développés pour passer à une décharge de type IPVD (Ionized Physical Vapour Deposition) pour produire des poussières analogues à celle retrouvées dans les machines de fusion.

Références bibliographiques :

- Boufendi, L., M. C. Jouanny, et al. (2011). "Dusty plasma for nanotechnology." Journal of Physics D: Applied Physics **44**(17): 174035.
- Kovačević, E., I. Stefanović, et al. (2005). "A Candidate Analog for Carbonaceous Interstellar Dust: Formation by Reactive Plasma Polymerization." The Astrophysical Journal **623**(1): 242.
- Pendleton, Y. J. and L. J. Allamandola (2002). "The Organic Refractory Material in the Diffuse Interstellar Medium: Mid-Infrared Spectroscopic Constraints." The Astrophysical Journal Supplement Series **138**(1): 75.
- Vidali, G., J. E. Roser, et al. (2004). "Experimental study of the formation of molecular hydrogen and carbon dioxide on dust grain analogues." Advances in Space Research **33**(1): 6-13.

Chapitre I

Etat de l'art et
positionnement

Chapitre I. Etat de l'art et positionnement

Après une brève introduction sur les plasmas froids et leurs applications, nous traiterons de quelques exemples relatifs à l'interaction plasma surface dans les machines de fusion thermonucléaires. Nous aborderons cette thématique essentiellement à travers les sources de production de poussières que l'on peut y retrouver. Nous passerons ensuite en revue les grandes lignes des « plasmas froids poussiéreux » à partir de quelques exemples issus de la littérature. Enfin, nous discuterons de notre contribution dans cette thématique.

A. INTERACTON PLASMA SURFACE DANS LES MACHINES DE FUSION THERMONUCLAIRE

1. Le plasma : généralités

Le plasma est un gaz qui comporte une fraction d'atomes, de molécules ionisés et d'électrons. L'ensemble forme un milieu globalement neutre électriquement, composé donc d'électrons, d'ions (négatifs ou positifs), de photons, d'atomes, de molécules. On pourra distinguer un plasma totalement ionisé (plasma de fusion, $\alpha \sim 1$) d'un plasma faiblement ionisé (plasma de laboratoire $\alpha \sim 10^{-6}$) par le degré d'ionisation $\alpha = n_i / (n_i + n_n)$ avec n_i et n_n , les densités respectives des ions positifs et des neutres.

Pour faire passer un gaz à l'état de plasma, il faut lui apporter une source d'énergie externe soit par chauffage, soit par un fort champ électrique externe. A l'équilibre thermodynamique, les atomes du gaz possèdent une distribution de vitesse Maxwellienne déterminée par la température T du système. En physique des plasmas, cette dernière est généralement notée dans une unité d'énergie $k_B \cdot T$. Dans ces conditions la vitesse moyenne des particules neutres est donnée par la relation suivante :

$$V_{n,th} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_n} \right)^{1/2} \quad \text{I.1}$$

où, k_B est la constante de Boltzmann, et m_n la masse du neutre.

En augmentant la température, l'énergie cinétique d'une fraction importante d'atomes est portée au-dessus du seuil d'ionisation E_I . En conséquence, le degré d'ionisation et la température du gaz sont étroitement corrélés dans les conditions d'équilibre thermodynamique. C'est pourquoi le plasma est souvent associé à un gaz à haute température, car ce dernier atteint un état d'équilibre lorsque ses atomes sont totalement ou partiellement ionisés. La relation entre le degré d'ionisation et la température est donnée par l'équation de Saha :

$$\frac{n_e n_i}{n_n} \approx 2,4 \cdot 10^{21} T^{3/2} e^{-(E_I/k_B T)} \quad \text{I.2}$$

où, n_i est la densité d'ions (nombre d'ions par unité de volume).

Néanmoins, cette expression conduit à un très faible degré d'ionisation même à de fortes températures. Par conséquent, l'équilibre thermodynamique d'un gaz partiellement ionisé est uniquement envisageable pour des températures extrêmement élevées. Cette condition est restreinte à certains types de plasmas (photosphère, nébuleuses...).

La plupart des plasmas que l'on retrouve dans la nature ou dans les laboratoires sont des systèmes physiques hors équilibre thermodynamique. L'énergie est perdue par différents mécanismes physiques comme l'émission de la lumière par désexcitation des atomes ou molécules excités. Ces pertes sont compensées par la contribution d'une source d'énergie

externe (champ électromagnétique, particules rapides...). La présence d'un champ électrique favorise l'accélération des électrons et les collisions électrons-neutres.

Ces plasmas hors équilibre ou plasmas 'froids' sont ainsi caractérisés par une température électronique T_e très élevée (~ 30000 K) devant celles des ions T_i et des neutres T proches de 300 K. En effet, le transfert d'énergie collisionnelle est insuffisant pour que toutes les particules aient la même énergie. A l'inverse, dans les plasmas à l'équilibre nommés plasma 'chaud', les températures (énergies) de tous les constituants du plasma sont identiques. Les collisions entre particules d'un même type sont suffisamment nombreuses pour que la population soit Maxwellienne. De ce fait, les plasmas froids seront par exemple utilisés pour leur faible température afin de traiter des matériaux sensibles. Les plasmas chauds pourront être utilisés pour reproduire sur terre un système complètement ionisé : le soleil (machines de fusion par confinement magnétique).

2. Applications des plasmas froid

Depuis plusieurs décennies, les plasmas suscitent un intérêt grandissant dans le milieu académique et industriel. Le plasma est entre autre à la base de nombreuses avancées technologiques dans l'industrie micro-électronique (Seiji, Masaru et al. 2012). Il est largement utilisé pour la synthèse de matériaux dans les domaines de l'aérospatiale (Leahy, Barron et al. 2001), de l'automobile (Kettlitz, Wendt et al. 2007), du biomédical (Morfill, Kong et al. 2009),...

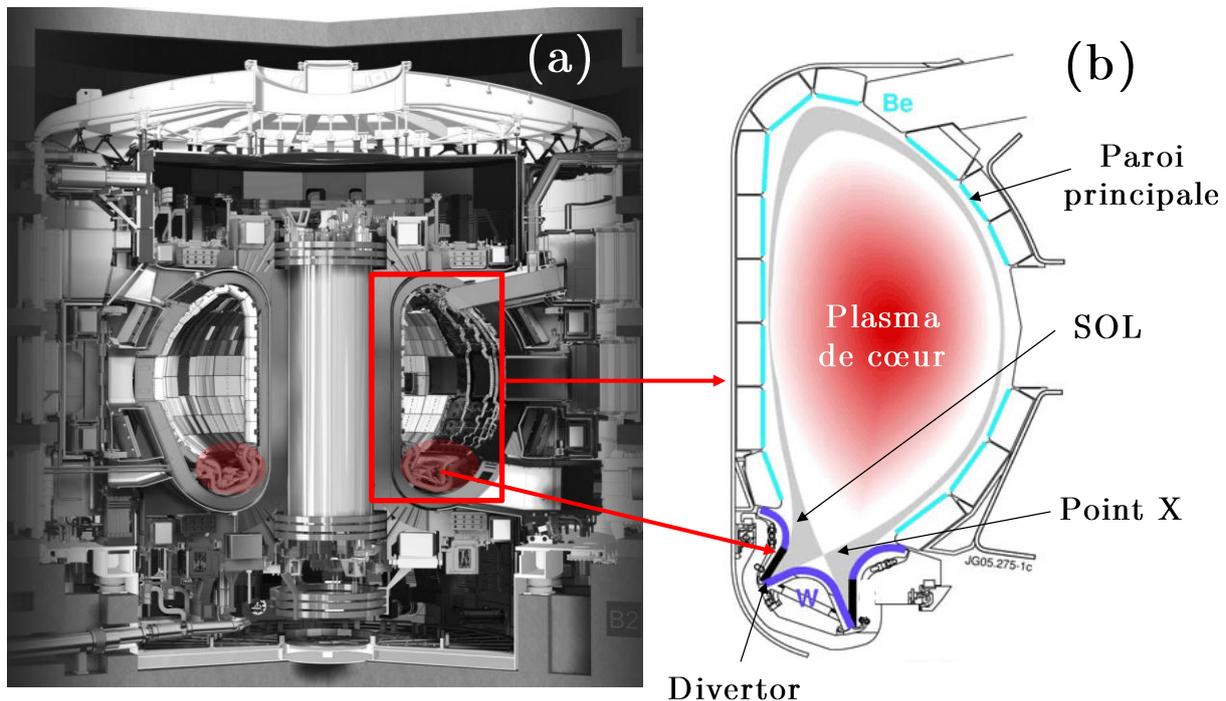
Des applications visées dépendront le mode d'excitation du plasma. On pourra avoir recours à un plasma DC (Direct Current), un plasma RF (Radio Fréquence), un plasma MO (Micro-Onde). Les décharges RF sont les plus utilisées dans l'industrie car elles permettent d'obtenir des plasmas de grand volume. Les plasmas MO utilisés dans le cadre de cette étude sont également utilisés pour leur densité de puissance supérieure aux autres décharges. Leur utilisation est néanmoins limitée par leur faible volume.

Par ailleurs, face à la demande constante de nouveaux matériaux, la complexité des plasmas utilisés dans les procédés est croissante. La pression, la nature des gaz, le débit sont entre autres, autant de paramètres qui conditionnent cette complexité. Les plasmas de laboratoire sont ainsi utilisés pour répondre à certaines problématiques nées dans l'industrie. A plus grande échelle, ils sont également utilisés pour répondre aux questions relatives aux problématiques des réacteurs de fusion dont l'étude est limitée par des contraintes diagnostics. Une passerelle s'est donc créée entre ces deux types de plasmas. Celle-ci concerne entre autre l'étude des interactions entre le plasma et les matériaux qui composent les parois des réacteurs de fusion.

3. Les plasmas de fusion : principe et problématique

Les réacteurs de fusion matérialisent la promesse d'une énergie propre et quasiment illimitée à l'échelle humaine. Ils permettront, dans un futur que l'on espère proche, d'alléger les pénuries croissantes des sources d'énergie actuelles. Pour réaliser sur Terre, les réactions qui se déroulent de manière naturelle dans le soleil, il faut amener deux noyaux légers à fusionner pour former un noyau plus lourd, le défaut de masse étant converti en énergie. La réaction la plus favorable

est la réaction entre deux isotopes de l'hydrogène, le deutérium et le tritium : $(D + T \rightarrow {}^4\text{He} + n + \Delta E)$. Le neutron de 14,1 MeV servira à chauffer un fluide caloporteur externe au réacteur et l'hélium servira à chauffer le milieu réactionnel (plasma). A des températures supérieures à 100 millions de K, les réactifs forment un plasma totalement ionisé. Ils peuvent alors être confinés par un champ magnétique. La configuration TOKAMAK (*chambre toroïdale à bobines magnétique en russe*) est la plus développée et sera celle utilisée pour le futur réacteur ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor en anglais*) dont la construction est en cours à Cadarache. D'autres tokamaks sont en activité (JET, Asdex Upgrade, EAST, DIII-D...) et ont permis de tester de nombreuses innovations technologiques utiles au développement d'ITER. La configuration presque finale du réacteur est représentée sur la **Figure I.1**.



On peut y voir une vue d'ensemble du réacteur (a) dont un zoom de la chambre à vide (encadré) est représenté en (b). La chambre à vide est composée :

- ✓ du plasma de cœur où se produisent les réactions de fusion,
- ✓ de la paroi principale composée de Béryllium,
- ✓ de la SOL (*Scrape-Off Layer en anglais*) correspondant aux zones où la densité et la température décroissent drastiquement au voisinage des parois,
- ✓ du point X qui représente la position de croisement des lignes de champ magnétique (limite entre la zone de confinement et non-confinement),
- ✓ du DIVERTOR qui intercepte les lignes de champ, composés de cibles de tungstène qui reçoivent le flux de particules du plasma.

Le rôle du divertor est de supprimer les particules et les impuretés, et de contrôler le confinement du plasma. Le conseil ITER a pris la décision d’avoir recours à un divertor tout-tungstène. Initialement, ce dernier devait être composé de carbone et de tungstène ou de carbone (CFC pour Composite en Fibre de Carbone) recouvert d’un dépôt de tungstène. Le choix des matériaux et les raisons qui ont mené à ces changements seront exposés dans la section suivante. Ces matériaux ont ainsi été sujets à un grand nombre d’études visant à étudier la réponse des matériaux à ces conditions extrêmes. Même si le carbone est aujourd’hui mis de côté, certains tokamaks toujours en activité en sont composés et des études continuent à y être menées (Melnikov, Sushkov et al. 2015; Shirai, Barabaschi et al. 2015; Weinzettl, Shukla et al. 2015).

Le divertor est donc au cœur de l’interaction plasma/surface. Il se situe dans les zones les plus froides du réacteur où la température électronique est de l’ordre de l’eV comme le montre des simulations effectuées dans les conditions d’ITER (cf. Figure I.2)(Bacharis, Coppins et al. 2012).

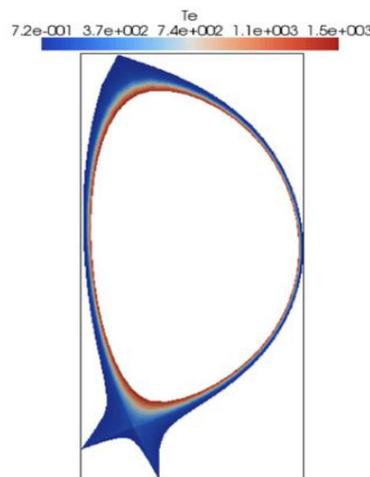


Figure I.2. Distribution de la température électronique dans la SOL. Celle-ci a été modélisée par le code DTOKS (développé à l’Imperial College London) utilisé dans les conditions envisagées dans ITER. (Bacharis, Coppins et al. 2012)

La présence de ces zones froides permettent d’aborder certaines interactions plasma surface dans des conditions de plasma de laboratoire. Les expériences effectuées dans les tokamaks en activité et dans ces plasmas de laboratoire ont permis de faire émerger les principales problématiques liées à l’interaction des matériaux du réacteur face au plasma. Parmi celles-ci, la compréhension des mécanismes de production de poussières à partir du bombardement ionique des parois est un des enjeux majeurs. Les autres problématiques sont relatives à la tenue mécanique des matériaux face à des conditions de flux particulières et de flux de chaleur extrêmes.

Nous allons ainsi décrire certaines des problématiques qui peuvent être étudiées dans les plasmas froids. Celles-ci concernent essentiellement les processus issus du bombardement ionique. Le bombardement neutronique et le chargement thermique ne seront pas décrits, le lecteur pourra se référer à l’ouvrage suivant (R.E.H.Clark 2005). Par la suite, nous présenterons des exemples (non exhaustifs) de la littérature sur le carbone et le tungstène.

4. Les sollicitations des matériaux

4.1. Présentation des principaux mécanismes du bombardement ionique

4.1.1 La gaine : siège du bombardement ionique

L'interaction plasma surface est inhérente à l'utilisation de tout réacteur plasma. En effet, la quasi-totalité des décharges sont confinées dans une chambre permettant de maintenir le plasma dans des conditions de pression contrôlée. A l'échelle d'un laboratoire comme à l'échelle d'un réacteur de fusion, une structure appelée gaine se forme entre le plasma et tout type de surface en son contact.

Cette gaine est caractérisée par une région où le champ électrique est intense comparé au plasma central. Ce fort champ électrique dirigé vers la surface entraîne l'accélération des ions positifs et la répulsion des espèces chargées négativement (ions négatifs et électrons). La majeure partie des ions entrent dans la gaine et gagnent de l'énergie en étant accélérés par le champ électrique. Ils perdent une partie de cette énergie par collision. L'énergie à laquelle les ions impactent la surface dépend des caractéristiques de la gaine, i.e., potentiel, épaisseur, fréquence de collision ion-neutre... (Michael A. Lieberman 2005).

Cet aspect de la physique des gaines est à la base des procédés plasmas basse pression utilisant le bombardement ionique pour le traitement ou l'élaboration des matériaux. Dans ce contexte, plusieurs phénomènes peuvent se dérouler à la surface du matériau, nous allons en décrire les principaux.

4.1.2 Interactions des ions positifs avec la surface

Lorsqu'un ion impacte une cible, il peut engendrer des modifications à sa surface. De l'énergie d'impact E_i dépend le type d'interaction qui peut se dérouler. Les principales sont introduites dans la Figure I.3.

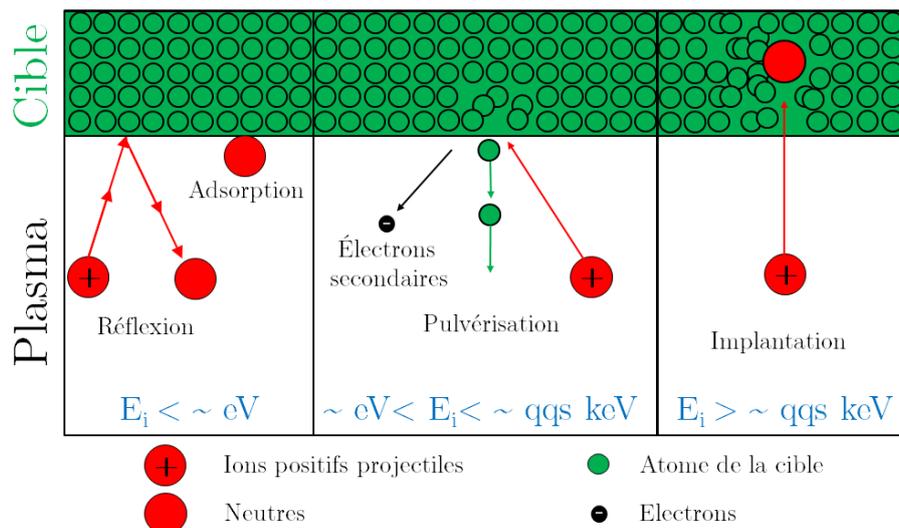


Figure I.3. Schéma des interactions des ions positifs avec une cible en fonction E_i

- ✓ Lorsque $E_i < \text{qqs eV}$, l'ion incident est neutralisé puis réfléchi ou adsorbé (physi/chimisorbé) sur la surface avec des énergies thermiques ($< 0,02 \text{ eV}$) et des coefficients de collage de l'ordre de l'unité.
- ✓ Lorsque $\text{qqs eV} < E_i < \text{qqs keV}$, on assiste à deux phénomènes : la pulvérisation et l'émission d'électrons secondaires.
 - La pulvérisation est provoquée lorsqu'un ion incident transfère assez d'énergie aux atomes du réseau pour que ces derniers puissent être éjectés de la surface.
 - L'émission d'électrons secondaires est un processus menant à l'éjection d'électrons provenant du solide. On distingue deux types d'émission :
 - par transfert de quantité de mouvement et d'énergie cinétique des ions, on parle d'éjection cinétique
 - par déformation de la barrière électrostatique qui confine les électrons de la cible. Les électrons subissent une attraction électrostatique vers l'ion, on parle d'éjection au potentiel.
- ✓ Lorsque $E_i > \text{qqs keV}$, le régime de pulvérisation laisse place au régime d'implantation puisque les énergies d'impact sont assez élevées pour que l'ion incident dissipe son énergie profondément dans la cible et y reste emprisonné. L'énergie de transition entre le régime de pulvérisation et d'implantation dépend du couple ion incident et cible. L'implantation est utilisée entre autre pour doper des matériaux. L'énergie des ions incidents permet de contrôler la profondeur d'implantation. Les procédés correspondants sont appelés « implantation ionique par immersion plasma » (*plasma immersion ion implantation* en anglais) (Hongchen, Huafang et al. 2004) (Cisternas, Mellero et al. 2015).

Parmi l'ensemble des phénomènes d'interaction discutés plus haut, la pulvérisation et l'implantation sont ceux qui ont le plus d'impact dans les machines de fusion.

L'implantation intervient dans les problématiques liées à l'inventaire du combustible (D, T). La pulvérisation quant à elle est une des sources d'érosion des parois du divertor qui soulèvent d'autres problèmes relatifs au devenir des espèces éjectées de la surface. Le premier est le refroidissement du plasma de cœur. Le second est la formation de dépôt et de poussières dans le plasma. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés aux processus d'érosion, dont la pulvérisation physique fait partie, et au devenir des atomes éjectés. Outre la pulvérisation physique classique, il existe d'autres types de pulvérisations parmi lesquelles nous avons la pulvérisation chimique qui met en jeu une interaction chimique entre l'ion et le matériau et l'érosion chimique résultat de l'interaction entre des radicaux avec les espèces de la surface. Nous allons ainsi décrire ces processus.

4.2. Les sources d'érosion

4.2.1 La pulvérisation physique

Comme nous l'avons abordé dans les exemples précédents, la pulvérisation physique mène à l'éjection d'atomes de la surface à partir d'un ion projectile. Elle est applicable pour toutes les combinaisons ions-cible. Dans ce cas précis, aucune réaction n'est possible entre ces deux

entités tant qu'elles ne présentent pas d'affinité chimique. De plus, ce processus ne présente pas de dépendance avec la température de la surface. On caractérisera la pulvérisation physique par deux grandeurs principales :

- ✓ Le taux de pulvérisation Y défini comme le rapport entre le nombre d'atomes éjectés de la cible (N_E) et le nombre de particules incidentes (N_I) : $Y = N_E / N_I$. On préférera parler de particules incidentes primaires plutôt que d'ions incidents car en général on ne fait aucune distinction entre ion et atome neutre incident car l'ion qui impacte la surface est généralement neutralisé ~ 4 à 6 \AA avant d'arriver à la surface (**Tolk NH 1998**).
- ✓ L'énergie de seuil de pulvérisation E_{th} est l'énergie que doit posséder un ion pour que la pulvérisation s'effectue. En dessous de cette énergie, aucun atome ne sera éjecté.

Le taux de pulvérisation dépend principalement :

- ✓ de l'angle d'incidence des ions,
- ✓ de l'énergie des ions,
- ✓ du couple particule incidente (M_1)/particule de la cible (M_2) et leurs charges respectives (Z_1 et Z_2),
- ✓ de l'énergie de liaison des atomes de surface (U_s),
- ✓ du pouvoir d'arrêt nucléaire du matériau cible

Le taux de pulvérisation admet une limite basse et une limite haute correspondant respectivement à l'énergie de seuil de pulvérisation E_{th} et à la l'énergie à laquelle s'effectue la transition vers le régime d'implantation. Ces deux valeurs dépendent du couple particule incidente/particule de la cible. En incidence normale, on peut utiliser les relations semi-empiriques de Y données par Yamamura (**Yamamura and Tawara 1996**). Elles sont basées sur les modèles de Sigmund (**Sigmund 1969**) (premier à avoir donné une formule du taux de pulvérisation) et présentent l'avantage d'être applicables aux faibles énergies de seuil et pour les ions légers.

Ainsi, on peut accéder à une valeur du taux de pulvérisation à incidence normale pour une particule projectile de masse M_1 , de charge nucléaire Z_1 avec une énergie E_i arrivant sur la surface d'une cible de masse M_2 et de charge nucléaire Z_2 avec une énergie de liaison de surface U_s correspondant à l'enthalpie de sublimation du matériau cible. On obtient la relation suivante décrivant le taux de pulvérisation Y en fonction de E_i .

$$Y(E) = 0.042 \frac{Q(Z_2) \cdot \alpha^*(M_2 / M_1)}{U_s} \frac{S_n(E)}{1 + \Gamma \cdot k_e \cdot \varepsilon(E)} \left[1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right]^s \quad \text{I.3}$$

E_{th} est l'énergie seuil de pulvérisation en eV qui est obtenu par :

$$E_{th} = U_s \cdot \begin{cases} 6.7\gamma^{-1} & \text{for } M_1 \geq M_2, \\ \frac{1 + 5.7 \cdot (M_1 / M_2)}{\gamma} & \text{for } M_1 \leq M_2. \end{cases} \quad \text{I.4}$$

Le facteur de transfert d'énergie γ est donné par :

$$\gamma = \frac{4M_1M_2}{M_1 + M_2}; \quad \text{I.5}$$

le paramètre d'ajustement de la section efficace $\alpha^*(M_1/M_2)$ est donné par :

$$\alpha^*(M_2/M_1) = \begin{cases} 0.249 \cdot (M_2/M_1)^{0.56} + 0.0035 \cdot (M_2/M_1)^{1.5}, & \text{for } M_1 \leq M_2, \\ 0.0875 \cdot (M_2/M_1)^{-0.15} + 0.165 \cdot (M_2/M_1), & \text{for } M_1 \geq M_2; \end{cases} \quad \text{I.6}$$

où M_1 et M_2 sont les masses en unité de masse atomique et U_s en eV

k_e , le coefficient d'arrêt électronique de Lindhart qui s'écrit :

$$k_e = 0.079 \frac{(M_1 + M_2)^{3/2}}{M_1^{3/2} M_2^{1/2}} \frac{Z_1^{2/3} Z_2^{1/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4}}; \quad \text{I.7}$$

$\varepsilon(E)$, l'énergie réduite en eV donnée par :

$$\varepsilon(E) = \frac{0.03255}{Z_1 Z_2 \sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}} \frac{M_2}{M_1 + M_2} E; \quad \text{I.8}$$

$S_n(E)$ est la section efficace d'arrêt nucléaire en eV Å²/atome est donnée par :

$$S_n(E) = 84.78 \frac{Z_1 Z_2}{\sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} S_n^{TF}(\varepsilon); \quad \text{I.9}$$

où $S_n^{TF}(\varepsilon)$ est le pouvoir d'arrêt nucléaire réduit dérivant d'un potentiel de Thomas-Fermi

$$S_n^{TF}(\varepsilon) = \frac{3.441\sqrt{\varepsilon} \cdot \ln(\varepsilon + 2.718)}{1 + 6.355\sqrt{\varepsilon} + \varepsilon(6.882\sqrt{\varepsilon} - 1.708)}; \quad \text{I.10}$$

où l'énergie réduite ε en eV est donnée par :

$$\varepsilon(E) = \frac{0.03255}{Z_1 Z_2 \sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}} \frac{M_2}{M_1 + M_2} E; \quad \text{I.11}$$

Le facteur de forme Γ apparaissant dans I. 3. :

$$\Gamma = \frac{1}{1 + (M_1/7)^3} W; \quad \text{I.12}$$

Les paramètres d'ajustement, $Q(Z_2)$, W , U_s et s , qui figurent dans l'équation I. 4 sont donnés dans le tableau I-1 pour le carbone (graphite) et le tungstène.

Cible	Z_2	U_s (eV)	$Q(Z_2)$	W	s
C (graphite)	6	7,37	1,70	1,84	2,5
W	74	8,9	0,72	2,14	2,8

Tableau I-1. Paramètres d'ajustement pour le carbone et le tungstène pour le calcul du taux de pulvérisation en incidence normale (Rainer Behrisch 2007)

L'utilisation des équations I-4-I-5 permet d'estimer E_{th} pour les couples Ar/C, Ar/W, H/C et H/Ar :

Combinaison projectile/cible ($M_1 ; Z_1/M_2 ; Z_2$)	E_{th} (eV)
H/C	38,7
Ar/C	68,8
H/W	457,42
Ar/W	27,9

Tableau I-2. Energies seuil de pulvérisation des couples H/C/W et Ar/C/W

Le **Tableau I-2** nous permet d'apprécier la valeur élevée que les ions H^+ doivent posséder pour initier les processus de pulvérisation physique avec le tungstène (457 eV) face au carbone (38,7 eV). Pour chacune de ces combinaisons ion/cible, Rainer et Behrisch ont comparé les valeurs de taux de pulvérisation obtenues expérimentalement par différents auteurs (Rainer Behrisch 2007). Celles-ci sont données en fonction de E_i . Nous avons regroupé les taux de pulvérisation pour les combinaisons présentés dans le **Tableau I-2** dans la **Figure I.4**.

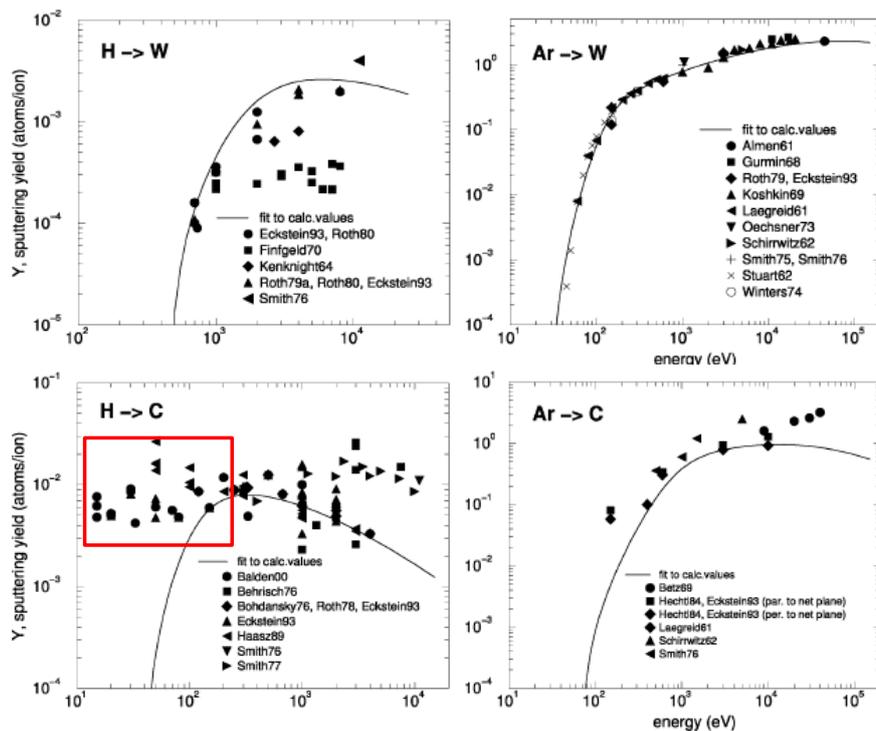


Figure I.4. Taux de pulvérisation des combinaison ion/cible utilisé pour cette étude (Rainer Behrisch 2007)

En augmentant l'énergie des ions, le taux de pulvérisation atteint un maximum à une énergie caractéristique $E_{transition}$ qui dépend de la combinaison ion projectile/cible. A partir de cette énergie, Y décroît. Cette diminution du taux de pulvérisation signe la transition vers l'établissement du régime d'implantation.

Dans la **Figure I.4**, nous avons encadré une partie correspondante au seuil de pulvérisation du C par H mesuré par les différents auteurs à des énergies inférieures au seuil de pulvérisation physique théorique (38 eV). Cette pulvérisation à basse énergie correspond typiquement aux processus d'érosion chimique qui ont eu pour conséquence le retrait progressif du carbone dans les machines de fusion.

4.2.2 Pulvérisation et érosion chimiques

A l'inverse des espèces chargées, les neutres et les radicaux formés dans un environnement réactif (gaz réactif) ne subissent aucun effet du champ électrique et impactent la surface de manière isotrope. Il devient difficile de négliger leur contribution dans les processus de surface surtout lorsque ces espèces neutres ont des affinités chimiques avec le matériau de la cible. Ceci est typiquement le cas pour l'hydrogène et le carbone.

Ainsi, aussi bien les ions que les radicaux neutres peuvent jouer un rôle dans les processus d'érosion. Pour illustrer ces derniers, nous avons présenté un schéma du processus de pulvérisation et d'érosion chimiques sur la **Figure I.5**.

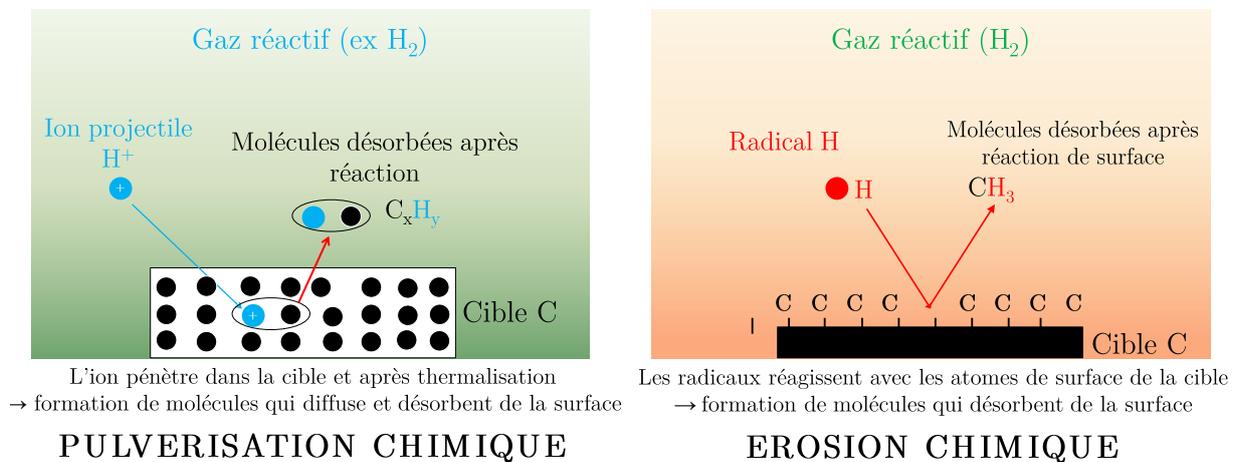


Figure I.5. Représentation schématique des processus des interactions ions/radicaux-surface

La **pulvérisation chimique** est le résultat du bombardement d'ions réactifs sur une cible dont l'affinité chimique favorise la formation de molécules en phase gaz. Par exemple, l'ion H^+ incident casse les liaisons C-C et l'hydrogène atomique passive les liaisons. Il s'en suit alors la formation d'espèces hydrocarbonées volatiles (ex : CH_4) qui se retrouvent en phase gaz par désorption puis diffusion. C'est donc un processus sélectif uniquement possible pour certaines combinaisons ions/cible

L'érosion chimique est le processus menant à la formation d'espèces moléculaires via les réactions de surface avec les radicaux émanant du plasma. De même que pour la pulvérisation chimique, il s'agit d'un processus sélectif dépendant du couple radicaux/cible.

Afin de mettre en image l'incidence de ces processus chimiques sur le taux d'érosion total d'une cible de carbone, nous avons présenté sur la **Figure I.6**, les résultats de simulation obtenus par (Hopf and Jacob 2005) en comparaisons des résultats expérimentaux de (Balden and Roth 2000) sur l'érosion d'une cible de carbone à 400 K par bombardement H^+ et D^+ .

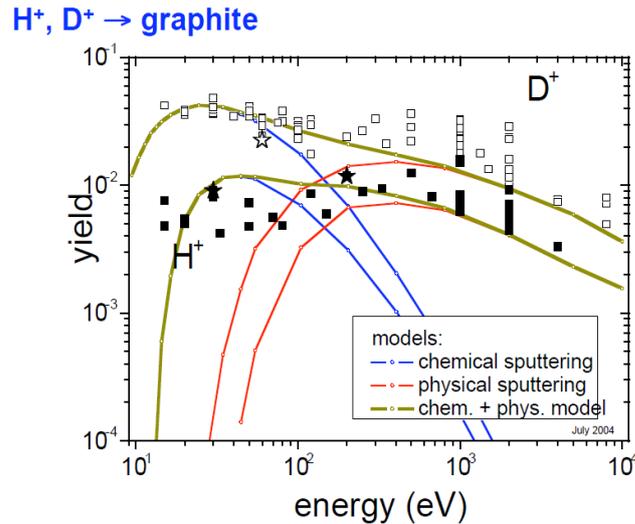


Figure I.6. Pulvérisation chimique vs pulvérisation physique d'une cible de graphite sous bombardement H^+ et D^+ , d'après les modèles de (Hopf and Jacob 2005) présentés en traits pleins comparé au résultats expérimentaux de (Balden and Roth 2000)

On peut observer sur cette figure une nette différence, tant au niveau de l'énergie seuil (pulvérisation chimique = ~ 13 eV contre ~ 30 eV pour la pulvérisation physique par les ions H^+) qu'au niveau du taux de pulvérisation qui atteint au maximum $Y \sim 0,04$ en pulvérisation chimique contre $Y \sim 0,01$. La pulvérisation chimique survient donc à des énergies plus faibles et avec des rendements plus importants (entre ~ 13 et 1000 eV), tandis que la pulvérisation physique prend le pas pour les énergies importantes (~ 100 à 10000 eV).

Le taux d'érosion chimique est par contre conditionné par la température de surface. A une température de l'ordre de 550 K Van Rooij *et al* ont mesuré un taux de pulvérisation chimique de l'ordre de $0,1$ (van Rooij, Westerhout et al. 2011). Des recherches furent également menées pour rendre compte des espèces formées à l'issue de ces processus. Des analyses spectroscopique mirent en évidence la formation de CH_4 qui fut analysée comme la première espèce produite par érosion, puis suivirent les espèces plus lourdes C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_6 et C_3H_8 (Nakano, Kubo et al. 2002).

Plus tard, ces mêmes auteurs ont suggéré que ces espèces lourdes étaient formées par réaction du CH_4 avec le carbone composant le divertor (Nakano, Higashijima et al. 2014).

5. Les résultats de l'interaction plasma paroi : quelques exemples

A partir de tous les processus que nous avons présentés, on peut estimer le flux de particules effectif qui peut être éjecté de la cible. Le devenir de ces particules fait l'objet de toutes les attentions, car elles peuvent nuire à la tenue du plasma et induire des réactions en phase gaz. Le carbone en est un bon exemple. Ce dernier forme des hydrocarbures qui sont à même d'initier des phases de dépôt et peuvent également occasionner la formation de poussières dans le plasma. Si les processus chimiques ne sont pas propices pour le tungstène, ce dernier subit néanmoins une pulvérisation physique. La vapeur émise peut également être le siège de réactions de dépôt et de nucléation de poussières. En outre, le bombardement ionique mène à la détérioration des matériaux surtout dans le cas du tungstène. Plusieurs mécanismes de détérioration ont en effet été identifiés à des valeurs d'énergie inférieures aux seuils de pulvérisation de ce matériau par l'hydrogène mais également avec l'hélium.

Dans un domaine d'énergie plus large, des événements dus à des pertes de confinement transitoires induisent des flux de particules extrêmes sur les matériaux. Ces dernières engendrent des dégâts matériels qui se traduisent par une détérioration du tungstène mais aussi à d'éventuelles éjections de matière.

Avant d'aborder de manière détaillée les mécanismes de formation des poussières, nous allons présenter succinctement quelques exemples des phénomènes les plus importants qui ont été observés durant ces dernières années dans les tokamaks. Le dernier chapitre de cette thèse consacré à l'étude du tungstène abordera ces phénomènes de manière plus détaillée.

5.1. Modification de la surface du tungstène sous hydrogène et hélium

Un grand nombre de phénomènes peuvent induire des modifications structurelles du tungstène lorsqu'il est soumis à un flux de plasma d'hydrogène. Ces modifications surviennent à la surface sous différentes formes.

L'hélium aura tendance à former des nanostructures (« *fuzz* » en anglais) et des cavités (« *holes* » en anglais).

L'hydrogène aura quant à lui tendance à déformer la surface par un phénomène de cloquage appelé « *blistering* ».

Dans le cadre de cette partie bibliographique, nous présenterons uniquement les grandes lignes de ces processus. Le lecteur pourra se référer à cette revue pour plus d'informations (Ueda, Coenen et al. 2014). Le *blistering* par hydrogène a été étudié durant cette thèse et sera discuté plus en détail dans le **Chapitre 6**.

5.1.1 Formation de nanostructures sous bombardement d'Hélium : « *fuzz* »

Le phénomène appelé *fuzz* correspond à une croissance de longues structures dendritique et nanométriques à la surface du tungstène suite à un bombardement d'ions He⁺.

Nous avons représenté dans la **Figure I.7** des images et le mécanisme menant à la croissance des *fuzz* proposé par Kajita et al (**Kajita, Wataru et al. 2009**). Les images (en vue de face (a-c) et vue de profil (a'-c')) présentent les étapes correspondant à l'augmentation successive du chargement en hélium.

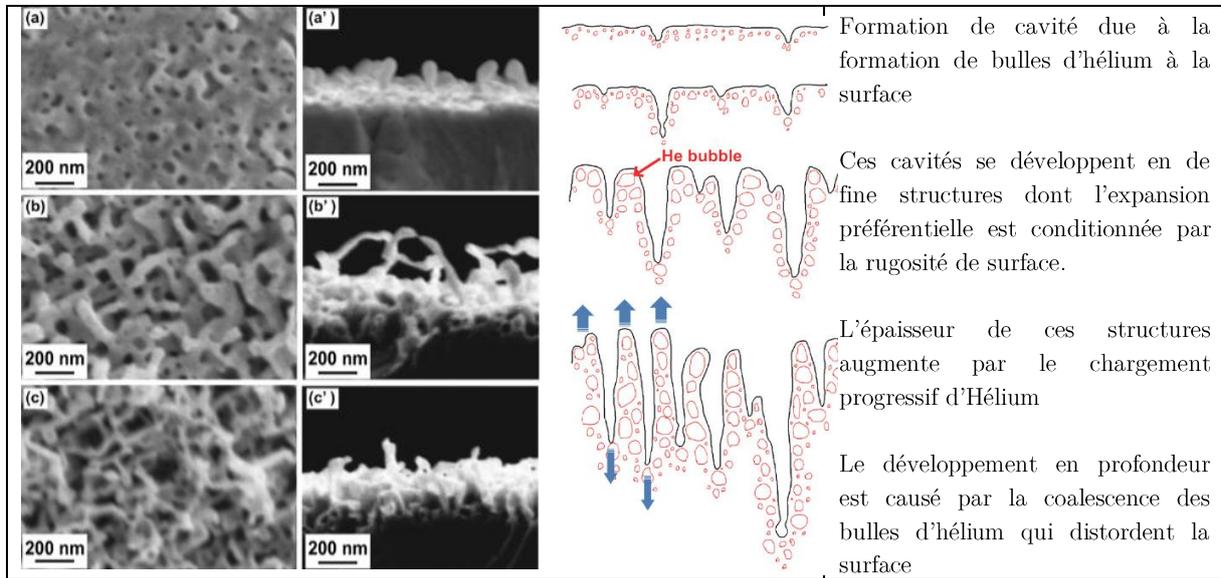


Figure I.7. Images de la croissance des *fuzz* sous bombardement d'ion He^+ en fonction de l'augmentation progressive du chargement en He. (**Kajita, Wataru et al. 2009**)

5.1.2 Formation de cloques sous bombardement d'hydrogène : « blisters »

Le blistering correspond à la formation de cloques à la surface du tungstène suite à un bombardement d'ions H^+ . Ces blisters provoquent non seulement la rétention de l'hydrogène qui s'accumule, mais elles peuvent également réduire les propriétés mécaniques du tungstène en provoquant des tensions à la surface.

Nous avons présenté un exemple de blisters sur la **Figure I.8**. (**Shu, Kawasuso et al. 2007**). Certains exemples de blisters ont été encadrés.

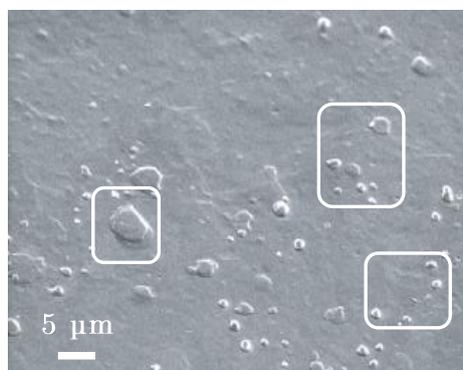


Figure I.8. Image de blisters à la surface du tungstène sous plasma de Deutérium (**Shu, Kawasuso et al. 2007**)

Leur forme s'approche généralement d'un disque. Néanmoins, leurs morphologies peuvent évoluer en fonction des conditions expérimentales. Ainsi, la définition d'un blister est relative à toutes évolutions structurales qui modifient significativement la topographie de surface par un chargement en hydrogène (deutérium). Ce phénomène s'applique de manière générale aux métaux.

Nous avons ainsi deux des processus principaux qui entraînent la fragilisation et la modification structurale du tungstène sous bombardement ionique. La découverte de ces structures est récente et plusieurs questions les concernant sont encore aujourd'hui sans réponse. Parmi celles-ci, l'effet de cette fragilisation et de son éventuel impact sur la formation de poussières en est un exemple.

Nous allons maintenant discuter de différentes sources de production de poussières dans les tokamaks.

5.2. Poussières de carbone et de tungstène observées dans les tokamaks

Dans le contexte des machines de fusion thermonucléaire, une poussière est définie comme une particule de morphologie quelconque dont la taille peut évoluer du nanomètre au millimètre. Les poussières de carbone ont été les premières identifiées et analysées dans les tokamaks fonctionnant sous carbone. Les poussières de tungstène ont été identifiées plus récemment. Hormis les études concernant leur récolte et leur analyse post-mortem, d'autres études ont été entreprises pour analyser les dynamiques de ces poussières durant des événements transitoires de forte densité de puissance ($> 10 \text{ MW.m}^2$), tels que les ELMs (Edge Localised Modes) et les disruptions. Nous allons présenter quelques exemples.

5.2.1 Poussières de carbone

Nous allons présenter tout d'abord quelques exemples de poussières retrouvées dans le tokamak MAST (Arnas, Pardanaud et al. 2010). Des échantillons disposés lors d'une campagne de fonctionnement ont été récupérés à l'ouverture du tokamak et analysés par microscopie.

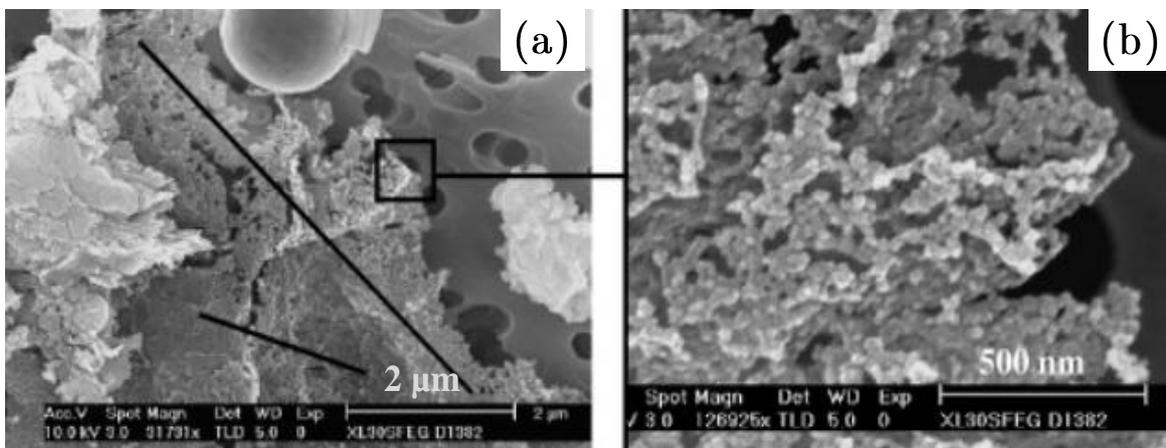


Figure I.9. Poussières de carbone collectées dans le dôme du divertor du tokamak MAST : (a) on observe des agglomérats de nanoparticules et une particule sphérique de l'ordre de 2 µm de diamètres, un zoom de la zone agglomérée est présentée en (b) on observe des nanoparticules agglomérées de taille inférieure à 50 nm

Des analyses structurales de ces poussières ont montré de grandes similarités avec celles observées dans un plasma d'argon DC avec une cathode en graphite. Ces dernières paraissent provenir de réactions de nucléation dans des vapeurs de carbone.

D'autres poussières du même type ont été observées et comparées à celles obtenues dans le tokamak TEXTOR (Arnas, Dominique et al. 2005). Dans ce même tokamak, d'autres types de poussières dénommées flocons (*flakes en anglais*) ont été observées. Ces dernières ont des tailles supérieures à une dizaine de microns. Elles proviennent de l'écaillage du dépôt formé par l'érosion des parois de carbone. La Figure I.10 en donne un exemple (Rubel 2006).

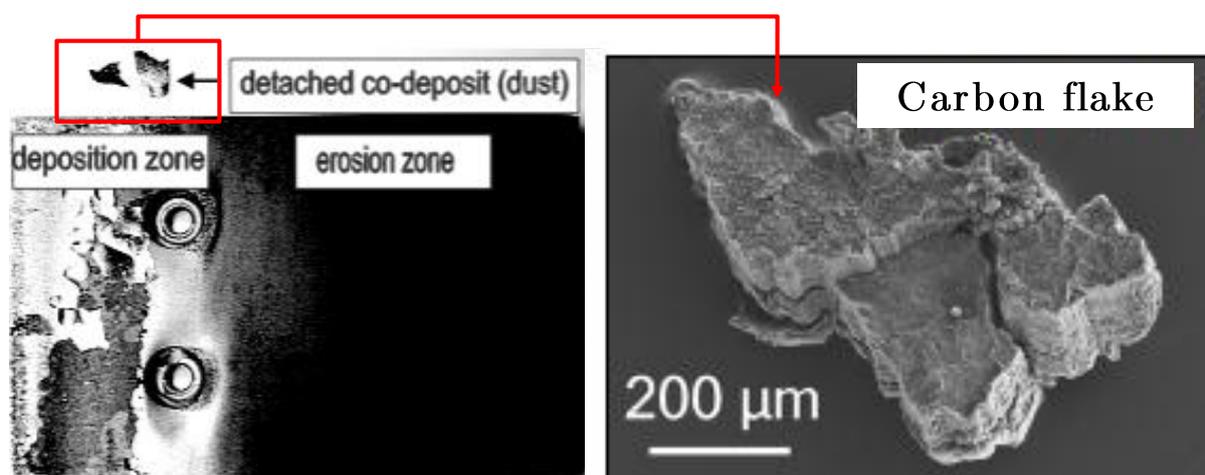


Figure I.10. Image d'une zone de dépôt formé par l'érosion d'un composé en carbone dans le tokamak TEXTOR. L'écaillage de ce dépôt est à l'origine des flakes (Rubel 2006).

Un exemple d'écaillage est représenté à une échelle plus importante sur l'image de la Figure I.11.

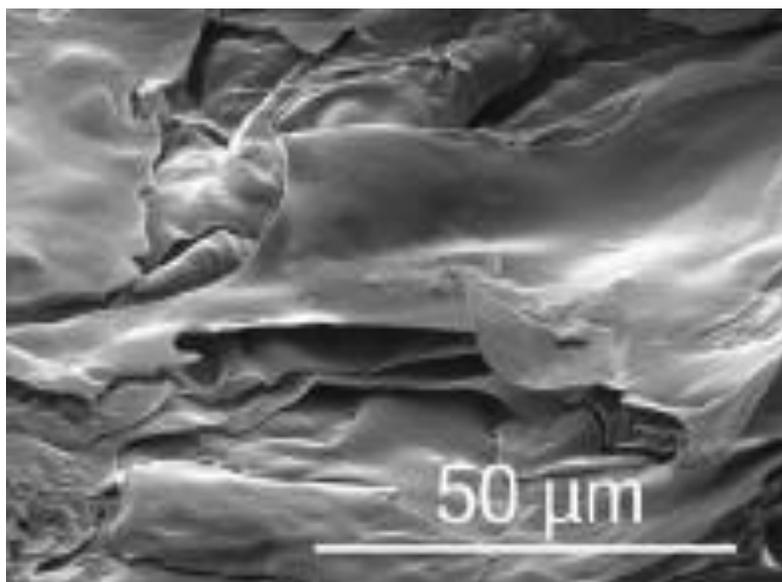


Figure I.11. Image d'une zone de dépôt délaminié dans Textor (Rubel 2011)

On observe la formation de fine couches stratifiées qui se délaminent dans certaines régions de TEXTOR (Rubel 2011). Ces couches ont préalablement été déposées suite à l'érosion des parois de carbone environnantes.

5.2.2 Poussières de tungstène

En tungstène, ces mêmes types de poussières ont été observés dans le tokamak ASDEX (Balden, Endstrasser et al. 2014). Un exemple est montré sur la Figure I.12. Ces dernières proviennent également de ce phénomène d'écaillage.

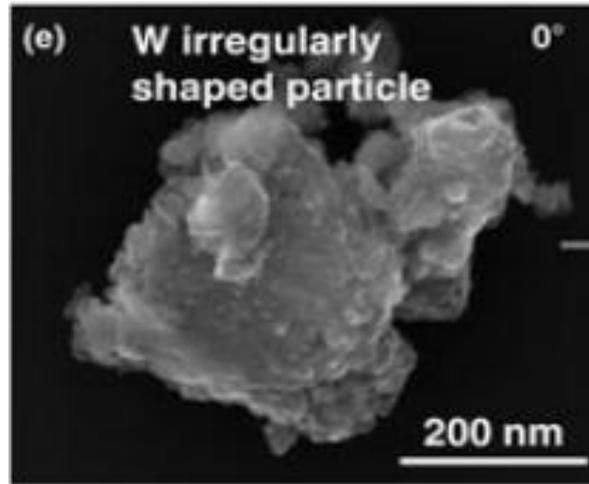


Figure I.12. Image d'une poussières de type « flake » récoltée après fonctionnement d'ASDEX (Balden, Endstrasser et al. 2014)

En revanche, d'autres types de particules ont été identifiés dans le cas du tungstène. Il s'agit de particules parfaitement sphériques. Ce sont des poussières généralement micrométriques qui sont générées par des arcs ou des événements transitoires appelés ELMs (Edge Localized Mode). Ces deux processus amènent de forts flux de chaleur transitoires ($>10 \text{ MW.m}^{-2}$) sur les parois (ces derniers seront décrits plus en détails dans le Chapitre 6). Ceci entraîne la fusion locale du tungstène. Ces poussières proviennent ainsi de gouttelettes liquides qui une fois refroidies se condensent et forment des sphères parfaites de tungstène comme le montre la Figure I.13.

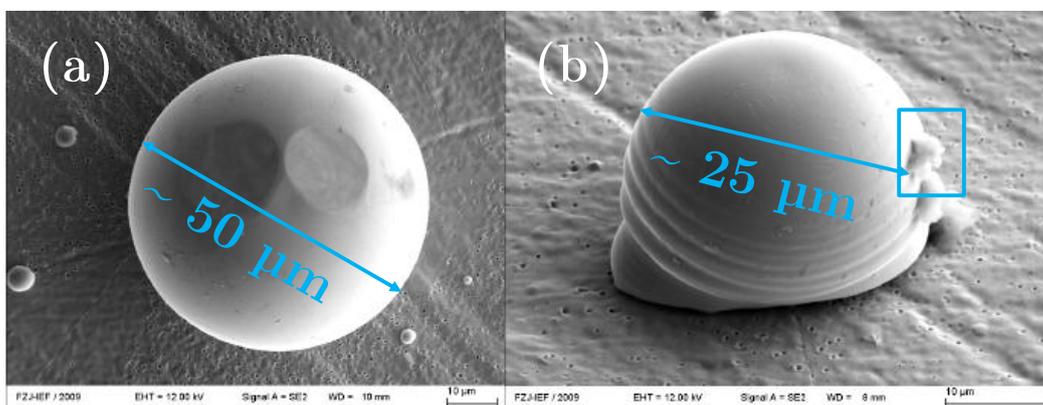


Figure I.13. Sphère de tungstène obtenue dans ASDEX Upgrade (Rohde, Balden et al. 2013)

On peut d'ailleurs apprécier l'origine « liquide » de ces poussières dont la collision avec l'échantillon entraîne la formation de petites bulles par effet de compaction (encadré dans la **Figure I.13 (b)**).

5.2.3 Devenir des poussières

Les poussières une fois formées peuvent être simplement déposées dans d'autres régions du réacteur ou également être littéralement expulsées du plasma. Elles se différencient par leur vitesse mais également par la problématique que chacune d'elles occasionne. Les poussières qui se déposent peuvent être continuellement chargées en tritium compte tenu de leur grande surface spécifique. Elles posent ainsi des problèmes de sécurité. Celles qui sont éjectées avec de grandes vitesse ($> \text{m.s}^{-1}$) atteignent le plasma de cœur.

Rohde et Balden ont réalisé des expériences d'imagerie par caméra rapide afin de suivre la dynamique des particules durant une campagne d'ASDEX (Rohde, Balden et al. 2009). Nous avons présenté leurs images dans la **Figure I.14**.

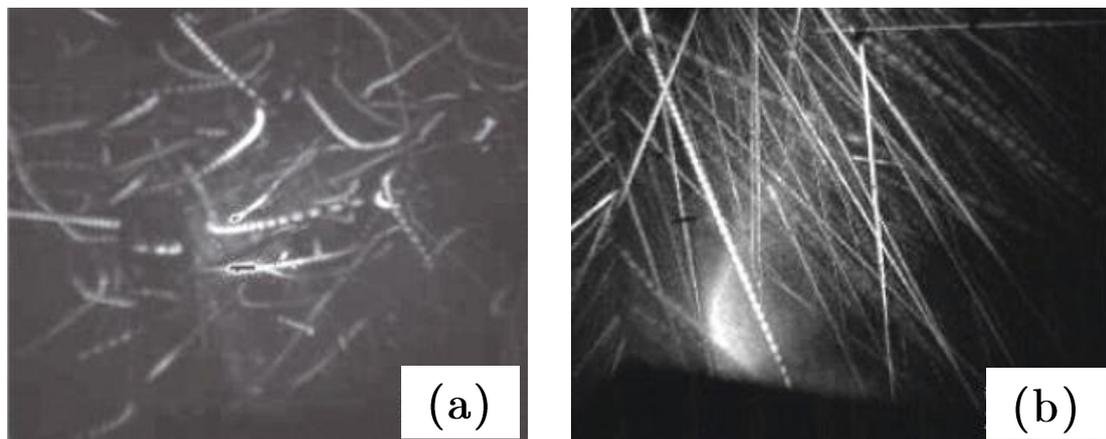


Figure I.14. Trajectoires des poussières en fonctionnement normal (a) et lors d'événements transitoires (b) (Rohde, Balden et al. 2009)

En fonctionnement normal (a), les poussières présentent des trajectoires chaotiques, elles restent néanmoins confinées.

Durant un événement transitoire (b), les poussières sont éjectées de la surface avec des trajectoires rectilignes. Elles sont insensibles à l'influence du plasma. Elles peuvent atteindre jusqu'à 100 m.s^{-1} .

5.3. Synthèse : source de production de poussières dans les tokamaks

Nous avons réalisé une représentation schématique des sources de formation de poussières de carbone et tungstène dans les tokamaks sur la **Figure I.15**.

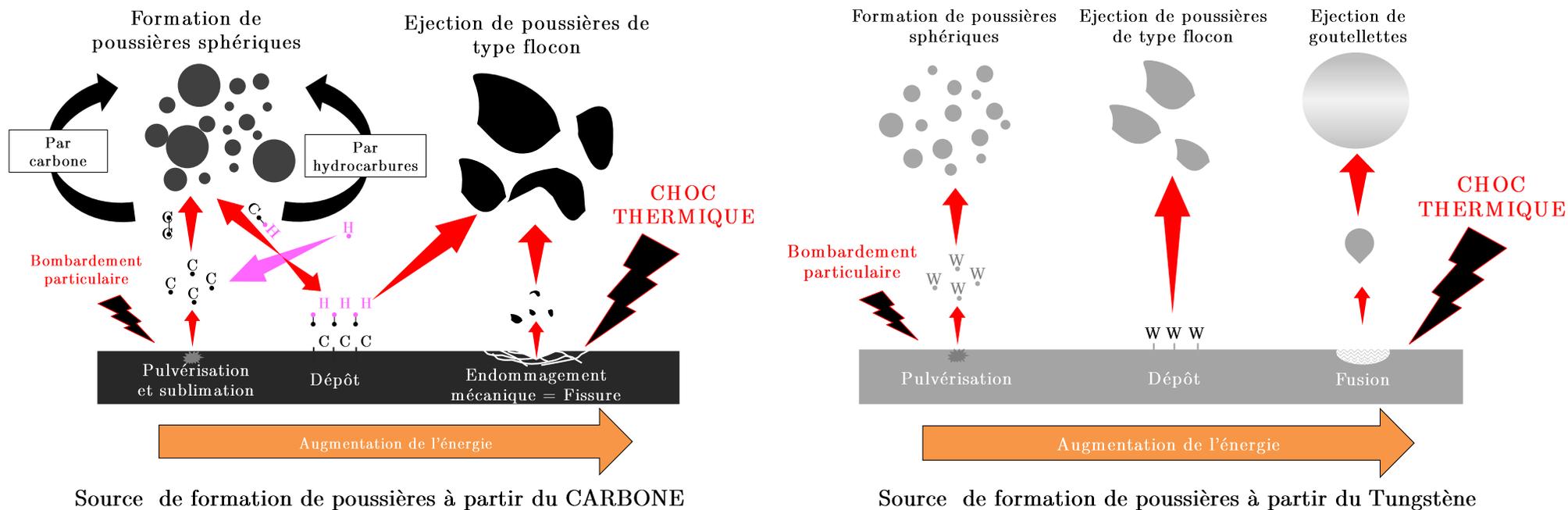


Figure I.15. Représentation schématique des sources de formation de poussières de carbone et de tungstène dans les tokamaks

Dans le cas du **carbone**, la pulvérisation et la sublimation peuvent mener à la formation de vapeurs de carbone qui peuvent soit se condenser pour former des poussières, soit réagir avec l'hydrogène pour former des hydrocarbures qui peuvent également initier des réactions de nucléation. L'hydrogène peut également réagir avec la surface et former des hydrocarbures à partir des processus d'érosion chimique. Ces hydrocarbures peuvent former un dépôt susceptible d'être écaillé. Cet écaillage produit des flocons qui peuvent être éjectés. Enfin, lors de chocs thermiques intenses (arc par exemple), la surface subit un endommagement mécanique qui mène à la fissuration du carbone. Des fragments peuvent alors être éjectés.

Dans le cas du **tungstène**, le bombardement ionique peut également mener à la formation de poussières par condensation de la vapeur formée. Dans le cas du carbone, le dépôt peut s'écailler. Enfin, durant des chocs thermiques, la fusion locale du tungstène entraîne l'éjection de gouttelettes dans le plasma, ces dernières forment alors des poussières micrométriques parfaitement sphériques.

Parmi ces processus de formation de poussière, certains sont indépendants de la nature du matériau. Les phénomènes d'écaillage de dépôt ou de formation par pulvérisation physique de la cible en sont des bons exemples. Ces problématiques peuvent ainsi être étudiées avec d'autres matériaux. Ces études peuvent alors être transposées au cas du tungstène. On peut par exemple avoir recours au carbone. L'avantage étant de tirer parti de la richesse des ressources bibliographiques et techniques allouées à l'étude du carbone. En outre, cela permet de pouvoir utiliser les plasmas de laboratoires qui comme nous le verrons juste après, jouissent d'une grande facilité à produire des poussières par l'utilisation de gaz hydrocarbonés.

B. LES PLASMAS POUSSIÉREUX

1. Historique

Un « plasma poussiéreux » ou « plasma complexe » (*dusty/complex plasma en anglais*) fait référence à un plasma composé de particules dont les tailles vont du nanomètre au micromètre. Dans la suite de ce manuscrit, aucune distinction ne sera faite entre poussières, nanoparticules ou microparticules. Les premières observations de poussières en plasma de laboratoire ont été effectuées par Irving Langmuir en 1924 (**Langmuir, Found et al. 1924**). Ce dernier constata la formation de poussières à partir de la pulvérisation d'une cathode de W dans un plasma d'arc. Il décrit alors pour la première fois l'influence du champ électrique sur ces poussières. Ces dernières sont chargées négativement par l'attachement des électrons du plasma sur leur surface. Elles subissaient alors des mouvements dans la décharge. En 1941, Lyman Spitzer fut le premier à introduire les processus à partir desquelles les poussières du milieu interstellaire acquièrent une charge (**Spitzer 1978**). Plus tard, Alfvén décrit les processus d'agglomération entre poussières qui peuvent mener à la formation de comètes et de planètes (**Alfvén 1954**). Ces études pionnières furent à l'origine de plusieurs découvertes dans le milieu interstellaire. Les anneaux de Saturnes ont été identifiés comme étant composés de fines poussières cosmiques comme le montre la **Figure I.16** (**Hartquist, Havnes et al. 2003**).

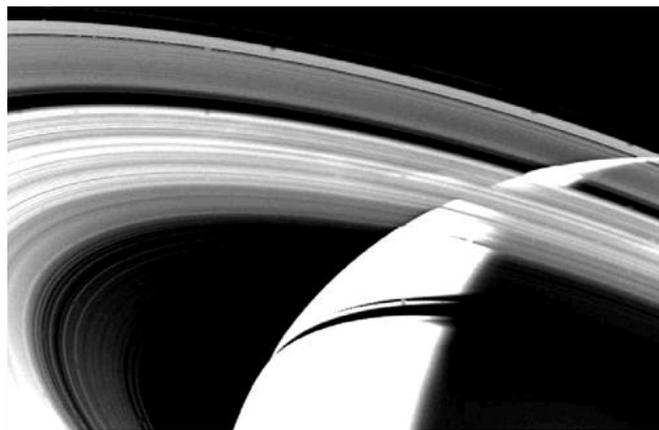


Figure I.16. Image des anneaux de Saturne prises par Voyager 1, montrant les différences de densité entre les anneaux (**Hartquist, Havnes et al. 2003**)

A la fin des années 80, des chercheurs de l'industrie microélectronique découvrirent que des nano/microparticules étaient synthétisées lors d'expériences visant à produire initialement des dépôts à partir d'un plasma de gaz réactifs ou lors de processus de gravure du silicium

(Selwyn, Singh et al. 1989). Selwyn proposa un mécanisme à même d'expliquer la formation de ces particules : ces dernières sont formées par des réactions de polymérisation de précurseurs moléculaires en phase gaz. L'inconvénient majeur de ce processus fut la contamination des dépôts par ces particules que l'on appela alors particules tueuses (*killer particles en anglais*). De cette découverte naquit un engouement pour cette thématique qui était alors uniquement observée sans être réellement étudiée. Certains chercheurs se sont attelés à définir les mécanismes de nucléation des poussières dans les plasmas afin de pouvoir inhiber leur formation lors de ces procédés de dépôt.

En 1994, Boufendi et Bouchoule proposèrent un mécanisme de formation à partir de l'analyse de poussières synthétisées dans une décharge RF Argon/Silane (Boufendi and Bouchoule 1994). A partir de ces expériences, ils parvinrent à proposer un processus en trois étapes : (i) formation de cristallites de qqz nm ; (ii) coagulation de ces dernières pour former des petites particules de qqz dizaines de nm qui se chargent négativement ; (iii) ces dernières croissent alors à partir du dépôt d'espèces réactives provenant du plasma. Cette meilleure compréhension des processus a par la suite ouvert de nouvelles voies de fabrication de nanoparticules à partir d'un gaz par plasma RF. D'abord avec le silicium (Pere Roca i, Chaâbane et al. 2004; Ameya, Marco et al. 2007), celle-ci a été étendue à la formation de poussières à partir de gaz précurseurs hydrocarbonés (CH_4 et C_2H_2) toujours en plasma RF (Géraud-Grenier, Massereau-Guilbaud et al. 2004; Kovačević, Stefanović et al. 2005; Winter, Berndt et al. 2009; Baby, Mahony et al. 2011).

En parallèle, des études ont également été entreprises dans le cadre de la compréhension de la dynamique des particules. Cette seconde thématique a largement été étudiée par de nombreux auteurs (Merlino, Barkan et al. 1997; Bouchoule 1999; Goree, Morfill et al. 1999; Shukla 2002; Mikikian, Boufendi et al. 2003; Piel, Arp et al. 2008).

Depuis ces avancées, la thématique des plasmas poussiéreux a connu un engouement important. On peut classer aujourd'hui cette thématique en deux grandes catégories : les études concernant les processus de formation des poussières et celles concernant la dynamique de ces poussières à travers leurs interactions internes et avec le plasma.

Nous allons décrire ces deux aspects à travers une étude bibliographique essentiellement basée sur les résultats obtenus avec le carbone, les résultats concernant le tungstène étant assez limités.

2. Processus de formation des poussières dans les plasmas

Il existe deux manières de former des poussières dans un plasma :

- ✓ La première consiste à utiliser un gaz comme source d'espèces précurseur de la nucléation de particules, on parlera de **formation par voie homogène**
- ✓ L'autre consiste à produire cette espèce précurseur par pulvérisation d'une cible immergé dans un plasma, on parlera de **formation par voie hétérogène**

Même si la source des précurseurs est différente, les mécanismes de croissances sont similaires. Nous allons ainsi décrire ces mécanismes de croissance.

2.1. Les étapes de croissance menant à la synthèse des poussières

La formation de poussière peut être décrite en plusieurs étapes schématisées par la **Figure I.17** (extrait de (Bleecker 2006)) :

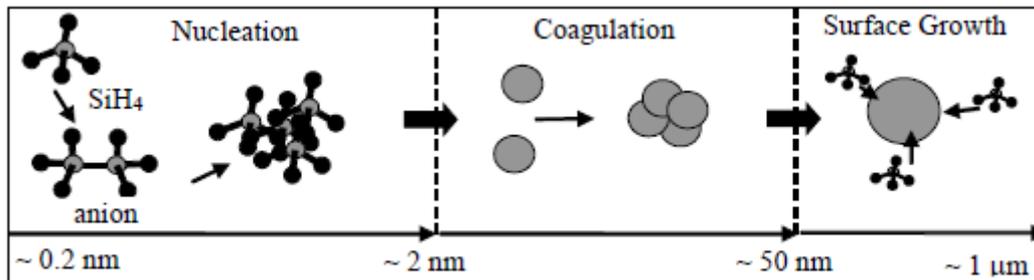


Figure I.17. Représentation schématique des étapes de croissance des poussières en phase gaz (Bleecker 2006).

2.1.1 Stade de nucléation

La nucléation résulte de réactions chimiques entre les espèces produites dans le plasma. Dans les plasmas RF de silane, les ions négatifs ont été identifiés comme les précurseurs les plus probables. Ceci a été entre autres mis en évidence par Howling *et al* (Howling, Dorier *et al.* 1993) qui ont étudié la réponse à la formation de poussières en fonctions du temps de résidence des ions négatifs dans la décharge grâce à des expériences de modulation de la fréquence RF et de spectrométrie de masse. Dans le cas du silane, un modèle de formation a été proposé à partir de la réaction d'un ion négatif Si_xH_y^- avec le silane SiH_4 qui produit un ion excité $(\text{Si}_{x+1}\text{H}_y)^*$ et un hydrogène. L'ion excité peut ensuite relaxer par redistribution de l'excès d'énergie à travers des modes de rotation et de vibration internes ou lors de collisions à trois corps.

Dans le cas des hydrocarbures, des modèles de nucléation ont été proposés à la fin des années 70 par Kobayashi *et al*, Yasuda *et al* et Tibitt *et al.* (Kobayashi, Bell *et al.* 1974; Yasuda, Bumgarner *et al.* 1976; Tibitt, Jensen *et al.* 1977). Ces modèles ont ensuite été améliorés grâce à des analyses expérimentales et de nouveaux modèles qui ont fourni les premiers résultats concrets sur les mécanismes de formation des poussières (Stoykov, Eggs *et al.* 2001; Deschenaux 2002). Deschenaux *et al* ont également suggéré que la formation de poussières pouvait être initiée entre autres par les ions négatifs $\text{C}_{2n}\text{H}_x^-$. Celle-ci est également possible via la réaction des ions négatifs C_nH^- , mais aussi à partir de réactions de condensation des neutres menant à la formation de neutres poly-acétyléniques et de cycles benzéniques (Stoykov, Eggs *et al.* 2001).

De nombreux modèles ont également appuyé la validité de l'hypothèse de formation de poussières par voie d'ions négatifs pour le silane et les hydrocarbures (Perrin, Bohm *et al.* 1994; Kortshagen and Bhandarkar 1999; De Bleecker, Bogaerts *et al.* 2004; Ming, Jan *et al.* 2008; Agarwal and Girshick 2014).

La nucléation peut également s'effectuer à partir d'espèces neutres, puisque le terme nucléation est à la base adopté pour désigner la formation de clusters neutres à partir de vapeur sursaturée. Ce type de nucléation est typiquement celle que l'on retrouve dans le cas d'une pulvérisation ou d'une évaporation (CVD, ablation laser, ...). Les atomes issus de la vapeur se condensent pour former les premiers sites de nucléation. Ce mécanisme de condensation de neutres n'a pas été assez considéré par les auteurs s'intéressant à la formation de poussières dans les plasmas. En effet, la plupart des études dans ce contexte se sont focalisées sur les voies de nucléation mettant en jeu des ions négatifs.

Dans le cas de la pulvérisation plasma, on peut citer Ganguly *et al.* (**Ganguly, Garscadden et al. 1993**) qui ont étudié la formation de particules de carbone sub-micrométriques dans une décharge d'hélium à basse pression initiée grâce à une électrode en graphite excitée à des fréquences d'excitation audio. En 1994, ces mêmes auteurs ont publié une revue dédiée aux phénomènes menant à la formation de poussières à partir de la surface (**Garscadden, Ganguly et al. 1994**). En 1999, Samsonov et Goree (**Samsonov and Goree 1999**) ont synthétisé des poussières de carbone, de tungstène (entre autres) dans une décharge RF d'argon avec des électrodes en graphite.

Plus récemment, on peut citer les études de l'équipe de Cécile Arnas à Marseille dont certaines ont été entreprises en collaboration avec notre équipe. Ces travaux portent sur l'étude des poussières de carbone dans le contexte des machines de fusion dans une décharge DC (**Arnas, Dominique et al. 2005; Dominique, Sant et al. 2005; Bonnin, Lombardi et al. 2007; Michau, Lombardi et al. 2011; Arnas, Michau et al. 2013**). Enfin, des résultats concernant la formation de poussières de tungstène dans la même décharge DC ont récemment été obtenus par cette équipe de Marseille (**K., Couëdel et al. 2013; Couëdel, Kumar K. et al. 2014**). Notre équipe a également présenté ses premiers résultats concernant la synthèse de poussières de tungstène dans un plasma micro-onde ECR lors de la conférence GEC (**Ouaras, Lombardi et al. 2014**).

2.1.2 Stade de coagulation

La coagulation a lieu entre deux particules primaires (collision entre particules nanométriques). A ce stade, les particules peuvent atteindre des tailles de quelques dizaines de nanomètres. Lorsque que leur taille atteint ce stade, elles se chargent négativement par attachement des électrons qui sont les espèces les plus mobiles. Le processus d'agglomération est stoppé lorsque les particules n'ont pas une énergie cinétique suffisante pour vaincre les forces de répulsion coulombienne (**Bouchoule 1999**).

2.1.3 Croissance par dépôt

Cette dernière étape est celle qui permet aux poussières d'atteindre leur taille maximale. Les poussières chargées négativement croissent par collage des espèces neutres et des ions positifs du plasma. Dépendant des conditions plasmas, leur aspect sera plus ou moins compact, elles pourront être sphériques ou d'un aspect poreux. Ceci est conditionné par l'énergie des espèces incidentes et la température des poussières. Si ces dernières sont importantes, l'aspect poreux pourra laisser place à un aspect lisse et compact. En effet, la diffusion des espèces est améliorée

et permet une plus forte mobilité des espèces en surface. Cela permet de combler les sites inoccupés (diminution de l'aspect poreux) (Stoffels 1994; Dominique, Sant et al. 2005).

2.2. Quelques exemples dans les plasmas d'hydrocarbures

2.2.1 Exemples en Plasma RF

Des poussières de carbone ont été obtenues par différents auteurs dans les décharges RF. Leur cinétique de formation et leur comportement dépend essentiellement du gaz utilisé et des conditions de pression et de débit. Les gaz généralement étudiés sont le méthane et l'acétylène dilués dans différents gaz (Ar, N₂, H₂).

Dans le contexte des poussières interstellaires, des poussières de carbone analogues à celles retrouvées dans l'atmosphère de TITAN ont été synthétisées dans une décharge RF à partir de mélanges gazeux N₂/CH₄. (Pereira, Géraud-Grenier et al. 2005; Alcouffe, Cavarroc et al. 2010). Il a été montré que l'ajout progressif d'azote dans le mélange avait un effet catalytique sur la formation de poussières. En effet, l'addition d'azote entraînait une augmentation de la densité électronique et du taux d'ionisation. D'autre part, Vandeveld *et al* ont montré que l'ajout d'azote augmentait de taux de dissociation de CH₄ (Vandeveld, Wu et al. 1999). Pereira *et al* ont montré expérimentalement que le temps d'apparition des poussières est plus rapide lorsque la pression augmente (100 s à 0,7 mbar contre 5 s à 1,6 mbar) (Pereira, Massereau-Guilbaud et al. 2005). A plus basse pression, la formation de poussières n'a pas été observée.

D'autres auteurs ont tenté de reproduire des analogues de poussières carbonées interstellaires dans un plasma RF en utilisant le C₂H₂ comme précurseur de poussières (Kovačević, Stefanović et al. 2005). Dans le contexte des machines de fusion, Winter *et al* ont produit des poussières à partir de mélange Ar/CH₄ et Ar/C₂H₂ (Hong, Berndt et al. 2003; Winter, Berndt et al. 2009). Ces derniers ont mis en évidence que la formation de poussières à partir du CH₄ était beaucoup moins rapide qu'en C₂H₂. En ajoutant un pulse de C₂H₂ dans le mélange Ar/CH₄, les poussières sont alors formées spontanément. Ils ont alors proposé un mécanisme basé sur la réaction des ions C₂H (issus de réaction d'attachement électronique sur C₂H₂) avec le CH₄. En outre, les réactions de polymérisation par espèces neutres ont également été discutées par Stoykov et al (Stoykov, Eggs et al. 2001). Ces derniers ont proposé un mécanisme basé sur la dissociation par impact électronique de C₂H₂ en C₂H qui une fois formé réagit avec le C₂H₂ pour former des espèces poly acétyléniques et des cycles benzéniques. Ce processus a ensuite été étudié par Benedikt *et al* (Benedikt, Consoli et al. 2007) et par Baby *et al* (Baby, Mahony et al. 2011).

2.2.2 Exemples en plasma micro-onde

La formation de poussières en plasma micro-onde a été très peu étudiée. On peut citer Pendleton *et al* qui ont comparé des poussières formées dans un plasma de CH₄ à d'autres poussières formées par différents procédés (hors plasma) (Pendleton and Allamandola 2002). Au LSPM, un modèle a été développé pour considérer la formation de poussières lors du dépôt

de diamant (Mohasseb, Hassouni et al. 2005). Ces expériences ont été effectuées à des pressions supérieures à quelques dizaines de mbar.

A plus basse pression : équivalente à celle des décharges RF (entre 0,1 et qqs mbar), aucune étude n'a été réalisée.

En revanche à des pressions bien inférieures (de 1 à 2 décades), des poussières ont été observées. Ces décharges de types ECR (Electron Cyclotron Resonance) peuvent fonctionner à ces basses pressions grâce à la présence d'un champ magnétique. Ces conditions de pression sont généralement peu propices à la formation de poussières du fait de la faible probabilité d'interactions en phase gaz. L'équipe de Clergereaux *et al* (Calafat, Yuryev et al. 2011), ainsi que l'équipe de Laguardia *et al* (Laguardia, Cremona et al. 2011) et notre équipe (Delacqua 2012) ont observé la formation de poussières en plasma de CH_4 et C_2H_2 .

Calafat a proposé que l'effet de basse pression puisse être compensé par l'effet du piégeage magnétique. Durant la thèse précédente au laboratoire, L. Colina Delacqua a suggéré qu'un mécanisme reposant partiellement sur la croissance des poussières par ions positifs n'était pas impossible. Ces derniers peuvent être confinés pendant une durée assez longue (grâce au champ magnétique) pour permettre la croissance moléculaire (polymérisation) de ces ions et la nucléation de particules solides. Les mécanismes menant à leur formation sont aujourd'hui encore sujets à interprétation.

Dans cette partie, nous avons présenté les processus de croissance des poussières dans un plasma. Nous allons maintenant aborder la seconde branche étudiée souvent en parallèle : la dynamique des poussières.

3. Dynamique des poussières dans les plasmas

Nous avons abordé les processus de réactions qui mènent à la formation des poussières. Néanmoins, d'autres processus peuvent conditionner la taille et la densité des particules dans le plasma. En effet, les particules subissent des forces dans la décharge qui conditionnent non seulement leurs mouvements mais les processus de dynamique d'aérosol (agglomération, dépôt). Lorsque les forces qui les confinent dans la décharge se réduisent, d'autres forces peuvent les amener à être éjectées de la décharge. En fonction de la densité des poussières, des effets collectifs peuvent également s'opérer. Il est souvent nécessaire de coupler une analyse chimique de la décharge à une analyse dynamique des particules afin d'évaluer précisément la cinétique de formation dans la décharge. Les mécanismes de formation des poussières peuvent donc fortement différer en fonction du type de décharge. Nous allons ainsi présenter certains aspects de la dynamique des particules dans un plasma au travers d'une courte bibliographie.

3.1. Confinement et mouvement des poussières dans les plasmas : bilan de forces

La distribution spatiale, le transport et les cycles de formation des poussières peuvent être évalués par le bilan de forces qui s'appliquent sur une poussière. Ces forces dépendent non seulement du rayon des particules r_p et de leurs charges Q_p mais également de l'environnement

dans lequel elles se trouvent qui dépend de la géométrie du réacteur, du type de plasma, des gradients de températures, de la vitesse du fluide, du type de gaz... Nous allons tous d'abord donner les expressions de ces différentes forces, nous discuterons ensuite de leur influence respective sur la dynamique des poussières. Le lecteur pourra se référer à cet ouvrage pour une définition détaillée de ces forces (Shukla 2002).

→ **La force de gravité** \vec{F}_g est une force de sédimentation, elle dépend de la masse de la poussière, elle est donnée par :

$$F_g = \frac{4}{3}\pi r_p^3 \rho_p g \quad \begin{array}{l} - \rho_p \text{ est la masse volumique de la poussière} \\ - g \text{ est l'accélération gravitationnelle} \end{array} \quad \text{I.13}$$

→ **La force électrique** \vec{F}_E est due aux gradients de champ dans les différentes zones de la décharge. Elle agit sur les poussières chargées. Elle dépend de l'intensité du champ électrique et de la charge de la poussière, elle est donnée par :

$$F_E = Q_p E \quad \begin{array}{l} - E \text{ est le champ électrique local} \\ - Q_p \text{ est la charge de la particule} \end{array} \quad \text{I.14}$$

En l'absence d'émission électronique et si $r_p \ll \lambda_D$ (longueur de Debye), on peut considérer que $Q_p = C_p \phi_p = 4\pi\epsilon_0 r_p (V_f - V_p)$, où C_p est la capacité et $\phi_p (= V_f - V_p)$ est le potentiel de surface de la particule que l'on peut considérer égale à la différence entre le potentiel flottant V_f et le potentiel plasma V_p .

→ **La force de frottement ionique** \vec{F}_i est due au transfert de quantité de mouvement des ions par collision avec les poussières. Elle devient dominante dans les zones où le flux ionique est important. Cette force est issue de deux contributions : une force de collection $F_{icollision}$ et une force de collision coulombienne F_{io} . Elle est donnée par :

$$F_i = \overbrace{n_i m_i v_i \pi r_p^2 \left(\frac{8kT_i}{\pi m_i} + v_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{2e\phi_p}{m_i v_i^2} \right)^{\frac{1}{2}}}^{F_{icollision}} + \overbrace{2n_i m_i v_i \pi b_{\pi/2}^2 \left(\frac{8kT_i}{\pi m_i} + v_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \ln \left(\frac{\lambda_D^2 + b_{\pi/2}^2}{b_c^2 + b_{\pi/2}^2} \right)}^{F_{io}} \quad \text{I.15}$$

où n_i et m_i la densité et la masse respective de l'ion ; v_i la vitesse de dérive des ions ; T_i la température de l'ion ; ϕ_p le potentiel de surface de la poussière ; λ_D la longueur de Debye ; $b_{\pi/2}$ est le paramètre d'impact pour une déflexion de l'ion de 90 ° ; b_c est le paramètre d'impact collisionnel de l'ion d'après une théorie OML (*Orbital Motion Limited en anglais*) ;

→ **La force de frottement des neutres** \vec{F}_n . Cette force résulte de la collision des poussières avec les atomes ou molécules neutres du gaz, elle est proportionnelle à la pression des neutres dans l'enceinte. Elle est donnée par l'expression suivante qui est une version évoluée de la relation d'Epstein modifiée par Perrin *et al* (Perrin, Molinas-Mata et al. 1994).

$$\vec{F}_n = -\frac{8}{3}\sqrt{2\pi} r_p^2 m_n n_n \left(v_n^2 + \sqrt{\frac{8k_b T_n}{\pi m_n}} \right) \left(1 + \alpha \frac{\pi}{8} \right) (\vec{v}_p - \vec{v}_n) \quad \text{I.16}$$

où n_n la densité des neutres ; v_p la vitesse des poussières et v_n la vitesse du fluide ; α est le coefficient d'accommodation thermique du gaz sur les poussières.

→ **La force de thermophorèse** \vec{F}_{th} agit lorsque des gradients de température s'instaurent dans la décharge. Les poussières se dirigent des zones chaudes vers les zones froides.

L'expression donnée ci-dessous est celle applicable dans le cas d'un régime moléculaire libre (nombre de Knudsen $\gg 1$), ce qui est le cas pour la plupart des plasmas basse pression. Son expression est donnée par :

$$\vec{F}_{th} = -\frac{32}{15} r_p^2 \alpha \vec{\nabla} T \sqrt{\frac{\pi m_n}{8k_b T_n}} \quad \text{I.17}$$

où r_p est le rayon de la poussière ; α est le coefficient d'accommodation thermique du gaz sur les poussières ; $\vec{\nabla} T$ est le gradient de température ; T_n la température du gaz et m_n la masse du gaz.

Ces forces dépendent du rayon des poussières et les conditions plasma environnantes. Le résultat de ce bilan traduit le mouvement des poussières dans la décharge. Nous avons présenté ces forces et leurs caractéristiques dans le tableau suivant :

Force	αr_p	Orientation
\vec{F}_g	αr_p^3	Direction et sens de \vec{g}
\vec{F}_E	αr_p	Direction de \vec{E} et sens opposé
\vec{F}_i	αr_p^2	Sens du flux ionique = sens de \vec{E}
\vec{F}_n	αr_p^2	Direction de $(\vec{v}_d - \vec{v}_n)$ et sens opposé
\vec{F}_{th}	αr_p^2	Direction de $\vec{\nabla} T_n$ et sens opposé

Tableau I-3. Caractéristiques des différentes forces qui s'appliquent sur les poussières

3.2. Influence des forces sur la dynamique des poussières

A partir du **Tableau I-3**, on peut se donner une idée de l'influence de ces forces en fonction de la taille des poussières. Bouchoule donne les valeurs de ces forces en fonction de deux tailles de particules ($r_p=100$ nm et 1 μm).

Il considère un plasma RF d'argon à 13 Pa avec les conditions suivantes : $n_e=5.10^9 \text{ cm}^{-3}$; $T_e=3$ eV, $E=30 \text{ V.cm}^{-1}$, $\nabla T_n=10 \text{ K.cm}^{-1}$ (**Bouchoule 1999**). Ces valeurs sont données dans le tableau suivant :

Force	$r_p=100 \text{ nm}$	$r_p=1 \text{ }\mu\text{m}$
F_g	$\sim 1.10^{-16} \text{ N}$	$\sim 1.10^{-13} \text{ N}$
F_E	$\sim 2.10^{-13} \text{ N}$	$\sim 2.10^{-12} \text{ N}$
F_i	$\sim 5.10^{-14} \text{ N}$	$\sim 2.10^{-12} \text{ N}$
F_n	$\sim 1.10^{-15} \text{ N}$	$\sim 1.10^{-13} \text{ N}$
F_{th}	$\sim 1.10^{-15} \text{ N}$	$\sim 1.10^{-13} \text{ N}$

Tableau I-4. Ordre de grandeur des forces en décharge RF à P=13 Pa (Bouchoule 1999)

Les poussières chargées sont généralement confinées dans les régions des gaines cathodiques et anodiques là où le champ électrique est le plus intense. Ainsi, pour des particules sub-micrométriques, les forces prédominantes sont les forces électriques et les forces de frottements ioniques. Nitter a étudié l'évolution de ces deux forces et de la force de gravité dans la gaine non-colissionnelle d'une décharge RF à plateaux parallèles (Nitter 1996). Cette étude a été réalisée sur des poussières micrométriques de 3 μm de rayon. Les résultats sont représentés sur la Figure I.18 à laquelle nous avons ajouté un schéma correspondant à l'orientation des poussières en fonction des forces qui s'appliquent (extrait de (Sikimic 2013)).

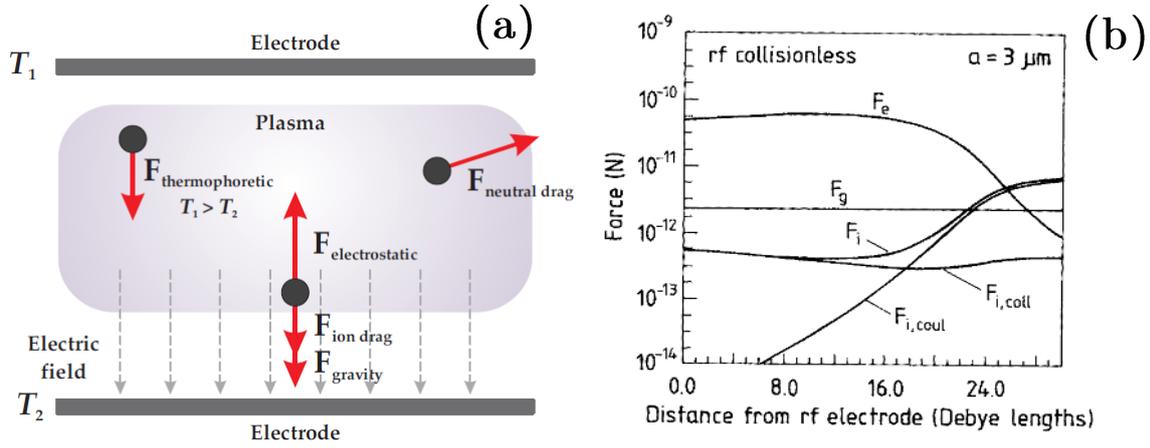


Figure I.18. (a) Représentation schématique des poussières dans une décharge RF à plateaux parallèles (Sikimic 2013) ; (b) évolution de F_E , F_i et F_g dans la gaine en s'éloignant de l'électrode RF (Nitter 1996)

Dans (b), on peut voir que les forces électriques sont prépondérantes et confinent les poussières dans les zones proches de l'électrode RF.

En s'éloignant les forces de frottement ioniques prennent le pas. Ces deux courbes se croisent et la F_i devient prépondérante. La force de gravité devient alors du même ordre de grandeur que ces deux forces. Les zones cathodiques et anodiques sont donc le siège de la dynamique des poussières dans les décharges RF. Nous avons présenté sur la Figure I.19 quelques exemples de nuages de poussières de microparticules et de particules sub-micrométriques obtenue respectivement par (Du, Thomas et al. 2010) et (Dap 2012) dans une décharge RF à plateaux parallèles. Ces images présentent un nuage de poussières illuminé par une nappe laser dans la gaine. On peut voir que le nuage de poussières se densifie aux abords de l'électrode, là où les forces électriques sont dominantes. Le comportement des poussières est collectif. La différence de contraste entre ces deux images est due à la séparation du nuage en deux parties distinctes. Cette séparation provient des différences de tailles entre les poussières.

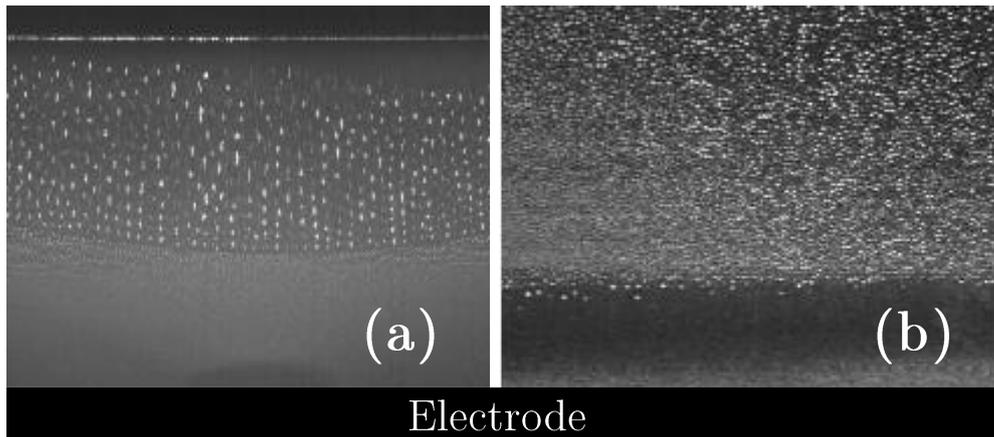


Figure I.19. Image du nuage de poussières aux abords de l'électrode dans une décharge RF à plateaux parallèles d'après (a) (Dap 2012) et (b) (Du, Thomas et al. 2010)

Dans le cas des décharges MO-ECR à très basse pression, les poussières collectées et analysées ex-situ par microscopie ont pu également être observées à l'œil nu dans le plasma. L'équipe de Clergereaux à Toulouse a présenté des images de ces poussières (Drenik, Yurvey et al. 2012). Celles-ci sont présentées sur la **Figure I.20**. Elles adoptent des trajectoires et des vitesses différentes, i.e., beaucoup plus élevées, de celles observées dans une décharge RF (cf. **Figure I.19**). Notons que ce type de poussières a également été observé dans notre décharge durant la thèse de L. Colina Delacqua (Delacqua 2012). On peut également souligner les similitudes avec les poussières observées dans les tokamaks (cf. **Figure I.14**).



Figure I.20. Images des poussières visibles à l'œil nu dans un plasma micro-onde magnétisé à très basse pression (Drenik, Yurvey et al. 2012)

La croissance de ces poussières dans un environnement chimique a priori défavorable ainsi que cette dynamique particulière qui les caractérise restent encore aujourd'hui très mal comprises.

C. POSITIONNEMENT DU LSPM DANS LA THEMATIQUE DES PLASMAS POUSSIÉREUX

1. Positionnement général

La thématique des plasmas poussiéreux a été abordée depuis une quinzaine d'années au sein du LSPM. Celle-ci a démarrée conjointement à la création d'une équipe dédiée à l'étude des interactions plasma surface dans le contexte des machines de fusion thermonucléaire. C'est ainsi que depuis 2005, l'équipe émerge aux projets de la fusion à travers le soutien de la FR-FCM (Fédération de Recherche – Fusion par Confinement Magnétique). A l'origine, le carbone était envisagé comme matériau constitutif du divertor d'ITER. Les études sur le carbone ont donc débuté avec pour objectif l'étude des processus d'érosion physique et chimique et par voie de conséquence l'étude du devenir des espèces érodées dans le plasma. Après la mise au point d'un réacteur pilote CASIMIR 1, l'équipe a développé à partir de 2009 un réacteur nommé CASIMIR 2 dans le cadre d'un projet financé par l'ANR « CWRTH » (Carbon-Tungsten Ternary compounds with Hydrogen for fusion reactor walls). Fort de l'expertise du laboratoire en plasma micro-onde, c'est tout naturellement que ce dernier fut développé à partir de ce mode d'excitation. En outre, au vu des conditions intenses attendues au-devant des parois de fusion, ce réacteur a été conçu à partir de sources MO-ECR fonctionnant dans des gammes de pression très faibles. Ces types de sources permettant d'obtenir de fortes densités de puissance. C'est ainsi qu'a débuté une campagne de caractérisation effectuées durant la thèse de Ligia Colina Delacqua. Durant cette thèse, des poussières incandescentes ont été observées durant des expériences en acétylène et en méthane. Ceci amena l'équipe à s'intéresser à l'étude de ces processus encore mal connus. Un second réacteur pilote appelé *réacteur Monosource* (car il utilise une unique source ECR pour initier le plasma) a alors été proposé pour étudier ces phénomènes. Ce réacteur beaucoup plus léger et flexible que l'équipement CASIMIR permet d'effectuer plus aisément des diagnostics sur le plasma. Des études de spectrométrie de masse sur ces plasmas poussiéreux ont permis de diagnostiquer la présence d'une forte quantité d'ions positifs. Ligia Colina Delacqua proposa alors un modèle de croissance hypothétique basé sur un schéma de croissance des poussières gouverné en partie par les ions positifs. L'influence du champ magnétique en serait la cause, le temps de résidence des ions serait plus important que dans les décharges conventionnelles. Cela représentait donc une problématique nouvelle sur laquelle l'équipe a porté un réel effort. En outre, cette thématique des plasmas poussiéreux était également abordée dans les projets de la fusion. L'équipe a donc renforcé sa contribution vers cette thématique qui reste encore aujourd'hui mal connue.

2. Objectifs de ma thèse

Je suis arrivé dans l'équipe fin 2011. Cette période était marquée par les premières discussions autour d'un retrait éventuel du carbone dans ITER. Ma thèse était donc tournée vers l'étude de la formation de poussières de carbone et de tungstène. Je devais alors synthétiser des poussières nanométriques mixtes C-W par broyage et les exposer au plasma pour étudier leur réponse structurelle. En parallèle, je devais continuer les travaux concernant la formation de poussières de carbone en plasma d'hydrocarbures. Il s'est avéré plus pertinent d'abandonner au moins temporairement la thématique des poussières mixtes pour se consacrer totalement à l'étude des poussières de carbone en plasma magnétisé. Dans le cadre d'un Procope France-

Allemagne porté par Guillaume Lombardi, nous avons formé une plateforme de spectroscopie d'absorption infrarouge fonctionnant avec un Laser à Cascade Quantique, co-financée par l'équipe PEMA et des projets mixtes PEMA-MP4 financés par le labex SEAM. Cette dernière a été déployée pour étudier la cinétique de conversion des espèces précurseurs de poussières. Nous avons donc maintenant accès à des mesures quantitatives de la concentration des espèces clés dans la formation de poussières de carbone. Mais encore fallait-il pouvoir déterminer une relation entre la consommation de ces espèces et la formation de ces poussières. Pour cela, il fallait pouvoir les détecter. Nous avons alors mis au point un système d'extinction laser pour détecter et analyser *in situ* les poussières. En outre, la bibliographie sur les poussières formées dans les plasmas micro-onde était très réduite et ce d'autant plus pour les poussières en plasma micro-onde **magnétisé** et **à très basse pression**. N'ayant donc pas de référence en plasma MO, nous avons alors eu recours à l'utilisation d'une source MO fonctionnant à des pressions supérieures (typiquement celle des décharges RF). Nous avons ainsi obtenu notre propre référence qui nous a permis de mieux appréhender l'étude dans les décharges MO magnétisées.

En parallèle, le conseil ITER faisait savoir que le divertor serait uniquement composé de tungstène. La meilleure façon de former des poussières de tungstène dans des conditions proches des tokamaks est d'avoir recours à un système de pulvérisation haute tension. L'utilisation du WF_6 aurait pu être également envisagée mais trop contraignante en terme de sécurité. Nous avons donc dimensionné un système de polarisation HT impulsionnelle dont la conception a été réalisée par une société (EFFITECH). Nous avons alors mené des expériences visant à produire et à comprendre la formation de poussières de tungstène dans des conditions proches des zones froides des tokamaks.

D. REFERENCES

- Agarwal, P. and S. Girshick (2014). "Numerical Modeling of an RF Argon-Silane Plasma with Dust Particle Nucleation and Growth." *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **34**(3): 489-503.
- Alfvén (1954). "On the origin of the solar system. By H. Alfvén. International series of monographs on physics, Oxford (Clarendon Press), 1954. Pp. viii, 194; 47 Figs., 15 tables." *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **80**(346): 650-651.
- Ameya, B., G. Marco, et al. (2007). "A plasma process for the synthesis of cubic-shaped silicon nanocrystals for nanoelectronic devices." *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**(8): 2247.
- Arnas, C., C. Dominique, et al. (2005). "Carbonaceous Dust Produced by sputtering in Glow Discharges and in the Tore Supra Tokamak." *AIP Conference Proceedings* **799**(1): 88-96.
- Arnas, C., A. Michau, et al. (2013). "Effects of the growth and the charge of carbon nanoparticles on direct current discharges." *Physics of Plasmas* **20**(1): 013705.
- Arnas, C., C. Pardanaud, et al. (2010). "Analyses of dust samples collected in the MAST tokamak." *Journal of Nuclear Materials* **401**(1-3): 130-137.
- Baby, A., C. M. O. Mahony, et al. (2011). "Acetylene-argon plasmas measured at a biased substrate electrode for diamond-like carbon deposition: I. Mass spectrometry." *Plasma Sources Science and Technology* **20**(1): 015003.
- Bacharis, M., M. Coppins, et al. (2012). "Modelling of tungsten and beryllium dust in ITER." *Plasma Physics and Controlled Fusion* **54**(8): 085010.
- Balden, M., N. Endrasser, et al. (2014). "Collection strategy, inner morphology, and size distribution of dust particles in ASDEX Upgrade." *Nuclear Fusion* **54**(7): 073010.
- Balden, M. and J. Roth (2000). "New weight-loss measurements of the chemical erosion yields of carbon materials under hydrogen ion bombardment." *Journal of Nuclear Materials* **280**(1): 39-44.
- Benedikt, J., A. Consoli, et al. (2007). "Time-Resolved Molecular Beam Mass Spectrometry of the Initial Stage of Particle Formation in an Ar/He/C₂H₂ Plasma." *The Journal of Physical Chemistry A* **111**(42): 10453-10459.
- Bleecker, D. (2006). *Ph. D. Thesis*, University of Antwerp.
- Bonnin, X., G. Lombardi, et al. (2007). "Modelling of carbon dust formation by cluster growth in argon plasmas." *Journal of Nuclear Materials* **363-365**: 1190-1194.
- Bouchoule, A. (1999). *Dusty Plasmas: Physics, Chemistry, and Technological Impact in Plasma Processing*, Wiley.
- Boufendi, L. and A. Bouchoule (1994). "Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge." *Plasma Sources Science and Technology* **3**(3): 262.
- Calafat, M., P. Yuryev, et al. (2011). "Carbon Nanoparticle/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Thin Films Formed in ECR Plasma." *Plasma Processes and Polymers* **8**(5): 401-408.
- Cisternas, M., F. Mellero, et al. (2015). "TiN Coatings on Titanium Substrates Using Plasma Assisted Ion Implantation." *Journal of Physics: Conference Series* **591**(1): 012043.
- Couëdel, L., K. Kumar K., et al. (2014). "Detrapping of tungsten nanoparticles in a direct-current argon glow discharge." *Physics of Plasmas* **21**(12): 123703.
- Dap, S. (2012). *Thèse*, Lorraine.
- De Bleecker, K., A. Bogaerts, et al. (2004). "Numerical investigation of particle formation mechanisms in silane discharges." *Physical Review E* **69**(5): 056409.
- Delacqua, L. C. (2012). *Thesis*, University Sorbonne Paris Cité - Paris 13.
- Deschenaux, C. (2002). *PhD*, EPFL.
- Dominique, C., M. Sant, et al. (2005). "Carbonaceous Particles Production in a Sputtering Discharge." *AIP Conference Proceedings* **799**(1): 522-525.
- Drenik, Yurvey, et al. (2012). "Trajectories of Dust Particles in Low-Pressure Magnetized Plasma." *Plasma Science, IEEE Transactions on* **39**(11).
- Du, C.-R., H. M. Thomas, et al. (2010). "Agglomeration of microparticles in complex plasmas." *Physics of Plasmas* **17**(11): 113710.
- Ganguly, B., A. Garscadden, et al. (1993). "Growth and morphology of carbon grains." *Journal of Vacuum Science & Technology A* **11**(4): 1119-1125.
- Garscadden, A., B. N. Ganguly, et al. (1994). "Overview of growth and behaviour of clusters and particles in plasmas." *Plasma Sources Science and Technology* **3**(3): 239.
- Géraud-Grenier, I., V. Massereau-Guilbaud, et al. (2004). "Characterization of particulates and coatings created in a 13.56 MHz radiofrequency methane plasma." *Surface and Coatings Technology* **187**(2-3): 336-342.
- Goree, J., G. E. Morfill, et al. (1999). "Theory of dust voids in plasmas." *Physical Review E* **59**(6): 7055-7067.
- Hartquist, T. W., O. Havnes, et al. (2003). "The effects of charged dust on Saturn's rings." *Astronomy & Geophysics* **44**(5): 5.26-25.30.
- Hong, S., J. Berndt, et al. (2003). "In-situ study of dust particle formation in Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ mixtures." *Surface and Coatings Technology* **174-175**: 754-757.
- Hongchen, W., Z. Huafang, et al. (2004). "Improvement of a microwave ECR plasma source for the plasma immersion ion implantation and deposition process." *Plasma Sources Science and Technology* **13**(3): 420.
- Hopf, C. and W. Jacob (2005). "Bombardment of graphite with hydrogen isotopes: A model for the energy dependence of the chemical sputtering yield." *Journal of Nuclear Materials* **342**(1-3): 141-147.

- Howling, A. A., J. L. Dorier, et al. (1993). "Negative ion mass spectra and particulate formation in radio frequency silane plasma deposition experiments." *Applied Physics Letters* **62**(12): 1341-1343.
- K., K. K., L. Couëdel, et al. (2013). "Growth of tungsten nanoparticles in direct-current argon glow discharges." *Physics of Plasmas* **20**(4): 043707.
- Kajita, S. Wataru, et al. (2009). "Formation process of tungsten nanostructure by the exposure to helium plasma under fusion relevant plasma conditions." *Nuclear Fusion* **49**(9): 095005.
- Kettlitz, M., M. Wendt, et al. (2007). "Plasma diagnostics in Hg-free short-arc lamps for automotive lighting." *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**(13): 3829.
- Kobayashi, H., A. T. Bell, et al. (1974). "Plasma Polymerization of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons." *Macromolecules* **7**(3): 277-283.
- Kortshagen, U. and U. Bhandarkar (1999). "Modeling of particulate coagulation in low pressure plasmas." *Physical Review E* **60**(1): 887-898.
- Kovačević, E., I. Stefanović, et al. (2005). "A Candidate Analog for Carbonaceous Interstellar Dust: Formation by Reactive Plasma Polymerization." *The Astrophysical Journal* **623**(1): 242.
- Laguardia, L., A. Cremona, et al. (2011). "Formation of dust in low-pressure magnetized hydrocarbon plasmas." *New Journal of Physics* **13**(6): 063006.
- Langmuir, I., C. G. Found, et al. (1924). "A NEW TYPE OF ELECTRIC DISCHARGE: THE STREAMER DISCHARGE." *Science* **60**(1557): 392-394.
- Leahy, W., V. Barron, et al. (2001). "Plasma Surface Treatment of Aerospace Materials for Enhanced Adhesive Bonding." *The Journal of Adhesion* **77**(3): 215-249.
- Melnikov, A. V., A. V. Sushkov, et al. (2015). "Physical program and diagnostics of the T-15 upgrade tokamak (brief overview)." *Fusion Engineering and Design* **96-97**: 306-310.
- Merlino, R. L., A. Barkan, et al. (1997). "Experiments on waves and instabilities in dusty plasmas." *Plasma Physics and Controlled Fusion* **39**(5A): A421.
- Michael A. Lieberman, A. J. L. (2005). *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, 2nd Edition, Wiley.
- Michau, A., G. Lombardi, et al. (2011). "Particle Formation In A DC Discharge." *AIP Conference Proceedings* **1397**(1): 185-190.
- Mikikian, M., L. Boufendi, et al. (2003). "Formation and behaviour of dust particle clouds in a radio-frequency discharge: results in the laboratory and under microgravity conditions." *New Journal of Physics* **5**(1): 19.
- Ming, M., B. Jan, et al. (2008). "New pathways for nanoparticle formation in acetylene dusty plasmas: a modelling investigation and comparison with experiments." *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**(22): 225201.
- Mohasseb, F., K. Hassouni, et al. (2005). *Modelling of Ar/H₂/CH₄ Microwave Discharges Used for Nanocrystalline Diamond Growth. Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*. D. Gruen, O. Shenderova and A. Vul', Springer Netherlands. **192**: 93-108.
- Morfill, G. E., M. G. Kong, et al. (2009). "Focus on Plasma Medicine." *New Journal of Physics* **11**(11): 115011.
- Nakano, T., S. Higashijima, et al. (2014). "The emission rates of CH, CD and C 2 spectral bands and a re-evaluation of the chemical sputtering yield of the JT-60U carbon divertor plates." *Nuclear Fusion* **54**(4): 043004.
- Nakano, T., H. Kubo, et al. (2002). "Measurement of the chemical sputtering yields of CH 4 /CD 4 and C 2 H x /C 2 D x at the carbon divertor plates of JT-60U." *Nuclear Fusion* **42**(6): 689.
- Nitter, T. (1996). "Levitation of dust in rf and dc glow discharges." *Plasma Sources Science and Technology* **5**(1): 93.
- Ouaras, Lombardi, et al. (2014). *Diagnostic for dusty plasma*. 67th GEC, USA.
- Pendleton, Y. J. and L. J. Allamandola (2002). "The Organic Refractory Material in the Diffuse Interstellar Medium: Mid-Infrared Spectroscopic Constraints." *The Astrophysical Journal Supplement Series* **138**(1): 75.
- Pere Roca i, C., N. Chaâbane, et al. (2004). "Polymorphous silicon thin films produced in dusty plasmas: application to solar cells." *Plasma Physics and Controlled Fusion* **46**(12B): B235.
- Pereira, J., V. Massereau-Guilbaud, et al. (2005). "Comparison Between Dust Particle Generation In CH₄ or CH₄/N₂ Mixing RF Plasmas." *AIP Conference Proceedings* **799**(1): 259-262.
- Perrin, J., C. Bohm, et al. (1994). "Possible routes for cluster growth and particle formation in RF silane discharges." *Plasma Sources Science and Technology* **3**(3): 252.
- Perrin, J., P. Molinas-Mata, et al. (1994). "Ion drag and plasma-induced thermophoresis on particles in radiofrequency glow discharges." *Journal of Physics D: Applied Physics* **27**(12): 2499.
- Piel, A., O. Arp, et al. (2008). "Complex plasmas: forces and dynamical behaviour." *Plasma Physics and Controlled Fusion* **50**(12): 124003.
- R.E.H.Clark, D. H. R. (2005). *Nuclear Fusion Research*, Springer.
- Rainer Behrisch, W. E. (2007). "Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies." *Springer Science & Business Media* **110**.
- Rohde, V., M. Balden, et al. (2013). "Arc erosion on W plasma facing components in ASDEX Upgrade." *Journal of Nuclear Materials* **438**, Supplement(0): S800-S804.
- Rohde, V., M. Balden, et al. (2009). "Dust investigations at ASDEX Upgrade." *Physica Scripta* **2009**(T138): 014024.
- Rubel (2006). "Analysis of plasma facing materials: material migration and fuel retention." *Physica Scripta* **2006**(T123): 54.
- Rubel (2011). Overview of recent studies of dust in tokamak. *Final RCM*. Vienna.
- Samsonov, D. and J. Goree (1999). "Particle growth in a sputtering discharge." *Journal of Vacuum Science & Technology A* **17**(5): 2835-2840.

- Seiji, S., H. Masaru, et al. (2012). "The 2012 Plasma Roadmap." *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**(25): 253001.
- Selwyn, G. S., J. Singh, et al. (1989). "Insitu laser diagnostic studies of plasma-generated particulate contamination." *Journal of Vacuum Science & Technology A* **7**(4): 2758-2765.
- Shirai, H., P. Barabaschi, et al. (2015). "Progress of JT-60SA Project: EU-JA joint efforts for assembly and fabrication of superconducting tokamak facilities and its research planning." *Fusion Engineering and Design*.
- Shu, W. M., A. Kawasuso, et al. (2007). "Microstructure dependence of deuterium retention and blistering in the near-surface region of tungsten exposed to high flux deuterium plasmas of 38eV at 315K." *Physica Scripta* **2007**(T128): 96.
- Shukla, P. K. (2002). *Introduction to dusty plasma physics*.
- Sigmund, P. (1969). "Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets." *Physical Review Letters* **184**(2).
- Sikimic (2013). *Thesis*, Bochum.
- Spitzer, L. (1978). *Physical processes in the interstellar medium*, Wiley & Son.
- Stoffels, W. (1994). *Electrons, ions and dust in a radio-frequency discharge*. Thesis, Eindhoven University of Technology.
- Stoykov, S., C. Eggs, et al. (2001). "Plasma chemistry and growth of nanosized particles in a C 2 H 2 RF discharge." *Journal of Physics D: Applied Physics* **34**(14): 2160.
- Tibbitt, J. M., R. Jensen, et al. (1977). "A Model for the Kinetics of Plasma Polymerization." *Macromolecules* **10**(3): 647-653.
- Ueda, Y., J. W. Coenen, et al. (2014). "Research status and issues of tungsten plasma facing materials for ITER and beyond." *Fusion Engineering and Design* **89**(7-8): 901-906.
- van Rooij, G. J., J. Westerhout, et al. (2011). "Chemical erosion of carbon at ITER relevant plasma fluxes: Results from the linear plasma generator Pilot-PSI." *Journal of Nuclear Materials* **415**(1, Supplement): S137-S140.
- Vandevelde, T., T. D. Wu, et al. (1999). "Correlation between the OES plasma composition and the diamond film properties during microwave PA-CVD with nitrogen addition." *Thin Solid Films* **340**(1-2): 159-163.
- Weinzettl, V., G. Shukla, et al. (2015). "High-resolution spectroscopy diagnostics for measuring impurity ion temperature and velocity on the COMPASS tokamak." *Fusion Engineering and Design* **96-97**: 1006-1011.
- Winter, J., J. Berndt, et al. (2009). "Dust formation in Ar/CH 4 and Ar/C 2 H 2 plasmas." *Plasma Sources Science and Technology* **18**(3): 034010.
- Yamamura, Y. and H. Tawara (1996). "ENERGY DEPENDENCE OF ION-INDUCED SPUTTERING YIELDS FROM MONATOMIC SOLIDS AT NORMAL INCIDENCE." *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **62**(2): 149-253.
- Yasuda, H., M. O. Bumgarner, et al. (1976). "Plasma polymerization of some organic compounds and properties of the polymers." *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **14**(1): 195-224.

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux et
outils de caractérisation

Chapitre II. Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation

Ce chapitre est consacré à la description des réacteurs plasma utilisés et aux outils de caractérisation du plasma, des nanoparticules synthétisées et des matériaux transformés.

Dans un premier temps, nous présenterons les deux types de source plasma micro-onde utilisées:

- ✓ *une principale fonctionnant sur le principe ECR (Electron Cyclotron Resonance) (Pression = 1.10^3 à 5.10^2 mbar),*
- ✓ *une seconde fonctionnant à plus haute pression (1.10^1 à 1 mbar).*

Ces deux sources seront comparées en termes de principe de fonctionnement et de caractéristiques des plasmas qu'elles génèrent.

Par la suite, nous exposerons les outils diagnostics utilisés lors de cette étude, à savoir :

- ✓ *La Spectrométrie de Masse (SM)*
- ✓ *L'Interférométrie Micro-Onde (IMO)*
- ✓ *La Spectroscopie d'Emission Optique (SEO)*
- ✓ *La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)*

A. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Les réacteurs présentés dans cette section reposent tous sur l'utilisation de sources plasma générées par micro-ondes (2,45 GHz). Les deux réacteurs déjà utilisés avant cette thèse (**Delacqua 2012**) fonctionnent avec des sources plasma dotées d'un aimant permanent de type ECR (*Electron Cyclotron Resonance en anglais*) que l'on appellera par la suite « *Source MO-ECR* ».

Durant ce travail de thèse, nous avons élargi le domaine exploré de conditions de décharge en utilisant une autre source micro-onde sans champ magnétique que l'on nommera par la suite « *Source MO* ». Cette source est utilisée dans le réacteur Monosource qui tire son nom de l'utilisation d'une seule source pour initier le plasma.

Ces deux sources étant utilisées dans le réacteur Monosource nous ferons la distinction suivante dans la suite du manuscrit :

- ✓ La **décharge MO** fera référence au réacteur Monosource fonctionnant avec la source MO,
- ✓ La **décharge MO-ECR** fera référence au réacteur Monosource fonctionnant avec la source MO-ECR,
- ✓ Le réacteur **CASIMIR 2** quant à lui fonctionne uniquement avec des sources MO-ECR (16 sources).

1. Vue d'ensemble

Le **Tableau II-1** expose les principales caractéristiques des réacteurs. Celles-ci ont permis à la fois d'attribuer un rôle précis à chacun des réacteurs, mais ont aussi permis d'élargir nos conditions expérimentales en termes de gamme de pression et de puissance.

Le réacteur Monosource présente des densités électroniques plus faibles que le réacteur Casimir 2 mais sa configuration permet l'utilisation de nombreux diagnostics (plusieurs grandes ouvertures optiques (jusqu'à 9 cm de diamètre)).

	Décharge MO	Décharge MO-ECR	CASIMIR 2
Puissance MO (W)	180 (1 source)	180 (1 source)	3000 (16 sources)
Accès optiques	2 accès face à face	2 accès face à face	Limité (pas d'accès en vis-à-vis)
Pression (mbar)	10^{-3} - $7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$ -1	10^{-3} - $5 \cdot 10^{-2}$
n_e (cm^{-3})	$5 \cdot 10^8$ - $1 \cdot 10^{10}$	$\sim 1 \cdot 10^9$ - $5 \cdot 10^{10}$	10^{11} - 10^{12}

Tableau II-1. Caractéristiques générales des réacteurs d'étude

La comparaison entre le Monosource-Source MO-ECR et le réacteur CASIMIR 2 a déjà fait l'objet de la thèse précédente (**Delacqua 2012**). Nous présenterons ci-après quelques comparatifs plus détaillés des deux types de sources (MO et MO-ECR).

1.1 Source MO-ECR

1.1.1 Présentation

Les sources plasmas MO-ECR ont été essentiellement développées pour des applications en dépôt et gravure (Lacoste, Lagarde et al. 2002; Wang and Diao 2011; Ma, Wu et al. 2014; Seker, Ozdamar et al. 2014; Liu, Qin et al. 2015). Leur avantage réside dans leur fonctionnement à très basse pression (5.10^{-4} à 7.10^{-2} mbar) avec des densités plasma ($n_e \sim 10^9$ à 10^{11}cm^{-3}) souvent supérieures aux autres décharges conventionnelles (décharge diode,...). Ce fonctionnement est rendu possible grâce à l'action d'un champ magnétique statique dont l'intensité peut atteindre 1400 G à 1 mm de l'aimant. En particulier la résonance entre le mouvement de rotation des électrons autour des lignes du champ magnétique correspondant à la résonance cyclotronique électronique, i.e. 875 Gauss, et les oscillations du champ haute fréquence, associée à la très faible fréquence de collisions élastiques permet aux électrons en régime libre (non collisionnel) d'être accélérés efficacement jusqu'à atteindre des niveaux d'énergie leur permettant d'effectuer des collisions ionisantes. En outre, la présence du champ magnétique réduit fortement le transport dans les directions orthogonales aux lignes de champs magnétiques et limite de ce fait la dynamique de perte d'espèces chargées aux parois. La combinaison de ce chauffage efficace et des pertes réduites assure le maintien du plasma à un très haut niveau de densité.

Avec ce type de décharge, les flux ioniques peuvent dépasser 10 mA.cm^{-2} . De plus, le potentiel plasma est assez faible (~ 10 à 30 V), ce qui tend à réduire la pulvérisation physique souvent non souhaitée du substrat à traiter. En outre, les sources MO-ECR permettent de contrôler indépendamment l'énergie et le flux des ions par le biais d'un système externe de polarisation.

En revanche, la présence du champ magnétique tend à réduire l'uniformité du plasma. Cela se répercute sur les profils de densité et de température électronique dans la décharge. Ces dernières diminuent en s'éloignant des régions où le champ magnétique est intense.

1.1.2 Principe et fonctionnement

La source MO-ECR utilisée est une source DP10 provenant de la société Boréal Plasma (Boreal). Celle-ci est présentée sur la **Figure II.1**.

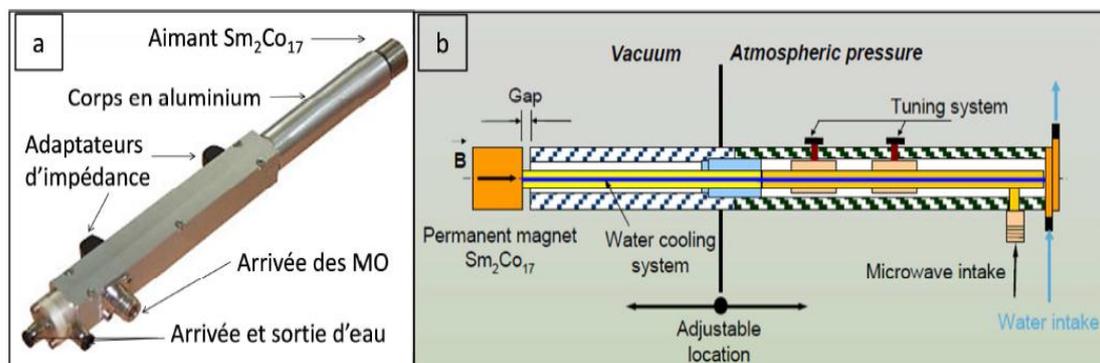


Figure II.1. (a) Photographie de la source MO-ECR (Tran 2006); (b) Schéma de la Source MO-ECR (Béchu 2007)

Dans le principe, une onde électromagnétique de fréquence 2,45 GHz (Micro-onde – MO) se propage dans le tube jusqu'à l'aimant placé perpendiculairement au champ électrique de l'onde. Pour une intensité suffisante du champ magnétique, la production du plasma est obtenue par un mode de couplage résonnant (ECR). Les électrons sont alors accélérés efficacement par le champ micro-onde si l'intensité du champ magnétique est telle que leur fréquence de giration autour des lignes de champ magnétique est égale à la fréquence du champ électrique micro-onde. Pour une fréquence du champ électrique f , on peut calculer la fréquence gyromagnétique de l'électron f_e . Cette dernière est calculée de la manière suivante (avec, m_e la masse de l'électron).

$$f_e = \frac{\omega}{2\pi} = \left| \frac{q}{2\pi m_e} B \right| \quad \text{II.1}$$

Pour une fréquence de 2,45 GHz, cela correspond à une valeur de champ de 875 Gauss. La structure magnétique (aimant permanent) est telle que tous les électrons rapides accélérés à la résonance cyclotronique électronique oscillent entre deux points miroirs sans rencontrer de surface qui pourrait provoquer leur perte. Ainsi, la puissance MO absorbée par les électrons est entièrement consacrée à la production du plasma par collisions ionisantes. En dehors de la zone à fort champ magnétique, le plasma est en diffusion. La **Figure II.2** montre une photographie de la source MO-ECR en fonctionnement avec la zone (lumineuse) de création du plasma (proche de l'aimant) et le plasma de diffusion qui entoure cette zone (région plus sombre).

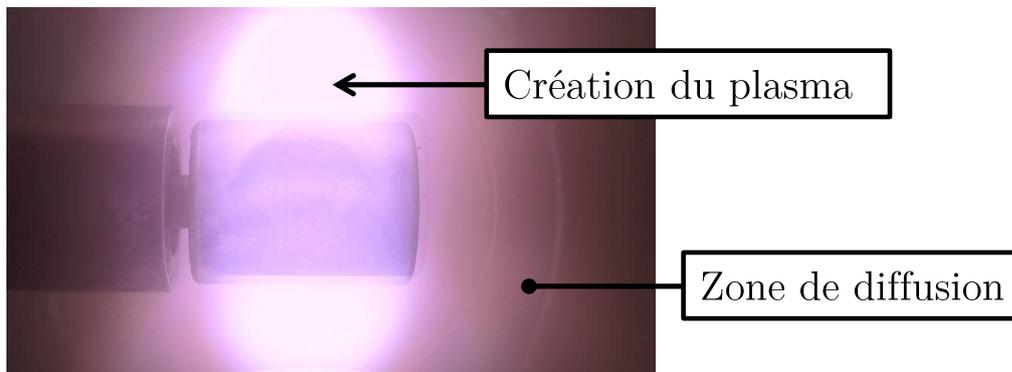


Figure II.2. Photographie de la source MO-ECR en fonctionnement

1.2 Source MO

1.2.1 Présentation

A plus haute pression (au-delà de 0,1 mbar), la fréquence de collision des électrons dans le plasma est du même ordre de grandeur que la pulsation micro-onde. Typiquement, la fréquence de collision électron-neutre est d'environ 1 GHz à 1 mbar contre $\sim 0,01$ GHz à $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Celle-ci est proportionnelle à la densité de neutres n et à la vitesse des particules chargées v .

La résonance cyclotronique électronique devient ainsi moins efficace et le chauffage des électrons est principalement assuré par absorption collisionnelle à la sortie de la source. La densité électronique est bien supérieure (10^{11} à 10^{12} cm^{-3}) à celle des décharges usuelles fonctionnant dans les mêmes gammes de pression (CCP, ICP, Diode DC). En dépit de ces

fortes densités, le recours à une seule source MO assure un volume plasma réduit du fait de l'utilisation d'une excitation micro-onde en comparaison d'une décharge RF (plasma de grand volume).

La flexibilité des sources dipolaires vient du fait que l'on peut obtenir des plasmas de grand volume permettant d'envisager le traitement de grandes surfaces en associant un grand nombre de sources. L'exploitation de cette possibilité est actuellement investiguée par plusieurs équipes académiques. Les résultats des études en cours conditionneront probablement le succès de ce type de décharge qui reste jusqu'à présent peu utilisé dans les milieux industriels et académiques.

Il reste que ces plasmas MO ont été très peu caractérisés dans la bibliographie. On peut citer l'équipe de J. Pelletier à Grenoble (Latrasse, Lacoste et al. 2007; Rayar, Quoc et al. 2009) et l'équipe PEMA du LSPM qui utilise ce type de source en configuration matricielle (16 sources MO) pour le dépôt de diamant (Mehedi, Achard et al. 2014).

1.2.2 Principe de fonctionnement

Une onde incidente émise par un générateur micro-onde se propage dans un guide d'onde. La puissance incidente va parcourir le câble coaxial connecté à la source. En sortie de la source, le champ électrique élevé ($\sim 10^4$ Volts/m) permet la création du plasma. Il s'agit ainsi du même fonctionnement que la source MO-ECR mais sans la présence du champ magnétique permanent. Une photographie du plasma obtenu grâce à cette source est présentée sur la **Figure II.3**. Comme nous pouvons le constater, la zone de création du plasma est localisée en sortie de l'applicateur et le plasma de diffusion entoure cette zone comme dans le cas de la source MO-ECR.

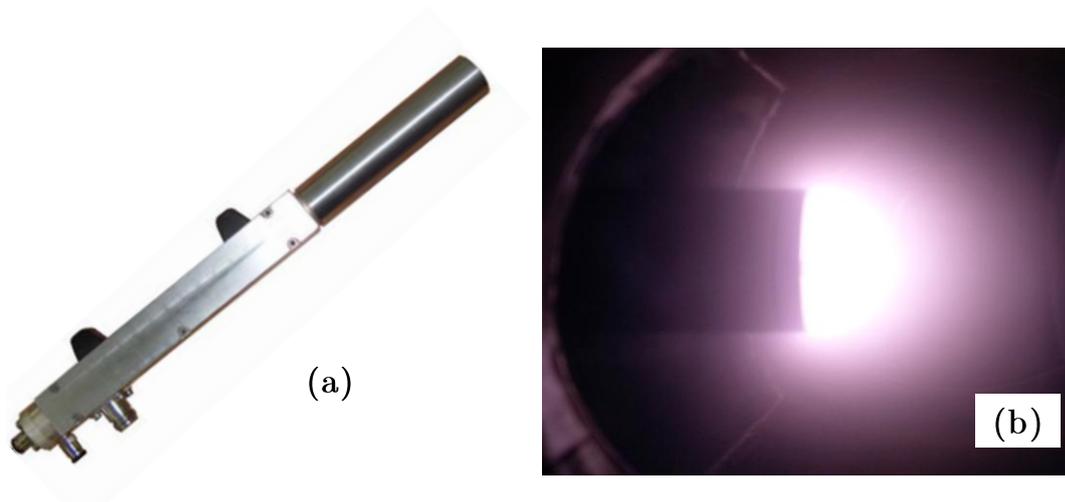


Figure II.3. Photographie de la source MO (a) et (b) en fonctionnement dans le réacteur Monosource

Ces décharges ont souvent été caractérisées en configuration matricielle (avec plusieurs sources combinées). Dans ce type de configuration, l'interaction entre les plasmas générés par différentes sources facilite le maintien du plasma. Lorsque l'on utilise une seule source, le maintien du plasma devient plus difficile et la gamme de fonctionnement d'une source est plus restreinte que dans le cas où elle est associée à d'autres sources en configuration matricielle. Le

fonctionnement d'une source unique a été très peu étudié, notamment dans des mélanges de gaz moléculaires.

Nous avons donc cherché à déterminer la gamme de fonctionnement optimale d'un plasma généré par une source unique.

1.2.3 Gamme de fonctionnement

Notre objectif principal est de déterminer les conditions opératoires favorables à la formation de poussières. Les paramètres les plus influents pour leur synthèse sont : la pression, le débit, le mélange gazeux et la puissance plasma. Sur l'ensemble de ces paramètres, le choix de la pression et de la puissance est limité par la source elle-même. En plasma d'argon, le constructeur indique une gamme de pression allant de $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ à qqs mbar à la puissance maximale de fonctionnement de la source, soit 180 W. Ceci a été vérifié pour des débits allant de 1 à 3 sccm.

Nous avons ainsi parcouru un domaine de conditions en s'assurant d'obtenir une gamme de puissance/pression/débit avec lesquelles nous pouvons allumer un plasma stable sur des temps longs (30 min) dans des mélanges gazeux de compositions variées. Le choix des proportions du mélange gazeux a été établi sur la référence des travaux effectués en plasma MO-ECR (**Delacqua 2012**). L'hydrogène et l'argon ont été choisis comme gaz de dilution. Le premier a été choisi afin de s'accorder au contexte des machines de fusion préalablement étudié dans l'équipe et le second pour diluer les précurseurs sans réactions chimiques supplémentaire de par son caractère inerte.

Une fois les conditions déterminées, nous avons ainsi établi les conditions opératoires envisageables de fonctionnement. Celles-ci sont résumées dans la **Figure II.4**.

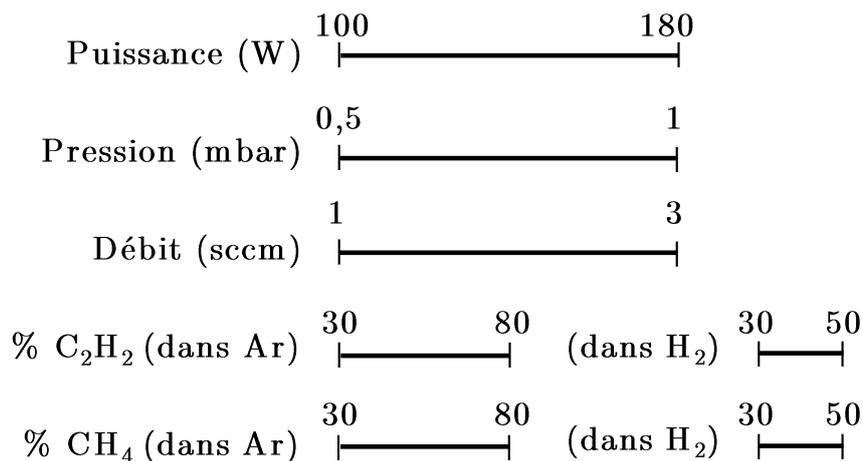


Figure II.4. Domaine de fonctionnement de la source MW

2. Réacteur Monosource

La Figure II.5 montre une photographie et un schéma du réacteur Monosource.

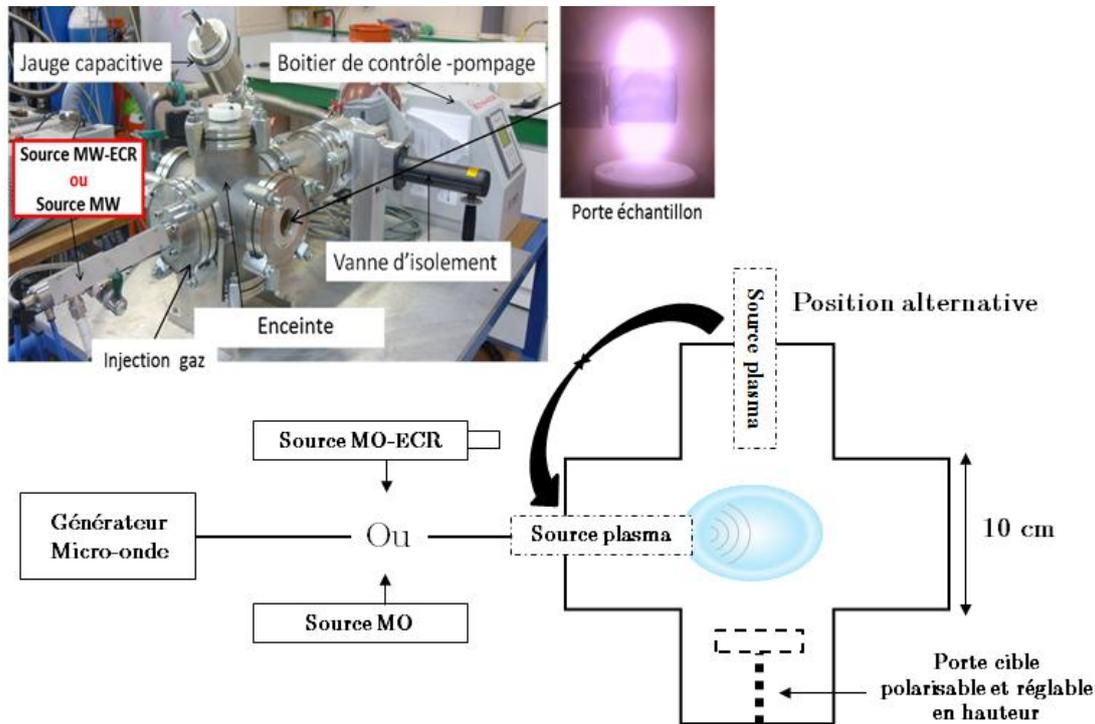


Figure II.5. Photographie et schéma du réacteur Monosource

Les sources MO-ECR et MO ayant les mêmes dimensions, elles peuvent être utilisées dans la même enceinte de vide et avec les mêmes accessoires de gestion des fluides, i.e., débitmètres, groupes de pompage, etc. Le passage des expériences en MO-ECR aux expériences en MO se fait par simple substitution des sources dipolaires. Pour les expériences visant à étudier la formation de poussières par voie hétérogène, une cible polarisée peut être insérée dans la zone inférieure de la chambre. La source plasma (MO ou MO-ECR) peut être placée sur le côté ou en vis-à-vis de la cible pour dégager les accès optiques dédiés aux études spectroscopiques ou autres.

Nous décrivons dans les sections qui suivent les éléments du dispositif composant le réacteur Monosource représenté Figure II.5.

2.1 Enceinte

L'enceinte est composée d'une croix en inox à six voies (DN 100), de volume 5,12L. Une bride est dédiée au système de pompage. La source est montée sur l'enceinte à travers l'une des 5 brides DN 100 disponibles. Les autres brides servent de support aux diagnostics. Généralement, des optiques en BK7 viennent habiller 2 brides en vis-à-vis pour les diagnostics spectroscopiques.

2.2 Génération du plasma

Le plasma est généré par une des sources (MO ou MO-ECR) capables toutes deux de coupler une puissance allant jusqu'à 180 W. Elles sont alimentées par un générateur micro-onde SAIREM (2,45 GHz) pouvant délivrer au maximum une puissance de 1,2 kW. L'onde est transmise le long d'une ligne coaxiale de transmission jusqu'à la source installée sur l'enceinte. La ligne coaxiale comprend un circulateur avec une charge à eau adaptée pour absorber la puissance réfléchie.

2.3 Système d'injection des gaz

L'introduction du gaz dans l'enceinte est contrôlée par des débitmètres massiques de marque Bronkhorst. Chacun étant spécifiquement calibré pour le gaz qu'il contrôle (gamme de 10 ou 100 sccm). Pour les études de la formation de poussières par voie homogène : l'argon, l'hydrogène, l'acétylène et le méthane ont été utilisés. En voie hétérogène, nous avons utilisé l'argon et l'hydrogène.

2.4 Système de pompage et jauge

Le vide limite atteint dans l'enceinte est de $5 \cdot 10^{-6}$ mbar grâce à un système de pompage de marque Edwards constitué de deux pompes, une pompe primaire sèche et une pompe turbomoléculaire. Une vanne tiroir manuelle étanche est placée devant le système de pompage pour isoler le réacteur.

La pression est lisible directement sur le boîtier de contrôle. La mesure du vide limite est assurée par un combiné Penning-Pirani de marque Edwards. La pression du procédé est quant à elle mesurée par une jauge capacitive MKS (gamme 0,1 mbar).

2.5 Porte échantillon

Un porte échantillon polarisable en inox réglable en hauteur et isolé par une pièce en Macor (vitre-céramique isolant) est disposé sur la bride inférieure.

2.6 Applications du réacteur Monosource

Le réacteur Monosource tient son nom de l'utilisation d'une unique source MO-ECR pour initier le plasma. Celui-ci a été employé exclusivement pour l'étude de la formation de poussières de **carbone** et de **tungstène** compte tenu de sa configuration en croix qui permet d'accéder à de nombreux diagnostic en parallèle.

De plus, la présence d'une seule source permet une modélisation plus aisée avant de pouvoir intégrer un modèle sur 16 sources. Ainsi, ce réacteur peut être caractérisé de réacteur « pilote » et permet une compréhension plus « simple » des phénomènes de croissance des poussières et une validation des conditions opératoires et diagnostiques à plus petite échelle avant de passer au réacteur CASIMIR 2.

3. Réacteur Casimir 2

La **Figure II.6** montre une photographie ainsi que des schémas relatifs aux parties importantes du réacteur CASIMIR 2 (Chemical Ablation, Sputtering, Ionisation, Multi-wall Interaction and Redeposition).

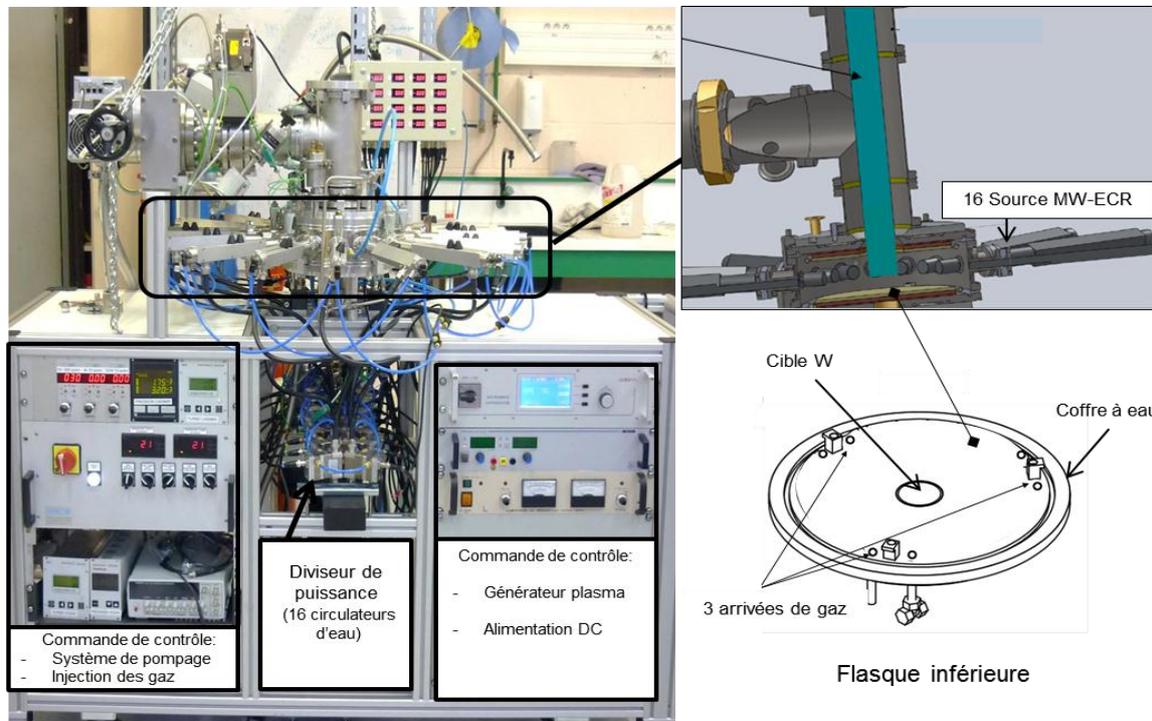


Figure II.6. Photographie et schémas du dispositif CASIMIR 2

Nous allons décrire ci-après, chaque partie du réacteur CASIMIR 2 introduites dans la **Figure II.6**. Des modifications ont été apportées sur le réacteur par rapport à la configuration initiale utilisé durant la thèse précédente (**Delacqua 2012**), notamment au niveau du système d'injection de gaz et du porte-substrat.

3.1 Enceinte

Il s'agit d'une enceinte circulaire à double paroi refroidie à l'eau de 3,2 litres en acier inoxydable Z2CND17-12 (Largeur = 26,1 cm et hauteur = 6 cm). C'est un acier austénitique qui présente un caractère amagnétique et une résistance chimique élevée. Ce choix a été fait afin d'éviter que la chambre ne s'aimante en présence du champ magnétique imposé par les crayons et qu'elle ne se fragilise en présence d'hydrogène et d'oxygène. Cette enceinte est pourvue de 16 ouvertures en DN28 équidistantes le long de la circonférence afin de pouvoir disposer les sources MO-ECR de façon homogène. La principale caractéristique de ce réacteur est son rapport '*surface exposée au plasma/volume du réacteur*' élevé qui est de l'ordre de 22,6 m⁻¹. Un schéma de l'enceinte est présenté sur la **Figure II.7**.

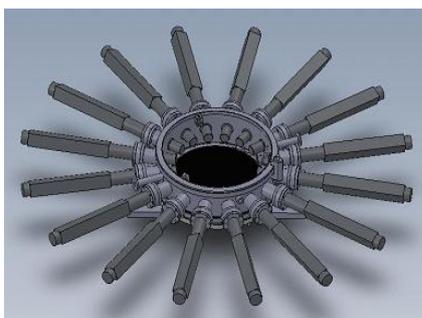


Figure II.7. Schéma de l'enceinte avec 16 sources MO-ECR

3.2 Génération du plasma

Le plasma est généré par les 16 sources alimentées par un générateur micro-onde SAIREM (2.45 GHz) de 3 kW. Chaque source est reliée au générateur *via* un diviseur de puissance et les micro-ondes réfléchies sont dirigées vers 16 circulateurs refroidis.

3.3 Système d'injection des gaz

Les gaz sont introduits dans l'enceinte à travers les 3 orifices disposés en triangle sur la flasque inférieure. Le débit des gaz entrant est contrôlé par trois débitmètres massiques de marque Bronkhorst. Chaque débitmètre a un débit maximal de 10 sccm : un calibré sur l'hydrogène, un autre sur l'argon et un dernier sur l'hélium. La distribution et la position des entrées de gaz sont restées inchangées, seul le dispositif d'acheminement des gaz a été modifié. En effet, tout d'abord les vannes en sorties des débitmètres ont été remplacées par de nouvelles vannes à quart de tour en inox et une vanne à quart de tour membranaire a été installée en sortie du débitmètre H₂. Les raccords Swagelok classiques ont quant à eux été changés par des raccords à étanchéité de surface par joint torique de type VCO en acier inoxydable 316L. Ces modifications ont permis de résoudre les problèmes de vide récurrents.

3.4 Système de pompage et jauge

Le système de pompage est composé d'une pompe sèche Alcatel ACP15, assurant un vide primaire (10^{-2} à 10^{-3} mbar), et d'une pompe turbo-moléculaire Pfeiffer ayant un débit de pompage de 250 L/s permettant d'atteindre un vide secondaire limite de l'ordre de quelques 10^{-5} mbar. Pour la mesure de la pression, deux jauges sont installées sur le réacteur : un Combiné Penning-Pirani (modèle Ionivac, Leybold) pour mesurer le vide limite et une jauge capacitive absolue de gamme 1 mbar (modèle Ceravac, Leybold).

3.5 Porte échantillon

Initialement, les cibles étaient vissées sur une pièce en cuivre polarisable. Des caches, l'un en alumine et l'autre en inox étaient posés sur la pièce en cuivre de manière à isoler cette dernière du plasma et n'exposer que les cibles. Un problème persistant nous a poussés à modifier le système de polarisation. En effet, après plusieurs expositions, la plaque d'alumine avait tendance à se casser (contraintes mécaniques et thermiques excessives). Ces pièces étant faites sur mesure, le coût de remplacement était conséquent. Ainsi, il a été choisi d'utiliser une seule

cible au centre de la chambre, isolée par une pièce en Macor usiné à l'atelier. La **Figure II.8** illustre le changement opéré sur le système de polarisation.

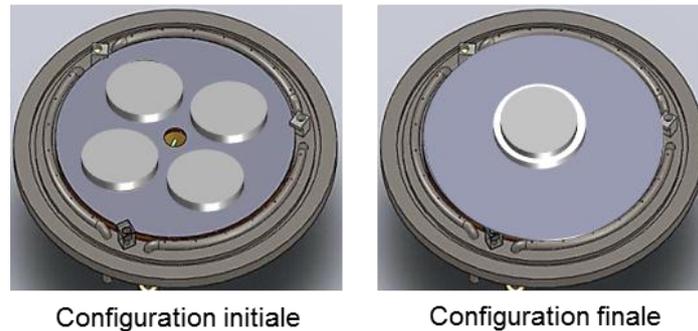


Figure II.8. Représentation schématique du porte cible avant et après modification

3.6 Applications

Dans le cadre de cette thèse, le réacteur CASIMIR 2 a été uniquement utilisé pour les expériences sur le tungstène, essentiellement pour étudier les modifications de surface sur le tungstène après exposition au plasma.

Le choix ou non de l'utilisation de CASIMIR 2 pour cette étude repose sur deux critères :

- ✓ Ses caractéristiques en termes de puissance autorisent un flux d'ions beaucoup plus important et à peu près proportionnel au nombre de sources. Cela permet d'élargir notre domaine d'étude en termes de flux et fluence. En effet, la gamme de flux pertinente pour l'étude des modifications de surface sur le tungstène sous plasma d'hydrogène dans le cadre de la fusion n'a été satisfaite qu'en utilisant le réacteur CASIMIR 2.
- ✓ Le deuxième critère est d'ordre conceptuel. En effet, la configuration du réacteur ne permet pas d'accéder à des diagnostics spectroscopiques pertinents compte tenu des limitations liées aux entrées optiques. Ainsi, l'étude sur la croissance de poussières de carbone par voie homogène et hétérogène a été exclusivement réservée au réacteur Monosource.

B. OUTILS DE CARACTERISATION

1. Caractérisation du plasma

Dans cette section, nous présentons les techniques utilisées pour la caractérisation du plasma. Ces outils complémentaires permettent d'obtenir des informations sur les paramètres électroniques ainsi que les espèces contenues dans le plasma. Les diagnostics présentés ici sont largement utilisés pour l'étude des plasmas et ne seront décrits que brièvement dans le principe.

1.1 Spectroscopie optique d'émission

Cette technique permet de détecter les espèces d'un plasma en analysant la lumière émise par le plasma. Contrairement aux autres diagnostics spectroscopiques, cette technique ne nécessite pas l'utilisation d'un laser, la source de lumière étant le plasma lui-même. Plusieurs espèces peuvent être analysées simultanément (spectre large). Il peut être utilisé dans le cas le plus

simple pour la détection d'espèces en suivant les raies d'émission d'intérêt. La spectroscopie d'émission peut également être utilisée pour des mesures de températures (**Lombardi, Bénédic et al. 2004**) ou de densité relative d'espèces en utilisant les techniques d'actinométrie (**Erdinc, Sanbir et al. 2014**).

1.1.1 Principe de fonctionnement

Une espèce atomique ou moléculaire dans un plasma est excitée par collision avec un électron libre du plasma qui fait passer un électron lié de l'espèce à un niveau d'énergie supérieur correspondant à un état excité de l'espèce considérée. Si l'état ainsi obtenu n'est pas métastable, l'espèce excitée aura tendance à retourner par cascade radiative vers un niveau d'énergie inférieur (pas nécessairement identique à son niveau de départ). Cette désexcitation entraîne l'émission de photons avec une longueur d'onde bien définie.

Le principe de cette technique repose sur l'analyse de l'émission de ces photons. L'intensité de cette émission renseigne sur la présence de l'espèce et sur sa population dans l'état excité émetteur. D'un point de vue pratique, il existe un grand nombre d'espèces du plasma pouvant être dans plusieurs états excités et ainsi produire des spectres d'émissions avec un grand nombre de raies, dont chacune correspond à un processus de désexcitation radiatif.

La lumière du plasma est donc d'abord collectée puis dispersée dans l'espace des longueurs d'ondes par un ou plusieurs monochromateurs (ou polychromateurs) afin d'identifier les différentes émissions. Les intensités provenant des différentes longueurs d'onde sont transformées en courant électrique par un détecteur adapté. La **Figure II.9** ci-dessous montre un schéma de principe.

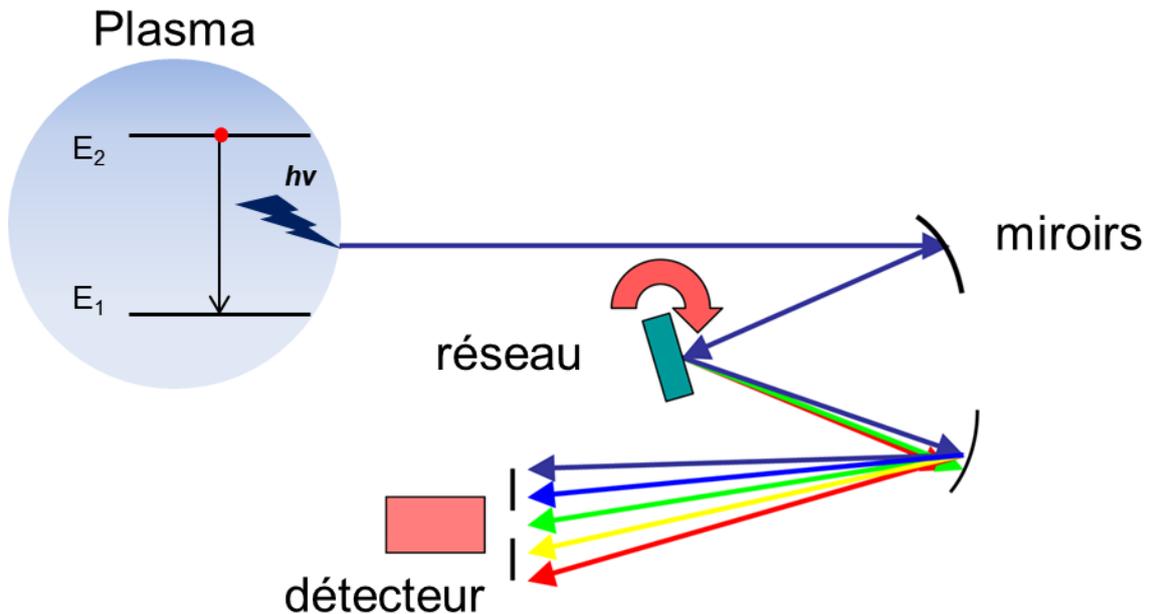


Figure II.9. Schéma de principe de la spectroscopie optique d'émission

1.1.2 Application à notre étude

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé deux monochromateurs (comparé sur le **Tableau II-2**) :

	Jobin-Yvon THR 1000	Jobin-Yvon Spex 320
Gamme spectrale (nm)	190-800	200-900
Détection	PM	CCD
Focale (m)	1	0.32
Réseau (traits/mm)	1800	1200 ou 1800

Tableau II-2. Tableau comparatif des 2 monochromateurs utilisés

La résolution du THR 1000 est plus importante et adaptée aux mesures de températures par élargissement Doppler. L'utilisation du PM en détection, limite la fenêtre spectrale d'acquisition mais facilite le suivi temporel des raies d'intérêt. Le Spex 320 quant à lui est moins résolu mais il présente l'avantage de permettre une acquisition de spectres sur un large domaine spectral (CCD).

Ces deux monochromateurs sont complémentaires et selon l'objectif visé, il convient à l'utilisateur de choisir le plus approprié. Ainsi, dans ce travail, la spectroscopie d'émission nous a essentiellement permis d'identifier les espèces présentes dans le plasma et de suivre temporellement des raies d'émission pertinentes pour comprendre les phénomènes de croissance de poussières.

1.2 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est un outil qui permet de caractériser la composition chimique de plasmas complexes. Contrairement aux diagnostics optiques qui ne permettent de sonder que des espèces simples qui nécessitent souvent l'utilisation de sources de lumières spécifiques aux espèces recherchées, la spectrométrie de masse permet en principe d'accéder à toutes les espèces, neutres ou chargées, présentant un rapport de masse à la charge, m/z , inférieure à une limite supérieure caractéristique de l'équipement. L'inconvénient de la spectrométrie de masse réside dans son caractère intrusif.

1.2.1 Principe

La spectrométrie de masse permet d'obtenir la composition du plasma par l'extraction des espèces par un orifice de prélèvement adapté. Généralement, la taille de cet orifice est limitée à quelques centaines de microns pour éviter que celui-ci soit plus grand que la longueur de Debye, au risque que le plasma pénètre dans l'enceinte. De plus, la chambre étant sous vide poussé ($P \sim 10^{-9}$ mbar) afin de diminuer le risque de recombinaison, le diamètre de l'orifice ne doit pas être trop important ($< 200 \mu\text{m}$).

La **Figure II.10** expose les différentes étapes menant à l'acquisition d'un spectre de masse et le spectromètre utilisé pendant nos campagnes de manipulations.

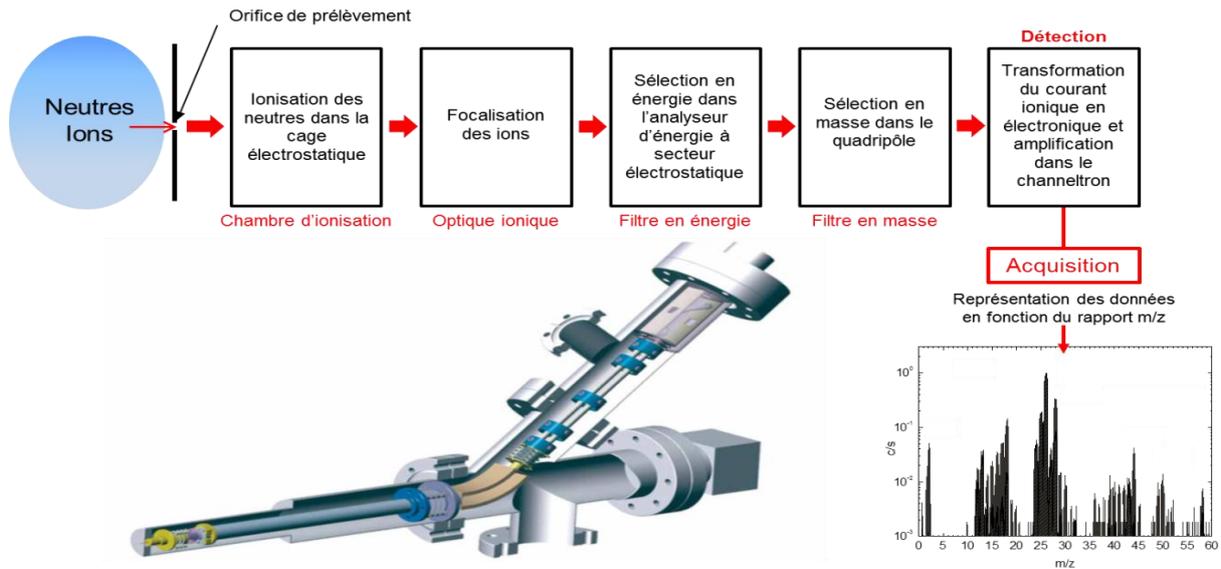


Figure II.10. Schéma de principe de la Spectrométrie de masse et Spectromètre de masse Hiden EQP 500

Les espèces prélevées entrent dans la chambre d'ionisation, les neutres sont ionisés par un faisceau d'électrons mono-énergétique réglable dont l'énergie est fixée par défaut à 70 eV. A cette énergie, les sections efficaces d'ionisation sont en effet à leur maximum pour la majorité des espèces. Les ions sont ensuite filtrés en énergie et en masse. Le courant des ions sélectionnés est ensuite transformé en électrons et amplifié dans le Channeltron avant détections et comptage. On obtient finalement un spectre comme celui présenté dans la figure II.10.

1.2.2 Application à notre étude

Le spectromètre de masse utilisé est le modèle EQP 500 de la marque Hiden qui possède trois modes d'acquisition. Celui-ci permet d'obtenir des spectres allant jusqu'à $m/z=500$. Le mode RGA (*Residual Gas Analysis en anglais*) permet d'étudier des espèces neutres. Les modes SIMS+ et SIMS- (*Secondary Ions Mass Spectrometry en anglais*) sont dédiés quant à eux à l'étude des ions espèces positifs et négatifs extraits du plasma. Ce diagnostic peut nous permettre de remonter aux distributions en énergies des ions (FDEI). De plus, nous pouvons utiliser le système de détection au seuil pour l'analyse des radicaux.

Dans cette thèse, le spectromètre de masse a été utilisé exclusivement pour les études sur le carbone dans le réacteur Monosource.

1.3 Interférométrie micro-onde (IMO)

1.3.1 Objectif

L'Interféromètre Micro-Onde (IMO) est un outil qui a servi à déterminer la densité électronique (n_e) dans le réacteur Monosource. Il convient de rappeler que les poussières agissant comme des pompes à électrons, une décroissance de la n_e reflète la croissance de poussières dans le plasma. Ce diagnostic présente l'avantage d'être non intrusif en comparaison des sondes de Langmuir qui sont de plus mal adaptées aux plasmas de dépôts. Les mesures de densité par élargissement

Stark n'étant pas non plus envisageables dans nos conditions où les n_e sont faibles, cette méthode s'est trouvée être la plus appropriée pour l'étude de nos plasmas. Il a été utilisé en collaboration avec Lénaïc Couedel du laboratoire PIIM à Marseille.

Les conditions plasma favorisant la formation de poussières ayant déjà été déterminées et maîtrisées, cette technique nous a permis d'analyser l'évolution de la densité du plasma dans des conditions de décharge favorisant ou inhibant la formation de poussières. Elle a ainsi été utilisée en soutien aux résultats d'extinction/diffusion laser (ce diagnostic sera décrit dans le prochain chapitre).

1.3.2 Principe

Nous passerons ici en revue uniquement les grandes lignes de cette méthode et la théorie à appliquer dans son utilisation la plus simple. On pourra retrouver plus de détails dans ces références (Mark, Nicolas et al. 2006; Dittmann, Küllig et al. 2012; Derkaoui, Rond et al. 2014). L'IMO repose sur l'interaction des ondes électromagnétiques avec un plasma. Dans ce cas précis, un faisceau micro-onde subit un déphasage en traversant le plasma.

Ce déphasage est la conséquence des différences de vitesses de phase des deux milieux. Elle repose donc sur la mesure de l'indice de réfraction du plasma. Ce déphasage est directement lié à la n_e par :

$$\Delta\phi = \frac{\pi}{\lambda_{IMO} \cdot n_c} \int_{-L/2}^{L/2} n_e(r) dr \quad \text{II.2}$$

où λ_{IMO} (m) est la longueur d'onde de l'IMO utilisé, n_c (m^{-3}) est la densité de coupure qui dépend de l'IMO utilisé, $n_e(r)$ (m^{-3}) est le profil de densité électronique le long de la ligne de visée du faisceau micro-onde, L (m) est la longueur du plasma

L'équation II.2 met en évidence plusieurs paramètres caractéristiques à prendre en compte pour la mesure. Ceux-ci seront traités point par point afin d'éclaircir les limites liées à cette mesure.

1.3.3 Profil de densité

Cette méthode donne accès à une mesure de n_e intégrée sur la ligne de visée. La connaissance du profil de densité est donc nécessaire. Les profils paraboliques obtenus le plus souvent dans le cas des plasmas micro-onde, peuvent être traités en utilisant l'équation II.3 (Derkaoui, Rond et al. 2014). Par contre, si le n_e est homogène sur toute la longueur du plasma, la mesure de n_e est directe.

$$n_e(r) = n_{e,max} \left(1 - \frac{4r^2}{L^2} \right) \quad \text{II.3}$$

Ces deux types de profils sont simplistes. Il existe en réalité autant de profils que de types de plasma. Le profil de densité est imposé non seulement par le type d'excitation, les gammes de pression mais aussi par la géométrie du réacteur. Les considérations à prendre en compte quant

aux profils de densité sont délicates et demandent généralement l'appui d'un autre diagnostic de mesure spatiale de n_e ou d'un modèle au moins 1D du plasma.

1.3.4 Densité de coupure

En termes de valeur, la densité de coupure est la densité maximale atteignable par la mesure. En pratique, elle correspond à la valeur à partir de laquelle les micro-ondes sont réfléchies. L'onde ne se propage plus dans le plasma et il devient impossible de remonter à la n_e . Cette densité de coupure est déterminée par la fréquence des micro-ondes, elle s'exprime selon l'équation :

$$n_c = \frac{\omega^2 \cdot \epsilon_0 \cdot m_e}{e^2} \approx 1,27 \cdot 10^{10} \cdot f^2 (GHz) \quad \text{II.4}$$

A titre d'exemple, l'IMO utilisé pour notre étude ($f=26,5$ GHz) présente une n_c de l'ordre de $8,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. En augmentant la fréquence (pour des IMO existants), on obtient par exemple une $n_c \sim 7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ pour une fréquence de 75 GHz.

La limite inférieure dépend quant à elle du déphasage minimum que l'on peut mesurer ($\Delta\phi$). La longueur du plasma est le second facteur déterminant. Qualitativement, la densité des électrons peut être exprimée par :

$$n_e = (C \cdot \Delta\phi) / L \quad \text{II.5}$$

où C représentant une constante.

La densité des électrons est inversement proportionnelle à la longueur du plasma. Plus la longueur du plasma est grande, plus la limite inférieure est faible. Typiquement, pour un plasma de quelques cm, on obtient une limite basse de l'ordre de 10^9 cm^{-3} . L'IMO à la fréquence de 26,5 GHz peut finalement permettre d'effectuer des mesures de densité plasma dans la plupart des décharges basses pression qui présentent des valeurs de n_e compris entre $\sim 10^9$ et $8,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

1.3.5 Dispositif utilisé

L'IMO utilisé est un interféromètre commercial MiWitron fonctionnant à 26,5 GHz avec une précision de $0,1^\circ$. Cet équipement nécessite un accès optique dégagé en face à face sur un diamètre d'interaction minimale correspondant à ~ 1 cm (26,5 GHz). Celui-ci est présenté dans la **Figure II.11**. Le transmetteur et le récepteur sont placés en entrée et en sortie du réacteur en vis-à-vis. Des lentilles sont placées devant ces deux éléments.

Le récepteur et le transmetteur sont reliés entre eux par un câble de connexion. Le transmetteur est ensuite relié au dispositif de contrôle sur lequel le « zéro » est fait sans plasma. La longueur du plasma est la donnée d'entrée du contrôleur. Ce dernier est ensuite connecté à un oscilloscope Lecroy 500 MHz afin d'obtenir directement la densité électronique ($1 \text{ mV} = 10^9 \text{ cm}^{-3}$). Sa résolution temporelle de mesure est autour de la μs .



Figure II.11. IMO MiWitron

1.3.6 Mesure de densité

Afin d'accéder à la mesure de la densité, il a fallu déterminer la longueur du plasma, qui est le paramètre clé dans la mesure. De plus, il a fallu aussi s'accorder sur le profil de densité sur toute la longueur du plasma. Pour cela, nous nous sommes accordés aux mesures spatiales de densité (Sonde de Langmuir) déjà effectuées sur le réacteur Monosource avec la source MO-ECR. Nous nous sommes ainsi placés dans les mêmes conditions plasma en partant d'un plasma d'Argon à $P=10^{-3}$ mbar.

Le faisceau micro-onde a été placé de manière à être situé dans les zones à faibles champ magnétique où nous savons que la densité présente un profil homogène. Connaissant la valeur de densité dans ces zones homogènes grâce à des mesures de sonde de Langmuir, nous avons calibré la mesure.

Néanmoins, à chaque nouvelle condition plasma investiguée, nous devons refaire un zéro de mesure. En effet, à cause des vibrations mécaniques, on peut observer une dérive du signal qui amène à des erreurs de mesure. Ainsi, à la fin de chaque expérience, il faut vérifier si le zéro n'a pas été modifié.

Si c'est le cas, la courbe peut alors être traitée facilement en ajustant la courbe à la ligne de base si la dérive est linéaire. Cependant, lorsqu'on observe des dérives intenses et ponctuelles du signal il faut pouvoir l'attribuer à la véritable tendance de la densité ou à une dérive de vibrations. Généralement, les dérives de vibrations se font sur des échelles de temps beaucoup plus lentes que les évolutions de densité.

Ainsi, dans la plupart des cas, la dérive fut linéaire et approximée à une dérive de vibration. A titre d'exemple, nous avons présenté un exemple de dérive de mesure dans la **Figure II.12**.

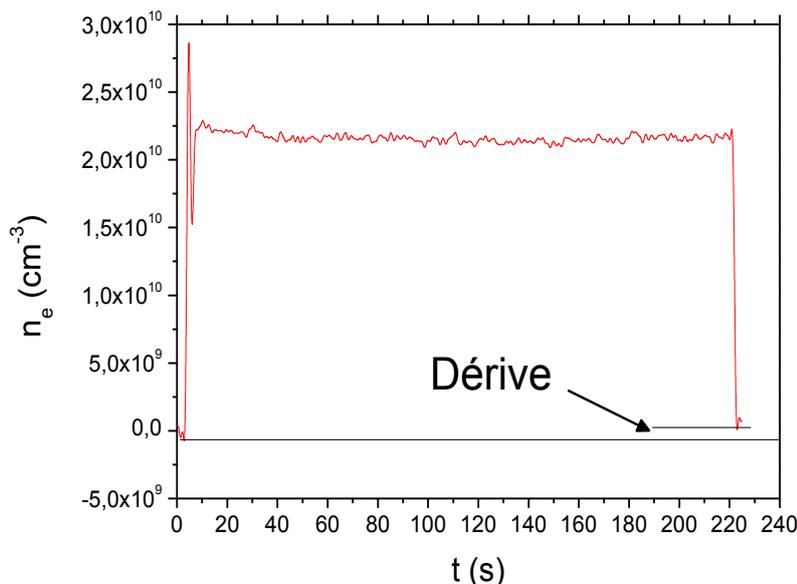


Figure II.12. Exemple de dérive de mesure dus aux vibrations mécaniques : cas d'un plasma d'argon en décharge MO

2. Caractérisation des matériaux

2.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

2.1.1 Principe

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) est un outil permettant de reconstruire des images haute résolution à partir de l'interaction électrons-matière. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons qui en réponse émet différents types de rayonnement. Ces rayonnements sont analysés par un détecteur et permettent d'accéder à différentes informations sur le matériau. Le **Tableau II-3** fait état des interactions et des applications utilisées dans le cadre de cette étude.

Collision	Effet	Applications	Technique
Inélastique	Electrons secondaires	Topographie (résolution= quelques nanomètres)	MEB - SE2
Inélastique	Rayons X	Microanalyse X - Accès à la composition chimique	EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

Tableau II-3. Interactions électron-matière utilisées pour le MEB

Le MEB a d'une part été utilisé pour l'observation de nanoparticules (MEB - SE2) et ponctuellement pour s'assurer de leur composition (EDS). D'autre part, il a servi à évaluer les modifications survenues sur les matériaux après exposition au plasma (topographie (MEB - SE2)). Tous les clichés MEB présentés dans le manuscrit ont été réalisés par un microscope Zeiss Supra 40 VP haute résolution à canon à émission de champ de type Schottky (filament en W/ZrO chauffé à 1800 K). Ce MEB est équipé d'une caméra EBSD rapide (HJELEN UF300, 305 points/s). Pour l'analyse de la composition des nanoparticules, l'appareil utilisé est un

microscope LEICA S440 équipé d'un système de microanalyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

2.1.2 Applications à notre étude

Ces outils ont permis dans le cadre de l'étude des poussières :

- ✓ de vérifier leur occurrence en fonction des conditions opératoires (MEB - SE2)
- ✓ d'évaluer leur taille (MEB - SE2)
- ✓ de s'assurer de leur composition (MEB - EDX)
- ✓ **de manière générale : évaluer les changements après exposition au plasma (MEB - SE2)**

L'exploitation des clichés MEB est généralement limitée à l'étude des nanoparticules de taille supérieures à 20 nm (dans notre cas).

Voici un exemple d'image de nanoparticules de carbone obtenue par MEB (cf. Figure II.13).

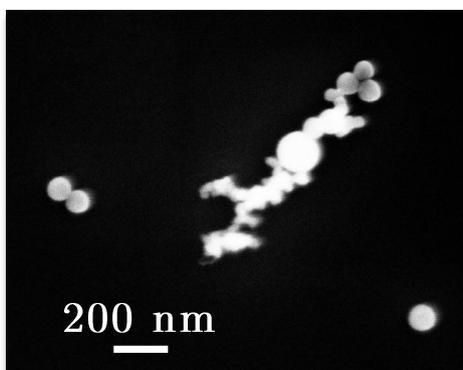


Figure II.13. Exemple de cliché MEB de nanoparticules obtenues en décharge MO Ar/C₂H₂

Nous pouvons observer sur cette image une longue chaîne de nanoparticules de carbone sphériques et agglomérées. On peut également observer trois nanoparticules plus ou moins dispersées. Elles possèdent toutes des tailles différentes comprises entre 30 et 100 nm. Ce cliché est un exemple de ce que l'on obtient par MEB.

2.2 Préparation des échantillons de tungstène

2.2.1 Echantillons

Dans le but d'évaluer les modifications sur la surface du tungstène, matériau sur lequel porte une partie de nos travaux, après exposition au plasma d'hydrogène, notre choix s'est porté sur une cible de tungstène polycristallin de 2 cm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur, pur à 99,99 % élaboré par HIP (Hot Isostatic Pressing) de CODEX International. Les dimensions de l'échantillon ont été fixées par les contraintes imposées par le système de polarisation. La nature cristalline de la cible de tungstène est similaire à celle du matériau généralement utilisé dans le contexte des machines de fusion thermonucléaire. La cible brute présente un état de surface avec une rugosité ($> 1 \mu\text{m}$) et des rayures de tailles importantes ($> 100 \mu\text{m}$). La formation de blisters et de nanostructures, qui fait en partie l'objet de nos travaux sur le tungstène, peut dépendre de l'état de surface de la cible et implique de ce fait une

caractérisation de cette dernière aux échelles nano à micrométriques. Il est notamment important de distinguer les contours des blisters pour évaluer au mieux leurs tailles et leurs formes. Ainsi, il a fallu mettre au point une procédure de polissage permettant d'assurer un état de surface qui soit le plus constant possible. Pour ce faire nous avons utilisé le protocole suivant:

- ✓ Un polissage miroir : assurant une faible rugosité (<100 nm) et une surface exempte de rayures
- ✓ Un marquage de zone : permettant d'établir une réelle comparaison avant/après exposition dans la même zone

2.2.2 Polissage

Afin d'évaluer au mieux les changements opérés à la surface de la cible de tungstène après exposition au plasma, un procédé de polissage miroir a été mis en place. Celui-ci permet entre autre de diminuer la rugosité de surface en éliminant les défauts superficiels tels que les microfissures, les porosités, les inclusions,... Il permet une finition d'un niveau de grain inférieur laissant une brillance parfaite du métal.

Dans nos conditions de faible flux, fluence et énergie des ions, l'estimation de la taille des blisters n'excédant pas la dizaine de microns (en considérant la bibliographie dans des conditions proches des nôtres), il a fallu adopter un protocole permettant d'obtenir une rugosité de surface de l'ordre de la centaine de nanomètres ainsi qu'une surface exempte de rayures. Ce polissage miroir comprend :

- ✓ Le dégrossissage avec des abrasifs : Papier de verre en SiC (P600 - P4000)
- ✓ La finition avec de la pâte diamantée et un polissage aux oxydes (OPS):

Cette combinaison d'une activité chimique et d'une abrasion fine et douce produit des échantillons entièrement exempts de rayures et de déformations. La procédure (cf. **Tableau II-4**) dure environ 20 heures, mais celle-ci peut être applicable sur plusieurs échantillons en même temps.

Etapes	P60 0	P800	P1000	P1200	P2400	P4000	Pâte diamantée à 3 micron	Pâte diamantée à 1 micron	Pâte diamantée à 1/4 micron	OPS
Rayures en micron	26	22	18	14	8	5	3	1	0,25	0,20
Durée	8 h	1h15	1h30	1h30	1h45	2h30	45 min	45 min	45 min	1h30

Tableau II-4. Procédure de polissage

La surface de la cible de tungstène a été caractérisée avant, pendant et après le polissage par MEB afin d'apprécier les changements opérés aux différentes étapes du procédé. En parallèle, le paramètre Rms (Roughness mean square) correspondant à la rugosité de surface définie par la moyenne des écarts quadratiques des hauteurs mesurées par rapport au plan moyen a été

déterminé en utilisant un AFM (Atomic Force Microscopy) *Nanoscope III de Digital Instruments*, en mode «taping». Cette technique est basée sur l'analyse d'un échantillon point par point au moyen d'un balayage via une sonde locale, et permet entre autres d'accéder à la topographie de surface. Celle-ci a mis en évidence une réduction de la rugosité, passant de 2.2 μm avant polissage à 60 nm après polissage. La **Figure II.14** présente l'état de surface avant et après polissage. Les clichés MEB montrent clairement la disparition des aspérités et des rayures. Les photographies quant à elles mettent en évidence l'aspect miroir recherché.

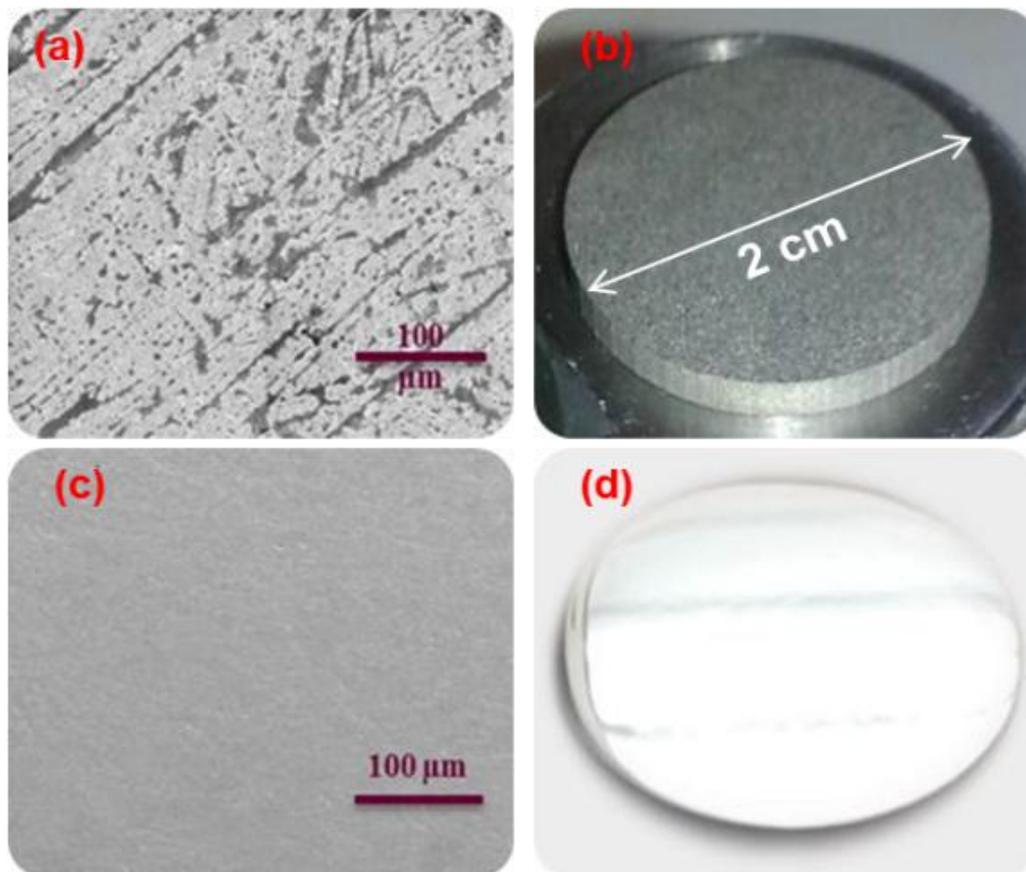


Figure II.14. Cible de tungstène avant et après polissage :

- Avant : Cliché MEB (a) ; Photographie de la cible (b)
- Après : Cliché MEB (c) ; Photographie de la cible (d)

2.2.3 Zonage de la cible

Cette deuxième étape du procédé permet de marquer une zone sur la cible pour avoir une réelle interprétation des changements topographiques avant et après exposition au plasma. Cette zone a été marquée grâce à une pointe pyramidale normalisée en diamant utilisée habituellement pour les mesures de dureté Vickers. Il ne s'agit pas ici d'effectuer des essais mécaniques mais seulement d'utiliser la pointe comme marqueur. Le zonage s'est fait sur un carré de 300 μm de côté, la **Figure II.15** présente un cliché MEB de la surface après marquage.

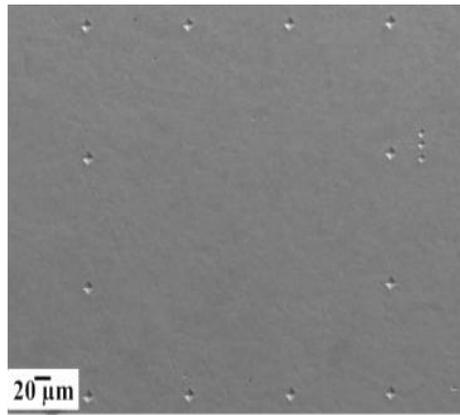


Figure II.15. Zone de marquage de la cible de W

2.2.4 Configuration porte-cible

Le protocole de polissage est lourd et il convient d'optimiser au mieux l'utilisation des cibles polies. Pour ce faire, un cache en inox usiné reposant sur une pièce en Macor (vitrocéramique stable jusqu'à 1000 °C et isolant) est isolé et seule la cible de tungstène est polarisée. La nouvelle configuration est présentée sur la **Figure II.16**. Elle permet, d'utiliser un seul échantillon pour 4 expériences différentes, une pointe en inox est utilisée pour marquer la surface avant exposition en suivant les bords du cache.

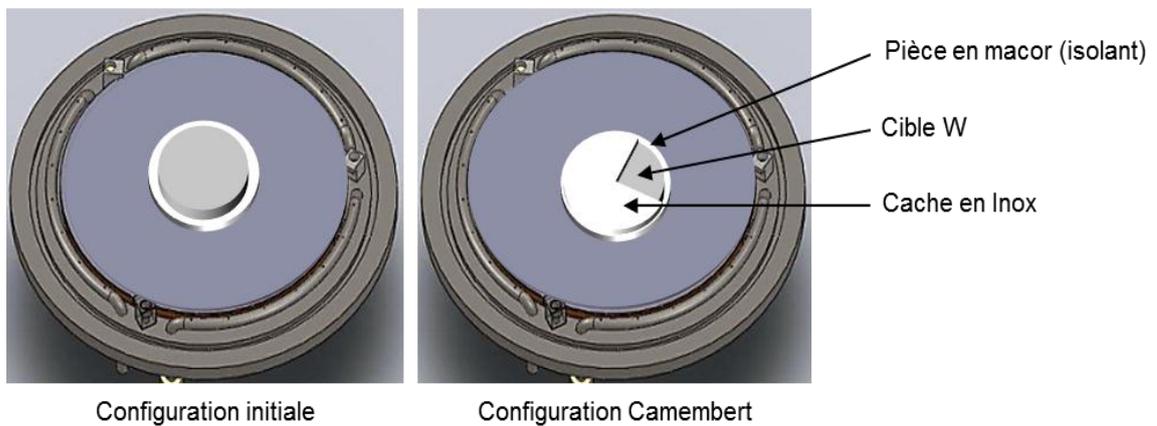


Figure II.16. Configuration porte-cible

C. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Béchu, S., T.V. Tran, A. Lacoste, A. Bès, M. Rayar, and J. Pelletier (2007). Dipolar Plasma Source modelling : a first approach. COMSOL Conference.
- Boreal. "<http://www.borealplasma.com/>."
- Delacqua, L. C. (2012). Thesis, University Sorbonne Paris Cité - Paris 13.
- Derkaoui, N., C. Rond, et al. (2014). "Determining electron temperature and electron density in moderate pressure H₂/CH₄ microwave plasma." Journal of Physics D: Applied Physics **47**(20): 205201.
- Dittmann, K., C. Küllig, et al. (2012). "160 GHz Gaussian beam microwave interferometry in low-density rf plasmas." Plasma Sources Science and Technology **21**(2): 024001.
- Erdinc, K., K. Sanbir, et al. (2014). "Measurement of absolute CO number densities in CH₃F/O₂ plasmas by optical emission self-actinometry." Journal of Physics D: Applied Physics **47**(8): 085203.
- Lacoste, A., T. Lagarde, et al. (2002). "Multi-dipolar plasmas for uniform processing: physics, design and performance." Plasma Sources Science and Technology **11**(4): 407.
- Latrasse, L., A. Lacoste, et al. (2007). "High density distributed microwave plasma sources in a matrix configuration: concept, design and performance." Plasma Sources Science and Technology **16**(1): 7.
- Liu, B., F. Qin, et al. (2015). "Enhanced TiC/SiC Ohmic contacts by ECR hydrogen plasma pretreatment and low-temperature post-annealing." Applied Surface Science **355**: 59-63.
- Lombardi, G., F. Bénédict, et al. (2004). "Determination of gas temperature and C₂ absolute density in Ar/H₂/CH₄ microwave discharges used for nanocrystalline diamond deposition from the C₂ Mulliken system." Plasma Sources Science and Technology **13**(3): 375.
- Ma, Z., J. Wu, et al. (2014). "Etching of CVD diamond films using oxygen ions in ECR plasma." Applied Surface Science **289**: 533-537.
- Mark, A. C., G. Nicolas, et al. (2006). "Millimetre wave plasma interferometry in the near field of a Hall plasma accelerator." Journal of Physics D: Applied Physics **39**(21): 4582.
- Mehedi, H. A., J. Achard, et al. (2014). "Low temperature and large area deposition of nanocrystalline diamond films with distributed antenna array microwave-plasma reactor." Diamond and Related Materials **47**: 58-65.
- Rayar, M., H. L. Quoc, et al. (2009). "Characterization of hydrogen microwave plasmas produced by elementary sources in matrix configuration." Plasma Sources Science and Technology **18**(2): 025013.
- Seker, Z., H. Ozdamar, et al. (2014). "The effect of nitrogen incorporation in DLC films deposited by ECR Microwave Plasma CVD." Applied Surface Science **314**: 46-51.
- Tran, T. V. (2006). Caractérisation et modélisation des plasmas micro-onde multi-dipolaires. Université Joseph Fourier.
- Wang, C. and D. Diao (2011). "Cross-linked graphene layer embedded carbon film prepared using electron irradiation in ECR plasma sputtering." Surface and Coatings Technology **206**(7): 1899-1904.

Chapitre III

Diagnostic mis en place et évolution
de la décharge pour l'étude de la
formation de poussières

Chapitre III. Diagnostic mis en place et évolution de la décharge pour l'étude de la formation de poussières

La thématique de la formation de poussières en décharge MO-ECR a récemment été abordée dans l'équipe durant la thèse de L. Colina Delacqua (Delacqua 2012). Dans ce contexte, un effort conséquent a été déployé pour caractériser et comprendre la formation de poussières de carbone dans des conditions de pression peu propices à leur formation. Les diagnostics alors utilisés ne permettaient pas de détecter les poussières in-situ, ni de statuer sur la cinétique de conversion des précurseurs (CH_4 et C_2H_2). Une partie importante de ce travail a comme objectif la mise en œuvre de moyens diagnostics permettant de comprendre la formation de poussières dans nos décharges.

*Nous avons mis en place une technique de **spectroscopie d'absorption de rayonnement infrarouge émis par un laser à cascade quantique** (QCL pour Quantum Cascade Laser en anglais) pour : (i) déterminer les concentrations absolues et les taux de dissociation des précurseurs hydrocarbonés; (ii) déterminer la température du gaz.*

*En parallèle, nous avons développé et mis au point des diagnostics **d'extinction et d'imagerie par diffusion laser dans le visible** pour : (i) déterminer la cinétique de formation des poussières (ii) étudier leur dynamique dans la décharge et (iii) évaluer les densités de poussières*

*Par ailleurs, nous avons dimensionné et mis en place un **système de polarisation Haute Tension (HT) impulsionnelle** pour promouvoir les effets de pulvérisation et, par voie de conséquence, la formation de poussières à partir des espèces émises de la surface.*

A. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE : LASER A CASCADE QUANTIQUE

1. Généralités

Le rayonnement infrarouge (IR) comprenant le proche (0,78 à 3 μm), le moyen (3 à 50 μm) et le lointain IR (50 μm à 5 mm) est utilisé pour un grand nombre d'applications (télécommunication, thermographie, autoguidage, chauffage...). Le moyen infrarouge (MIR) est la région la plus adaptée à la spectroscopie moléculaire. Ceci a été découvert en 1924. Il a en effet été remarqué que l'énergie du rayonnement MIR coïncidait avec les quanta d'énergies des modes ro-vibrationnels des molécules. Dans le domaine des plasmas et plus particulièrement dans les procédés plasma industriels, la connaissance de l'évolution des espèces dans la décharge est nécessaire pour le contrôle des étapes de dépôt. En outre, l'évolution constante de la nature des plasmas utilisés pour les procédés industriels entraîne une complexité physico-chimique grandissante. La spectroscopie d'absorption IR représente un outil de diagnostic des plus attractifs puisque certaines molécules et radicaux (espèces maîtresses dans les procédés) sont plus aisément détectables dans l'IR.

Néanmoins, il existe peu de sources laser dans le MIR. Outre les sources thermiques (filament de Pyrox, Globar, Nichrome, etc.) largement utilisées, on peut citer les lasers CO_2 et les oscillateurs paramétriques optiques (OPO). Ces derniers sont malheureusement limités par leur longueur d'onde d'émission (9,2 à 10,8 μm : laser CO_2) et requiert l'utilisation d'un laser pompe puissant (OPO).

1.1. Les sources laser MIR pour l'étude du plasma

1.1.1. Laser semi-conducteur : diodes à sel de plomb

Au vu de ces applications spectroscopiques potentielles dans le MIR, un effort considérable a été déployé dans le développement de nouvelles sources laser. Les lasers à semi-conducteurs sont ainsi utilisés depuis les années 60 pour leur bon rapport dimension/puissance lumineuse.

La longueur d'onde d'émission de ces diodes dépend du choix du matériau qui le compose. En effet, l'inversion de population a lieu lorsqu'un courant polarise le semi-conducteur et peuple la bande de conduction. La recombinaison des paires électron/trou se fait en émettant un photon avec une énergie caractéristique de la largeur de la bande interdite. Celle-ci est donc conditionnée par le matériau utilisé.

La **Figure III.1** montre un exemple du montage d'une diode sur un support métallique. En circulant dans le matériau, le courant fait émettre la diode. Ce courant modifie également la largeur de la bande interdite (par chauffage du cristal). Lorsque le courant est important, l'énergie des photons émise est importante. Ainsi, la rampe de courant appliquée traduit la rampe de longueur d'onde de la diode.

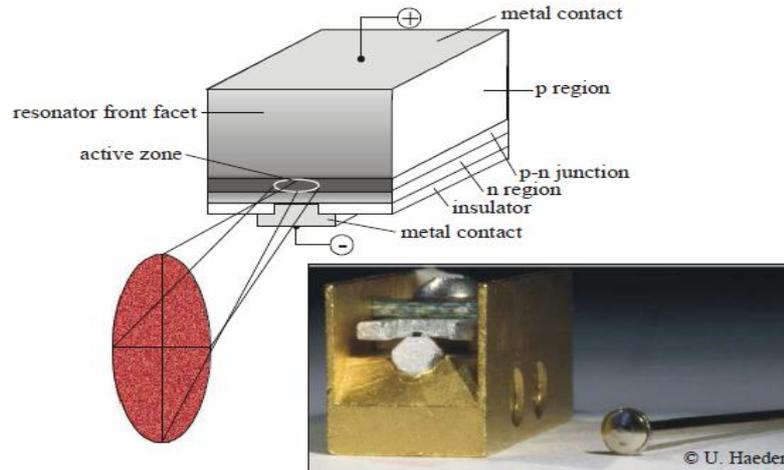


Figure III.1. Schéma d'une diode laser. (Schiefl 1998)

Un panorama des matériaux utilisés en fonction de leur gamme d'émission est présenté sur la **Figure III.2**. Dans ce panorama, les diodes à sel de plomb (composées IV-VI) émettent au-delà de 3 μm . Elles permettent ainsi l'étude d'un grand nombre d'espèces d'intérêt pour l'étude des plasmas.

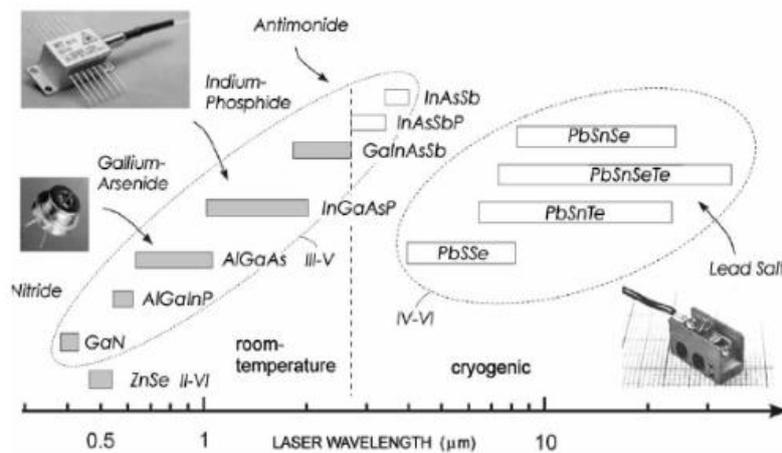


Figure III.2. Schéma des longueurs d'ondes accessibles en fonction des matériaux utilisés (Werle, Slemr et al. 2002)

L'intérêt que suscitent ces diodes est également motivé par leurs performances :

- ✓ Fine largeur de raie laser ($\Delta\nu < 10$ MHz) : haute finesse spectrale (résolution de $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$)
- ✓ Grande sensibilité : $(I_0 - I) / I_0 \sim 10^{-4}$ à 10^{-5}
- ✓ Mesure temporelle (s ... ns)

Ces diodes ont ainsi été utilisées depuis une dizaine d'années pour déterminer les concentrations d'espèces moléculaires et radicalaires à base de carbone, d'azote et d'oxygène, mais également pour des mesures de températures de gaz. Le lecteur pourra se référer à la revue complète de J. Röpcke *et al* (Röpcke, Lombardi et al. 2006) présentant de nombreux cas d'utilisation de la spectroscopie d'absorption par diode laser accordable dans les plasmas (TDLAS en anglais).

En revanche, comme pour tout outil diagnostic, les diodes présentent des inconvénients :

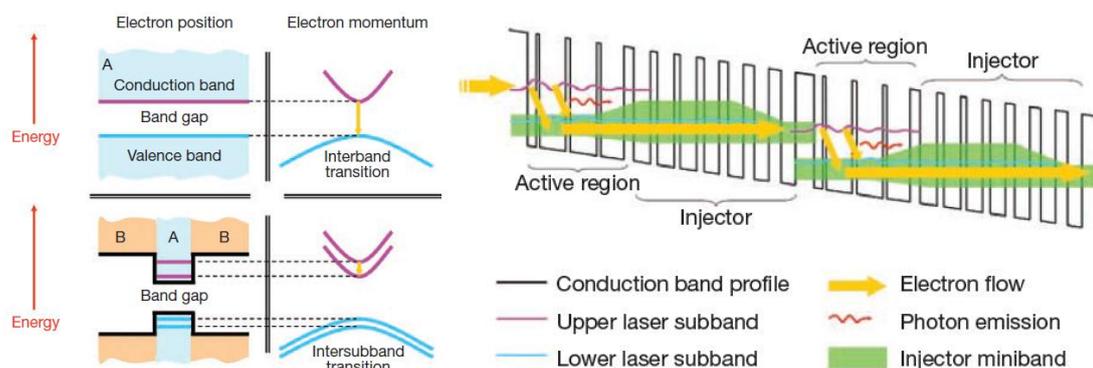
- ✓ Leur émission nécessite que le cristal soit refroidi à des températures comprises entre 30 et 120 K (azote ou hélium liquide).
- ✓ Le courant est limité pour éviter la destruction du cristal. Il en résulte une limite de la plage de longueurs d'onde accessibles ($< \text{dizaine de } \text{cm}^{-1}$)= faible accordabilité spectrale.
- ✓ Les puissances laser sont ainsi inférieures à quelques mW.

Ces inconvénients entraînent des coûts de fonctionnement importants. D'une part, il faut se munir de plusieurs diodes si l'on veut sonder de plus larges gammes spectrales. D'autre part, il faut adopter un système de refroidissement conséquent. Les lasers à cascade quantique (QCL pour *Quantum Cascade Laser en anglais*) présentent l'avantage de fonctionner à température ambiante avec des caractéristiques proches des diodes à sel de Plomb. Depuis leur récent développement et leur commercialisation, ces lasers se sont imposés dans le paysage des sources lasers adaptées à la spectroscopie MIR. Nous allons décrire son principe de fonctionnement.

1.1.2. Laser à Cascade Quantique

1.1.2.1. Principe

Le laser à cascade quantique (QCL pour *Quantum Cascade Laser en anglais*) est un laser à semi-conducteur intrabande pouvant émettre de l'IR moyen jusqu'à l'IR lointain. Même si le principe d'émission par cascade quantique a été proposé depuis 1971 par Kazanirov et Suris, il a fallu attendre 1994 pour sa première conception au Laboratoire Bell (**Faist, Capasso et al. 1994**). A l'inverse des diodes laser (jonction p-n) les QCL sont unipolaires. Ils font intervenir uniquement les électrons comme porteur de charge. L'émission laser est obtenue par transition inter-sous-bande d'une structure à confinement quantique : un puits quantique.



La **Figure III.3** montre la différence entre une diode laser conventionnelle et un QCL ainsi que le principe d'émission de ce dernier. Le puits est composé d'une multitude d'hétérostructures (dizaines de couches de semi-conducteur) à la suite. Un électron passe d'un puits à l'autre par le biais de la tension appliquée. Dans les régions actives, la transition de l'électron de la bande de valence vers un état inférieur mène à l'émission d'un photon. L'électron poursuit son chemin

jusqu'à la région active suivante et émet une nouvelle fois un photon et ainsi de suite. Le QCL peut avoir un nombre important de régions actives (qqz dizaines).

L'épaisseur de ces puits (espacement des sous-bandes) peut être contrôlée pour ajuster la longueur d'onde d'émission sur une large plage sans changer la composition du matériau. Ainsi, l'émission est indépendante du matériau et comme la courbure des bandes est la même, l'efficacité de l'émission des photons ne dépend que très faiblement de la température. Cela permet d'utiliser les QCL à température ambiante.

1.1.2.2. *Caractéristiques principales*

- ✓ **La puissance de sortie** du QCL est beaucoup plus importante que celle des diodes (qqz dizaines de mW contre qqz mW). Ceci est dû à la structure en cascade du QCL. Un électron est ainsi beaucoup plus souvent utilisé (recyclage des électrons).
- ✓ Le QCL permet de travailler à température ambiante.
- ✓ En termes de caractéristiques de mesure, le QCL possède une résolution de l'ordre de 10^3 cm^{-1} pour une largeur laser proche de celle des diodes.

2. Motivations et objectifs de l'utilisation de la spectroscopie d'absorption IR

Nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption IR afin de rendre compte de la cinétique de conversion des précurseurs de poussières de carbone. En l'occurrence, le laser a été choisi de manière à obtenir simultanément des raies d'absorptions de C_2H_2 et de CH_4 présentant des forces de raies importantes. Nous avons ainsi opté pour un laser balayant la gamme spectrale comprise entre 1340 et 1350 cm^{-1} . Cette gamme correspond aux harmoniques de déformations angulaires des liaisons C-H. Les raies à 1347,054 cm^{-1} et 1347,163 cm^{-1} ont été choisies respectivement pour CH_4 et C_2H_2 . Un spectre simulé grâce à la base de données *HITRAN* (Rothman, Gordon et al. 2013) est présenté en Figure III.4.

Nous y avons désigné les 2 raies qui ont été choisies pour les expériences. Les forces de raies correspondantes sont parmi les plus importantes dans la gamme spectrale du laser ($5,801 \times 10^{-20}$ et $1,344 \times 10^{-19}$ $\text{cm}^2/\text{molécule}$, pour le CH_4 et le C_2H_2 , respectivement). De plus, le faible écart spectral entre ces deux raies permet de pouvoir traiter les résultats directement sans avoir à balayer le laser en longueur d'onde. Ceci nous permet en effet d'accéder simultanément à la cinétique des deux espèces. On peut par la même occasion apprécier la résolution de la mesure en comparaison d'autres diagnostics de plus faible résolution (IRTF -Infrarouge à Transformée de Fourier).

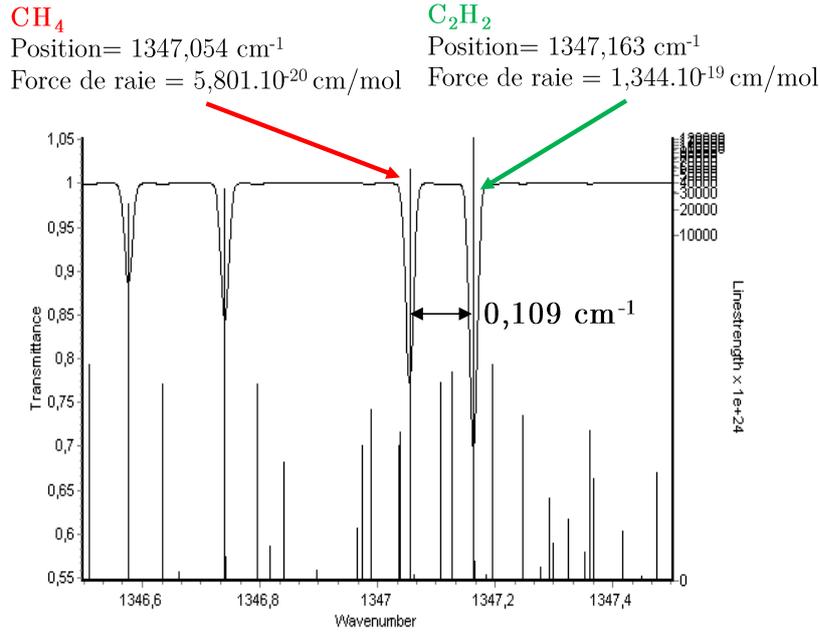


Figure III.4. Spectre d'absorption IR de C₂H₂ et CH₄ simulé à partir de la base de données HITRAN

3. Principe de mesure

3.1. Loi de Beer-Lambert

La détermination de la concentration des molécules sondées repose sur la mesure de l'intensité transmise $I(L, \nu)$ à travers le milieu absorbant. Elle est donnée par la loi de Beer-Lambert qui s'écrit :

$$I(L, \nu) = I(0, \nu) e^{-k(\nu)nL} \quad \text{III.1}$$

où $I(0, \nu)$ est l'intensité incidente ; $I(L, \nu)$ est l'intensité transmise à la fréquence ν ; $k(\nu)$ (en m²) est le coefficient d'absorption ; n (en m⁻³) est la densité moyennée sur L (en m), la longueur d'absorption que l'on considère homogène. A partir de l'équation III.1, on déduit l'expression de l'absorbance notée $A(\nu)$ (Welzel, Guaitella et al. 2011) :

$$A(\nu) = \int_{\text{raie}} \ln \left(\frac{I(0, \nu)}{I(L, \nu)} \right) d\nu = \int_{\text{raie}} k(\nu) d\nu nL \quad \text{III.2}$$

La densité peut être obtenue simplement par la relation III.1 en considérant le rapport des intensités à la fréquence de la transition (ν_0). Néanmoins, la raie peut être sujette à des déplacements et/ou des élargissements. On préférera utiliser la relation III.2 en utilisant un profil de raie normalisé $f(\nu - \nu_0)$. Le coefficient d'absorption $k(\nu)$ peut alors s'écrire :

$$k(\nu) = S(T) f(\nu - \nu_0) \text{ avec } \int_{\text{raie}} f(\nu - \nu_0) = 1 \quad \text{III.3}$$

où $S(T)$, exprimée en cm/molécule est la force de raie de la transition. A partir des relations III.2 et III.3, on peut définir la densité à partir de la relation III.4.

$$n = \frac{1}{S(T) \cdot L} \int_{\text{raie}} \ln \left(\frac{I_0(\mathbf{0}, \nu)}{I(L, \nu)} \right) d\nu \quad \text{III.4}$$

3.1.1. Spectre d'absorbance

Pour obtenir un spectre d'absorbance, il faut reconstruire les intensités incidentes et transmises puisque ces dernières ne sont pas directement enregistrées par le détecteur. Le spectre d'absorbance net est ainsi obtenu par la relation III.5. Bien entendu, il faut en amont calibrer l'axe des longueurs d'onde. Cette procédure sera discutée dans la section suivante.

$$A = \ln \left(\frac{I(\mathbf{0}, \nu)}{I(L, \nu)} \right) = \ln \left(\frac{I_{\text{laser}} - I_{\text{background}}}{I_{\text{plasma+laser}} - I_{\text{plasma}}} \right) \quad \text{III.5}$$

où I_{laser} , $I_{\text{background}}$, $I_{\text{plasma+laser}}$ et I_{plasma} désignent respectivement les intensité du laser seul ; du bruit de fond ; du laser et du plasma et du plasma seul.

La **Figure III.5** montre un exemple de spectre d'absorbance obtenu en plasma d'acétylène.

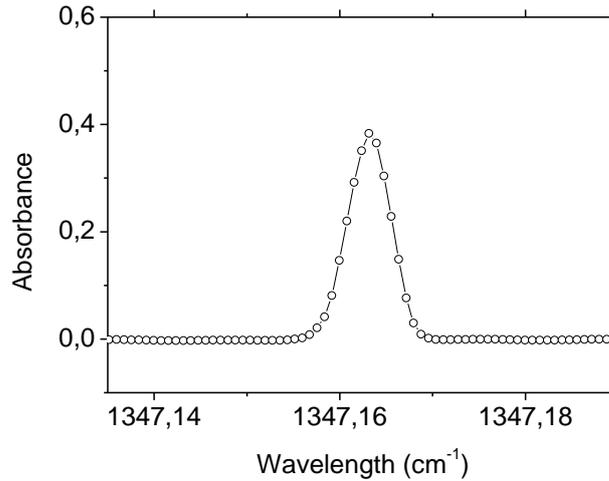


Figure III.5. Exemple de spectre d'absorbance obtenue en plasma d'acétylène

La relation III.5 permet de déterminer la densité effective d'une espèce. Néanmoins, si la puissance du laser est trop importante, la mesure de densité peut être faussée. Typiquement, pour une même densité, au-delà d'une certaine puissance, l'absorbance aura tendance à diminuer puisque la densité de population des molécules du niveau absorbant diminue par pompage optique. Cet effet est appelé phénomène de saturation, il se traduit par une dépendance non-linéaire de l'absorption par rapport à la puissance laser du rayonnement incident, on parle d'absorption non-linéaire (**Demtröder 2008**). Ainsi, la puissance du QCL est un atout mais il peut également augmenter la probabilité du phénomène de saturation. Pour vérifier l'occurrence de ce dernier, nous avons utilisé des filtres IR à densité neutre afin de réduire la puissance de sortie du laser. Nous n'avons observé aucune incidence de la puissance laser sur nos spectres.

Une fois l'absence de saturation vérifiée, l'objectif est d'accéder à une mesure fidèle de la densité à partir des spectres obtenus, il faut alors tenir compte :

- ✓ Du profil de raie $f(\nu-\nu_0)$ qui dépend des sources d'élargissement,
- ✓ De la température qui détermine la force de raie $S(T)$ à utiliser.

3.1.2. Élargissements de la raie

Les bornes d'intégration du domaine de fréquence autour de la raie centrale dépendent des sources d'élargissements. Des causes d'élargissements sont propres à l'instrument de mesure (fonction d'appareil), les autres sont les suivantes :

- ✓ **Élargissement naturel** : Cet élargissement est dû au principe d'incertitude d'Heisenberg $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ (avec $\hbar = h/2\pi$) soit $\Delta \nu \cdot \Delta t \geq 1/2\pi$ (Δt représente le temps moyen de résidence dans l'état excité et ΔE l'incertitude sur l'énergie). Cela indique que la largeur finie d'un niveau excité est liée à la durée finie qu'un atome peut passer dans cet état. Autrement dit, une raie n'est pas infiniment fine mais possède une distribution de fréquence. Cet élargissement est de plusieurs ordres de grandeurs inférieur aux autres causes d'élargissement.
- ✓ **Élargissement collisionnel** : Il est dû aux collisions entre particules, ces phénomènes provoquent des désexcitations supplémentaires et réduisent ainsi la durée de vie des niveaux supérieurs. Cela implique une plus grande incertitude sur l'énergie et un élargissement de type Lorentzien accru des raies faisant intervenir ces niveaux. Il est négligeable dans nos gammes de pressions ($< 0,5$ mbar).
- ✓ **Élargissement Doppler** : Il est lié à la vitesse d'agitation thermique des molécules. Si une molécule se déplace vers la source (λ_0), elle absorbera une longueur d'onde plus courte déplacée de la quantité $\Delta \lambda_D$. La fonction de distribution des longueurs d'onde est alors obtenue à partir de la distribution Maxwellienne des vitesses. Elle présente alors un profil Gaussien. La largeur Doppler est centrée sur la fréquence de la raie dont la largeur à mi-hauteur est proportionnelle à la racine carrée de la température cinétique (cf. équation III.6).

$$\Delta \lambda_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{2k_B N_A \ln(2) \frac{T}{M}} \quad \text{III.6}$$

Où T est la température du gaz (K) ; ν_0 , la position spectrale de la raie ; M , la masse molaire de l'espèce sondée ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; c la vitesse de la lumière ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) ; k_B , la constante de Boltzmann et N_A , le nombre d'Avogadro (mol^{-1}). La largeur de la raie laser (< 10 MHz) est beaucoup plus fine que la largeur Doppler des raies ro-vibrationnelles (> 100 MHz). L'exploitation de l'élargissement Doppler représente donc un réel intérêt pour les mesures de température.

3.1.3. Mesure de température

Une fois le spectre d'absorbance obtenu, on lui applique un lissage gaussien comme le montre la **Figure III.6**. La largeur à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) est alors obtenue. Cette largeur mesurée ($\Delta\lambda_{mes}$) est une convolution de l'élargissement Doppler et de la largeur d'appareil ($\Delta\lambda_{app}$). On peut l'exprimer selon l'équation.

$$\Delta\lambda_{mes}^2 = \Delta\lambda_D^2 + \Delta\lambda_{app}^2 \quad \text{III.7}$$

Connaissant la température (T_{amb}), on peut accéder à la largeur Doppler théorique en utilisant l'équation III.6. En utilisant la relation III.7, on obtient la fonction d'appareil. Cette dernière valeur connue, on peut alors mesurer la température du gaz en conditions plasma.

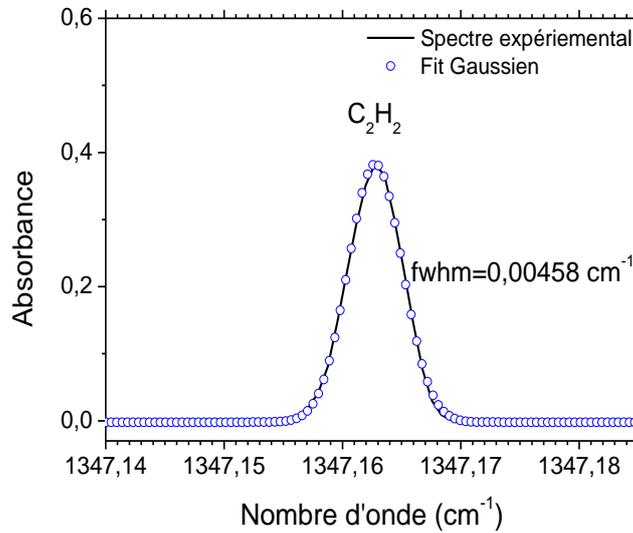


Figure III.6. Spectre d'absorption et lissage par une gaussienne de la raie de C_2H_2 ($1347,163 \text{ cm}^{-1}$) à $P=0,5 \text{ mbar}$ sans plasma.

3.1.4. Force de raie

La force de raie est fonction de la température. La base de données HITRAN (**Rothman, Gordon et al. 2013**) permet d'accéder aux valeurs de forces de raies de la plupart des espèces absorbantes du moins pour les raies les plus étudiées. Néanmoins, celles-ci sont uniquement mesurées ou calculées à température ambiante (T_{amb}). Dans les plasmas froids où la température des neutres est généralement proche de T_{amb} , on utilise les données HITRAN. Jusqu'à un peu plus que 550 K, on observe peu d'évolution sur la valeur des forces de raies. Au-delà, l'utilisation de la force de raie de la base HITRAN (T_{amb}) mène à des incertitudes de l'ordre de 10 % (**Hübner, Marinov et al. 2012**). Dans ce cas, il faut réévaluer la force de raie à la température considérée (**Laraia, Gamache et al. 2011**).

4. Montage expérimental de la plateforme QCL

La **Figure III.7** illustre une vue d'ensemble du montage expérimental comprenant la plateforme QCL 'Q-MACS de *Neoplas Control* et le réacteur Monosource. Cette plateforme a été testée auprès de l'équipe de J.Röpcke à l'Institut für Niedertemperatur Plasma Physik (INP) à

Greifswald en Allemagne avec laquelle une étroite collaboration est entretenue depuis plusieurs années au sein du laboratoire. Cette plateforme a été spécialement conçue pour être utilisée dans le réacteur Monosource.

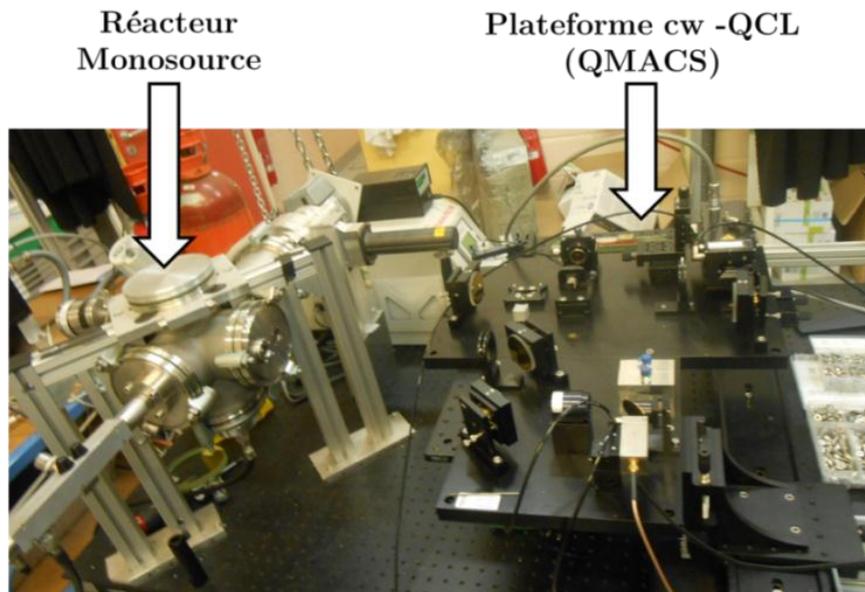


Figure III.7: Photographie du montage expérimental

La Figure III.8 quant à elle présente le schéma détaillé du dispositif expérimental.

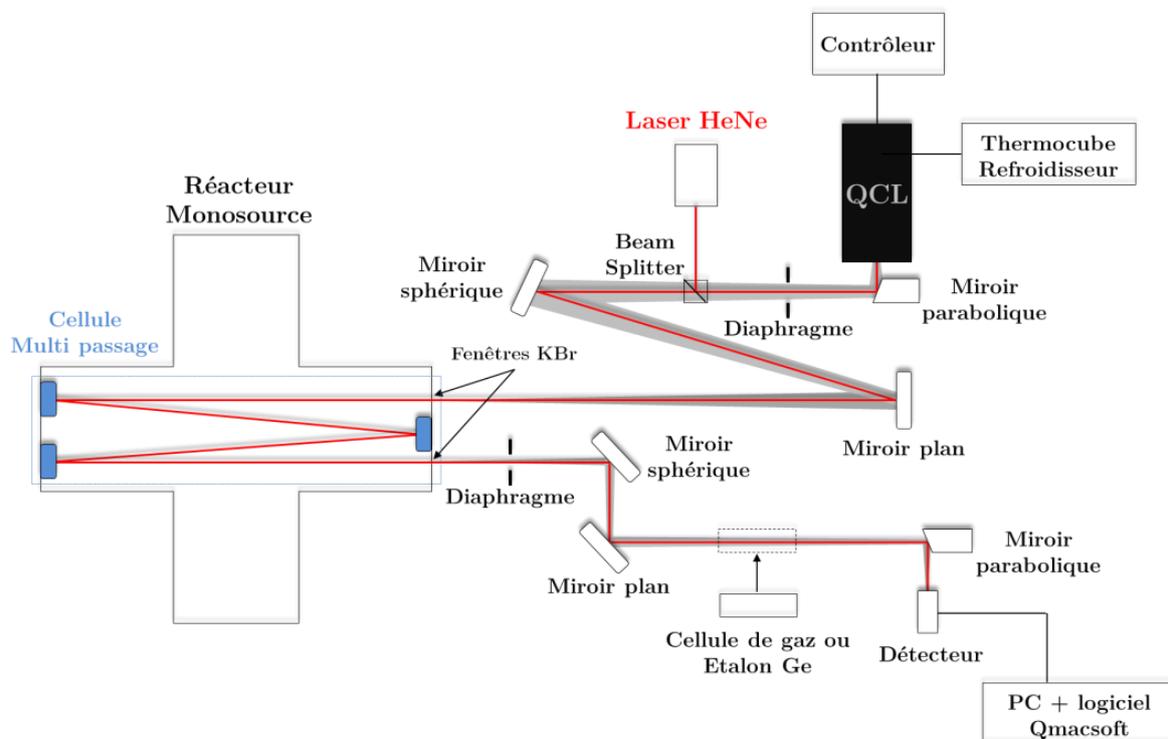


Figure III.8: Schéma du dispositif expérimental.

4.1.Fonctionnement général

4.1.1. Le laser

Le système laser dénommé *Q-MACS system* comprend le boîtier QCL (*Q-MACS head*), le contrôleur (*Q-MACS supply*) et le *Thermocube* (système de refroidissement). Le Q-MACS head inclut le QCL CM7-11-CI0051 de chez *Alpes Lasers SA*, celui-ci est présenté en **Figure III.9**. Le boîtier contient l'électronique nécessaire à son contrôle via le *Q-MACS supply*. Le Q-MACS supply est utilisé pour fournir la puissance utile au contrôle de la température du circuit et de la partie digitale du circuit électronique.

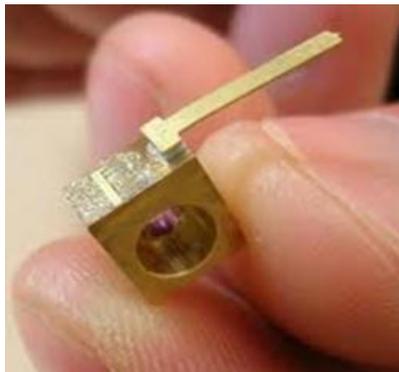


Figure III.9. Photographie du QCL

La température du laser est régulée via le système de refroidissement pour un fonctionnement à 19 °C. Sa puissance de sortie maximale est d'environ 102 mW. Son utilisation optimale correspond à une tension de contrôle de 11 Volts que l'expérimentateur peut moduler. Le courant appliqué est d'environ 300 mA. Le cw-QCL (continuous wave-QCL) fonctionne en mode continu, ce mode utilise une rampe de courant pour accorder le laser. Ce courant appliqué est supérieur à la limite de courant du QCL (240 mA) et conduit à l'émission laser. Les périodes temporelles entre les rampes de courant continues sont modulables. Pendant cette période, le courant envoyé au QCL est nul, ce qui permet d'avoir le niveau de la ligne de base des signaux de détection. Le contrôle de la température du laser permet son accordabilité spectrale. Typiquement, en diminuant la température du laser (déterminée par la régulation du Thermocube) le spectre se décale vers les nombres d'ondes les plus grands et inversement. Enfin, le boîtier est équipé d'une fenêtre en KBr transparente aux IR à travers laquelle le laser est émis.

4.1.2. Optique : alignement

Le faisceau laser une fois émis est divergent et un premier miroir parabolique permet de faire converger le faisceau. Celui traverse ensuite un diaphragme qui permet de réduire la taille du faisceau de manière à faciliter l'alignement du laser. Le faisceau arrive vers le diviseur de faisceau (beam splitter) qui est aussi traversé par un laser HeNe utile à l'alignement du QCL.

Les deux lasers sont confondus et on utilisera le laser HeNe pour effectuer les opérations d'alignement. Après avoir traversé le diviseur de faisceau, le faisceau IR subit des réflexions sur

les différents miroirs de manière à arriver sur la fenêtre d'entrée (en KBr) du réacteur. La distance séparant le premier miroir sphérique du centre du réacteur est adaptée à sa focale soit 2 mètres. Les autres miroirs sont plans et ont pour principale fonction de diriger le laser vers le détecteur. En arrivant dans le réacteur, le faisceau est réfléchi grâce aux miroirs d'une cellule multi-passage spécialement usinée pour le réacteur Monosource. Cette cellule permet d'augmenter la longueur d'absorption jusqu'à 5 mètres, l'équivalent de 24 passages dans le réacteur. Cette cellule est présentée en **Figure III.10**. Celle-ci permet d'augmenter la sensibilité de la mesure compte tenu de nos faibles densités.

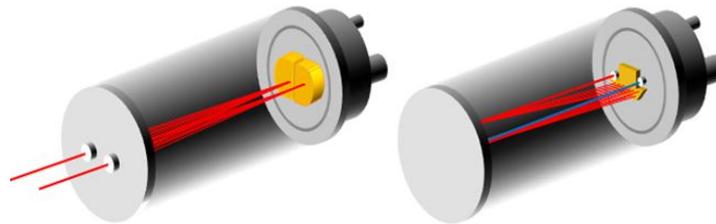


Figure III.10: Schéma de la cellule multi-passage

4.1.3. Détection et acquisition des résultats

En sortie du réacteur, le faisceau laser est dirigé vers un photodétecteur (PD) HgCdTe (Tellure de Mercure-Cadmium) PVI-3TE-10.6 de *VIGO SYSTEM*. Le PD inclut un préamplificateur et un contrôle de température par effet Peltier. Il peut être refroidi simplement grâce au Thermocube utilisé pour le QCL si la température est supérieure à 25 °C. Son domaine spectral de détection couvre les régions de 3 à 12 μm .

Le PD est relié à une carte d'acquisition piloté par le logiciel Q-MACSOFT. Ce logiciel permet le contrôle général de toute la chaîne de mesure :(i) l'allumage du laser, (ii) réglages du laser (iii) acquisition d'un spectre.

4.2. Identification des raies et calibration spectrale

4.2.1. Identification des raies

La première étape est l'identification des raies d'absorption que l'on souhaite étudier. Nous décrivons ci-dessous le protocole :

- ✓ On choisit au préalable au moins deux raies d'absorption à partir de la base de données Hitran qui simule un spectre sur toute la gamme spectrale du laser.
- ✓ Une fois le laser allumé, on dispose sur le chemin du laser des cellules de concentration connue contenant les mêmes gaz que l'on souhaite détecter.
- ✓ On balaye alors le laser en longueur d'onde (par variation de la température du laser) à la recherche des raies.

Une calibration de l'axe est nécessaire pour attribuer la position spectrale des raies afin de vérifier si l'écart entre les positions des raies choisies est identique à l'écart déterminé avec HITRAN.

4.2.2. Calibration spectrale

L'axe des abscisses est défini par la rampe de courant. Le courant n'est cependant pas une fonction linéaire de la longueur d'onde. Afin de palier à ce problème, il faut réaliser un interférogramme en positionnant un Fabry-Pérot sur le chemin du laser (étalon Germanium (Ge)). L'incrément en longueur d'onde sur toute la rampe de courant est alors déterminée par les franges d'interférences obtenues.

Cette procédure est réalisée après avoir choisi une position spectrale correspondant à un pixel. La **Figure III.11 (a)** présente un exemple de signal d'absorption non calibré associé à un signal étalon. La **Figure III.11 (b)** présente le spectre calibré en longueur d'onde obtenue par cette procédure. Une fois l'axe calibré il suffit de vérifier l'écart spectral entre deux raies et de la confronter à l'écart trouvé dans le spectre simulé avec le logiciel Q-MACS HT.

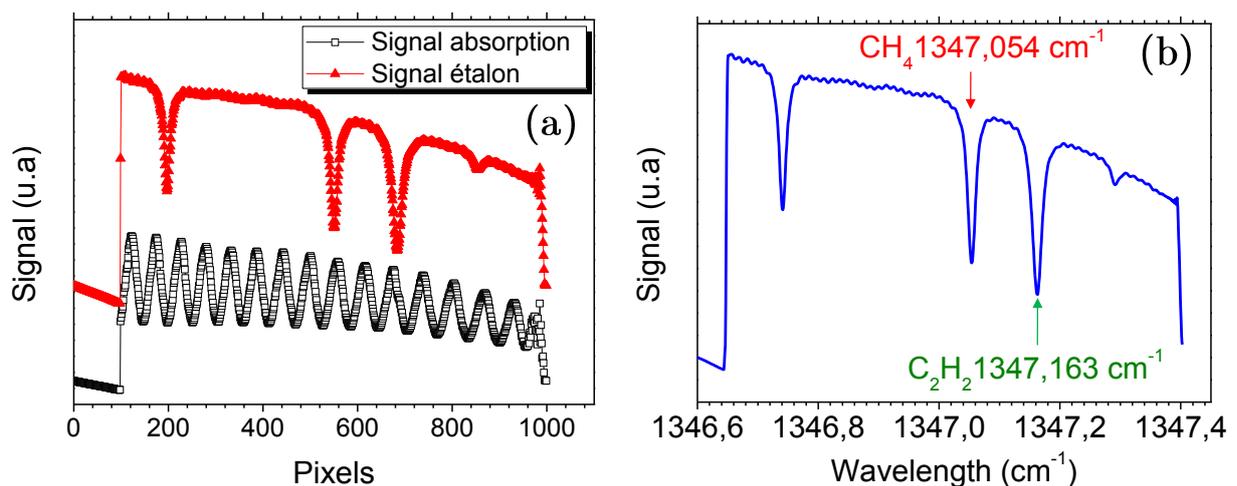


Figure III.11. (a) Exemple de signal étalon et de signal d'absorption;
(b) signal calibré en longueur d'onde

4.3. Mesure de la concentration

La mesure de la concentration est réalisée par une routine du logiciel de contrôle. Un lissage polynomial est effectué sur le signal par rapport à un spectre simulé dans les mêmes conditions de pression et de température. Par comparaison avec une cellule du même gaz positionnée également sur le passage laser, on peut ajuster la qualité du lissage puisque la concentration dans la cellule est connue.

Lors de la procédure d'ajustement, la ligne de base est extrapolée, puis le profil de raie est approximé par un profil de Voigt, déterminé *via* la connaissance de la pression et de la longueur d'absorption. Ceci permet d'ajuster au mieux le spectre théorique au spectre expérimental.

La mesure est directe et permet d'accéder à des concentrations de l'ordre du ppb (partie par milliard).

B. EXTINCTION/IMAGERIE PAR DIFFUSION LASER

Dans l'objectif de répondre aux questions relatives à la formation de poussières dans les plasmas magnétisés, nous avons mis au point et développé un banc d'extinction/diffusion par un laser visible. Ceci a été mis en place dans le cadre d'un projet cofinancé par le LABEX SEAM : « Etude de la formation de poussières carbonées par des méthodes laser dans les décharges MO ».

Il existe de nombreux diagnostics dédiés à l'étude des poussières. Ces derniers sont largement utilisés pour la combustion. La méthode la plus utilisée est l'incandescence induite par laser (*LII pour Laser Induced Incandescence en anglais*). Néanmoins, cette dernière nécessite l'utilisation de lasers coûteux. Nous avons opté pour la méthode appelée extinction /diffusion laser pour son coût réduit puisqu'il suffit d'utiliser un laser continu émettant dans le visible.

Au vu des faibles valeurs de densité de poussières attendues dans nos décharges, il a surtout fallu s'attarder sur le système de détection. Nous décrirons dans la suite le dispositif qui a été développé après une première partie dédiée au principe de la méthode.

1. Principe

L'extinction ou atténuation laser consiste à mesurer l'atténuation de l'intensité laser traversant un nuage de poussières. En considérant $I(r)$ comme l'intensité de la lumière au point r et $n_p(r)$ la concentration locale en particules. La variation de l'intensité laser sur une distance dr le long de l'axe de propagation est donnée par :

$$\frac{dI(r)}{dr} = -C_{ext}(r)n_p(r)I(y) \quad \text{III.8}$$

où C_{ext} représente le coefficient d'extinction. Le coefficient d'extinction est la somme des coefficients d'absorption C_{abs} et de diffusion C_{diff} .

Lorsque le laser traverse un milieu semi-transparent (capable de réfléchir, d'absorber, diffuser, de transmettre et simultanément émettre un rayonnement), sa direction de propagation sera modifiée (diffusion) et son énergie s'en trouvera réduite (absorption).

Le phénomène de diffusion dépendra des propriétés des poussières telles que leur taille, leur morphologie ou leur indice de réfraction. On doit également rendre compte de l'interaction entre les poussières pour définir la théorie à appliquer. Cette dernière conditionne l'expression du coefficient d'extinction qui permet de déterminer la concentration dans la relation III.8.

1.1. Théorie

La théorie à appliquer dépend du paramètre de taille α (adimensionnel) donné par :

$$\alpha = (2\pi r_p / \lambda_0) \quad \text{III.9}$$

où r_p est le rayon de la particule diffusante et λ_0 , la longueur d'onde du laser.

→ **Pour $\alpha < 1$ (notre cas)** : La taille des particules est nettement inférieure à la longueur d'onde du laser. On peut alors utiliser la théorie de Rayleigh qui permet de considérer des expressions simplifiées de C_{diff} et de C_{abs} (Bouchoule 1999).

$$C_{diff} = \frac{8}{3} \alpha^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m + 2} \right|^2 ; \quad C_{abs} = 4\alpha Im \left| \frac{m^2 - 1}{m + 2} \right|^2 \quad \text{III.10}$$

où $m = n + ik$ est l'indice de réfraction complexe de la poussière considérée.

L'estimation de l'indice est la seconde difficulté à surmonter pour remonter à la densité des poussières. Nous discuterons de cette partie dans le **CHAPITRE IV**.

Dans notre cas, la taille des poussières est largement inférieure à la longueur d'onde. Nous pouvons ainsi utiliser ces formulations pour le calcul du coefficient d'extinction.

→ **Pour $\alpha > 1$** : Les lois de l'optique géométrique et de la diffraction sont utilisées. La théorie de Mie généralisée sera employée. Cette dernière dérivant de la résolution des équations de Maxwell. Les ouvrages suivants pourront être consultés pour plus de détails (Loebl 1969; F. Bohren 1998).

L'ensemble de ces cas est adapté à l'étude de particules sphériques et homogènes. Dans notre cas, les particules sont sphériques (vérification préalable au MEB). Le cas échéant, il faut utiliser des théories qui permettent de tenir compte du facteur de forme des particules.

Pour plus de précisions sur les extensions de la théorie de Mie qui permettent de tenir compte des écarts de forme, le lecteur pourra se référer à cet ouvrage (Mishchenko, Travis et al. 1996) pour la théorie T-matrix applicable sur des particules non-sphériques et des agglomérats.

2. Extinction et imagerie par diffusion laser

Une représentation du banc d'extinction/diffusion laser vue de haut est présentée dans une version 3D sur la **Figure III.12** et dans un schéma détaillé sur la **Figure III.13**.

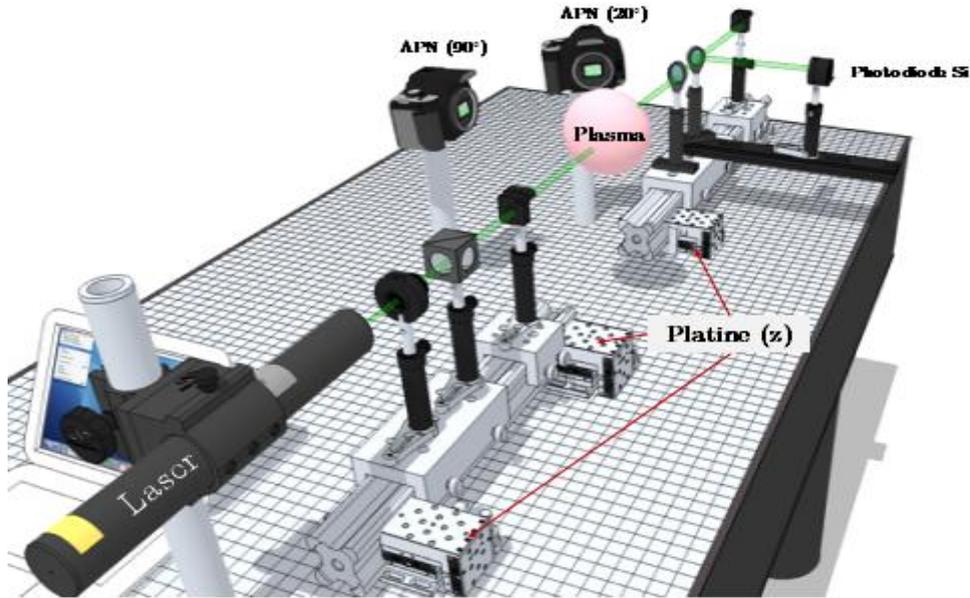


Figure III.12: Schéma 3D du dispositif d'extinction/diffusion laser.

Sur la **Figure III.13**, le schéma laisse paraître deux parties signalées en pointillés. Ces dernières décrivent les deux principales expériences menées dans cette étude.

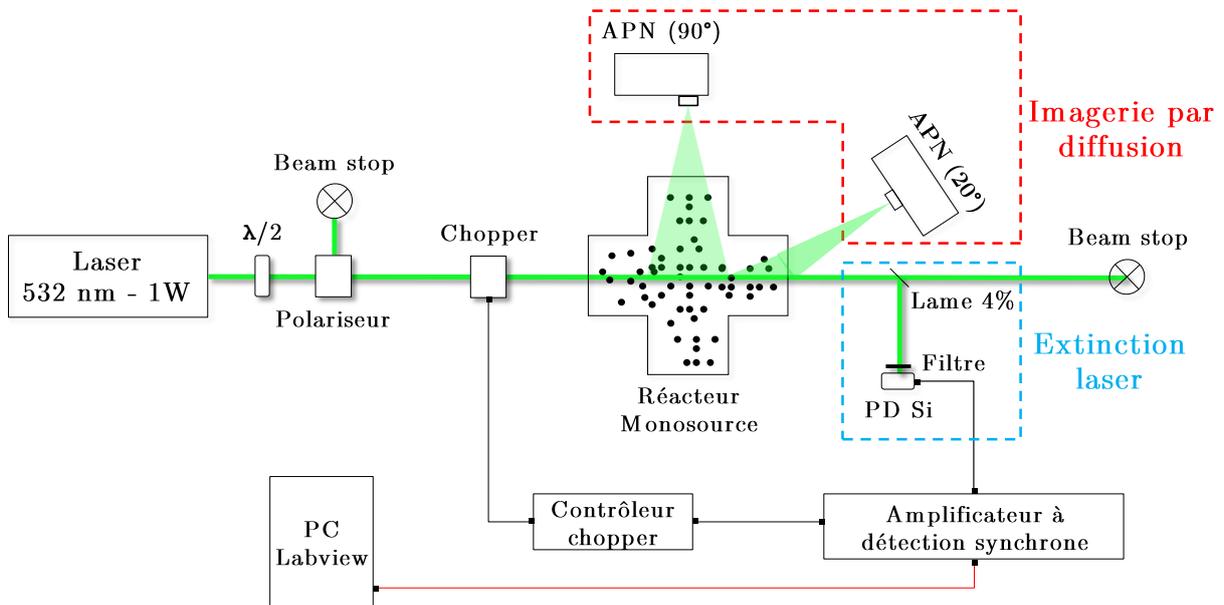


Figure III.13: Schéma du dispositif expérimental d'extinction/diffusion laser

Ce système est ainsi utilisable pour deux types d'expériences : (i) l'extinction laser et (ii) l'imagerie par diffusion du laser par les particules :

- (i) L'extinction permet d'obtenir la densité de poussières contenue dans le volume traversé par le faisceau laser. Elle permet par la même occasion de déterminer l'évolution temporelle de la densité du nuage de particules dans la décharge.

(ii) L'imagerie en diffusion permet d'établir la dynamique des poussières dans la décharge.

2.1. Description du dispositif

2.1.1. Le laser

Le laser émet dans le vert à $\lambda=532$ nm (CNI-DPSS-CW-Laser/LASER2000). Il s'agit d'un laser à solide (cw-laser ou laser continu) qui fournit un faisceau de sortie de l'ordre de 2 mm de diamètre. Le laser a été choisi pour sa stabilité en puissance (dérive inférieure à 1%). Ce paramètre est un des plus importants à respecter pour la bonne conduite des expériences. En effet, on cherche à déterminer l'atténuation du laser, une dérive en puissance nuirait à la bonne conduite des expériences. On peut cependant, résoudre ce problème. Il faut pour ce faire diviser le faisceau laser avant que celui-ci n'atteigne le plasma, et l'envoyer vers un second détecteur. Ce nouveau signal sert alors de référence.

La puissance de sortie du laser est de 1 W. La puissance effective utilisée peut être modulable de 0 à 1 W avec une résolution de 1mW (limite de résolution du puissance-mètre) par un polariseur et une lame $\lambda/2$. Au bout d'un certain temps d'utilisation, nous avons observé une dérive temporelle de la puissance laser à l'allumage. Le régime stationnaire est généralement atteint au bout de 3 heures.

Nous avons choisi une longueur d'onde de 532 nm. En effet, à cette longueur d'onde le seuil de détection en taille est de l'ordre de 50 nm. De plus, à cette longueur d'onde, les raies d'émission sont faibles. Il n'y a pas de phénomène d'auto-absorption qui pourrait induire une erreur sur l'exploitation du signal. On peut noter que les sources UV (plus faible longueur d'onde) seraient adaptées à la détection de nanoparticules de petites tailles mais les mesures spatiales sont délicates (source divergente).

2.1.2. Extinction laser : système de détection

Une fois le rayonnement laser modulé en puissance, il traverse un modulateur de lumière (chopper). Ce dernier cadence l'émission du laser à une certaine fréquence au moyen d'un disque mécanique rotatif muni de fentes. Une photodiode Si (PD) disposée à la sortie du réacteur voit le signal comme si celui-ci était pulsé. Cette PD est ensuite connectée à un amplificateur à détection synchrone (*lock-in amplifier en anglais*), modèle 7230 DSP de HTDS. Ce dernier est triggé sur la fréquence du chopper.

Principe de la détection synchrone

La détection synchrone permet la mesure d'un signal noyé dans un bruit (perturbations électromagnétique, plasma, 50 Hz, phénomène d'antenne...). Le principe peut être approché de la manière suivante :

✓ On considère le signal $S_m(t)$ noyé dans un bruit $B(t)$ = le signal total est $S_{tot}(t)$.

- ✓ $B(t)$ est généré par des événements aléatoires et se distingue de $S_r(t)$ par la distribution aléatoire de sa phase.
- ✓ On dispose d'un signal $S_{réf}(t)$ (rôle du chopper) de même fréquence et déphasé de φ par rapport à $S_m(t)$. Ce dernier est transformé en un signal de même fréquence et de même déphasage, mais avec une amplitude connue.

On obtient alors le groupe d'équations suivantes :

$$\begin{cases} S_r(t) = S\sqrt{2} \cos(\omega t) \\ S_{tot}(t) = S_m(t) + B(t) \\ S_{réf}(t) = R\sqrt{2} \cos(\omega t + \phi) \end{cases} \quad \text{III.11}$$

Les signaux $S_{tot}(t)$ et $S_{réf}(t)$ sont alors multipliés. On obtient une composante continue et une composante à la pulsation 2ω . Ce produit n'a pas d'effet sur le bruit. Le signal obtenu est $S_i(t)$. On aura alors si G est le gain du dispositif réalisant la multiplication :

$$S_i(t) = 2GSR \cos(\omega t) \cos(\omega t + \phi) = KSR[\cos(2\omega t + \phi) + \cos(\phi)] \quad \text{III.12}$$

On réalise alors un filtrage passe-bas afin d'éliminer la composante 2ω . On récupère alors une composante continue dont la valeur U_{sortie} est :

$$U_{sortie} = KSR \cos(\phi) \quad \text{III.13}$$

L'influence de la fréquence du chopper a été étudiée dans des conditions de plasma poussiéreux, celle-ci est optimale au-dessus de 2 kHz. Il faut en effet s'éloigner des fréquences à bruit (50 Hz par exemple). Nous avons ainsi décidé de réaliser les expériences à 2 kHz.

Le lock-in amplifier a montré une grande utilité pour obtenir des signaux propres. En comparaison, les signaux obtenus avec notre oscilloscope ont donné des résultats très bruités. En considérant les faibles quantités de poussières attendues, l'utilisation d'un oscilloscope limite fortement les chances d'obtenir un signal exploitable. Mais avant d'arriver à la PD, le laser traverse le réacteur au travers d'hublots en BK7 qui réduisent la puissance laser de 20%. Il est ensuite dévié en sortie du réacteur vers le détecteur par une lame 4% afin de réduire les risques d'endommagement de la PD.

L'autre partie du faisceau laser est redirigée vers un piège à faisceau (beam stop) qui absorbe la puissance restante. Enfin, un filtre (532 +/- 2 nm) est placé devant la PD. Cette dernière est connectée à la détection synchrone. L'acquisition est réalisée par un programme LabVIEW® développé en collaboration avec Nicolas Fagnon, un collègue technicien du laboratoire. L'interface LabVIEW® permet le contrôle des temps d'acquisition et de la détection synchrone de manière générale. Le programme trace le signal d'extinction en direct de manière à pouvoir observer en continu l'atténuation du signal. Les temps d'intégration peuvent être modifiés

pendant les expériences afin d'améliorer la qualité du signal. Typiquement, la réponse du système est de l'ordre de la μs mais les temps de calcul de l'ordinateur réduisent la résolution à 1 ms.

2.1.3. Diffusion laser : système de détection

Pour les expériences en diffusion, nous avons disposé deux appareils photo numériques (APN) à 20° et 90° comme on peut le voir dans la **Figure III.13**. Ceci afin de couvrir les angles morts induits par la configuration en croix de la chambre. Ces 2 appareils ont été positionnés de manière à obtenir un visuel sur tout le nuage de particules. Nous avons considéré une symétrie miroir sur la répartition du nuage de particules à partir de l'axe central de la source MW. La **Figure III.14** montre également une vue de face et une vue de côté du réacteur montrant par la même occasion les angles morts.

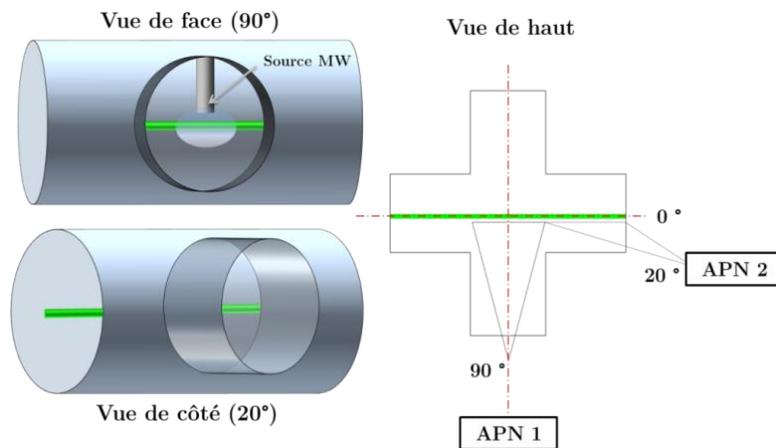


Figure III.14. Schéma du réacteur traversé par un faisceau laser.

Cette approximation fut dans un premier temps issue d'un constat visuel mais fut vérifiée à l'extinction du plasma par imagerie comme le montre la **Figure III.15**. Cette dernière présente une image en diffusion prise à 90° , à 100 et 200 ms après extinction du plasma. Le nuage de particules se déplace dans la direction radiale en restant symétrique.

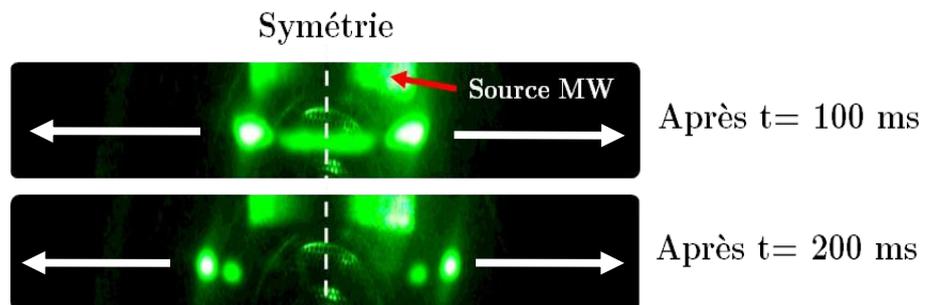


Figure III.15. Image de la diffusion du nuage de particules 100 et 200 ms après extinction du plasma

Nous allons maintenant aborder une partie visant à détailler les points délicats à prendre en considération pour mener à bien ces deux expériences (extinction et diffusion).

3. Analyse critique de l'approche méthodologique

3.1. Effet de la puissance du laser

3.1.1. Extinction laser

Deux points importants doivent être vérifiés en fonction de la puissance du laser. L'un est lié à la détection du signal et l'autre à l'interaction du laser avec les particules.

3.1.1.1. *Réponse du détecteur*

Dans ce type d'expérience et de manière générale pour les études spectroscopiques, la réponse du détecteur en fonction de la puissance est un des premiers points à vérifier. Nous avons ainsi fait varier la puissance de 0 à 60 mW (puissance maximale utilisée) par pas de 5 mW. La **Figure III.16** présente les résultats obtenus. La réponse linéaire du détecteur permet d'envisager les expériences sans erreur sur le signal dans cette plage de puissance.

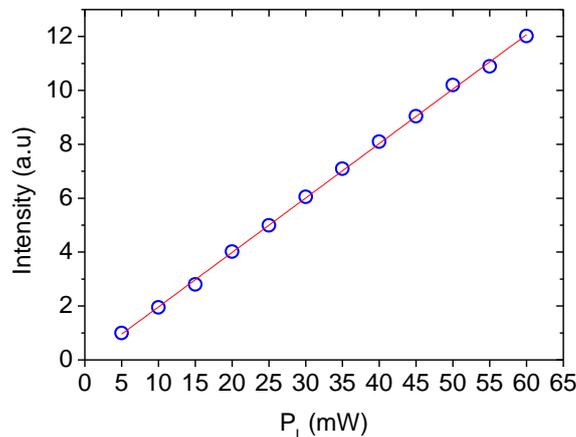


Figure III.16. Réponse du détecteur en fonction de la puissance laser

En principe, il n'y a pas de contrainte sur le choix de la puissance du laser tant que le laser n'affecte pas les particules. Au-delà d'un seuil de puissance, il y a en particulier deux effets qui peuvent affecter les poussières et conduire à une sous-évaluation de la densité de poussières. Ces deux effets sont détaillés dans la section qui suit.

3.1.1.2. *Interaction laser-poussières*

3.1.1.2.1 Pression de radiation

Le premier effet est lié à la pression de radiation que peut subir un nuage de poussières si le flux de photons arrivant à sa surface devient la force dominante par rapport aux forces qui le confinent dans la décharge. Si un faisceau de photons arrive sur une particule, certains photons seront réfléchis et d'autres seront transmis ou absorbés. La trajectoire de la particule peut alors être modifiée si cette force est importante. Cela se traduira alors par une sous-évaluation de la densité de particules réelle puisque certaines seront « chassées » du trajet laser. Typiquement, on peut estimer cette force F_{rad} dans le cas de l'utilisation d'un faisceau laser par la relation III.14 (Liu, Goree et al. 2003):

$$F_{rad} = \gamma \frac{\pi r_p^2 I_{laser}}{c} \quad \text{III.14}$$

où c est la vitesse de la lumière ; γ un facteur adimensionnel dont la valeur dépend de la réflexion, de la transmission ou de l'absorption des photons sur la poussière, il prendra une valeur de 1 si les photons sont absorbés et une valeur de 2 pour une réflexion complète. Une estimation de ce coefficient a été déterminée expérimentalement pour des microsphères de polymère ($\gamma=0,94 \pm 0,11$)(Liu, Goree et al. 2003).

Nous n'avons pas observé ce phénomène dans notre cas puisque les trajectoires des poussières n'ont pas été modifiées par le faisceau laser.

3.1.1.2.2 Evaporation des poussières

L'augmentation de la puissance du laser peut mener au chauffage et à l'évaporation des poussières, conduisant à une réduction de la densité de poussières initialement créée dans le plasma. Ce processus amène également à une modification de la chimie du plasma (création de nouvelles espèces par évaporation). Cet aspect est d'ailleurs à la base des techniques de détection de poussières par l'émission atomique de la vapeur formée.

Par exemple, dans le cas d'une poussière de tungstène, on pourra suivre une raie d'émission en spectroscopie afin de déterminer le temps d'apparition des premières particules dans la décharge. Il faut néanmoins utiliser des lasers pulsés et fortement focalisés de type ND:YAG ou des lasers excimer XeCl avec des densités de puissances de 400 MW cm^{-2} et 200 MW.cm^{-2} respectivement (Boufendi, Hermann et al. 1994).

Nous obtenons une densité de puissance de l'ordre d'une dizaine de kW.cm^{-2} pour notre laser à pleine puissance. Nous pouvons donc négliger ce phénomène.

3.1.2. Imagerie par diffusion laser

Nous avons souligné l'influence de la puissance laser sur la visualisation des particules par diffusion laser. En disposant le laser dans la décharge, nous avons augmenté la puissance tout en visualisant la diffusion des poussières. Nous avons obtenu le résultat présenté en Figure III.17. On peut observer que le nuage est de plus en plus visible à mesure que la puissance laser augmente.

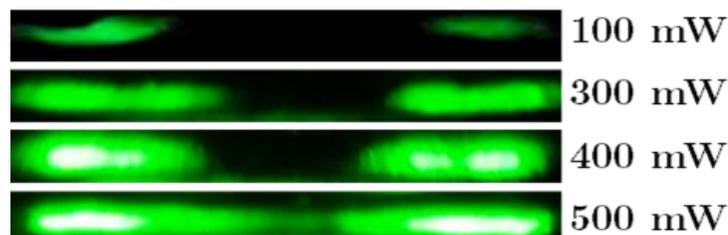


Figure III.17. Image de la diffusion des particules pour différentes puissance laser pour une même condition plasma (30 ms après l'extinction du plasma)

3.2. Effet de la position du laser

Si les poussières sont localisées en dehors du faisceau laser, les résultats seront faussés :

- ✓ En extinction, cela se traduira par une sous-estimation de la densité de poussières.
- ✓ En diffusion, cela se traduira par une analyse erronée de la dynamique de poussières.

Ainsi, il faut tout d'abord estimer leur dynamique dans la décharge par diffusion pour ensuite choisir la position laser la plus adéquate pour les expériences d'extinction laser.

3.2.1. Imagerie par diffusion

Pour mettre en avant l'effet de la position du laser, nous avons alors choisi d'illuminer le nuage par des nappes laser comme le montre la **Figure III.18**.

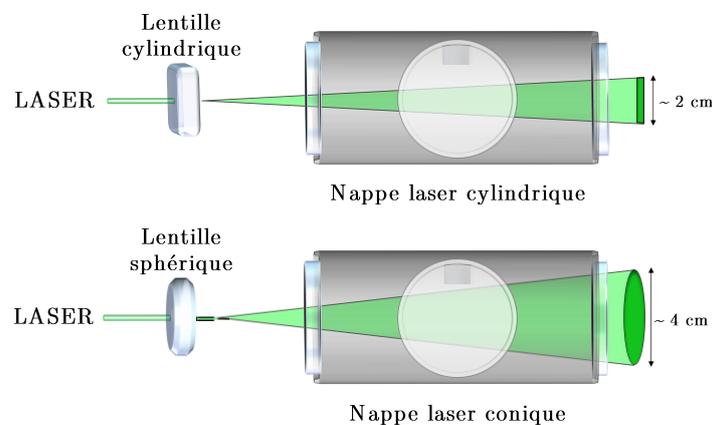


Figure III.18. Les différents modes d'observations des poussières

Sur la **Figure III.19**, nous avons présenté les images obtenues **après l'extinction du plasma** pour les trois types d'illumination : (i) en visée laser (ii) en nappe laser plane et (iii) en nappe laser conique.

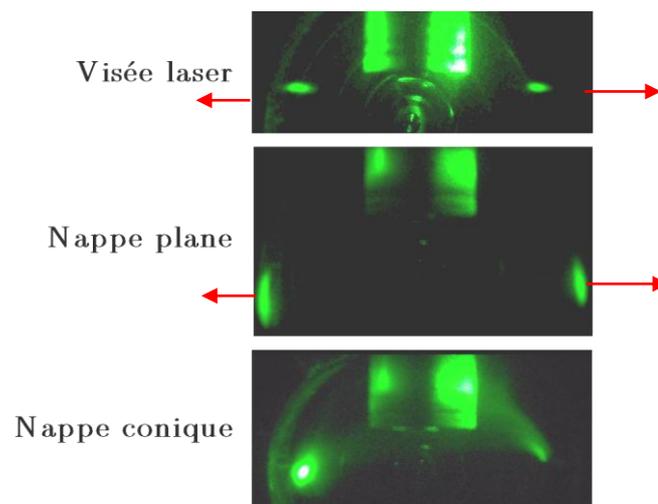


Figure III.19. Image de la diffusion des poussières en fonction du type d'illumination laser après **extinction du plasma**.

Selon les différents types d'illumination, on peut observer une nette différence sur les profils de mouvement des poussières :

- ✓ En visée laser on observe une zone de vide au centre du réacteur, autour de laquelle le nuage est divisé en deux parties qui se dirigent horizontalement vers les parois du réacteur. Cela peut se traduire par une couronne qui s'élargit en s'éloignant de la zone centrale
- ✓ En nappe plane, on peut toujours observer la zone de vide au centre mais on peut cette fois décrire plus en détail le mouvement des poussières (élargissement de la zone d'interaction)
- ✓ En nappe conique, on peut observer que les poussières paraissent dessiner une sphère de vide ne contenant aucune particule.

Cette partie ne contenant pas de poussières est appelée *void* et sera décrite dans la partie résultat. A partir de ces résultats, on peut se rendre compte de l'existence d'un vide mais également de l'importance de décrire le mouvement des poussières en trois dimensions afin d'évaluer réellement leur dynamique.

3.2.2. Extinction laser

Comme dans le cas de la diffusion, le signal d'extinction sera le reflet de l'évolution de la densité/tailles des poussières. La zone de vide (cf. Figure III.19) sera également retranscrite sur le signal d'extinction comme on peut le voir dans la **Figure III.20**. Ce signal noté I/I_0 correspond à la transmittance du signal. Il s'agit du rapport de l'intensité atténuée par les poussières I sur l'intensité initiale sans poussières I_0 . Ainsi, la diminution du signal révèle la formation des poussières dans le **volume du faisceau laser**. Les stades I à IV sont décrits dans la légende de la **Figure III.20**. La diminution du signal d'extinction correspond ainsi à une augmentation de la densité et/ou de la taille des poussières : on pourra alors dire que le pourcentage d'extinction augmente.

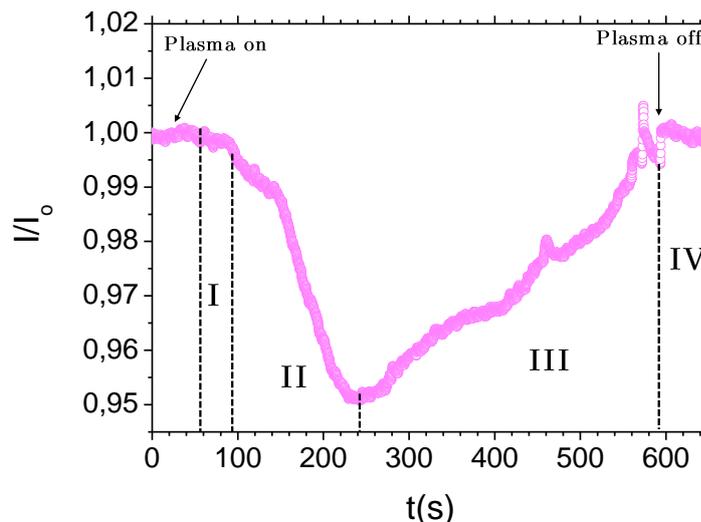


Figure III.20. Interprétation du signal d'extinction en visée laser :

- I : Apparition des poussières dans le faisceau laser
- II : Diminution du signal : augmentation de la densité et/ou de la taille des poussières
- III : Augmentation du signal : disparition progressive des poussières dans le faisceau laser= formation du VOID
- IV : Disparition totale des poussières dans le faisceau à l'extinction du laser= retour à l'intensité initiale

C. PULVERISATION IMPULSIONNELLE SOUS PLASMA MICRO-ONDE

1. Système de polarisation impulsionnel haute tension

1.1.Objectifs

Le choix du tungstène comme élément principal du divertor nous a amené à nous intéresser à la formation de poussières de tungstène. Néanmoins, lorsque l'on veut s'atteler à l'étude de ce phénomène, on est alors confronté à plusieurs difficultés de taille. Les diagnostics permettant de détecter le tungstène en phase gaz sont assez limités. Au niveau spectroscopie, la spectroscopie d'émission permet uniquement un suivi qualitatif des raies du tungstène durant la phase de pulvérisation. L'absorption large bande (lampe à filament de W) peut être également utilisée. Récemment, certains auteurs ont eu recours à la spectroscopie d'absorption avec une diode laser ($\lambda=407,436$ nm) pour déterminer la densité des atomes de tungstène émis d'une cible en pulvérisation magnétron. La vitesses des atomes de W éjectés de la cible a également été déterminée récemment par TD-LIF (Tuneable Diode-Laser Induced Fluorescence *en anglais*) (Desecures, Pouques et al. 2015),(Antonin, Tiron et al. 2015).

Néanmoins, ces techniques ne donnent aucune information sur les espèces chargées et les clusters de tungstène qui peuvent être sources de nucléation de poussières. La spectrométrie de masse est un autre diagnostic que l'on peut utiliser mais celui-ci ne permet pas de quantifier le tungstène. De plus, la masse élevée du tungstène limite sa détection à W_2 pour les spectromètres typiquement utilisés dans les plasmas dont la limite en masse permet d'étendre le spectre à 500 m/z. Nous avons d'ailleurs tenté de détecter le tungstène dans nos décharges sans succès. Tous ces problèmes de détections sont liés d'une part au faible taux d'érosion du tungstène même pour une pulvérisation avec des ions lourds. A titre d'exemple, à 200 eV sous plasma Ar on obtient un taux de pulvérisation de l'ordre de $\sim 0,1$. Pour l'interaction hydrogène/tungstène qui est finalement au cœur des problématiques de la fusion, il faut compter une énergie seuil de pulvérisation de ~ 450 eV et un taux de pulvérisation de $\sim 10^{-4}$ à 500 eV.

D'autre part, les données relatives aux sections efficaces (élastique, inélastiques...) sont quasiment inexistantes. Cela ne permet pas de mettre au point des modèles collisionnel-radiatifs permettant de décrire la croissance moléculaire. De même, les données relatives à la nucléation de poussières de tungstène sont quasiment inexistantes. Même si la pulvérisation magnétron est largement utilisée pour le dépôt de métaux, les études sont exclusivement dédiées au transport de matière de la surface vers le substrat et ne considèrent pas les réactions en volume qui peuvent impliquer des espèces neutres et chargées.

Notre objectif a donc été de promouvoir et d'étudier la formation de poussières de tungstène à l'aide d'un nouveau système de pulvérisation que nous allons présenter par la suite.

1.2. Dimensionnement

1.2.1. Cahier des charges

Au-delà des aspects pulvérisation et de formation de poussières qui sont au centre de ce travail, deux autres aspects de l'interaction tungstène/hydrogène font partie des projets de l'équipe. Ces derniers visent à étudier les dommages et la pénétration de l'hydrogène survenus à la surface après bombardement. Pour cela, il faut garantir des profondeurs d'implantation importante (qqn nm). Il a ainsi fallu adopter une alimentation avec des tensions allant au-delà du régime de pulvérisation vers le régime d'implantation, soit environ 4 kV pour le couple H/W. En ce qui concerne la pulvérisation, il a fallu bien sûr tenir compte de l'énergie seuil de pulvérisation du tungstène par H (~ 450 eV). Ce qui a orienté notre choix vers une alimentation HT avec une tension supérieure à 4kV.

1.2.2. Limitations liées à la décharge

Le choix de l'alimentation à utiliser doit être défini en prenant en compte principalement trois paramètres :

- ✓ Les pressions de travail
- ✓ Les dimensions de l'enceinte
- ✓ Les conditions propres à l'alimentation : durée/ fréquence des impulsions et courant

1.2.3. Influence des pressions de travail

D'une part, la pression de travail influence la perte en énergie des ions par collision. Typiquement, lorsque la pression est faible (régime non-collisionnel), les fréquences de collision ions-neutre sont faibles. L'ion incident ne perd que peu d'énergie lors de son parcours vers la cible. On considérera alors que l'énergie des ions est équivalente à la tension appliquée sur la cible.

D'autre part, la pression conditionne également l'évolution de l'énergie des atomes pulvérisés de la cible au travers de deux grandeurs principales : la longueur d'ionisation et la distance de thermalisation. Nous discuterons plus en détails de ces aspects dans le **Chapitre 6** dédié au tungstène.

Enfin, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, le produit de la pression et de la distance inter électrode pd (loi de Paschen) peut être modulé pour passer d'un régime de simple pulvérisation à un régime de pulvérisation assisté par un plasma secondaire.

1.2.4. Influence des dimensions du plasma et de l'enceinte

Les dimensions du réacteur sont extrêmement importantes pour la conception d'un système de polarisation à haute tension. La dynamique de la gaine ionique est le premier paramètre à prendre en considération. En effet, l'épaisseur de la gaine augmente avec la tension appliquée sur la cible. Si les dimensions du réacteur et du plasma ne sont pas supérieures à l'épaisseur de

la gaine, le réservoir d'espèces du plasma peut être épuisé et cela peut conduire à l'extinction du plasma (Vempaire, Pelletier et al. 2005). C'est pour cette raison que les applications d'implantation ionique s'effectuent dans des enceintes de grandes dimensions (50 cm à plus de 1 mètre de longueur/largeur).

Nous avons donc utilisé ce système de polarisation sur le réacteur Monosource pour cette raison. En effet, même si le réacteur Casimir 2 fournit des densités ioniques supérieures de plus d'un ordre de grandeur à celles obtenues dans le réacteur Monosource, il possède des dimensions réduites qui empêchent d'utiliser des tensions supérieures à 400 V. Au-delà de cette tension, le plasma s'éteint après quelques secondes de fonctionnement.

Dans le réacteur Monosource, l'épaisseur de gaine maximale envisageable est de moins de 10 cm, ce qui correspond aux diamètres des brides. Etant dans des conditions de gaines non collisionnelles, nous avons donc estimé l'épaisseur de gaine g par la relation de Child-Langmuir (Michael A. Lieberman 2005):

$$g = \frac{2^{5/2} \varepsilon_0 V_0^{3/4}}{3 \exp(-1/4) n_e^{1/2} e^{1/4} (k_B T_e)^{1/4}} \cong \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_{De} \left(\frac{2V_0}{T_e} \right)^{3/4} \quad \text{III.15}$$

où V_0 est le potentiel négatif appliqué au substrat, T_e est la température électronique, k_B la constante de Boltzmann, n_e la densité électronique, ε_0 la permittivité du vide et λ_{De} la longueur de Debye électronique.

Dans les conditions typiques du réacteur Monosource ($n_e \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et $T_e \sim 2 \text{ eV}$), on obtient alors les épaisseurs de gaines en fonction de V_0 présentées sur la **Figure III.21**. La barre d'erreur est représentative de l'erreur sur la T_e et la n_e estimée à environ 10 % sur la base des résultats de sonde de Langmuir.

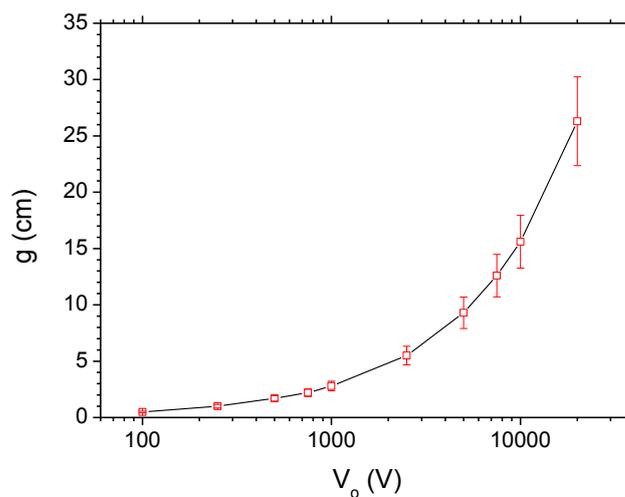


Figure III.21. Epaisseur de gaine en fonction de la tension appliquée au substrat

Dans nos conditions et au vu des dimensions de l'enceinte, la tension maximale doit être inférieure à 5000 V, tension qui a donc été choisie pour le système de polarisation.

1.2.5. Influence de la durée et de la fréquence des impulsions

1.2.5.1. *Pourquoi utiliser un système impulsionnel par rapport à un système continu ?*

- (i) On peut éviter le chauffage local d'une zone menant à la formation d'un arc (hot point). Cela est possible en modulant la durée et la fréquence des pulses.
- (ii) Durant les phases de coupure (phase off), la relaxation thermique de la cible permet d'obtenir une température moyenne inférieure à celle obtenue pour une même tension appliquée en continu. Typiquement, on doit utiliser des durées de pulse de quelques dizaines de μs pour des fréquences allant de 0 à ~ 1 kHz (M.Wolfhard 2002).

1.2.5.2. *Choix des temps caractéristiques*

Le temps de montée lors d'un pulse et la durée de ce pulse sont deux paramètres liés qui doivent être pris en compte pour le dimensionnement. Lors de l'allumage de l'alimentation, l'expansion de la gaine ajoutée à la forte émission d'électrons secondaires induisent de forts courants. Il faut donc que l'alimentation puisse fournir de tels courants lors de l'allumage. Il faut également que le temps de montée soit une dizaine de fois inférieur à $\omega_{pi}^{-1} (= \sqrt{\varepsilon_0 m_i / n_i e^2})$ et que le temps de pulse total soit environ une centaine de fois supérieure au temps de montée (Pelletier and Anders 2005). Il s'agit de la condition nécessaire pour que les ions suivent une fonction de distribution quasiment mono-énergétique sur la quasi-totalité de la durée de pulse.

Dans nos conditions, on obtient $\omega_{pi}^{-1} \sim 1 \mu\text{s}$ avec $n_i \sim 10^{10} \text{ m}^{-3}$. Finalement, on doit adapter une alimentation capable de fournir des temps de montée de l'ordre de 100 ns avec des temps de pulse supérieurs à une dizaine de μs .

1.2.5.3. *Choix du courant de l'alimentation*

Le choix de la puissance de l'alimentation est un paramètre important puisque le prix du dispositif évolue de manière non-linéaire avec la puissance. La première chose à prendre en compte est la dimension de la cible que l'on souhaite pulvériser. Dans notre cas, les cibles sont des disques de 2 à 4 cm de diamètre. On doit alors estimer le courant d'ions J_C que l'on peut obtenir avec la loi de Child-Langmuir de charge d'espace du courant décrite par la relation suivante (Michael A. Lieberman 2005) :

$$J_C = \frac{4}{9} \varepsilon_0 \left(\frac{2e}{M} \right)^{1/2} \frac{V_0^{3/2}}{g^2} \quad \text{III.16}$$

où M est la masse de l'ion, g l'épaisseur de la gaine et V_0 la tension appliquée.

Cette expression peut également être définie de la façon suivante : $J_C = e \cdot n \cdot u_B$. Si l'on considère que les ions de densité n (considérant $n=n_e=n_i$) sont accélérés avec la vitesse de Bohm $u_B = \sqrt{kT_e/M}$. Le courant sur la cible correspond à l'expression suivante :

$$I_s = (1 + \gamma)n_i e u_B S \quad \text{III.17}$$

où γ est le coefficient d'émission secondaire et S la surface de la cible.

Si l'on utilise des faibles valeurs d'énergie d'impact (< 1 keV), le coefficient d'émission secondaire est en général compris entre 10^{-2} et $0,1$. Il peut être estimé par la relation suivante $\gamma_i = 0,052 E^{1/2}$, avec E l'énergie des ions (en eV) (Takaki, Kumagai et al. 2006).

On obtient généralement quelques dizaines de mA dans les conditions de plasmas usuels. Il faut donc choisir une alimentation qui fournit des courants de l'ordre de la centaine de mA. Dans nos conditions, pour $T_e=3$ eV ; $n_i=1.10^{10}$ cm⁻³ ; $S= 0,0012$ m² et $\gamma=0,1$, on obtient un courant de l'ordre de 50 mA. Pour une surface supérieure à 5 cm de rayon, le courant monte alors à plus de 150 mA. Cela nous a amené à choisir une alimentation d'une puissance de 600 W.

1.3. Système de polarisation HT

1.3.1. Présentation du dispositif

Le système de polarisation a été acquis auprès de la société Effitech basée dans l'Hélioparc de Pau. Nous avons transporté le réacteur Monosource dans leurs locaux afin de tester le système avec les caractéristiques que nous avons établies. Le schéma du dispositif est présenté sur la Figure III.22.

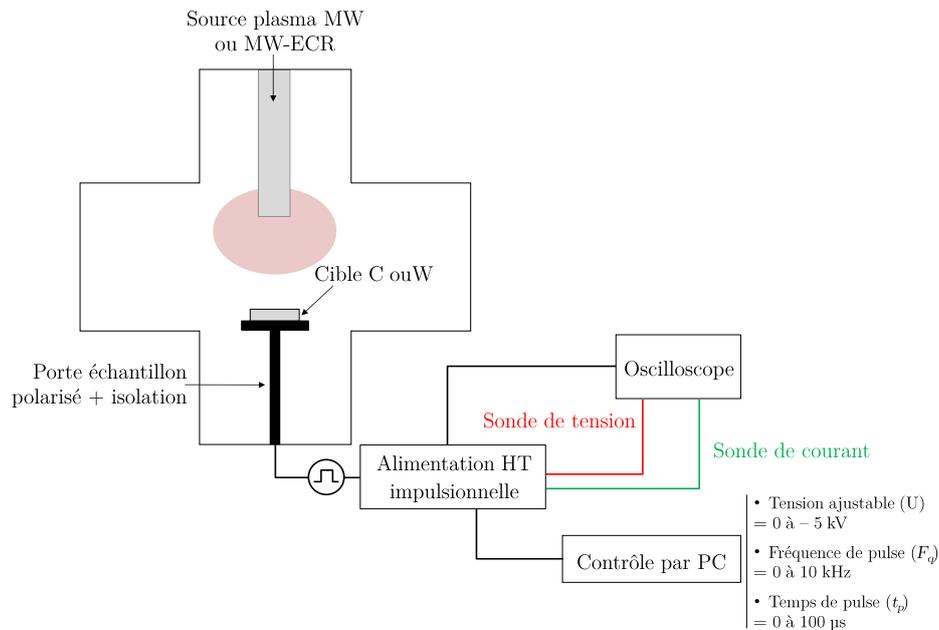


Figure III.22. Schéma du dispositif d'alimentation HT intégré au réacteur Monosource

Ce dernier est connecté au porte-cible du réacteur *via* un câble coaxial HT. Le système est constitué d'une alimentation HT continue TECHNIX ® SR5-N-600 et d'un modulateur de tension EFFITECH ® AHTPM5. Les temps de montée sont de l'ordre de 100 ns. Les largeurs d'impulsion t_p et la fréquence f sont réglables de 1 à 100 μ s et de 0 à 10 kHz, respectivement. Le courant est continûment ajustable de 0 à 120 mA et la tension est ajustable de 0 à -5 kV, ce qui correspond à une puissance délivrée de 600 W (à pleine tension). L'erreur en tension et en courant est de $\pm 0,05$ % à pleine tension/courant pour une variation de 0 à 100 % de la charge.

Le modulateur reconditionne la puissance fournie par l'alimentation afin de lui apporter la forme d'onde imposée par l'interface de contrôle. Il est essentiellement constitué d'un système de commutation rapide à base de MOFSET et d'un filtrage par découplage capacitif permettant de délivrer des puissances crête de 5 kW avec un temps de stabilisation en tension limitée à 10 μ s pour des durées d'impulsion de 100 μ s.

Le système est protégé contre les courts-circuits de la charge et se met en défaut pour un courant supérieur à 16 A. Les temps de montée et de descente sont fonction de la charge, les temps de commutation sur une charge non inductive de 50000 Ohms sont inférieures à 100 ns. Une sortie de synchronisation est reliée à un oscilloscope 500 MHz Lecroy, ainsi qu'une sonde de courant Pearson ® 150 (50 Ohms) et une sonde de tension 20 kV (1 :1000) qui a été calibrée par un système de générateur de tension crête.

Les tests effectués, le fonctionnement de l'alimentation a été validé avec une résistance de 2,8 kOhms. On peut voir sur la

Figure III.23, les tests effectués à -2,5 kV/ $t_p=2$ μ s et -5kV/100 μ s, en violet l'intensité dans la charge, en jaune la sortie TTL et en bleu la tension sur la charge.

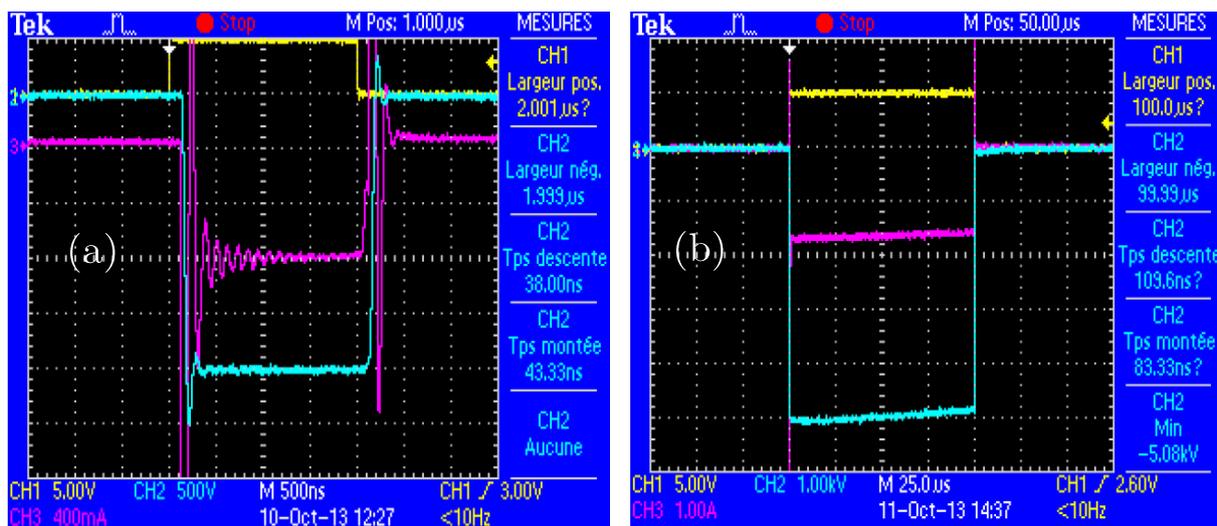


Figure III.23. Test de l'alimentation sur une charge résistive

(a) $U = -2,5$ kV / $t_p = 2$ μ s : l'échelle (500 ns/division) permet d'apprécier les temps de montée, (les oscillations correspondant à l'amortissement électrique (inductance))

(b) $U = -5$ kV / $t_p = 100$ μ s

On peut remarquer que les temps de montée sont courts (~ 100 ns), les pics de tensions en début et en fin de pulse sont dus à la charge/décharge.

1.3.2. Caractérisation du dispositif

1.3.2.1. *Gamme de fonctionnement*

Une fois le système reçu, nous avons fait des tests afin de déterminer la gamme de fonctionnement dans le réacteur en fonction de la tension, de la fréquence et de la durée d'impulsion. Comme nous l'avons vu précédemment, le contrôle de la température de surface est un des avantages majeurs de l'utilisation d'un système impulsif. Si on se rapproche du régime continu en utilisant des durées de pulse et des fréquences importantes on peut néanmoins chauffer la cible. Nous avons donc également établi les gammes de température de la cible. Nous avons pour cela disposé une cible de carbone (graphite) à ~ 6 cm de la source plasma MO-ECR à une pression de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar en argon pur. Nous avons utilisé ces conditions car ce sont celles qui avaient été testées à Pau. La **Figure III.24** présente le domaine de fonctionnement de l'alimentation dans ces conditions. La tension maximale (-5 kV) ne peut être atteinte que pour des durées de pulse et des fréquences faibles (jusqu'à $50 \mu\text{s}$ et 500 Hz respectivement).

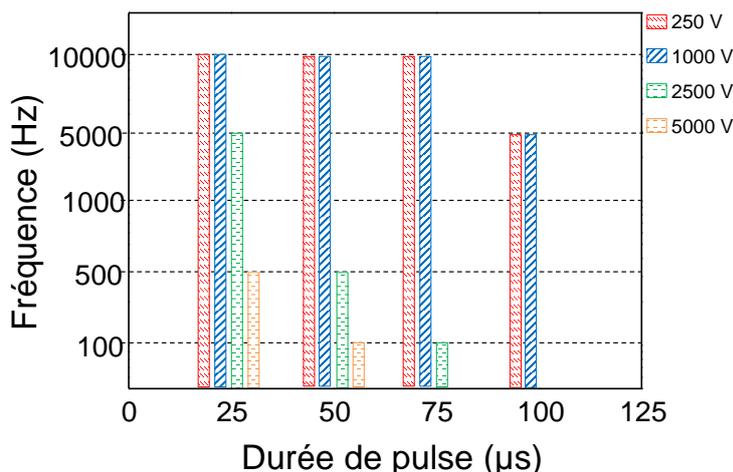


Figure III.24. Gamme de fonctionnement de l'alimentation en plasma MO magnétisé

Dans ce travail, le temps passé à l'optimisation et la mise en place du système ne nous a pas permis de faire une étude paramétrique poussée. Nous avons ainsi choisi de travailler à des tensions inférieures à 1000 V. En effet, seules ces tensions permettent de balayer quasiment toutes les conditions de pulse et d'entrevoir une étude comparative sur l'influence du temps et de la fréquence des pulses sur la formation de poussières. Cette gamme de tension reste pertinente pour les études sur le carbone et sur le tungstène puisque l'on se place toujours à des tensions supérieures aux seuils de pulvérisation quel que soit le gaz utilisé (H_2 ou Ar).

1.3.2.2. *Influence des pulses sur la température de surface*

Nous avons déterminé l'influence de la forme et de l'intensité du pulse sur la température de la cible T_{surf} pour des valeurs de tensions de -1000 , -750 et -500 V pour des fréquences de 500 ,

2500 et 5000 Hz et des temps de pulses de 50 et 100 μ s. Les résultats sont présentés sur la **Figure III.25**. La température a été mesurée grâce à un pyromètre infrarouge IGA 320/23 de la marque LumaSense Technologies® à ondes courtes avec une bande spectrale comprise entre 2 et 2,6 μ m. Ce pyromètre est adapté aux mesures de température entre 350 et 800 K. Le choix des gammes de températures du pyromètre a été préalablement validé par des mesures réalisées avec un thermocouple.

Aux faibles températures (< 350 K), nous sommes hors de la gamme de fonctionnement du pyromètre, la barre d'erreur correspond ainsi à cette différence. Aux températures supérieures, la barre d'erreur est celle correspondant à la différence entre la température mesurée pendant et après extinction du plasma. En effet, après extinction du plasma la température de surface diminue très lentement ce qui permet de considérer que la valeur de température en post-décharge temporelle est proche de celle mesurée pendant le plasma. L'erreur introduite est de l'ordre de 5 %.

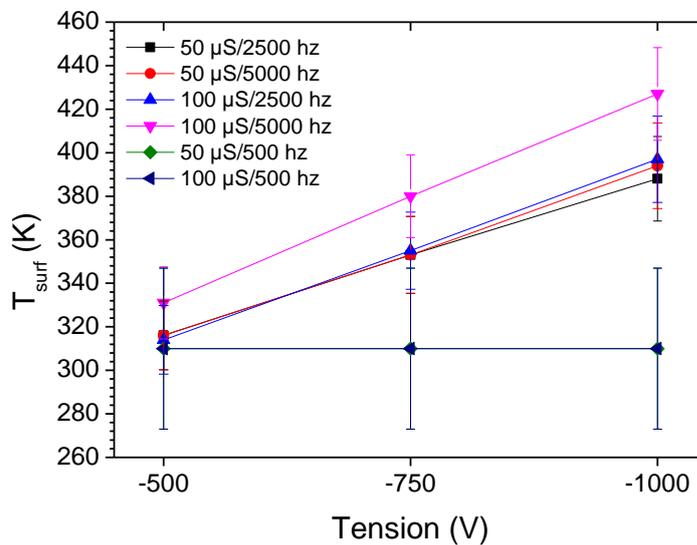


Figure III.25. Influence de la fréquence et du temps de pulse sur la température de la cible

On peut remarquer que T_{surf} ne varie pas en fonction de la tension pour le couple 100 μ s/500 Hz. On observe une augmentation linéaire dans les autres cas. En revanche la température reste convenable en comparaison avec une polarisation continue. Nous avons en effet montré que la température avoisinait ~ 500 K à -300 V et ~ 620 K à -400 V. Nous avons ainsi choisi de travailler principalement avec le couple 100 μ s/2500 Hz ou 100 μ s/5000 Hz afin d'augmenter le flux d'ions.

1.3.2.3. Mesure du courant

La **Figure III.26** présente un exemple de mesure de courant et de tension avec et sans plasma à -500 V et 50 μ s de temps de pulse. A l'allumage du plasma (**Figure III.26 (b)**), le courant présente le même pic de croissance exponentielle que celui que l'on peut voir sans plasma (**Figure III.26 (a)**) mais le courant est cette fois suivi d'une décroissance lente (quelques μ s) jusqu'à atteindre une phase stationnaire.

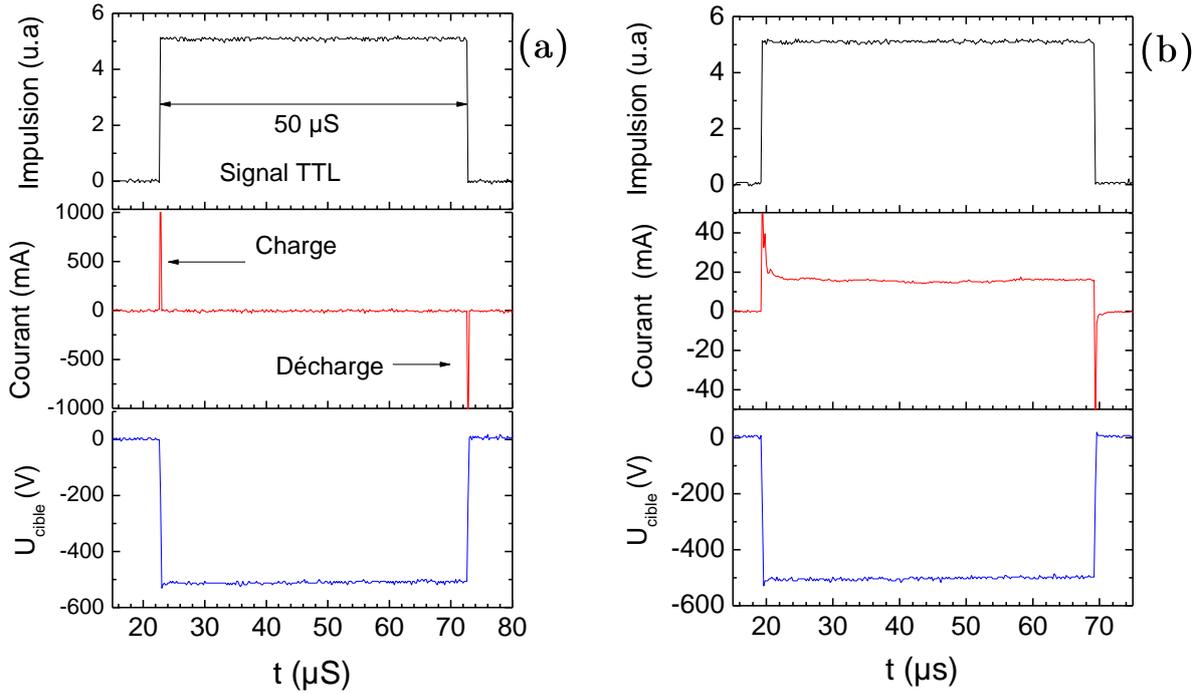


Figure III.26. Signaux d'impulsion, de courant et de tension ; $U = -500$ V, $t_p = 50$ μs
 (a) Polarisation seule ; (b) Plasma + polarisation

Ce comportement est le reflet de la formation de la gaine. Nous présentons sur **Figure III.27** le même signal que nous avons décomposé de manière à rendre compte des phénomènes qui expliquent cette allure.

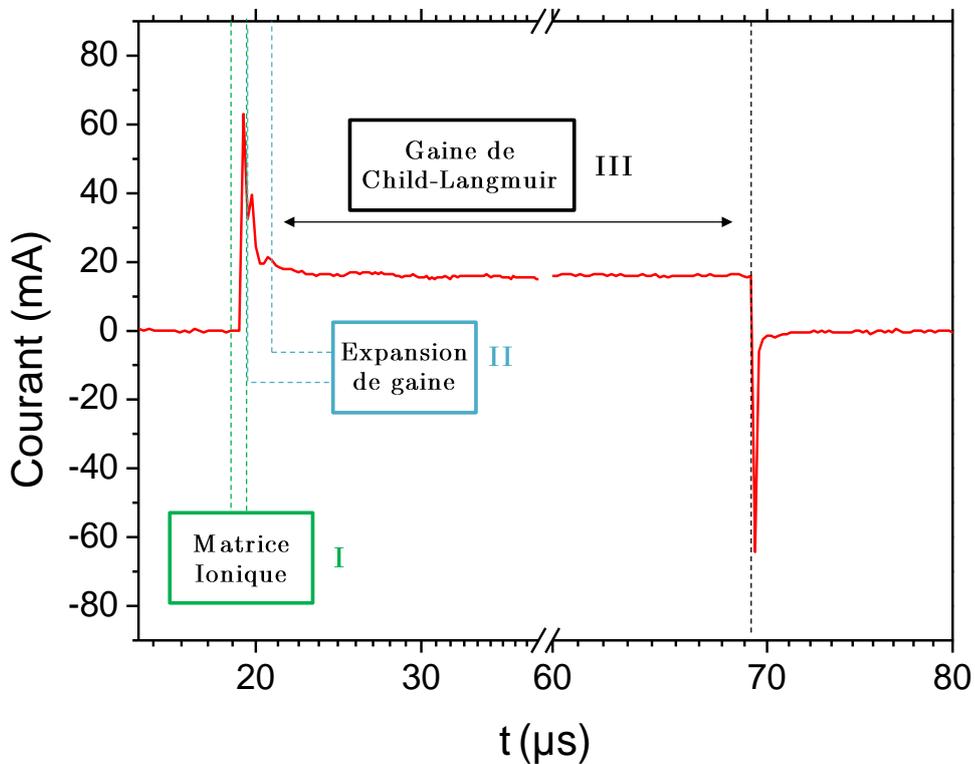


Figure III.27. Les 3 phases successives du courant de la cible

Phase I (Matrice ionique): On considère que la tension appliquée est instantanée, dans les premiers instants du pulse, les électrons sont alors repoussés du voisinage de la cible tandis que les ions plus lourds restent immobiles, la matrice ionique est alors formée. Cette phase se déroule sur des échelles de temps de l'ordre de l'inverse de la pulsation plasma électronique (\sim ns).

Phase II (Expansion de la gaine): S'en suit alors l'accélération des ions de la matrice sur des échelles de temps de l'ordre de l'inverse de la pulsation plasma ionique. L'augmentation nette du courant est le résultat de l'expansion de la gaine.

Phase III (Gaine de Child-Langmuir) : Durant cette phase, la gaine et la densité de courant évoluent vers un régime stationnaire décrit par la loi de Child-Langmuir.

Cette dernière phase est celle qui est la plus représentative du courant réel reçu par la cible, c'est d'ailleurs ce courant « moyen » I_{cible} que l'on utilisera par la suite pour calculer le flux.

1.3.2.3.1 Mesure du flux d'ions sur la cible

A partir de ce courant moyen, nous avons déterminé le flux moyen d'ions Φ_i en $m^2.s^{-1}$ à la surface par :

$$\phi_i = \frac{I_{cible}}{S e} \quad \text{III.18}$$

où S est la surface de l'échantillon.

Nous avons considéré que la proportion du **courant d'électrons est négligeable** ($\gamma < 0,05$). Nous avons également négligé les échanges de charge neutres/ions puisque le libre parcours moyen de transfert de charge est supérieur à la largeur de la gaine dans nos conditions de pression. Ce processus peut être approché d'une manière simpliste. Un ion est accéléré dans un nuage d'espèces neutres d'énergie plus faible, un électron peut alors quitter le neutre et aller vers l'ion, il en résulte alors un ion d'énergie plus faible et un neutre d'énergie plus importante.

1.3.2.3.2 Mesure du flux de particules provenant de la cible

Pour mesurer le flux de particules sur la surface, nous avons utilisé le taux de pulvérisation Y obtenue pour chaque couple ion incident/cible. Nous pouvons estimer le flux moyen d'espèces Φ_{cible} provenant de la cible par :

$$\phi_{cible} = Y \cdot \phi_i \quad \text{III.19}$$

Comme nous utilisons une polarisation impulsionnelle, la densité d'espèces érodées sera fonction du temps total d'exposition. Celui-ci dépend du rapport cyclique défini comme le rapport entre la durée d'impulsion et la période des impulsions.

2. Du système de polarisation vers un plasma secondaire

2.1.Introduction

Nous avons utilisé un système conventionnel plasma + cible polarisée mais avec l'avantage de pouvoir établir un régime de pulvérisation dans une gamme de pression étendue : de 5.10^{-4} à 5.10^{-2} mbar avec la source MO-ECR et de 1.10^{-1} à 1 avec la source MO. L'avantage de travailler sur une gamme importante de pression est de pouvoir rendre compte de l'effet de ce dernier paramètre sur la formation de poussières. De plus, en augmentant la pression de travail, il est possible à partir du même système de créer un plasma secondaire en considérant alors la surface de la source MO-ECR comme une anode et la cible comme une cathode. Ce plasma secondaire peut alors se superposer au plasma MO-ECR. Nous sommes alors en mode « double plasma ». Nous allons donc décrire et caractériser ce système pour les deux décharges MO magnétisée et non-magnétisée.

2.2.Polarisation en décharge MO-ECR

Nous allons présenter ici essentiellement les images de la décharge. Par souci de clarté nous n'exposerons que le cas du plasma d'argon et de la cible de carbone (graphite polycristallin) de 4 cm de diamètre. Il faut noter que les résultats sont similaires avec l'utilisation d'une cible de W. Nous avons réalisé des expériences à des pressions comprises entre 5.10^{-3} et 7.10^{-2} mbar pour une distance source-cible ($d_{s,c}$) de 6 cm.

2.2.1. Influence de la pression sur le système combiné

La **Figure III.28** présente les prises successives d'images du plasma et de la cible à différentes pressions : (a) seul le plasma est allumé à $P=5.10^{-3}$ mbar; (b) allumage de l'alimentation à -500 V ; (c-d-e-f) augmentation progressive de la pression jusqu'à 7.10^{-2} mbar.

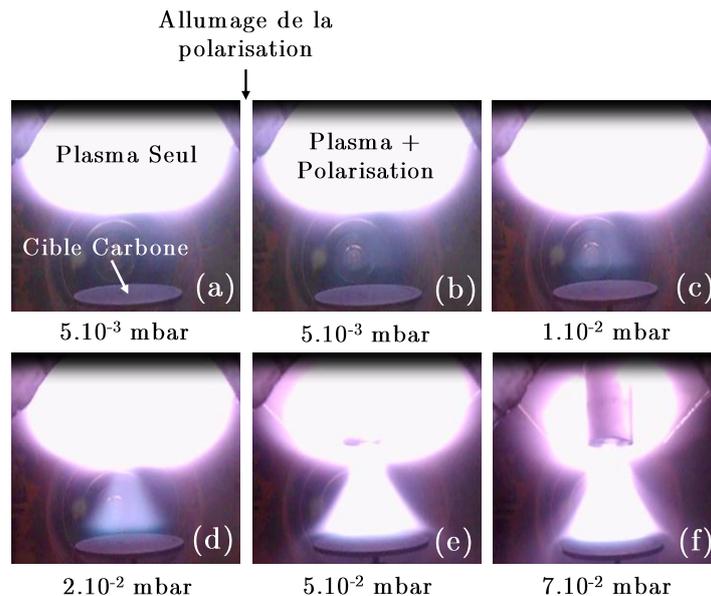


Figure III.28. Photographies du plasma et de la cible en fonction de la pression :
Plasma Ar, $P_{MO}=180$ W //cible C= -500 V

A l'allumage de l'alimentation HT à $P=5.10^{-3}$ mbar, on observe une lueur à peine visible à l'œil nu. L'intensité lumineuse et la longueur de cette lueur (qui se rapproche de la cible) augmente avec la pression pour devenir aussi dominante que celle du plasma microonde. Le volume du plasma MO-ECR diminue uniquement car cette pression correspond aux limites de fonctionnement de la source. On peut approximer la présence de cette lueur à celle des décharges DC, avec une épaisseur de gaine variant comme $1/P$.

On peut assimiler la surface de la source à une anode et la cible à une cathode. On peut attribuer cette lueur à une décharge luminescente où l'on observe la gaine et la lueur négative. A première vue, il est délicat de se prononcer sur la forme conique de cette lueur. Nous avons donc cherché à savoir si cette lueur est liée à la décharge MO-ECR elle-même. Pour cela, nous avons allumé le système '*plasma+polarisation*' dans les mêmes conditions, toujours en augmentant la pression mais en évaluant le comportement de cette lueur après extinction du plasma en laissant la polarisation allumée. Les résultats sont présentés sur la **Figure III.29**. On peut voir les images prises avant et après extinction du plasma à trois pressions. Aux deux pressions les plus basses, on remarque que la lueur disparaît 200 ms après l'extinction du plasma MO-ECR. Nous sommes donc dans un cas où un plasma secondaire est formé et entretenu par la décharge MO-ECR, il s'agit d'une **décharge secondaire non-autonome**. En revanche, à $P=7.10^{-2}$ mbar la lueur persiste et ne s'éteint plus, on se retrouve alors dans un régime où l'on forme un plasma **auto-entretenu** sans source initiale d'allumage (plasma MO-ECR).

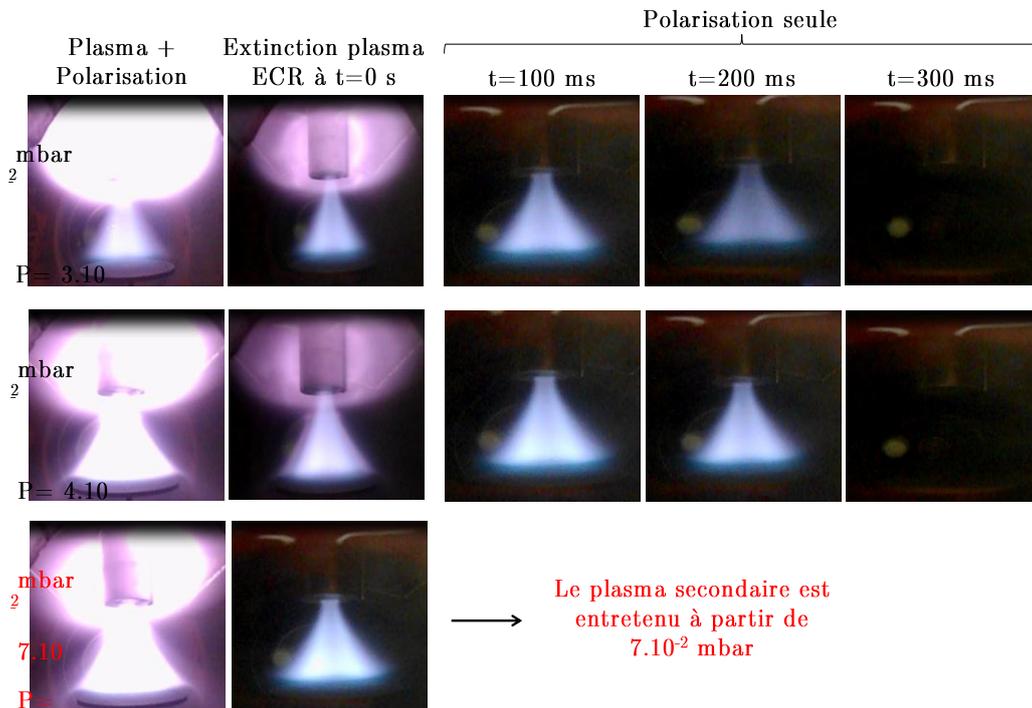


Figure III.29. Photographies du plasma et de la cible en fonction de la pression après extinction de la décharge Ar ; $P_{MO}=180$ W//cible C= -500 V

On se retrouve dans les conditions de combinaison d'un plasma MO-ECR et d'un plasma DC pulsé. Dans cette configuration, nous avons déterminé le courant de la cible en fonction de la pression, le résultat est présenté sur la **Figure III.30**.

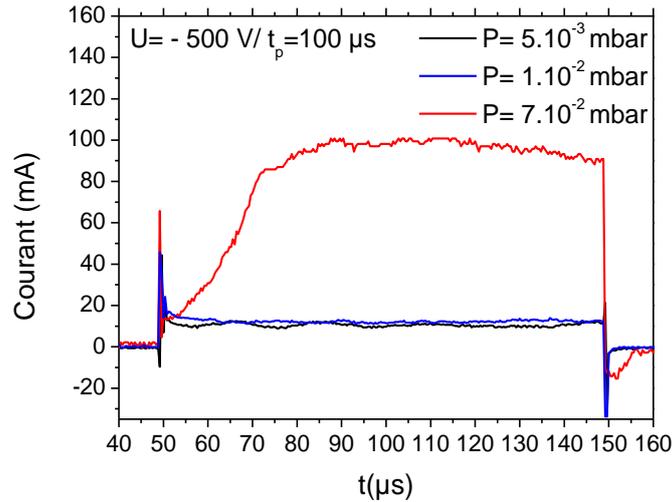


Figure III.30. Courant de la cible en fonction de la pression à -500 V en décharge Ar $P_{MO}=180$ w

Pour la condition de plasma secondaire auto-entretenu ($P=7.10^{-2}$ mbar), on remarque que la valeur du courant de la cible est supérieure d'un ordre de grandeur aux valeurs obtenues aux plus faibles pressions. Outre l'augmentation de la pression qui provoque l'augmentation de la densité électronique, l'effet combiné de ces deux décharges permet d'augmenter de manière considérable le flux d'ions sur la cible (synergie) par rapport aux autres conditions. Il est délicat de se prononcer sur le courant réellement dû au flux ionique car à celui-ci s'ajoute la contribution des électrons secondaires. Néanmoins, à ces tensions l'émission secondaire n'est pas assez importante pour modifier de manière drastique le courant. L'allure du courant est totalement différente de celles que l'on doit observer habituellement. En effet, on s'attend généralement à ce que le palier de saturation après l'expansion de la gaine soit atteint rapidement. On observe ici une croissance lente sur $\sim 20 \mu s$ qui est délicate à attribuer. Nous avons alors découplé la mesure de courant dû au plasma MO-ECR de celle dû au plasma DC pulsé secondaire. Le résultat est présenté sur la Figure III.31.

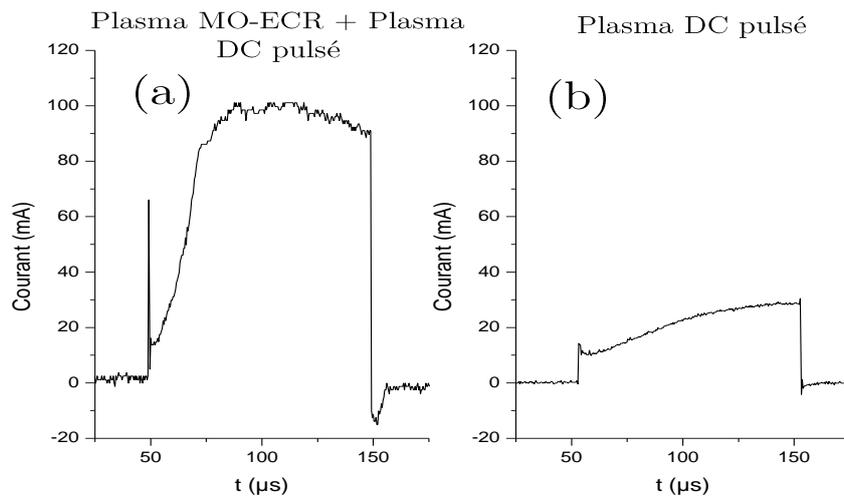


Figure III.31. (a) Courant de la cible en combinaison plasma MO-ECR + plasma DC pulsé et (b) plasma DC pulsé auto-entretenu

Sur la **Figure III.31 (b)**, on peut voir que le premier pic bref et intense de courant a disparu par rapport à la **Figure III.31 (a)**. Ce premier pic est dû au processus de multiplication par les électrons germes apporté par la décharge MO-ECR.

Il n'est pas possible de déterminer la contribution réelle du plasma MO-ECR sur le courant total. On peut faire l'hypothèse que la différence de courant moyen est celle dû au plasma MO-ECR mais il peut également y avoir un effet synergique lorsque les deux plasmas sont combinés. Cette dernière hypothèse paraît plus plausible. En effet, si on regarde de près les résultats exposés en **Figure III.30**, on s'aperçoit qu'à 5.10^{-3} et 1.10^{-2} mbar (lorsque le plasma secondaire est non-autonome), que nous avons un facteur 5 sur la pression, alors que le courant n'évolue que très faiblement. Il paraît difficile d'imaginer qu'une augmentation de pression puisse engendrer un courant au moins dix fois supérieur même si la densité électronique peut augmenter avec la pression.

Avant de pouvoir utiliser ce système combiné et de se rendre compte de l'effet d'un plasma secondaire sur la formation de poussières, nous avons étudié l'influence de la tension de polarisation sur l'occurrence de ce plasma secondaire.

2.2.2. Influence de la tension de polarisation sur le système combiné

Toujours dans les mêmes conditions qu'auparavant ($Ar/C = -500$ V), nous avons initié uniquement un plasma DC pulsé à partir de la pression limite ($P = 7.10^{-2}$ mbar) jusqu'à 0,1 mbar. Les résultats sont présentés sur la **Figure III.32**. On peut observer l'augmentation de luminosité du plasma en fonction de la pression. Pour ce mélange gazeux, cette tension et à cette distance d_{s-c} , nous avons donc vérifié que le plasma secondaire est bien formé à partir de 7.10^{-2} mbar et pour des pressions supérieures.

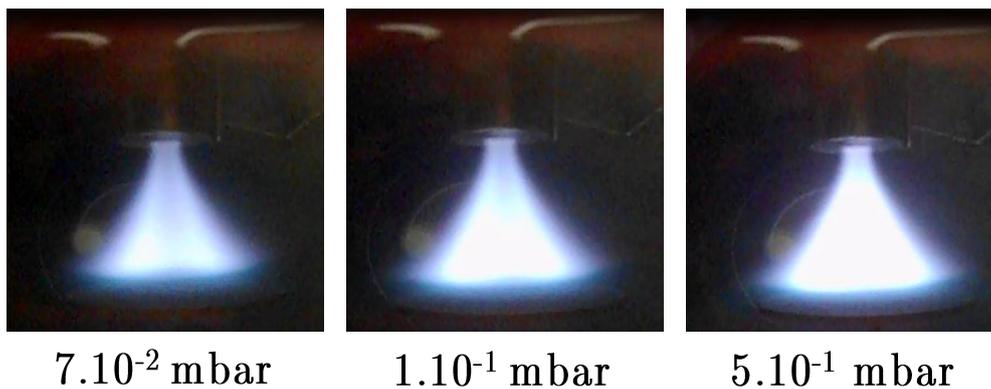


Figure III.32. Influence de la pression sur le plasma DC pulsé auto-entretenu (-500 V, plasma Ar)

En fixant les conditions expérimentales, nous avons étudié l'influence de la tension de polarisation entre -250 et -1kV pour les trois valeurs de pressions. Les résultats sont présentés sur la **Figure III.33**. Aux faibles pressions, on observe une légère augmentation du courant en fonction de la tension appliquée. Ainsi, on peut conclure que le plasma secondaire n'est pas initié à ces pressions. A $P = 7.10^{-2}$ mbar, l'augmentation du courant révélateur de la formation du plasma secondaire n'est observé qu'à partir de -500 V. A ce moment, on assiste à l'effet de

multiplication des électrons (avalanche). On peut aussi conclure sur l'effet synergique discuté auparavant puisque on remarque qu'à -250 V, (condition pour lesquelles on n'observe pas de plasma secondaire) l'augmentation de la pression n'a qu'une faible incidence sur le courant.

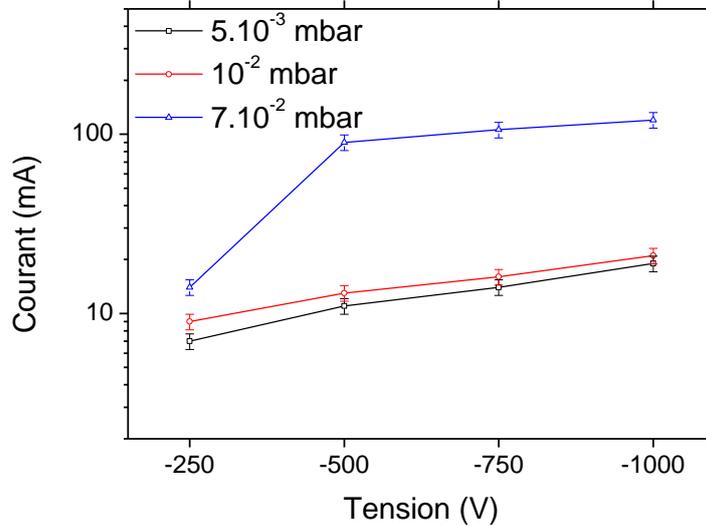


Figure III.33. Influence de la tension appliquée sur le courant de la cible en décharge Ar

En considérant le plasma secondaire comme une décharge DC, nous avons utilisé la loi de Paschen qui stipule que la tension disruptive d'un gaz dépend de la valeur du produit de la pression du gaz avec la distance inter-électrodes. Cette loi permet de lier ces deux grandeurs par la relation III.20, où A exprimé en $\text{Torr}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et B exprimé en $\text{V}.\text{Torr}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ sont des constantes qui dépendent du gaz et qui peuvent être déterminées à partir du premier coefficient d'ionisation $\alpha = A.p.e^{-B.p/E}$, γ est le second coefficient de Townsend (émission des électrons secondaires par la cible), $p.d$ est le produit de la pression et de la distance séparant les électrodes exprimée en $\text{Torr}.\text{cm}$.

$$V_s = \frac{B.p.d}{\ln(A.p.d) - \ln\left(\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right)} \quad \text{III.20}$$

Les coefficients A et B ont été relevés dans l'ouvrage de Popescu et al (I. Popescu 1968), on peut les retrouver dans le Tableau III-1.

Gaz	A ($\text{Torr}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	B ($\text{V}.\text{Torr}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
Ar	14	180
H ₂	5	130

Tableau III-1. Constantes A et B pour le calcul de la tension de claquage

Les courbes de Paschen ont été tracées en fonction de deux valeurs de coefficient de Townsend ($\gamma = 0,1$ et $0,01$) pour les deux gaz. La Figure III.34 présente les résultats obtenus.

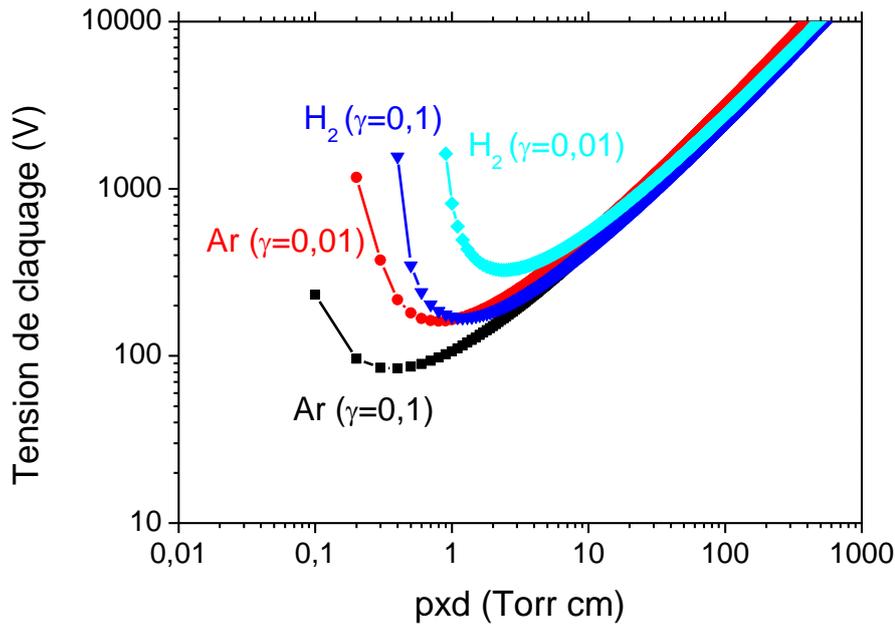


Figure III.34. Courbes de Paschen pour l'argon et l'hydrogène

En considérant la distance $d_{s-c} = 6$ cm, on obtient les résultats présentés sur le **Tableau III-2**.

P (mbar)	P_Torr	pd (Torr.cm)	H ₂ ($\gamma=0,1$)	H ₂ ($\gamma=0,01$)	Ar ($\gamma=0,1$)	Ar ($\gamma=0,01$)
$7 \cdot 10^{-2}$	0,052	0,31	-	-	~86 V	~337 V
$1 \cdot 10^{-1}$	0,075	0,45	~810 V	-	~84 V	~206 V
$5 \cdot 10^{-1}$	0,375	2,25	~200 V	~330 V	~152 V	~219 V

Tableau III-2. Tension de claquage en fonction du produit pd pour différents coefficients de Townsend

Ces résultats sont en accord avec les tendances observées avec l'argon puisqu'ici on obtient à $7 \cdot 10^{-2}$ mbar une tension de claquage comprise entre ~86 et ~337 V pour $\gamma=0,1$ et $0,01$.

Nous avons ainsi déterminé les conditions permettant de travailler soit avec un plasma secondaire fournissant des courants importants soit en simple régime de pulvérisation standard. Avant de discuter de l'influence de l'ajout d'un plasma secondaire sur la formation de poussières, un dernier point important reste à soulever : la forme conique du plasma secondaire.

2.2.3. Forme du plasma secondaire

Le plasma secondaire **auto-entretenu** est produit à partir de ~ -250 V et une pression de $7 \cdot 10^{-2}$ mbar uniquement en allumant l'alimentation HT pulsée. Lorsque l'on parlera de plasma secondaire, cela signifiera que les valeurs de pression et de tension de polarisation sont respectivement supérieures à $7 \cdot 10^{-2}$ mbar et à -250 V. En dessous de ces valeurs, on considérera que le plasma MO-ECR fournit les électrons nécessaires au maintien du plasma secondaire (décharge non-autonome).

Le plasma secondaire prend la forme d'une région émissive conique partant du centre de l'aimant vers la cible où il occupe toute sa surface. Afin de déterminer la source de cette forme, nous l'avons dans un premier temps comparé à celle obtenue avec la source MO et ce dans les mêmes conditions expérimentales (tension et gaz). Les images sont présentées sur la **Figure III.35**.

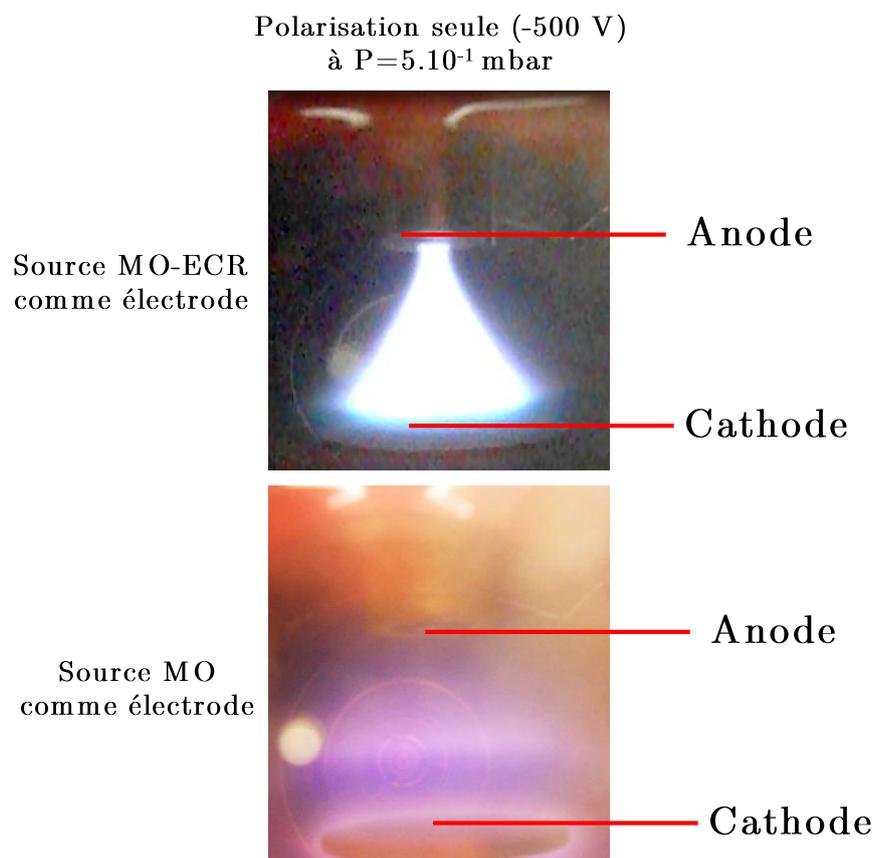


Figure III.35. Forme du plasma secondaire avec la source MO-ECR et la source MO comme anode et la cible comme cathode

A cette pression de 5.10^{-1} mbar, le produit pd étant le même pour ces deux configurations, il est normal que le plasma secondaire soit aussi formé (sans allumer la décharge MO). On peut alors comparer la forme des volumes émissifs dans des conditions expérimentales identiques. On remarque qu'avec la source MO, le volume émissif présente une forme complètement différente. Cette forme est semblable à celle d'une décharge DC conventionnelle.

Dans ce cas de figure, on peut ainsi attribuer la forme du plasma secondaire à la présence du champ magnétique. Les lignes d'amplitudes de champ magnétique constantes et un schéma à l'échelle du plasma secondaire sont présentées sur la **Figure III.36 (Tran 2006)**. Sur cette figure, nous avons schématisé les lignes d'amplitude de champ magnétique incidentes sur la cible et celle qui est rasante à l'échantillon.

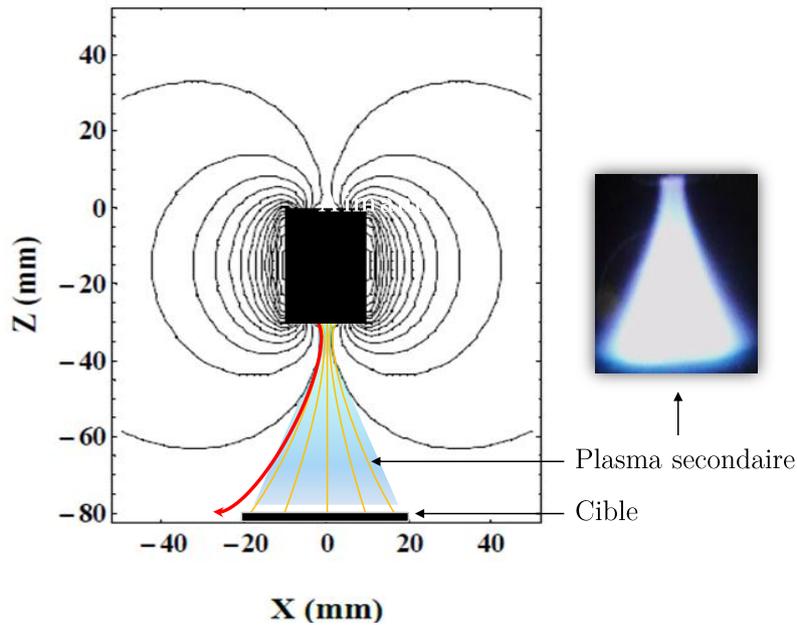


Figure III.36. Lignes d'amplitude de champ magnétique constantes et position du plasma secondaire

On peut formuler une hypothèse permettant d'expliquer cette forme particulière qu'adopte la zone émissive du plasma à partir de la Figure III.36. Lorsque qu'un électron est émis de la cible, il possède une énergie acquise dans la gaine environ égale à la tension appliquée. Il est accéléré vers l'anode (source MO-ECR). Lors de son parcours, il ionise les atomes du gaz. Des électrons additionnels sont alors formés et reproduisent ce phénomène. Cela produit le plasma secondaire que l'on observe. La zone dépourvue de lumière dessine les contours des lignes de champ divergentes dirigés vers la cible. Une fois émis de la cible, les électrons sont accélérés et perdent leur énergie par les processus d'excitation et d'ionisation dans le volume. Ils ont alors une énergie assez faible pour que leur rayon de giration soit faible. Ainsi, en s'approchant de la source où le champ magnétique est fort, les électrons sont décélérés (effet de filtrage magnétique). Ce qui explique que la zone émissive soit plus faiblement lumineuse proche de l'aimant.

2.3.Polarisation en décharge MO

En décharge non-magnétisée, nous avons pu entrevoir que la formation du plasma secondaire est systématique puisque la gamme de pression de fonctionnement de la source MO est supérieure à 0,5 mbar. Ainsi, dans ce cas de figure, nous serons toujours en présence de deux plasmas. Ici, nous travaillerons uniquement à $P=0,5$ mbar et nous présenterons de même les résultats en Argon à -500 V toujours à $d_{s,c}=6$ cm.

La différence entre les décharges MO et MO-ECR est liée aux tensions maximales d'utilisation. Avec ce double plasma on peut uniquement travailler à une tension maximale de -500 V en H_2 et -500 V en Argon pour une cible de carbone et -1 kV en H_2 et -750 V en argon pour une cible de tungstène. Il convient de noter que l'alimentation a été testée uniquement sur la décharge magnétisée qui était à l'époque la seule source à notre disposition.

La **Figure III.37** présente une image de l'allumage de la combinaison des plasmas et les mesures de courants à différentes tensions sur une cible de Carbone.

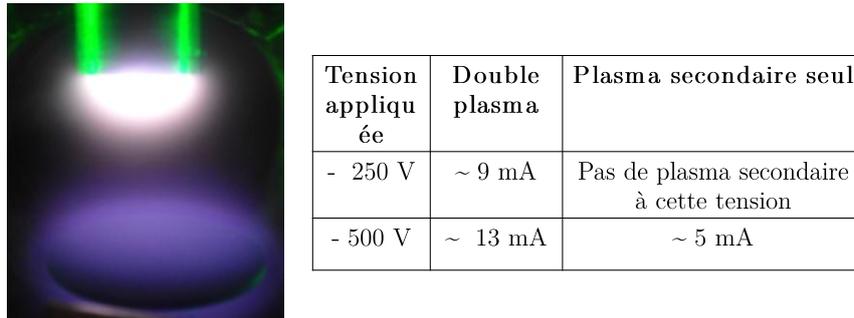


Figure III.37. Image du double plasma MO/DC pulsé et courant de la cible en fonction de la tension

On peut voir que les courants sont du même ordre de grandeur que ceux de la décharge non-magnétisée. En revanche comme nous l'avons précisé auparavant, le plasma secondaire est diffus et localisé sur la cible et la contribution des deux plasmas peut être décomposée par les courants moyens obtenus avec et sans plasma MO. On obtient un courant de l'ordre de 13 mA pour le double plasma et ~ 5 mA pour le plasma secondaire seul.

2.3.1. Limites en tension : transition du régime luminescent au régime d'arc

A partir de ces tensions limites, nous avons cherché à affiner la valeur de tension exacte à partir de laquelle survient l'extinction de l'alimentation. Dans le cas du tungstène, l'affinement de la tension maximale d'extinction nous a permis de déterminer une condition permettant d'entretenir un double plasma avec un régime extrêmement diffus et lumineux avec l'occurrence d'arcs électriques ponctuels sans que le plasma secondaire ne s'éteigne. Ce régime qui de plus est reproductible peut être entretenu pendant des temps assez longs pour mener nos expériences (jusqu'à 15 min). Cette condition est atteinte en plasma Ar à une tension de -720 V. La **Figure III.38** montre les photographies prises à différents instants après l'allumage du plasma MO puis après allumage de l'alimentation avec une cible de tungstène polycristallin de 2 cm de diamètre.

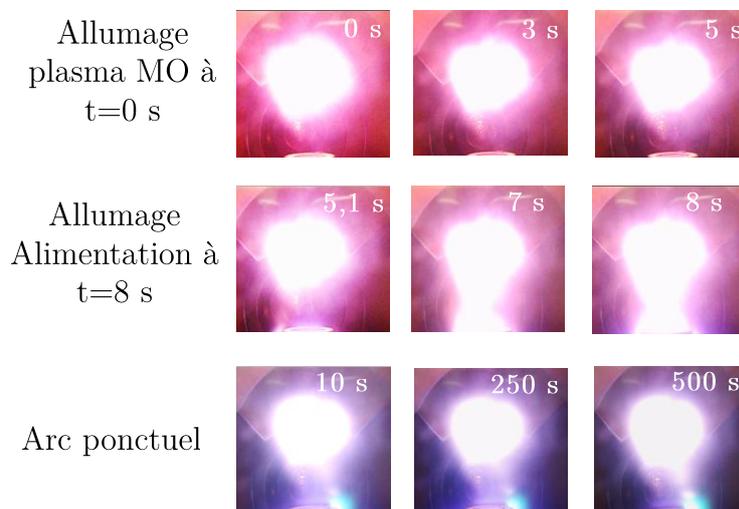


Figure III.38. Photographies du double plasma Ar / cible W à -720 V à différents instants de la décharge

Lors de ces arcs, nous obtenons des valeurs de courant qui peuvent avoisiner jusqu'à 1 A. A ces tensions et à ces courants, on observe donc la transition typique d'une décharge luminescente vers un régime d'arc.

Celle-ci est représentée en fonction de la tension et du courant dans la **Figure III.39**. Cette transition entre le point I et J correspond à une chute de la tension et une augmentation du courant.

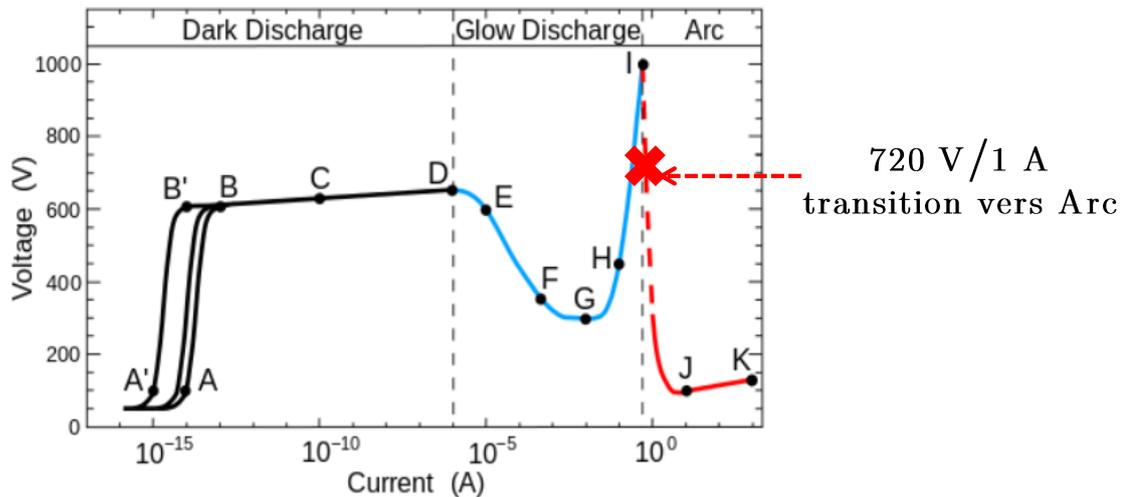


Figure III.39. Tension en fonction du courant de décharge

Lorsque le courant et la tension augmentent, le bombardement induit une augmentation de température locale sur la cible. Ceci entraîne une augmentation de l'émission thermoionique. Avec un chauffage suffisant, la cathode devient incandescente, une partie du matériau est évaporée et mène à réduction de la tension. L'arc se forme et un plasma local est formé à partir de la vapeur de la cible. C'est ce qui donne cette couleur bleutée au plasma proche de la cible, typique de l'émission du tungstène (cf. **Figure III.40**).



Figure III.40. Image d'un arc

D. Références

- Alexander Fridman, L. A. K. (2011). "Plasma Physics and Engineering, Second Edition." CRC Press.
- Antonin, O., V. Tiron, et al. (2015). "On the HiPIMS benefits of multi-pulse operating mode." Journal of Physics D: Applied Physics **48**(1): 015202.
- Bohlmarm, J., M. Lattemann, et al. (2006). "The ion energy distributions and ion flux composition from a high power impulse magnetron sputtering discharge." Thin Solid Films **515**(4): 1522-1526.
- Bouchoule, A. (1999). Dusty Plasmas: Physics, Chemistry, and Technological Impact in Plasma Processing, Wiley.
- Boufendi, L., J. Hermann, et al. (1994). "Study of initial dust formation in an Ar-SiH₄ discharge by laser induced particle explosive evaporation." Journal of Applied Physics **76**(1): 148-153.
- Delacqua, L. C. (2012). Thesis, University Sorbonne Paris Cité - Paris 13.
- Demtröder, W. (2008). Laser spectroscopy. Springer Science & Business Media. **2**.
- Desecures, M., L. d. Poucques, et al. (2015). "Characterization of energetic and thermalized sputtered tungsten atoms using tuneable diode-laser induced fluorescence in direct current magnetron discharge." Plasma Sources Science and Technology **24**(1): 015012.
- F. Bohren, R. H. (1998). Absorption and scattering of light by small particles, WILEY.
- Faist, J., F. Capasso, et al. (1994). "Quantum Cascade Laser." Science **264**(5158): 553-556.
- Hübner, M., D. Marinov, et al. (2012). "On time resolved gas temperature measurements in a pulsed dc plasma using quantum cascade laser absorption spectroscopy." Measurement Science and Technology **23**(11): 115602.
- I. Popescu, E. B. (1968). Gaz Ionisés, Décharges Electriques dans les Gaz. Paris.
- Laraia, A. L., R. R. Gamache, et al. (2011). "Total internal partition sums to support planetary remote sensing." Icarus **215**(1): 391-400.
- Liu, B., J. Goree, et al. (2003). "Radiation pressure and gas drag forces on a melamine-formaldehyde microsphere in a dusty plasma." Physics of Plasmas **10**(1): 9-20.
- Loebl, M. K. a. M. (1969). The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation. Elsevier.
- M. Wolfhard, M. S. (2002). "Plasma-based ion implantation." Current Science **83**(3).
- Michael A. Lieberman, A. J. L. (2005). Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, 2nd Edition, Wiley.
- Mishchenko, M. I., L. D. Travis, et al. (1996). "T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles: A review." Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **55**(5): 535-575.
- Pelletier, J. and A. Anders (2005). "Plasma-based ion implantation and deposition: a review of physics, technology, and applications." Plasma Science, IEEE Transactions on **33**(6): 1944-1959.
- Röpcke, J., G. Lombardi, et al. (2006). "Application of mid-infrared tuneable diode laser absorption spectroscopy to plasma diagnostics: a review." Plasma Sources Science and Technology **15**(4): S148.
- Rosnagel, S. M. and J. Hopwood (1993). "Magnetron sputter deposition with high levels of metal ionization." Applied Physics Letters **63**(24): 3285-3287.
- Rothman, L. S., I. E. Gordon, et al. (2013). "The HITRAN2012 molecular spectroscopic database." Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **130**: 4-50.
- Schießl, U. (1998). Booklet of Laser Components.
- Takaki, K., O. Kumagai, et al. (2006). "Characteristics of magnetically driven shunting arc plasma for amorphous carbon film deposition." Thin Solid Films **506-507**: 150-154.
- Tran, T. (2006). Caractérisation et modélisation des plasmas micro-onde multi-dipolaires - Application à la pulvérisation assistée par plasma multi-dipolaire. PhD, Université Joseph Fourier.
- Vempaire, D., J. Pelletier, et al. (2005). "Plasma-based ion implantation: a valuable technology for the elaboration of innovative materials and nanostructured thin films." Plasma Physics and Controlled Fusion **47**(5A): A153.
- Welzel, S., O. Guaitella, et al. (2011). "NO kinetics in pulsed low-pressure plasmas studied by time-resolved quantum cascade laser absorption spectroscopy." Plasma Sources Science and Technology **20**(1): 015020.
- Werle, P., F. Slemr, et al. (2002). "Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis." Optics and Lasers in Engineering **37**(2-3): 101-114.
- Xu, J., X. Deng, et al. (2001). "Characterization of CN_x films prepared by twinned ECR plasma source enhanced DC magnetron sputtering." Thin Solid Films **390**(1-2): 107-112.

Chapitre IV

Formation de poussières de carbone
en décharge MO

Chapitre IV. Formation de poussières de carbone en décharge MO

Nous allons présenter les résultats concernant la formation de poussières de carbone dans un plasma micro-onde à 0,5 mbar. Nous avons tout d'abord évalué les conditions optimales de formation de poussières en utilisant des expériences d'extinction laser. Cette condition a été déterminée comme étant le mélange Ar/C₂H₂ (50:50). A partir de ce mélange, nous avons analysé la cinétique de formation et d'agglomération des poussières par Microscopie Electronique à Balayage. Nous avons couplé cette étude à une analyse de la dynamique des particules par imagerie de la diffusion des particules. Nous avons pu statuer sur l'influence prépondérante de la force de thermophorèse qui induit l'expulsion des poussières de leur zone de création lorsqu'elles dépassent une taille critique de l'ordre de 60-90 nm. Ces résultats ont été confirmés par un modèle simple de dynamique des poussières à partir du bilan de force s'exerçant sur les poussières en **post-décharge**. Grâce à cette étude, nous avons pu décrire la manière dont se forment les poussières dans cette décharge.

Ces conditions connues, nous avons alors analysé dans un premier temps la cinétique de fragmentation de l'acétylène afin de la corrélérer à la formation de poussières. Nous avons ensuite analysé la formation de poussières dans d'autres mélanges gazeux (CH₄/Ar, CH₄/H₂, C₂H₂/H₂). Les densités relatives des poussières ont été évaluées par microscopie.

Nous avons alors étudié les espèces neutres issues de la fragmentation du C₂H₂ et du CH₄ par une étude combinée alliant spectrométrie de masse et QCL. Nous avons proposé un schéma possible de nucléation à partir d'espèces neutres.

A. ETUDE PARAMETRIQUE : A LA RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES POUR LA FORMATION DE POUSSIÈRES

1. Démarche adoptée

Pour réaliser cette étude paramétrique, nous nous sommes appuyés sur les résultats d'extinction laser pour définir les conditions de formation de poussières. Nous avons choisi le mélange Ar:C₂H₂ car c'est celui qui permet d'obtenir la densité de poussières la plus importante. L'inconvénient de la technique d'extinction est qu'elle révèle uniquement la présence des poussières dans le trajet du laser. Nous avons ainsi établi les régions principales où sont situées les poussières en les illuminant avec une large nappe laser (5 cm). Ceci dans le but de déterminer la position laser optimale pour effectuer les expériences d'extinction. Typiquement, la position fixée pour la plupart des expériences est celle présentée sur la **Figure IV.1**.



Figure IV.1. Image de la diffusion du faisceau laser dans le nuage de particule. *Ce faisceau intense correspond à l'image de la diffusion des poussières*

Nous avons analysé l'influence de la composition du mélange gazeux, de la pression, et du débit sur la formation de poussières. Nous avons également analysé l'effet mémoire du réacteur et son incidence sur la formation de poussières. Le but est de déterminer, à partir de l'exploitation de ces résultats, une condition optimale (forte densité de poussières) et reproductible nous permettant de réaliser par la suite une étude de la dynamique des poussières dans la décharge.

2. Influence des paramètres opératoires

2.1. Influence de la composition du mélange gazeux

La composition du mélange gazeux est le premier paramètre à analyser puisque celle-ci détermine la formation de poussières. Ainsi, nous avons comparé les signaux d'extinction obtenus pour différents mélanges. La **Figure IV.2** montre les signaux d'atténuation obtenus avec un plasma contenant 50 % et 30 % de C₂H₂ dilué dans l'argon pour une durée plasma d'environ 30 minutes. Les conditions de pression, débit et puissance sont identiques pour ces deux expériences, soit $P=0,5$ mbar ; $D=3$ sccm et $P_p=180$ W.

Les deux signaux ont des profils identiques. La décroissance du signal correspond à la formation de poussières. La remontée du signal à partir de ~ 200 s correspond quant à elle à la disparition des poussières contenues dans le volume du faisceau laser. A $t=200$ s l'extinction est maximale pour le mélange contenant 50 % d'acétylène. Nous pouvons donc penser que les fortes teneurs en C₂H₂ favorisent la formation de poussières. Ceci est en accord avec ce qui a été observé dans la littérature (**Winter, Berndt et al. 2009**).

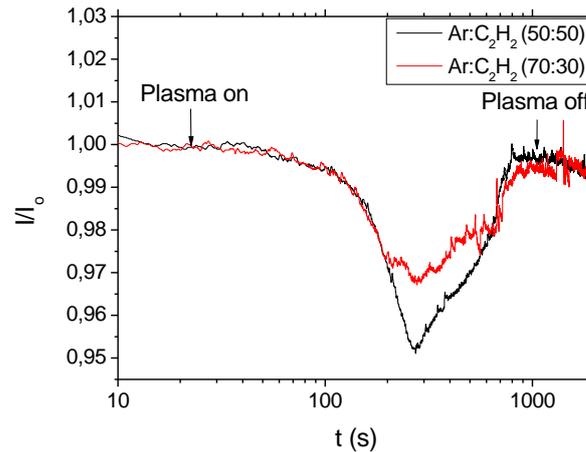


Figure IV.2. Influence de la composition du mélange sur les signaux d'extinction I/I_0 en fonction du temps : Plasma à 0,5 mbar/3 sccm/180 W

2.2. Influence de la pression de travail

La pression est le second paramètre important, elle est conditionnée par le type de décharge utilisée. Dans le cas des plasmas RF capacitifs, les pressions de travail sont souvent comprises entre 0,1 et 1 mbar. Boufendi *et al* (Boufendi and Bouchoule 1994) ainsi que l'équipe de J. Winter *et al* (Hong, Berndt *et al.* 2003; Winter, Berndt *et al.* 2009) ont respectivement observé la formation de poussières en plasma de silane et d'hydrocarbures à 0,1 mbar. D'autres ont observé la formation de poussières en plasma de méthane à plus haute pression. On peut citer Géraud-Grenier et Massereau qui ont observé la formation de poussières de carbone à des pressions comprises entre 0,2 et 1,2 mbar (Géraud-Grenier, Massereau-Guilbaud *et al.* 2004). Dans notre système, nous n'avons pas observé la formation de poussières à des **pressions inférieures à 0,5 mbar**. Il faut noter que ce résultat constitue un point important en relation avec l'étude des poussières à très basse pression (0,01 mbar) que nous étudierons dans le chapitre suivant. Nous avons effectué une expérience à plus haute pression (1 mbar). Le signal d'extinction est présenté en Figure IV.3. La valeur maximale d'extinction est beaucoup plus faible qu'à 0,5 mbar. En revanche, celle-ci est atteinte après moins de 50 secondes de plasma. La croissance des poussières semble donc se faire plus rapidement.

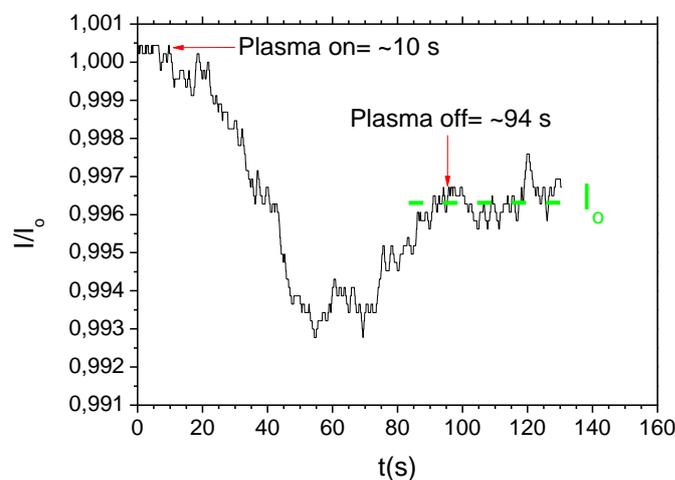


Figure IV.3. Influence de la pression sur le signal d'extinction I/I_0 en fonction du temps : Plasma Ar:C₂H₂ (50:50)/1 mbar/3 sccm/180 W

En outre, on observe que le signal ne regagne pas son intensité initiale. Cela est dû à l'absorption du laser sur le film de carbone déposé sur les hublots. Le signal d'extinction traduit donc deux effets concomitants : la formation de poussières et le dépôt d'un film qui induit une absorption additionnelle du rayonnement laser.

2.3. Influence du débit

Le débit conditionne le temps de résidence des neutres dans la décharge et éventuellement la probabilité de nucléation de poussières. On peut exprimer le temps de résidence τ de la manière décrite dans l'équation IV.1 avec V le volume du réacteur en m^3 , P la pression de travail en Pa, P_{atm} la pression atmosphérique en Pa et Q le débit total de gaz en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$.

$$\tau = \frac{V \cdot P}{Q \cdot P_{atm}} \quad \text{IV.1}$$

Nous obtenons par le calcul un temps de résidence de l'ordre de 50 s. Ce dernier est en accord avec celui déterminé expérimentalement par spectrométrie de masse comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre. Dans notre configuration, nous n'avons que très peu d'amplitude sur le choix du débit (~ 1 à 3 sccm). Toujours en fixant les conditions opératoires précédentes, nous avons présenté le signal obtenu à 1 sccm (cf. **Figure IV.4**)

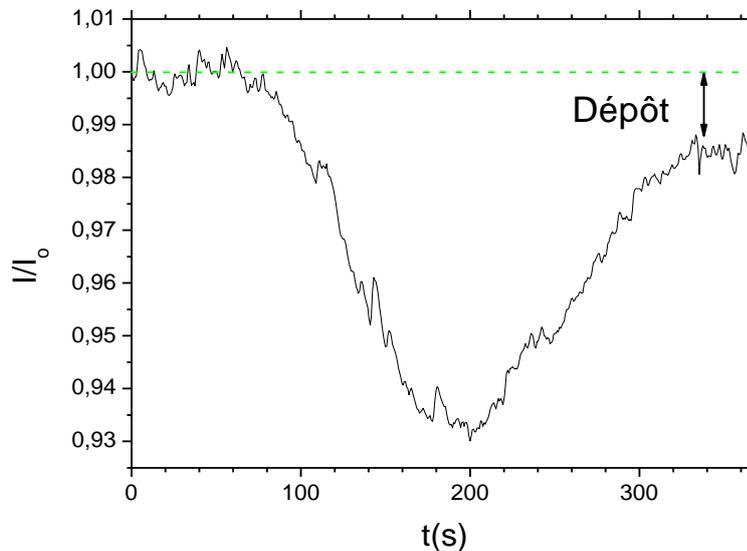


Figure IV.4. Influence du débit sur le signal d'extinction I/I_0 en fonction du temps :
Plasma Ar: C_2H_2 (50:50)/0,5 mbar/1 sccm/180 W

Ce signal d'atténuation présente une extinction maximale plus importante ($\sim 7\%$) qu'à plus haut débit. Malheureusement, nous avons également constaté la formation d'un dépôt. Dans ces conditions, nous avons donc fait le choix de conserver un débit de 3 sccm.

A partir de ces résultats, nous avons décidé d'utiliser la condition suivante :

→ Ar/ C_2H_2 (50 :50); P=0,5 mbar ; Pp=180 W et Q= 3 sccm.

3. Influence de l'état des parois du réacteur

L'effet mémoire du réacteur est un effet souvent très peu abordé et pris en compte dans l'étude de la formation de poussières dans les plasmas de décharge. Ceci est probablement dû à la difficulté de découpler l'influence des espèces issues de la surface de celle des espèces issues de la phase gaz. Les espèces chimiques et les fragments solides relargués par la surface et le dépôt qui s'y forme peuvent participer aux réactions et à la dynamique d'aérosol en volume et modifier complètement la cinétique de formation des poussières.

Nous avons mis en évidence un effet prononcé des parois sur les signaux d'extinction et par voie de conséquence sur la formation de poussières. Nous avons effectué des expériences répétées de 600 secondes sans ouvrir le réacteur (sans nettoyage). Le résultat de cette campagne est présenté sur la **Figure IV.5**. Nous observons des profils quasiment identiques, l'extinction maximale augmente au fur et à mesure des campagnes répétées.

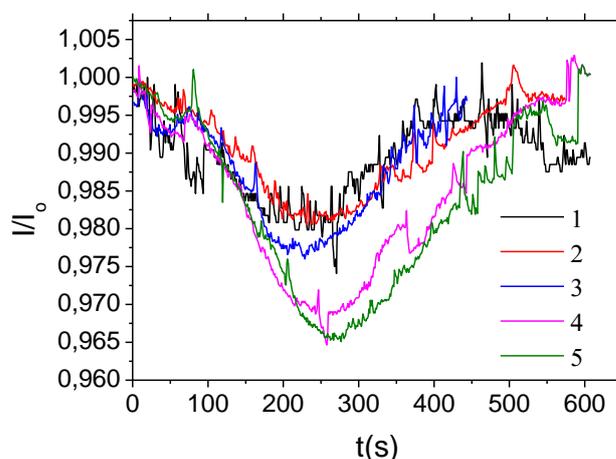


Figure IV.5. Influence des parois sur les signaux d'extinction I/I_0 en fonction du temps pour la même condition: Plasma Ar:C₂H₂ (50:50)/0,5 mbar/3 sccm/180 W. Les numéros correspondent à l'ordre des expériences successives.

Après cette série d'expériences correspondant à une durée totale de 50 minutes, les signaux d'extinctions se stabilisent. Nous obtenons alors des signaux reproductibles comme le montre la **Figure IV.6**.

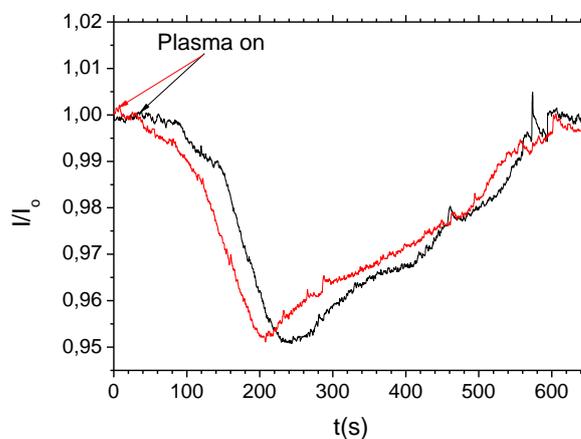


Figure IV.6. Reproductibilité des signaux d'extinction I/I_0 en fonction du temps pour la même condition : Plasma Ar:C₂H₂ (50:50)/0,5 mbar/3 sccm/180 W. Les deux expériences ont été réalisées à un temps d'allumage différent.

Nous avons ainsi mis en évidence l'importance des conditions de parois sur l'évolution des signaux d'extinction. Deschenaux a montré que des expériences répétées (sans nettoyage) en plasma RF de méthane conduisent à une détection de plus en plus rapide des poussières dans la décharge. Ce résultat a été confirmé après nettoyage du réacteur en plasma O₂/He: la formation de poussières a alors été ralentie (Deschenaux 2002).

Dans notre cas, si la densité de poussières augmente avec le nombre d'expériences effectuées, le temps nécessaire à leur formation lui n'évolue pas avec le nombre d'expérience. Cet effet de stabilisation laisse penser qu'un équilibre réactionnel est atteint après une passivation de la surface. A partir de ce moment (1 h soit 6x600 s), nous avons un réacteur dans un état de surface permettant d'obtenir des résultats reproductibles.

B. FORMATION DES POUSSIÈRES EN PLASMA AR/C₂H₂ (50:50)

1. Objectifs

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats concernant la formation de poussières dans la condition optimale déterminée dans la section précédente.

- ✓ Le premier objectif est de déterminer l'évolution temporelle de la taille et de la densité des poussières. Dans cette étude, il est aussi question de discuter leurs morphologies et leurs processus de formation. Pour cela, nous avons eu recours à l'utilisation de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).
- ✓ Dans un second temps, l'objectif est d'analyser la dynamique des poussières dans la décharge. Nous avons pour cela réalisé des expériences d'imagerie par diffusion laser des particules. En parallèle, nous avons confronté les résultats expérimentaux avec un modèle simple de dynamique basé sur le bilan de forces s'appliquant sur les poussières en post-décharge. Comme nous le verrons, cela permet de s'affranchir des difficultés usuelles dues à l'estimation délicate des forces induites par le plasma (Force électrique et ionique). Ces résultats nous ont permis d'évaluer la vitesse et la trajectoire des poussières.
- ✓ Enfin, nous avons effectué une analyse spectroscopique des espèces neutres contenues dans la décharge. Ceci en vue de proposer des mécanismes possibles de formation. Cette étude a été réalisée grâce à une combinaison des diagnostics d'absorption laser et de spectrométrie de masse. Ceci nous permet d'obtenir la concentration absolue du précurseur (C₂H₂) tout en suivant les autres espèces neutres issues de sa fragmentation. Nous pouvons alors espérer établir un lien entre les espèces produites en phase plasma et la cinétique de formation des poussières.

2. Cinétique de formation des poussières

Nous avons suivi les étapes de la cinétique de formation des poussières en adaptant une démarche combinée 'extinction/MEB'. Partant du signal d'extinction présenté auparavant, nous avons sélectionné 5 temps caractéristiques symbolisés par des croix sur la **Figure IV.7** ci-dessous :

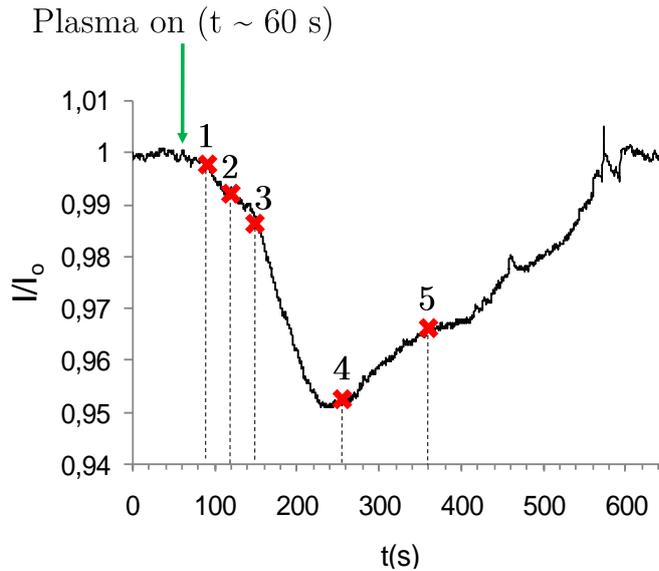


Figure IV.7. Signal d'extinction en condition de référence. : Plasma Ar:C₂H₂ (50:50)/0,5 mbar/3 sccm/180 W. Les croix correspondent aux durées pour lesquelles nous avons analysé les échantillons au MEB.

- ✓ Les temps 1 (30 s), 2 (60 s) et 3 (90 s) ont été choisis sur une période courte dans la partie où l'évolution de la taille et/ou de la densité est très rapide (pente raide).
- ✓ Les temps 4 (200 s) dans la zone où l'extinction est maximale et 5 (300 s) pour tenir compte de la remontée du signal.

Nous nommerons ces temps caractéristiques : « stade de formation 1, 2, 3, 4 et 5 ». Pour chaque expérience (1 à 5), nous avons disposé un substrat de Silicium en vis-à-vis de la source MO (à 7 cm de la source). Nous avons ensuite ouvert le réacteur et récupéré l'échantillon correspondant à une durée de plasma égale aux temps 1 à 5. Ces derniers ont été analysés au MEB pour estimer la taille et la densité des poussières.

Les clichés obtenus ont ensuite été traités avec le logiciel *ImageJ* ® afin de déterminer la distribution en taille des poussières sur l'échantillon. Il est important de noter que cette distribution est uniquement révélatrice de ce qui est déposé sur l'échantillon. Néanmoins, mais cela donne une idée de ce qui se passe dans la décharge puisque tous les échantillons ont été comparés de la même façon (même surface sondée).

Nous allons tout d'abord présenter les résultats obtenus à tous les stades de formations. Nous discuterons ensuite les points clés qui en ressortent.

2.1. Stade 1 et 2 : après 30 et 60 secondes de plasma

La **Figure IV.8** présente les clichés MEB ainsi que les distributions des nanoparticules sur la surface sondée après 30 s (1) et 60 s (2). Pour rappel, les distributions seront généralement coupées autour de 30 nm. Ceci correspond à la limite de résolution sur la plupart des échantillons.

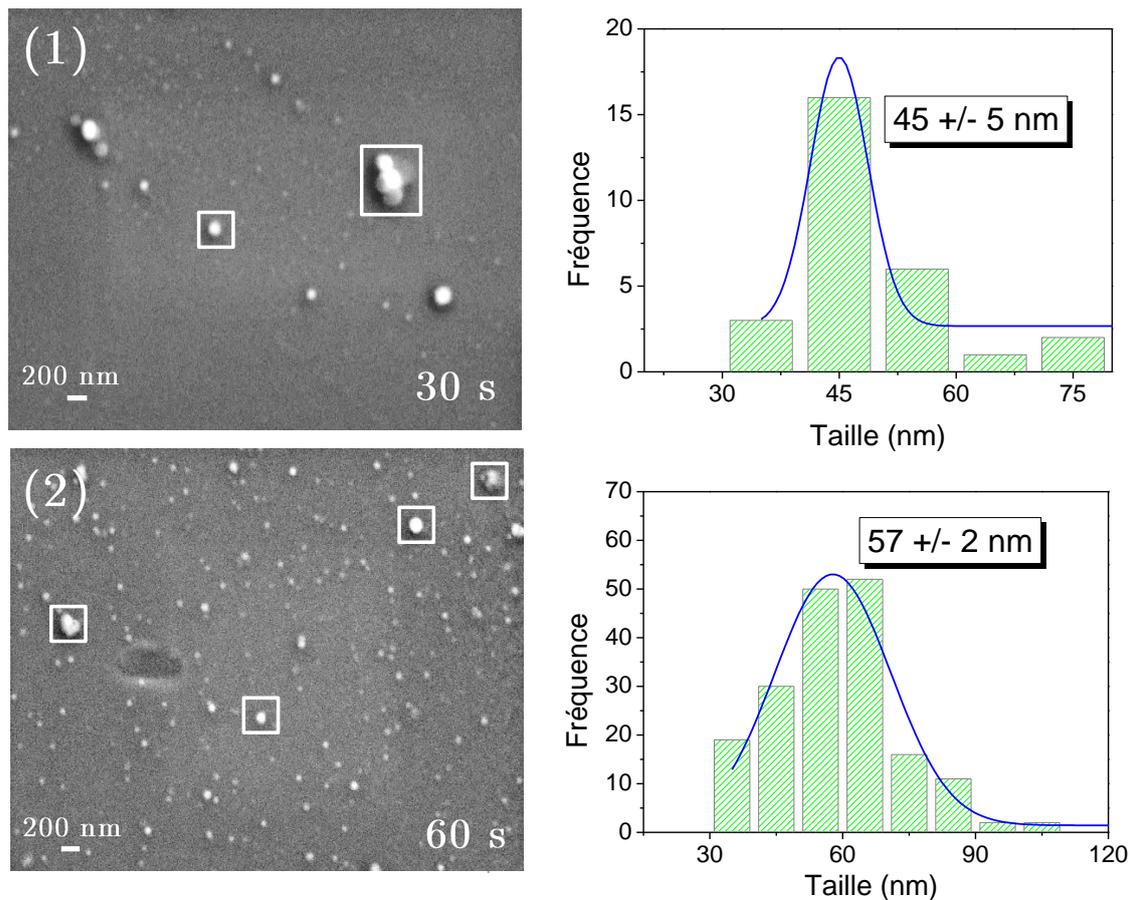


Figure IV.8. Clichées MEB et distribution en taille des nanoparticules de carbone après ;
 (1) 30 s et (2) 60 s: Plasma Ar:C₂H₂ (50:50)/0,5 mbar/3 sccm/180 W

D'un point de vue général (stade 1 et 2), on observe des nanoparticules sphériques (<60 nm) présentes en faible densité sur le substrat. En passant de 30 à 60 secondes de plasma, on observe une augmentation de la densité et de la taille moyenne des particules (passant de ~ 45 à ~ 57 nm) comme le montre la **Figure IV.9**.

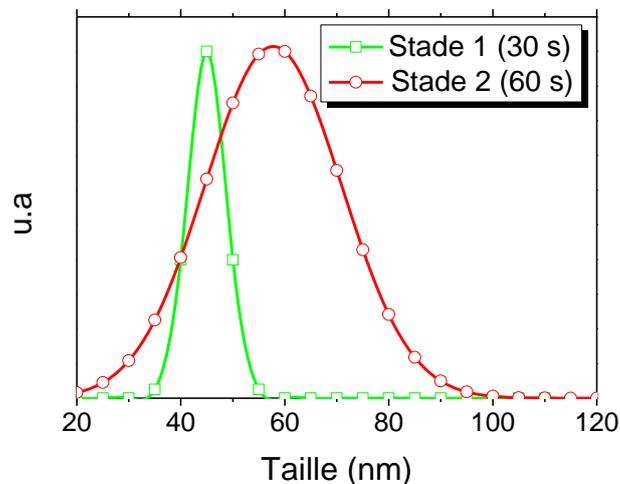


Figure IV.9. Distribution en tailles des particules aux stades 1 (30 s) et 2 (60 s) :
 Plasma Ar:C₂H₂ (50:50)/0.5 mbar/3 sccm/180 W

Le décalage entre les deux distributions (cf. **Figure IV.9**) confirme l'augmentation générale de la taille des poussières avec la durée du plasma. Les queues de distribution sont marquées par les grosses particules encadrées en blanc sur les images MEB. Celles-ci peuvent être issues de l'agglomération inter-poussières survenue lors de leur sédimentation vers le substrat. On peut voir quelques exemples d'agglomérats extraits des images obtenues après 60 secondes de plasma sur la **Figure IV.10**.

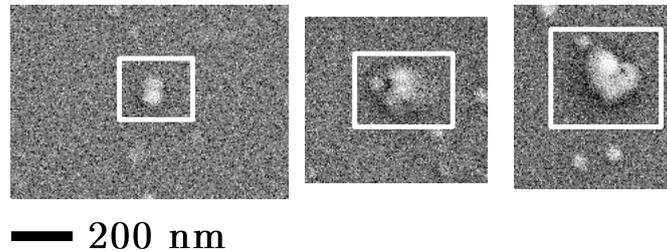


Figure IV.10. Clichées MEB de nanoparticules de carbone agglomérées après 60 s : Plasma Ar:C₂H₂ (50:50)/0.5 mbar/3 sccm/180 W

2.2. Stade 3: après 90 secondes de plasma

Voici le cliché MEB et la distribution en taille obtenus après 90 secondes de plasma (cf. **Figure IV.11**). On observe une augmentation drastique de la densité de poussières. L'image MEB parle d'elle-même. Sur un fond de nanoparticules présentant quasiment les mêmes tailles, on remarque la présence d'une seconde population de taille supérieure (particules blanches). Les contrastes permettent de mieux apprécier ces deux populations.

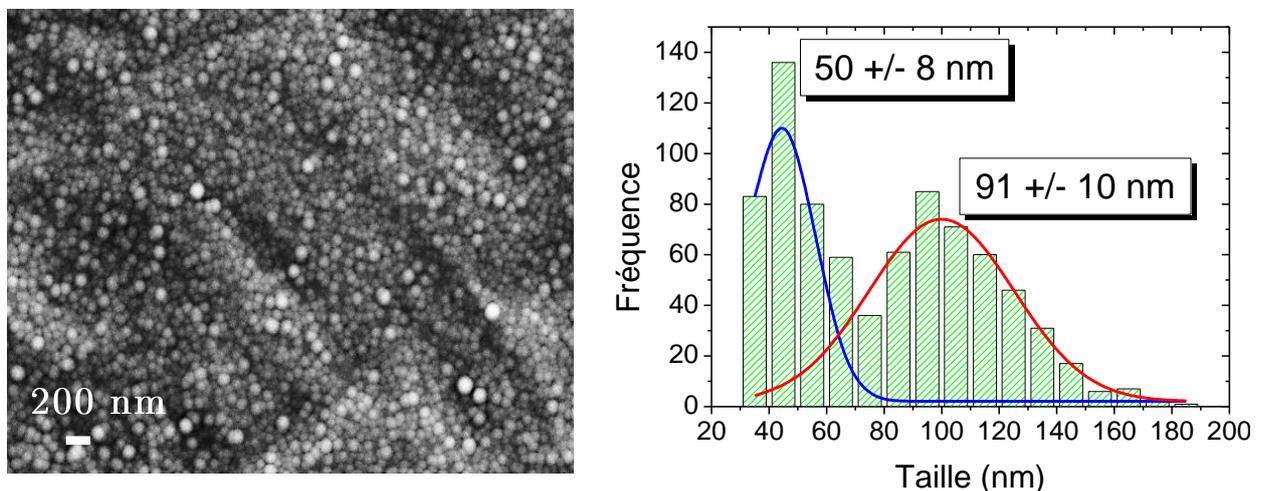


Figure IV.11. Clichées MEB et distribution en taille des nanoparticules de carbone après 90 s : Plasma Ar:C₂H₂ (50:50)/0.5 mbar/3 sccm/180 W

La distribution en taille distingue quant à elle deux parties : une population basse (~ 50 nm) et une population haute (~ 90 nm). Nous sommes ainsi dans le cas de figure où une seconde génération de poussières a été formée. La première génération correspond à la population haute et la seconde génération correspond à la population basse.

2.3. Stade 4: après 200 secondes de plasma

Après 200 secondes de plasma, on obtient les résultats présentés sur la **Figure IV.12**. On observe là encore une augmentation générale de la taille des particules par rapport à 90 secondes. On peut cependant remarquer sur les images MEB que les contrastes ne sont pas aussi marqués que pour le cas à 90 secondes.

Ceci permet de confirmer qu'aucune nouvelle génération de poussières n'a été formée durant ce laps de temps hormis une croissance généralisée. En effet, la population basse (62 nm) est supérieure à celle obtenue à 90 secondes (50 nm) et la population haute passe de 90 nm à 90 secondes à 100 nm à 200 secondes.

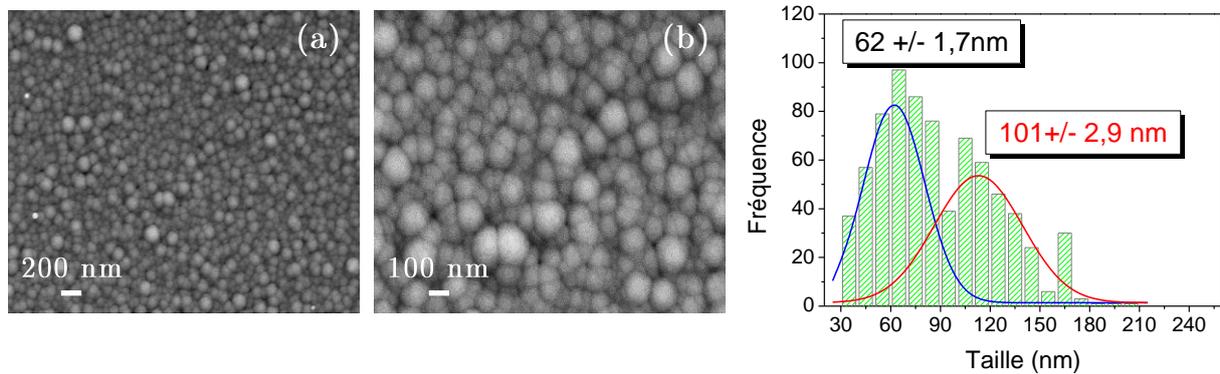


Figure IV.12. Clichés MEB et distribution en taille des nanoparticules de carbone après 200 s : Plasma Ar:C₂H₂ (50:50)/0,5 mbar/3 sccm/180 W

La **Figure IV.12 (b)** permet de se rendre compte de l'agglomération de certaines nanoparticules. Cette agglomération traduit la queue de distribution étalée de la population haute (vers des tailles ~ 180 nm). Cette agglomération est d'autant plus entretenue avec l'augmentation de densité du nuage de poussières (durée d'extinction maximale). Les particules transportées vers le substrat peuvent ainsi entrer en collision et s'agglomérer durant la phase de sédimentation qui suit l'extinction du plasma.

La température de la poussière est un paramètre déterminant. Lorsque la température des poussières est assez élevée, elles peuvent subir des phénomènes de frittage par diffusion en phase solide, voire de coalescence par déformation visqueuse (**Guezennec 2004**). Dans notre cas, la température (intégrée) obtenue par spectroscopie IR est assez élevée (650 K). La probabilité d'obtenir des poussières avec des températures élevées l'est tout autant. A titre d'exemple, Kersten *et al* (**Kersten, Deutsch et al. 2000**) ont estimé la température de particules micrométriques contenues dans un plasma RF (CCP) pour des puissances plasma comprises entre 1 et 20 W. Ces particules (~ 1 µm) ont atteint des températures de l'ordre de 500 K pour une température de gaz de 300 K. Dans nos conditions, T_g est plus importante et les tailles des poussières sont de l'ordre de 100 nm. On peut aisément considérer que les particules possèdent des températures beaucoup plus élevées. Elles peuvent alors coalescer.

Avant d'arriver sur le substrat, les processus d'agglomération ont lieu en amont dans la phase gaz. Pour mettre en évidence cette agglomération, nous avons disposé un échantillon de

silicium dans les zones où sont confinées les poussières. Ces zones correspondent typiquement aux endroits où l'on observe le faisceau de diffusion correspondant au nuage de poussières (cf. **Figure IV.13**). Nous avons fixé un substrat de silicium sur le hublot, à proximité du laser comme le montre la **Figure IV.13**.

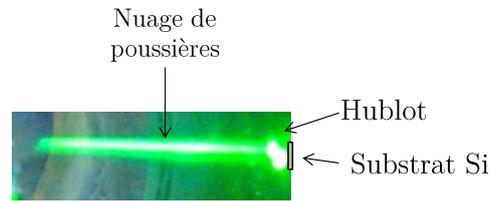


Figure IV.13. Nuage de poussières dans la décharge et position du porte substrat pour l'expérience à $t_{\text{plasma}}=200$ s : Plasma Ar:C₂H₂ (50:50)/0.5 mbar/3 sccm/180 W

Les images MEB sont présentées sur la **Figure IV.14**. L'échantillon a été divisé en 3 zones, chacune correspondant aux différents types de structures observées.

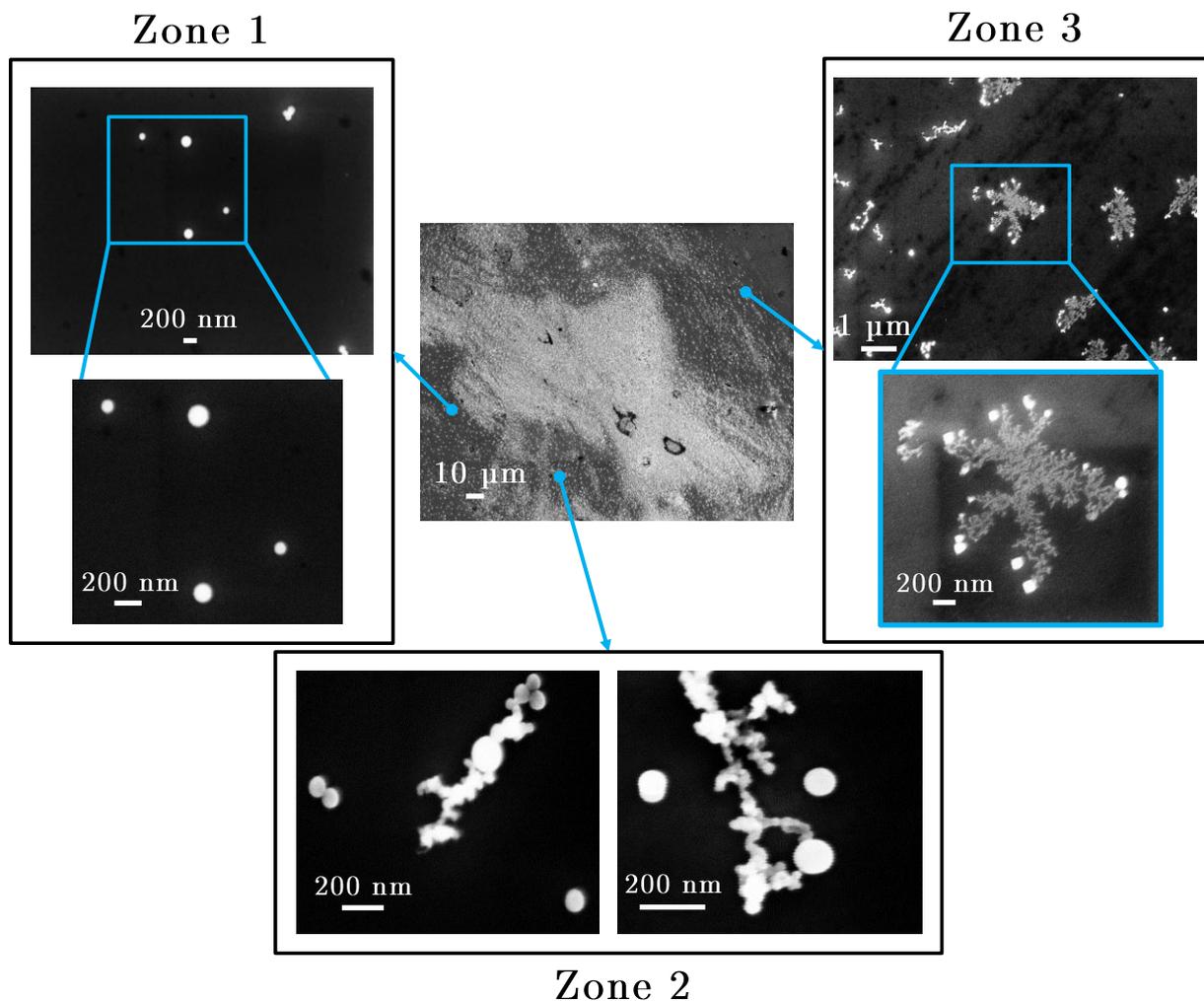


Figure IV.14. Clichés MEB des nanoparticules obtenus dans la zone du hublot après 200 s (sur substrat Si): Plasma Ar:C₂H₂ (50:50)/0.5 mbar/3 sccm/180 W

Certaines observations générales ressortent. On observe une faible densité de poussières par rapport à l'échantillon disposé en face de la source MO. En effet, à l'extinction du plasma les particules ne peuvent pas y sédimenter puisque l'échantillon est posé perpendiculairement à la source. L'image centrale montre de grandes disparités à la surface de l'échantillon. On observe des zones plus ou moins denses. Nous avons effectué un zoom sur certaines zones numérotées de 1 à 3 :

- ✓ **Zone 1** : On observe des nanoparticules parfaitement sphériques. On peut observer la dispersion en tailles de ces dernières : ~ 60 nm et plus de 100 nm pour les plus grosses. Celles-ci sont en bonne correspondance avec la distribution en taille déterminée sur l'échantillon située en vis-à-vis de la source.
- ✓ **Zone 2** : On observe des longues chaînes de nanoparticules (grappes). Elles sont essentiellement constituées de nanoparticules de très petites tailles (< 20 nm). Elles se composent également de nanoparticules parfaitement sphériques de taille supérieure à 100 nm. Ces dernières sont en bout de chaînes, ces particules sont alors assez grosses pour se séparer de la chaîne. Ce sont ces mêmes particules que l'on observe sur **la zone 1** et sur l'échantillon disposé en vis-à-vis de la source. Ce groupe de particules est révélateur de l'agglomération en phase gaz. Elle est rendue possible par la forte densité de poussières à cette étape de formation (200 secondes).
- ✓ **Zone 3** : La source de ce type d'agglomérat est probablement dû à un mécanisme de nucléation-croissance en phase supportée (formation sur la surface). Ces structures ramifiées sont souvent rencontrées dans les dépôts obtenus par évaporation, jet moléculaire, etc. Un exemple de structures fractales de particules d'or du même type est présenté sur la **Figure IV.15** (Bardotti, Prével et al. 2000).

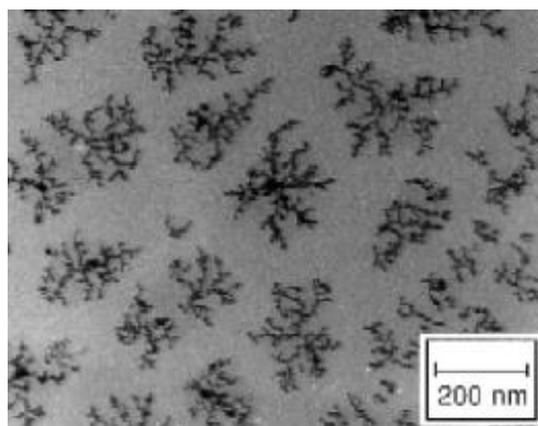


Figure IV.15. Cliché MEB de structure ramifiées de nanoparticules d'or (Bardotti, Prével et al. 2000)

Des simulations Monte Carlo de ces structures fractales ont été réalisées par Bales et Chrzan (Bales and Chrzan 1994). Ils ont mis en évidence l'influence de la température sur la nucléation de monomères. A basse température, la diffusion est limitée et mène à la formation de ce type de structure. Les résultats de ces simulations sont en bon accord avec nos résultats,

puisque l'échantillon est situé loin du plasma où la température est faible (300 K). A plus haute température, ces structures évoluent vers des structures dendritiques.

Ainsi, à partir de cette démarche, nous avons pu identifier les différents types de poussières formées. Les structures fractales sont dues à des réactions de surface. Les longues chaînes que l'on observe suggèrent une croissance en volume. Elles paraissent être à la source des poussières de grosses tailles que l'on observe sur l'échantillon placé en vis-à-vis de la cible.

Le substrat disposé perpendiculairement (hublot) peut uniquement récolter les poussières pendant que le plasma est allumé. Nous pouvons ainsi distinguer plus aisément les processus qui se déroulent en phase gaz car cet échantillon ne se retrouve pas recouvert des nanoparticules qui sédimentent librement, et empêchent toute interprétation (hormis la taille et la densité), à l'extinction du plasma.

2.3.1. Estimation de la densité des poussières

Nous avons estimé la densité de nanoparticules à cette étape du processus (200 s) correspondant au temps où l'extinction est maximale. L'expression suivante a été utilisée dans le cadre de l'approximation d'un régime de Rayleigh (voir **Chapitre III**).

$$\frac{I(t)}{I_0} = \exp \left[-\pi \overbrace{n_p(t)} \cdot C_{ext}(t) (r_p(t))^2 l(t) \right] \quad \text{IV.2}$$

La valeur recherchée est mise en évidence dans l'équation IV.2. Nous avons calculé la densité de poussières pour :

- ✓ deux valeurs de longueur effective l du nuage de poussières : celle du réacteur = 0,25 mètres ou celle du réacteur sans la zone de vide = 0,15 mètres,
- ✓ deux valeurs de rayons r_p : celui de la population haute = 50 nm ($d_p/2$) ou de la population basse = 30 nm.

Les valeurs des autres paramètres figurant dans l'équation IV. 2. sont constantes : $\lambda=532$ nm ; $I(t=200)/I_0 = 0,952$.

La principale difficulté est de connaître les indices de réfractions complexes des particules $m = n + ik$, avec n , la partie réelle et k , la partie imaginaire. Ces indices optiques dépendent de la longueur d'onde de l'onde incidente et de la nature du matériau. A titre d'exemple, une particule métallique présente un indice imaginaire de l'ordre de 5 contre moins de 0,6 pour une particule de suie. (Verhaege 2008)

Il faut ainsi estimer ces indices en fonction de notre longueur d'onde (532 nm) et de la nature des poussières synthétisées. Nous avons pour cela utilisé les données extraites de la littérature. Ces données sont essentiellement accessibles par des mesures optiques sur des films dont l'épaisseur et la composition chimiques sont connues. Ces mesures (transmission, réflexion, ellipsométrie) sont généralement appuyées par des modèles théoriques. Les lois de Maxwell-

Garnett, de Kramer-Krönig et la loi de Bruggeman sont les plus utilisées (Craig F. Bohren 2007).

Dans notre cas, nous avons orienté notre recherche vers les différents types de carbone étudiés dans la littérature (amorphe, graphitique, amorphe hydrogéné (a-C:H), DLC (Diamond Like Carbon)). Nous avons présenté sur la **Figure IV.16**, un exemple d'indices pour différents types de carbone pour des longueurs d'onde allant de ~ 100 nm à $2 \mu\text{m}$ (Wallis and Wickramasinghe 1996).

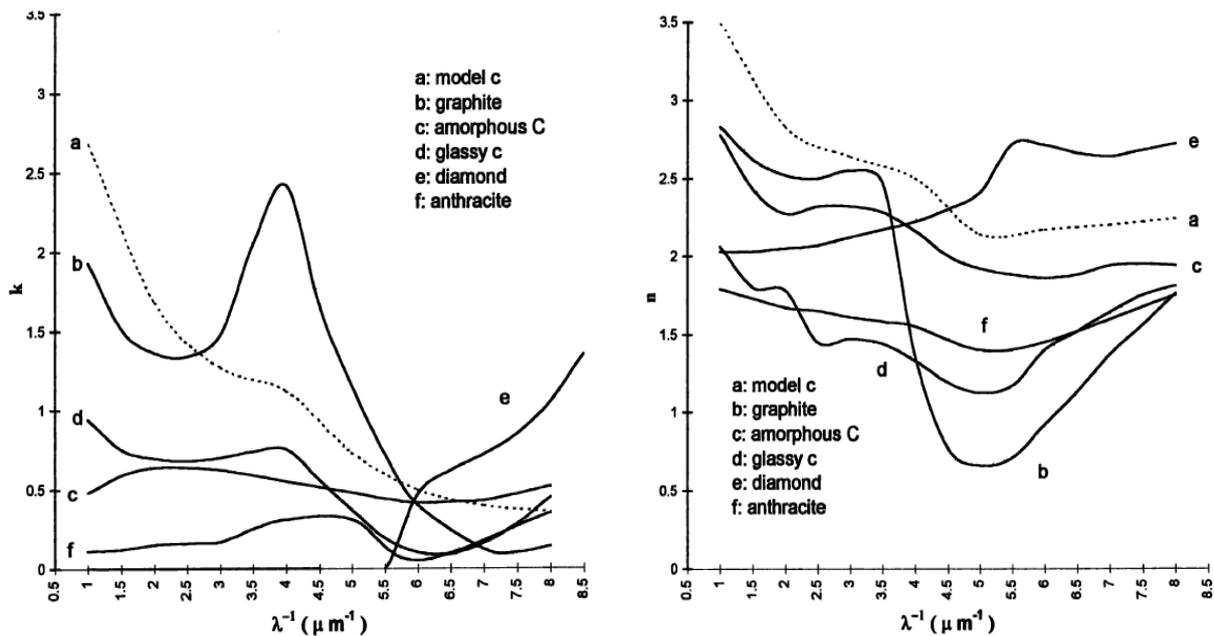


Figure IV.16. Exemple d'indices n et k pour différents types de carbone. (Wallis and Wickramasinghe 1996)

Dans notre cas, les poussières sont formées à partir d'un plasma $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$. Celles-ci sont généralement considérées comme amorphes et peuvent aussi contenir une fraction d'hydrogène (a-C:H). Il est délicat d'estimer cette fraction. Cet aspect est à prendre en compte dans le choix des indices optiques et spécifiquement pour l'indice imaginaire. En effet, lorsque le matériau est riche en hydrogène, sa valeur est sensiblement affectée (diminution). Il convient ainsi de porter nos recherches sur un type de carbone possédant un faible indice imaginaire. Nous avons ainsi opté pour un procédé de synthèse amenant à la formation de carbone de type amorphe. Nous avons alors déterminé la concentration de nanoparticules à 200 s de plasma à partir des indices donnés dans le **Tableau IV.1**.

Numéro d'indice	Indices complexes	Références bibliographiques
1	$m=2,3 + 0.6i$	(Wallis and Wickramasinghe 1996)
2	$m=1,8+0.25i$	(V. G. Zubko 1996)
3	$m=1,5+0.8i$	(Jager 1998)
4	$m=2,27+0.64i$	(Duley 1984)
5	$m=2,56+0,06i$	(Canillas, Polo et al. 2001)

Tableau IV.1. Indices complexes utilisés pour le calcul de la densité de poussières

Les densités obtenues sont présentées sur la **Figure IV.17**. Les barres d'erreur tiennent compte des deux longueurs choisies.

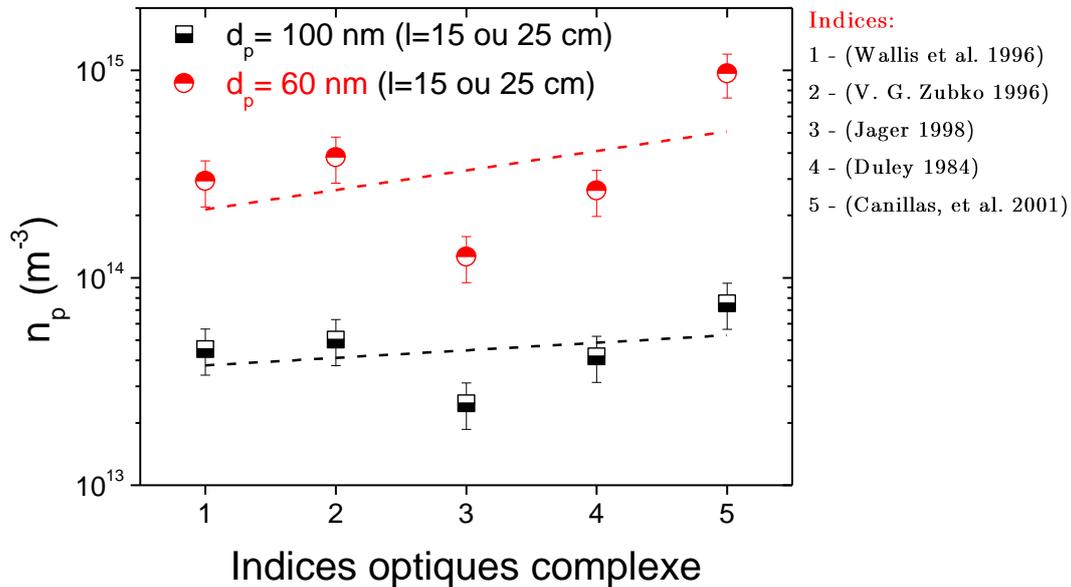


Figure IV.17. Densité des poussières à $t=200$ s : Ar:C₂H₂ (50:50)/0,5 mbar/3 sccm/180 W

La densité de poussières moyenne varie de $\sim 4 \cdot 10^{13} m^{-3}$ pour la population haute contre $\sim 4 \cdot 10^{14} m^{-3}$ si l'on considère la population basse comme majoritaire. Ces valeurs de densité sont importantes. La probabilité d'interaction entre particules augmente et par voie de conséquence les processus d'agglomération aussi.

Du *et al* ont montré que lors du rapprochement de deux particules, des moments dipolaires sont induits. La conséquence est l'apparition d'une force attractive entre les deux particules qui mène à leur agglomération (Du, Thomas *et al.* 2010). Cet effet est d'autant plus marqué lorsque la densité des poussières est importante.

De même, si les poussières ont des vitesses relatives d'approche importantes, leur énergie cinétique permet de passer outre la barrière de répulsion électrostatique.

A l'extinction du plasma, les poussières sont rapidement neutralisées par les ions positifs. Ceci est d'autant plus vrai lorsque les poussières sont présentes en grande densité. Dap *et al* qui ont obtenu une densité de poussières similaire aux nôtres dans une décharge RF CCP en mélange Ar/C₂H₂ ont également observé ces phases d'agglomération (Dap 2012).

Nous allons maintenant analyser l'échantillon obtenue après 300 secondes.

2.4. Stade 5 : après 300 secondes de plasma

Après 300 secondes de plasma, nous avons obtenu les résultats exposés sur la **Figure IV.18**.

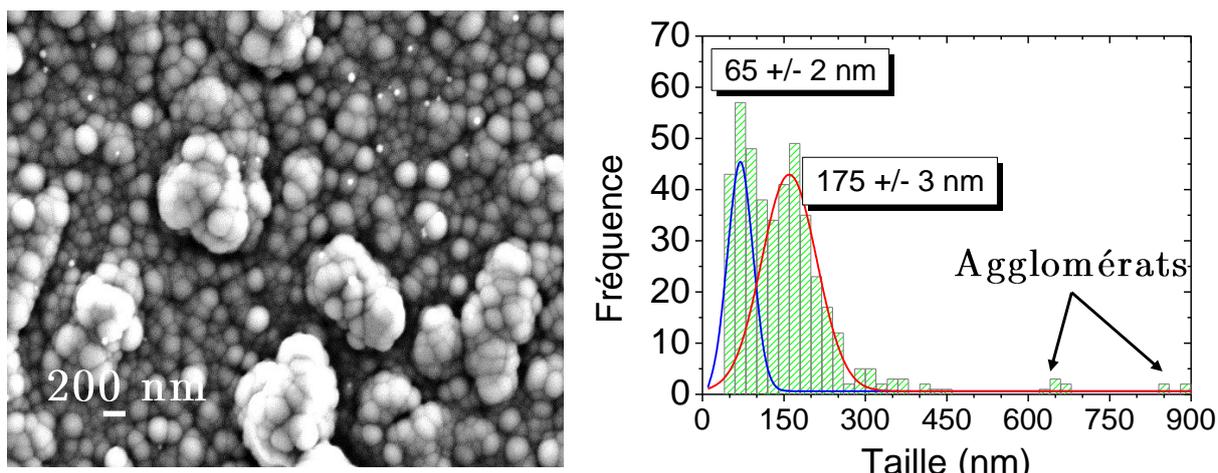


Figure IV.18. Clichés MEB et distribution en taille des nanoparticules de carbone après 300 s :
Plasma Ar:C₂H₂ (50:50)/0,5 mbar/3 sccm/180 W

On observe toujours une augmentation générale de la taille des nanoparticules sans qu'une nouvelle génération de particules ne soit observée sur l'histogramme. Sur le cliché MEB, on observe :

- ✓ un fond continu de deux populations de nanoparticules (~ 65 nm et ~ 175 nm),
- ✓ des amas composés de nanoparticules agglomérées qui proviennent de ces deux populations. Ces agglomérats représentent les limites hautes de l'histogramme. On peut clairement distinguer les poussières qui les composent.

Ce dernier cliché confirme bien l'occurrence de processus d'agglomération en phase gaz. On remarque ces microparticules n'ont pas atteint un stade de cohésion complet.

2.5. Synthèse

L'exploitation des clichés MEB à différents instants de la décharge a permis de déterminer la cinétique de formation des poussières entre 30 et 300 secondes de plasma.

On peut établir certaines conclusions partielles :

- ✓ La sphéricité des particules est accentuée avec la durée du plasma. Cela suggère que la densité des poussières est assez importante pour assurer une coalescence complète entre particules.
- ✓ La densité au maximum d'extinction ($t=200$ s) a été estimée entre $4 \cdot 10^{13}$ et $4 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$.
- ✓ Une fois la densité maximale atteinte, on observe la formation d'amas de nanoparticules qui sont essentiellement obtenus par agglomération avec des poussières déposées préalablement.
- ✓ On peut ainsi se rendre compte que les processus de surface sont aussi importants que l'agglomération des poussières dans la phase gaz.
- ✓ Nous avons observé deux cycles de formation de nanoparticules.

Même si les clichés obtenus au MEB permettent d'établir une cinétique de formation, cette analyse ne tient pas compte des effets dus aux forces qui s'exercent sur les poussières. Celles-ci peuvent être transportées en dehors de la zone sondée (avant qu'elles ne se déposent sur le substrat).

En outre, le signal d'extinction (cf. **Figure IV.7**) n'a pas fait état de la présence d'un cycle à ~ 90 secondes. Or, en présence de cycles multigénérationnels, nous devons obtenir un signal cyclique comme l'exemple montré sur la **Figure IV.19** (Hong, Berndt et al. 2003). Ce dernier est obtenu dans un plasma RF CCP en mélange Ar/C₂H₂.

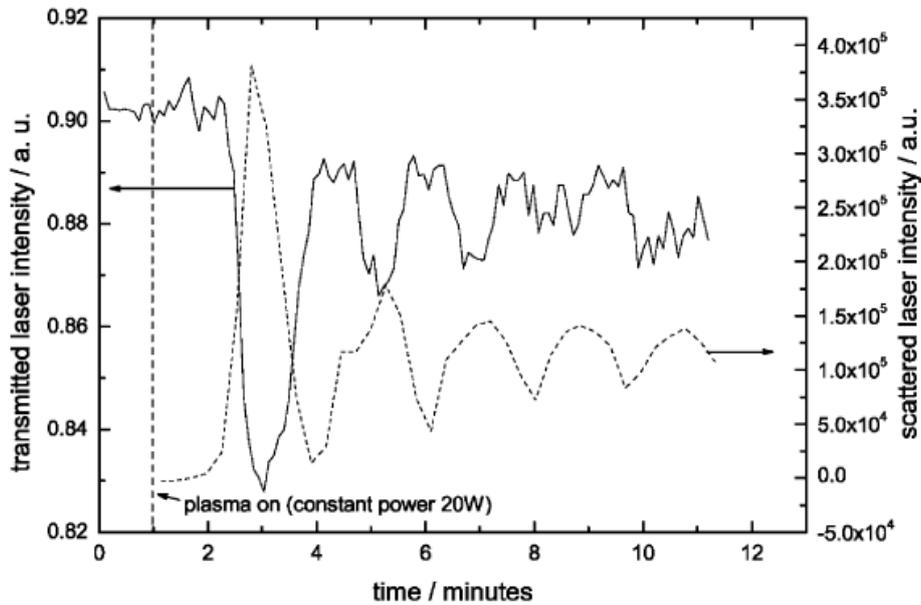


Figure IV.19. Signaux d'extinction et de diffusion laser en plasma RF CCP Ar/C₂H₂ d'après (Hong, Berndt et al. 2003)

Nous nous sommes alors posé la question suivante :

Pour quelles raisons le signal d'extinction que nous avons obtenu ne met pas en évidence la formation de multiples générations successives ?

Le caractère spatial des mesures d'extinction nous a paru être une raison possible à cette occurrence car comme nous l'avons évoqué précédemment, les poussières ne sont pas statiques dans la décharge. Nous avons ainsi mené une étude sur la dynamique des particules.

3. Dynamique des poussières dans la décharge.

3.1. Formation du void

Nous avons eu recours à l'imagerie de la diffusion laser pour évaluer la dynamique des poussières dans la décharge. Pour ce faire, nous avons positionné le laser au centre du plasma comme nous pouvons le voir sur la **Figure IV.20**.

Pour rappel, la configuration du réacteur limite l'angle de vision. Nous pouvons accéder uniquement aux zones illustrées par les images (a) et (b).

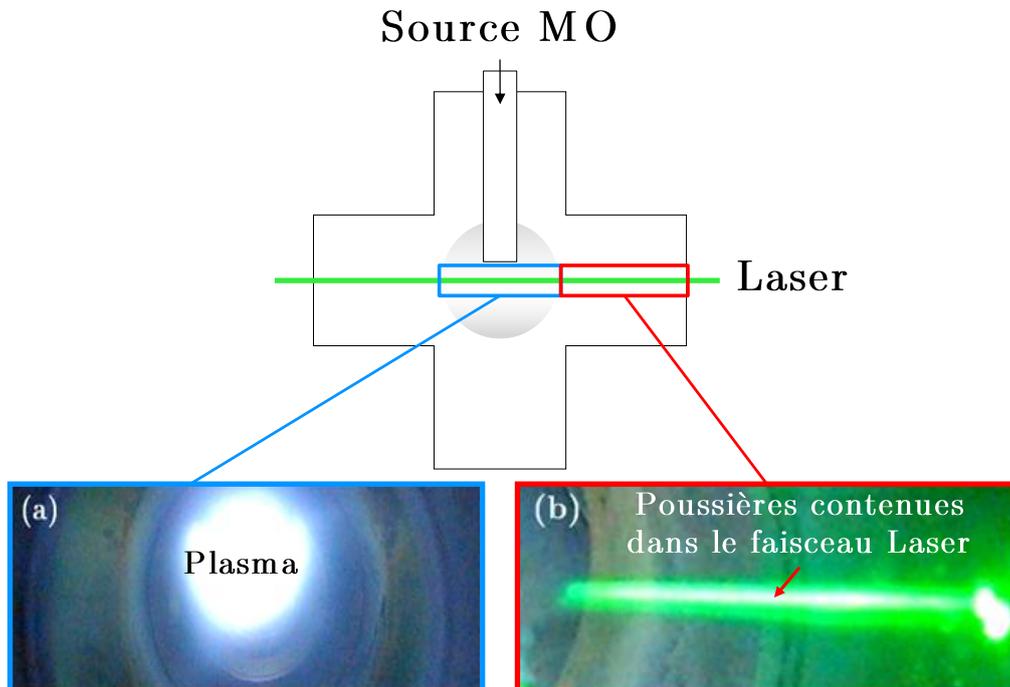


Figure IV.20. Image du nuage de particule en visée laser à 90° (a) et 20 ° (b)

- ✓ Au centre du plasma, **Figure IV.20 (a)**: il y a absence de diffusion, les poussières ne sont pas détectées dans cette région,
- ✓ Sur le côté du réacteur, **Figure IV.20 (b)**: on observe un nuage de particules homogène.

La zone dépourvue de poussières fait référence au 'void' que l'on retrouve dans les décharges poussiéreuses RF CCP (**Praburam and Goree 1996; Samsonov and Goree 1999; Mikikian, Boufendi et al. 2003**). Le void fait référence à une zone de la décharge exempte de poussières. Formellement, le void apparait généralement au centre du plasma là où les forces dépendantes de la charge de la poussière sont les plus importantes (F_E et F_i). Un équilibre s'installe entre ces deux forces à la frontière du void :

- ✓ La force électrique est dirigée vers le centre du plasma (différence de potentiel plasma du nuage de poussières et le potentiel plasma dans le void),
- ✓ La force ionique est dirigée vers l'extérieur (les ions accélérés vers les gaines entraînent les poussières et les chassent du centre du plasma dans une décharge radiofréquence à couplage capacitif).

Nous avons présenté un exemple de void dans un plasma d'argon contenant des poussières de mélamine- formaldéhyde sur la **Figure IV.21**.



Figure IV.21. Void dans un plasma d'argon contenant des poussières de mélamine-formaldéhyde (Rothermel, Hagl et al. 2002)

Le void est étroitement corrélé à la génération cyclique de poussières. Ces dernières peuvent alors constituer plusieurs nuages de particules séparés les uns des autres par une gaine (Mikikian, Boufendi et al. 2003). La formation de ce void peut donc induire des gradients de densité de poussières dans la décharge. Nous allons dorénavant suivre l'évolution spatiale et temporelle des poussières afin d'éclaircir les mécanismes de générations cycliques.

3.2. Evolution spatiale des poussières dans la décharge

Nous avons réalisé des expériences d'extinction laser à différentes positions. La taille du void a été estimée à partir de l'illumination du nuage par une nappe laser conique. Nous avons présenté l'image du void ainsi que les positions laser utilisées dans la Figure IV.22.

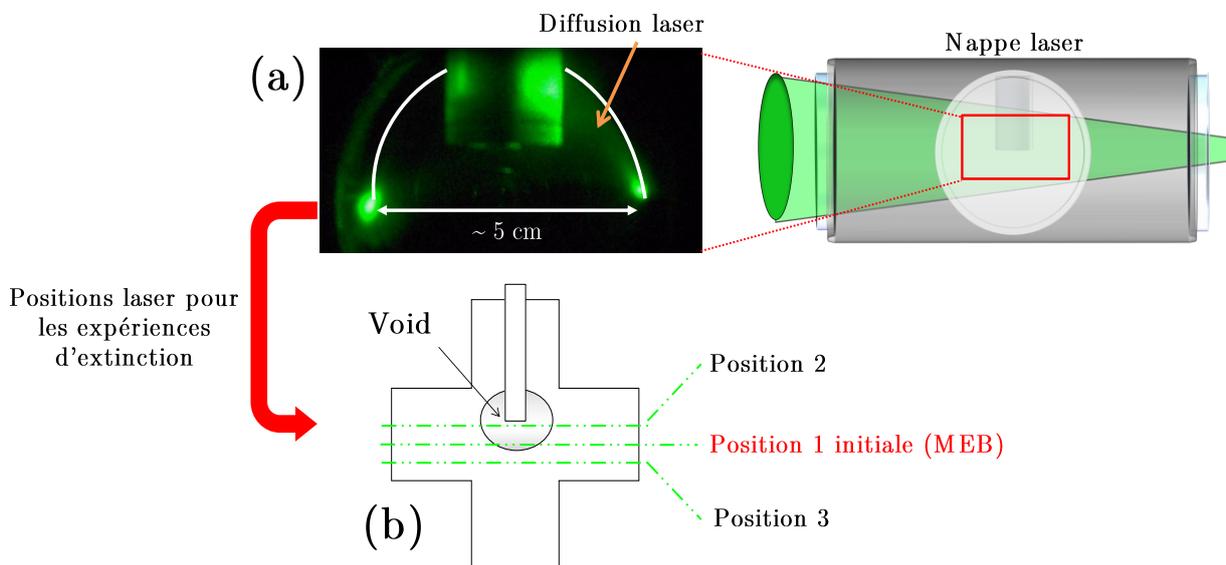


Figure IV.22. (a) Estimation de la taille du void à l'aide de la nappe laser ; (b) choix des positions laser pour effectuer les expériences d'extinction laser. La position 1 correspond au signal à partir duquel nous avons déterminé les temps caractéristiques pour l'étude effectuée par MEB

Sur le void que l'on observe sur l'image (a), on voit que la diffusion est plus marquée sur la droite du void. Cela est dû au fait que le laser est plus intense puisqu'il est positionné à droite

du réacteur. Après avoir estimé la taille et la forme du void, nous avons choisi de positionner le laser de la manière décrite dans l'image (b) :

- ✓ La position 2 correspond au centre du void.
- ✓ La position 3 correspond à l'extérieur du void.
- ✓ La position 1 correspond à la limite du void et à la position à laquelle nous avons effectué nos expériences précédentes.

Nous avons alors réalisé des expériences d'extinction pour ces deux nouvelles positions en conservant nos conditions expérimentales habituelles. Nous les avons comparés avec le signal d'extinction obtenu auparavant (position 1). Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure IV.23**.

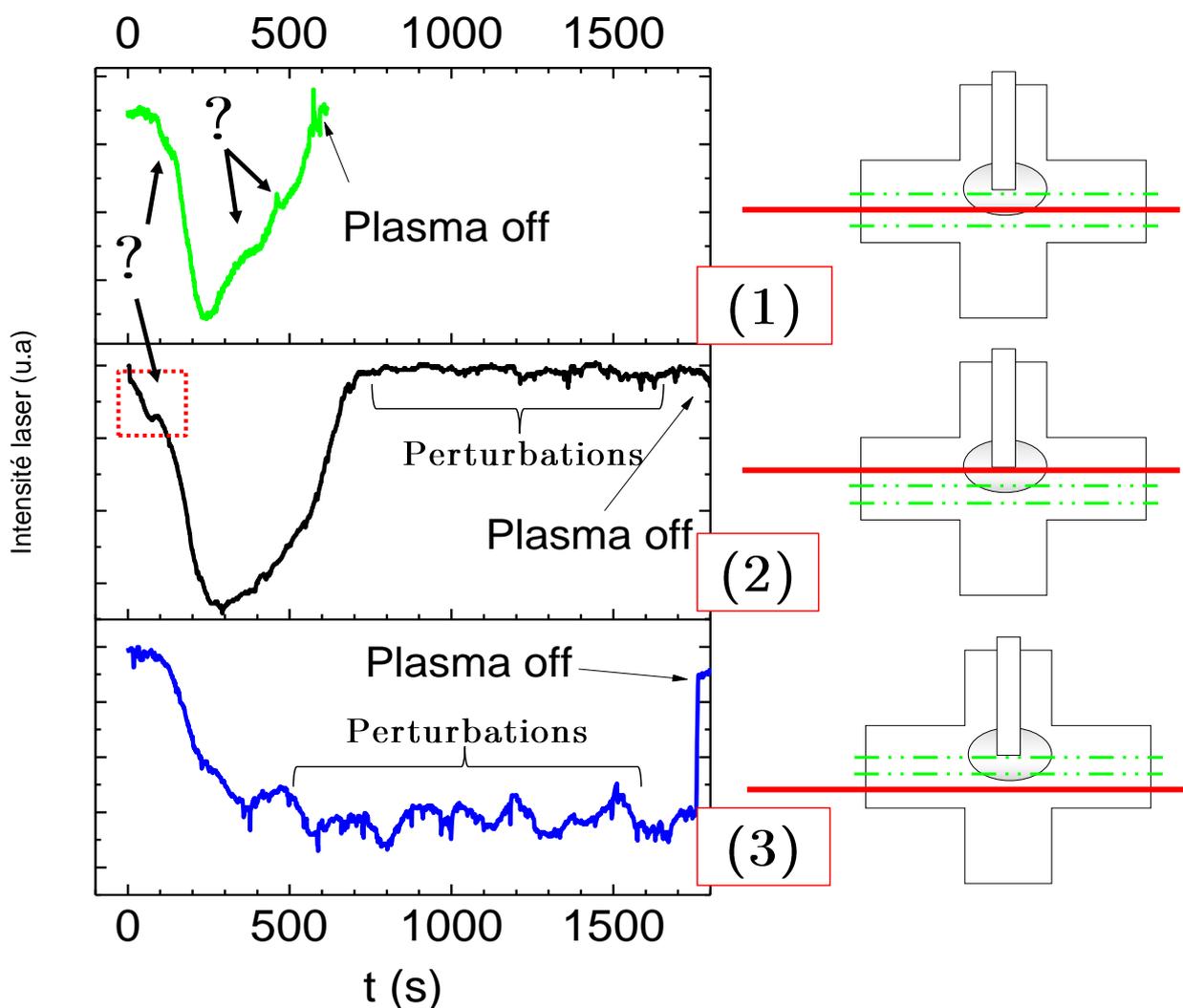


Figure IV.23. Signaux d'extinction correspondant aux positions 1 à 3:
 Plasma Ar:C₂H₂ (50:50)/0,5 mbar/3 sccm/180 W. L'échelle en ordonnée est arbitraire. Nous avons représenté les positions laser respectives pour chaque courbe sur l'image du réacteur (en rouge)

Avant de discuter des résultats, analysons en détail chacun de ces signaux :

« Pour faciliter les discussions, nous appellerons **cycle principal** la partie de la courbe correspondant à la descente progressive du signal jusqu'à l'extinction maximale suivi de sa remontée progressive jusqu'à l'intensité initiale du laser. Et ce peu importe la forme du signal »

- ✓ La courbe (1) correspond au signal que nous avons présenté jusqu'à maintenant. Durant le **cycle principal** (entre 100 et 600 s), on observe des structures à ~ 150 , 350 et 450 s (pointées dans la figure). Ces structures sont caractérisées par une descente puis une remontée du signal ou une stabilisation du signal plus ou moins marquées selon les cas. A titre d'exemple, la perturbation observée à ~ 450 s est plus marquée que les autres.
- ✓ La courbe (2) correspond au signal au centre du void. On observe également le **cycle principal** que l'on observe dans (1). Ce dernier est néanmoins plus étalé dans le temps, le cycle commence quelques secondes après l'allumage du plasma et se termine après ~ 700 s. De plus, la remontée est également beaucoup plus lente. En outre, le cycle principal est ponctué par l'apparition d'une unique structure bien définie qui apparaît avant 100 secondes. Cette structure est pointée sur la figure par un cadre en pointillé. Son intensité diminue puis remonte sur une période de ~ 100 s. Son apparition concorde temporellement avec celle obtenue en (1). Après le cycle principal (entre 600 et 1800 s), le signal oscille autour de l'intensité initiale du laser.
- ✓ La courbe (3) correspond au signal à l'extérieur du void. Le signal est complètement différent des autres. D'une part, le signal commence à décroître uniquement à partir de 100 s. Cela implique que les poussières ne sont pas détectées avant 100 s. D'autre part, même si on observe une première descente qui ressemble à celle des autres signaux (entre ~ 100 et 400 s), le signal retourne à son intensité initiale uniquement à l'extinction du plasma. Ceci implique que la présence des poussières dans cette zone est continue. Entre temps (~ 400 à ~ 1700 s), des perturbations apparaissent. Elles sont ponctuées par de fortes variations qui représentent quasiment $\frac{1}{4}$ du signal d'extinction maximal.

A partir de ces observations, on peut tout d'abord remarquer que la structure obtenue avant 100 secondes dans (1) et (2) correspond très probablement à un cycle de génération de poussières. Cela expliquerait que l'on ait identifié un premier cycle de formation avant 90 secondes durant notre analyse microscopique. En revanche, la signature de ce cycle, i.e., la structure observée sur le signal d'extinction, est plus ou moins intense selon la position du laser dans la zone où se forme le void (1-2) et absente lorsque le laser est positionné en dehors du void (3).

En outre, on observe des perturbations de plus en plus marquées en s'éloignant du void (1-3). Celles-ci apparaissent après ~ 600 secondes de plasma. On peut alors considérer que ces perturbations apparaissent lorsque la densité des poussières est maximale dans le plasma.

A partir de ces observations, nous avons proposé un schéma hypothétique de la dynamique des poussières dans la décharge. Ce schéma est présenté sur la **Figure IV.24**. Son interprétation fait appel aux signaux d'extinction de la **Figure IV.23** que nous appellerons (1, 2 ou 3).

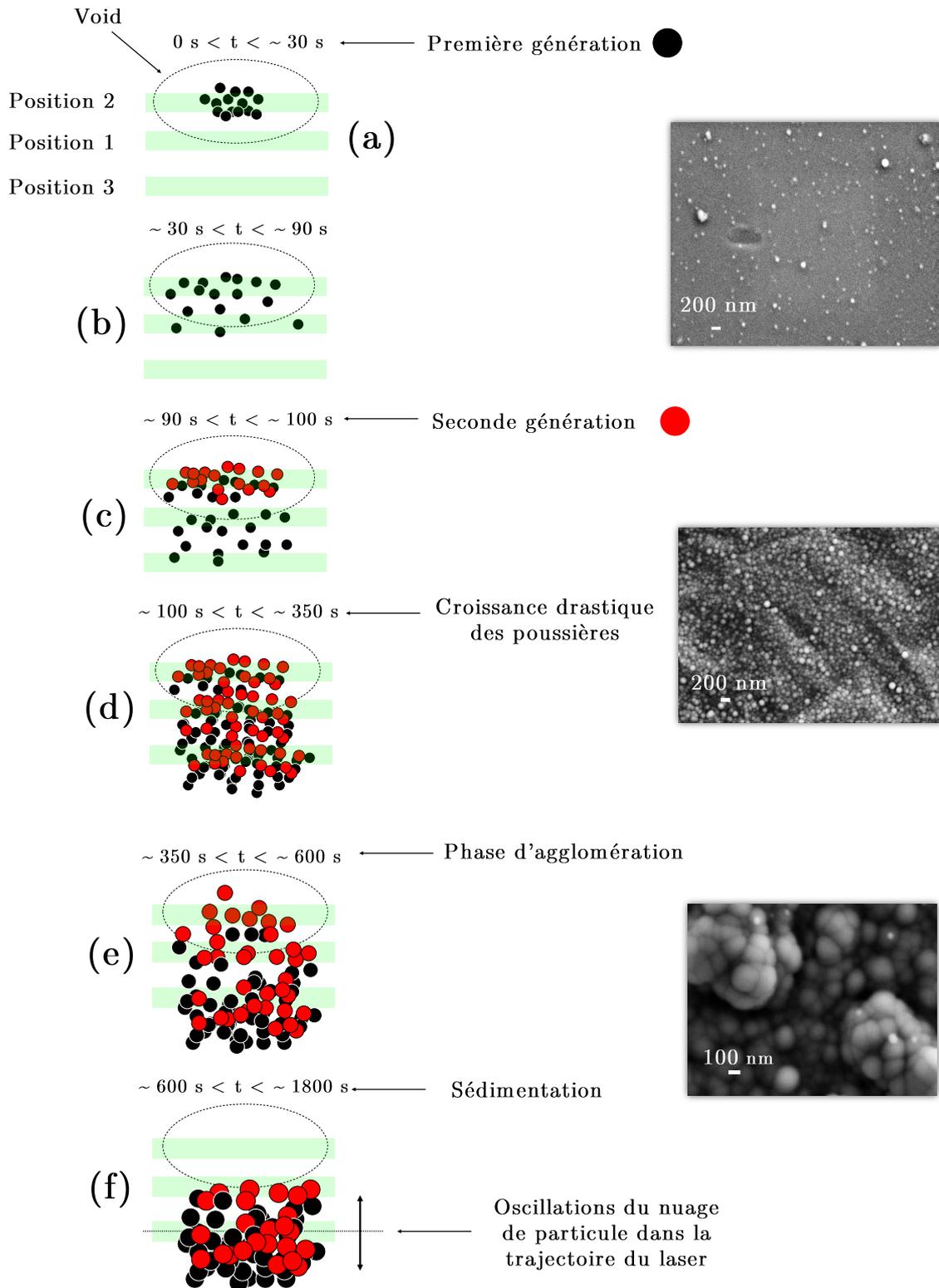


Figure IV.24. Représentation schématique de la croissance et de la dynamique des poussières dans la décharge.

- (a) Entre 0 et 30 secondes : la première génération de poussières est formée au centre du plasma. Les poussières sont confinées proche de la source par la force électrique. Cela explique que seul le signal (2) positionné au centre du « futur » void révèle la première génération.

- (b) Entre 30 et 90 secondes : les particules issues de la première génération croissent et subissent ainsi l'influence de forces « dépiégeantes » (que nous décrirons dans la section suivante). Elles s'éloignent alors progressivement du centre de la décharge. Cela explique le fait que le signal (1) présente un semblant de structure durant cette période.
- (c) Entre 90 et 100 secondes : une nouvelle génération est formée. Cette génération peuple alors progressivement l'ensemble et l'extérieur du void. Cela explique que les trois signaux (1-3) décroissent. On peut cependant remarquer que la diminution du signal (3) est beaucoup plus lente. Ceci confirme le fait que les poussières se dirigent progressivement vers l'extérieur du void.
- (d) Entre 100 et 350 secondes : la densité de poussières croît drastiquement, les poussières occupent alors l'ensemble de la décharge. Le profil du signal durant cette période est similaire pour les 3 signaux (1-3). La densité devient de plus importante et les processus d'agglomération débutent. La taille des agglomérats peut atteindre près de 1 μm après 300 secondes (cf. **Figure IV.18**).
- (e) Entre 350 et 600 secondes : les processus d'agglomération mènent à l'augmentation progressive de la taille des poussières et à une diminution de leur densité. La force de gravité prend de plus en plus de poids dans le contrôle de la dynamique des poussières. Celle-ci devient importante lorsque les poussières deviennent micrométriques. La croissance est alors arrêtée. Les poussières disparaissent alors peu à peu et le void se forme (1-2).
- (f) Entre 600 et 1800 secondes : les poussières ont disparu de la zone du void. Le signal (1) revient alors à son intensité initiale. A l'extrémité basse du void, le signal présente des perturbations proches de l'intensité initiale du laser alors que le signal (3) présente de fortes perturbations autour de la valeur maximale d'extinction. Cela indique que les poussières restent piégées hors du void et préférentiellement dans les zones basses. Les fluctuations proviennent probablement du mouvement des nuages de poussières (**Mikikian, Couédel et al. 2007**).

La dynamique des poussières est ainsi gouvernée par la formation et la disparition du void. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature dans les décharges RF CPP (**Goree, Morfill et al. 1999; Mikikian, Boufendi et al. 2003**). Néanmoins, le premier cycle observé à ~ 90 secondes se forme dans la zone où le void va se former et disparaît très rapidement à l'inverse du second cycle. Or, à des tailles de l'ordre de 60 nm (obtenu après 60 secondes de décharge, cf. **Figure IV.8**), la force électrique peut être importante. Il faut cependant noter que la force électrique reste bien inférieure dans notre cas par rapport aux décharges RF CCP où les champs électriques sont beaucoup plus importants.

Il existe ainsi une force prépondérante qui expulse les poussières du void. Nous pouvons d'ailleurs souligner le fait que très peu de temps après l'allumage du plasma (< 50 s) le nuage de poussières est principalement localisé dans les zones extérieures au void (cf. **Figure IV.20**).

Nous devons donc analyser les processus qui régissent la formation du void dans la décharge. Pour cela, nous devons tout d'abord confirmer l'occurrence du premier cycle et par la suite évaluer les forces qui expulsent les poussières du void malgré leurs faibles tailles.

4. Etablissement et dynamique du void en post décharge temporelle

4.1. Formation du premier cycle de croissance des poussières avant 90 s

Pour confirmer la formation du premier cycle, nous avons adopté une démarche visant à analyser la dynamique des poussières en post-décharge temporelle. Ceci nous permet d'approcher la dynamique par un modèle simple basé uniquement sur les forces qui agissent sur les poussières sans plasma.

En effet, les données relatives aux forces qui s'appliquent sur les poussières pendant le plasma sont délicates à déterminer (charges, flux ioniques et électroniques sur les poussières...). A l'extinction du plasma, seules les forces de thermophorèse F_{th} , de frottement des neutres F_n et de gravité F_g sont à prendre en compte. En effet, compte tenu de la forte densité de poussières (collisions importantes), le temps de décharge des poussières est rapide ($< ms$).

4.1.1. Visualisation du nuage de particules à l'extinction du plasma

Nous avons étudié la dynamique du nuage entre 10 secondes et 100 secondes de plasma. Pour cela, nous avons observé le nuage de poussières à 90° . Des images ont été enregistrées toutes les 30 ms (limite de résolution) et traité par le logiciel *Image J* en ligne de visée de couleur, comme le montre la **Figure IV.25**.

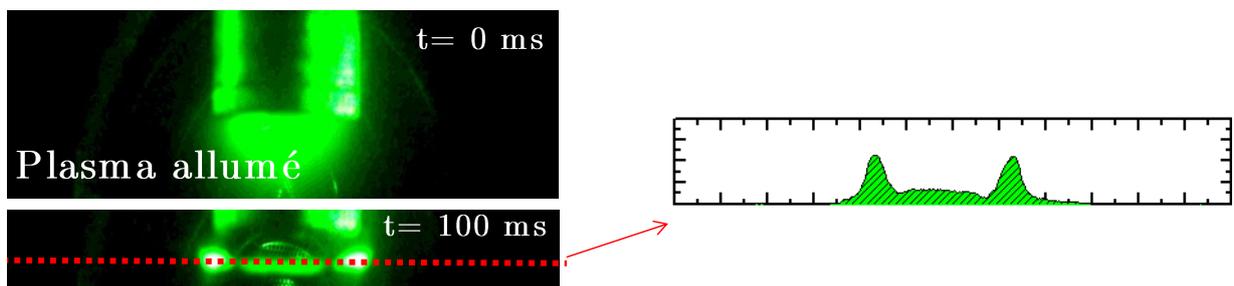


Figure IV.25. Visualisation des poussières à 90° et procédure de traitement d'image

La procédure consiste à traiter la ligne centrale du nuage correspondant au centre du faisceau laser par un jeu de couleur.

Cela nous permet d'analyser la dynamique de déplacement du nuage de poussières dans l'axe du laser en considérant que le nuage adopte un comportement collectif. Ainsi, le front du nuage correspond aux pics que l'on observe sur la **Figure IV.25**.

On obtient les résultats présentés dans la **Figure IV.26** après 60 et 100 s de plasma.

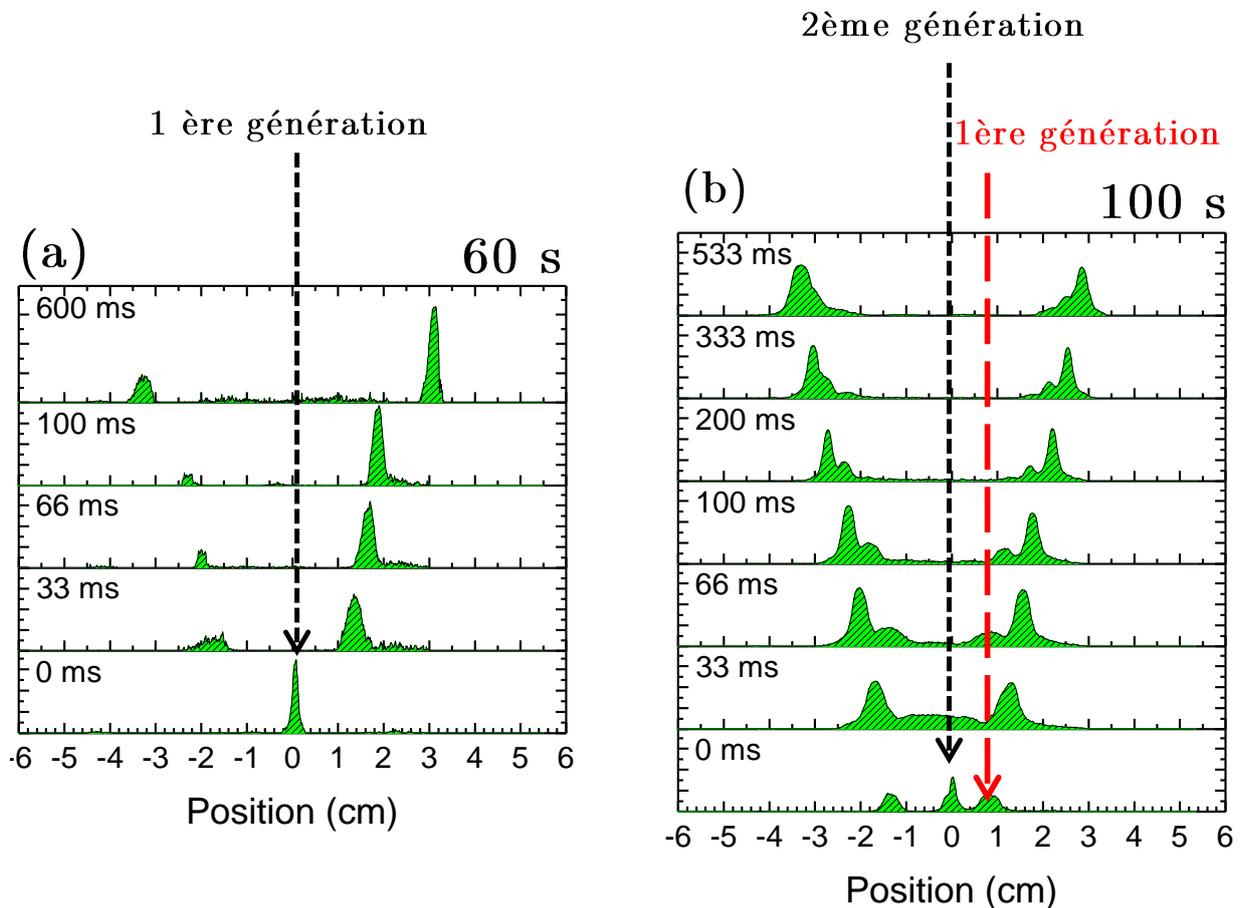


Figure IV.26. Analyse en post-décharge temporelle de la diffusion des poussières après 60 et 90 secondes de plasma : Plasma Ar:C₂H₂ (50:50)/0,5 mbar/3 sccm/180 W. La position $x=0$ cm correspond au centre de la décharge.

Après 60 secondes de plasma **(a)**, on peut clairement observer le mouvement de la première génération de poussières. Les pics correspondent à leur position dans la décharge dont l'origine ($x=0$ cm) correspond au centre de la décharge. Une fois la décharge éteinte, le nuage de poussières se sépare en deux parties qui s'éloignent vers les parois du réacteur avec des vitesses équivalentes. Celles-ci sont au centre de la décharge à l'extinction du plasma (0 ms) et sont ensuite repoussées de manière symétrique vers les parois du réacteur.

Après 100 s de plasma, on observe la même dynamique mais on peut distinguer deux nuages distincts de poussières qui confirment donc bien que la formation d'un second cycle a eu lieu avant 100 secondes. Les poussières que l'on observe à $x=0$ cm à 0 ms représentent la nouvelle génération en formation. Tandis que celles que l'on observe à $x=1$ cm à 0 ms correspondent à la génération précédente qui est expulsée du void. On remarque donc que les poussières de la seconde génération commencent déjà à quitter le void à 0 ms. Or, nous avons déterminé les tailles moyennes de ces deux générations par MEB (cf. **Figure IV.11**). La première génération

comporte des poussières de ~ 90 nm contre ~ 50 nm pour la deuxième génération (puisque celle-ci est la dernière à être formée).

Ainsi, malgré leur faible taille, les poussières commencent à être éjectées du void à des tailles comprises entre 50 et 90 nm. Cela traduit bien l'existence d'une force plus importante que les forces de confinement électrique. Nous avons émis l'hypothèse que cette force est la force de thermophorèse F_{th} dont l'intensité dépend des gradients de température entre le centre de la décharge (zone chaude) et les zones froides que représentent les parois. Ces gradients expliquent le mouvement symétrique des poussières dans la décharge.

Nous avons donc confirmé qu'un premier cycle était bien formé durant les 100 premières secondes de la décharge. Pour tenter de valider notre hypothèse d'un mouvement de poussières essentiellement gouverné par la force de thermophorèse F_{th} , nous avons utilisé un modèle de dynamique simple.

4.2. Modèle dynamique des poussières en post-décharge

Nous avons modélisé de manière simplifiée la dynamique des poussières par un programme Matlab®.

4.2.1. Principe du modèle

Ce modèle vise à étudier la dynamique post-décharge d'une particule unique assimilée à un nuage de particules (mouvement collectif). On considère une poussière sphérique de rayon r_p disposée au centre de la décharge. A l'extinction du plasma, on considère que pour des durées supérieures à 30 ms (résolution de la caméra) :

- ✓ Les gradients thermiques sont toujours actifs. On peut considérer que le gaz est toujours chaud sur des échelles de temps de l'ordre de la seconde (faible diffusivité thermique).
- ✓ Le temps de décharge des poussières est rapide ($< \text{ms}$) compte tenu de la forte densité de poussières.
- ✓ Le flux de gaz est conservé (toujours sous flux en post-décharge).

Ce modèle est basé sur la prise en compte de la force de thermophorèse F_{th} , de la force de gravité F_g et de la force de frottement des neutres F_n . Les expressions utilisées sont données dans le **Chapitre 1. Section 3.1**.

Le bilan de force est le suivant :

$$m\vec{a} = F_{th} + F_N + F_g \quad \text{IV.3}$$

Pour rappel, les orientations des forces agissant sur la poussière sont les suivantes :

- ✓ F_{th} = même direction que $\vec{\nabla}T$ mais de sens opposé
- ✓ F_n = même direction que $(\vec{v}_p - \vec{v}_n)$ mais de sens opposé
- ✓ F_g = même direction et sens que \vec{g}

On considère un modèle 2D valable si la vitesse du fluide est inférieure à la vitesse de la poussière (le cas présent). La force de gravité est négligeable dans le cadre de cette étude, pour une particule de 50 nm, on a $F_g \sim 10^{-17}$ N. Cette dernière évolue en r^3 et devient importante uniquement pour des poussières de taille supérieure au micron. Néanmoins, nous l'avons intégrée dans le modèle pour tenir compte des poussières de plus grosse taille que nous étudierons dans le prochain chapitre. Dans le cas présent, nous avons ajusté les profils de vitesse en négligeant sa contribution. La force de frottement a été prise en compte, elle est d'un ordre de grandeur supérieure à F_g .

Les dimensions et les gradients de température considérés sont décrits dans la **Figure IV.27**.

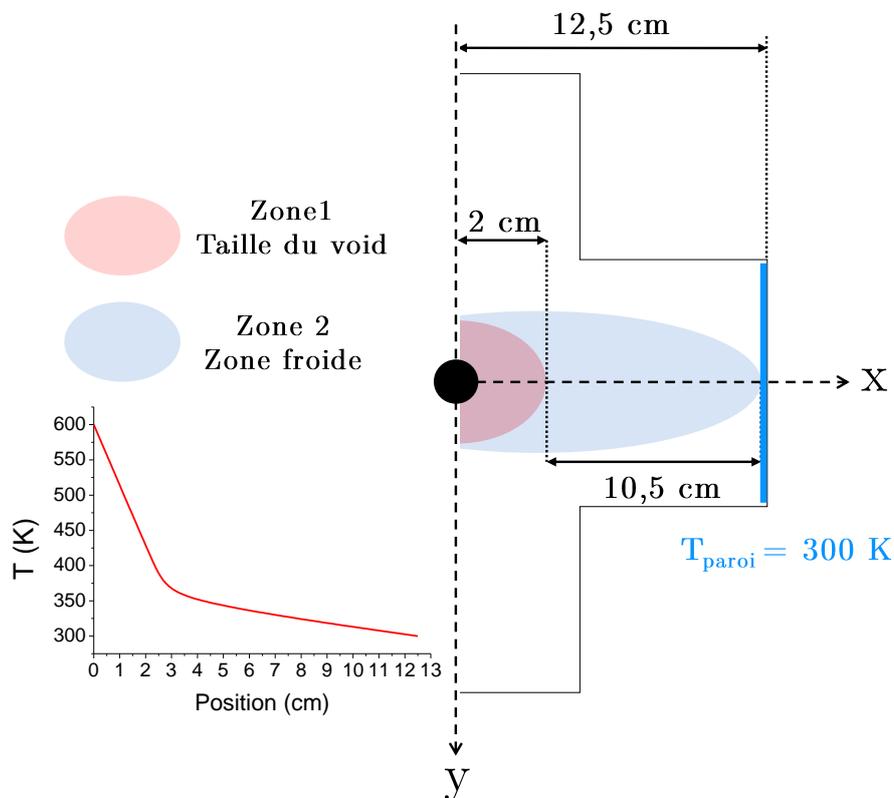


Figure IV.27. Géométrie considérée et exemple de profil de température adopté

On considère une symétrie miroir selon l'axe y. Les gradients de températures ont été établis en considérant 2 zones dans la décharge :

- ✓ Zone 1 : la taille du void (\sim plasma) la température subit une forte décroissance
- ✓ Zone 2 : le reste du réacteur est considéré comme une zone froide, la température ne varie que très faiblement.

Nous avons adapté ce profil pour des températures au centre de l'ordre de 600 K. Cette valeur a été déterminée à partir des mesures de température effectuées par spectroscopie d'absorption IR (QCL). Nous considérons que la quasi-totalité du gradient est contenu dans le plasma.

Le code s'arrête lorsque la poussière touche la paroi du réacteur. On obtient finalement une distribution radiale de la vitesse de la poussière ainsi que leur position à chaque pas de temps. Ce dernier est fixé à 33 ms pour assurer une comparaison directe avec les résultats expérimentaux.

4.2.2. Données d'entrée du modèle

Nous avons présenté dans le **Tableau IV.2** , toutes les données d'entrée du modèle.

<i>Données</i>	<i>Valeurs</i>
r_p	50 nm
α	1
T_n	450 K
T_{paroi}	300 K
m_n	$0,5 m_{Ar} + 0,5 M_{C_2H_2}$
n_n	$P/k_b T_n$
ρ	$\rho_C = 2000 \text{ kg.m}^{-3}$
v_n	$0,01 \text{ m.s}^{-1}$ (3 sccm à 50 Pa) et $S=78 \text{ cm}^2$

Tableau IV.2. Données du modèle

4.2.3. Résultats

Les positions (2D) et les trajectoires des poussières sont données toutes les 33 ms dans la décharge (cf. **Figure IV.28**). La poussière part du centre du réacteur avec une vitesse nulle à l'extinction du plasma. Elle est éjectée du void à une vitesse proche de $0,4 \text{ m.s}^{-1}$ puis atteint la paroi en 1,48 s.

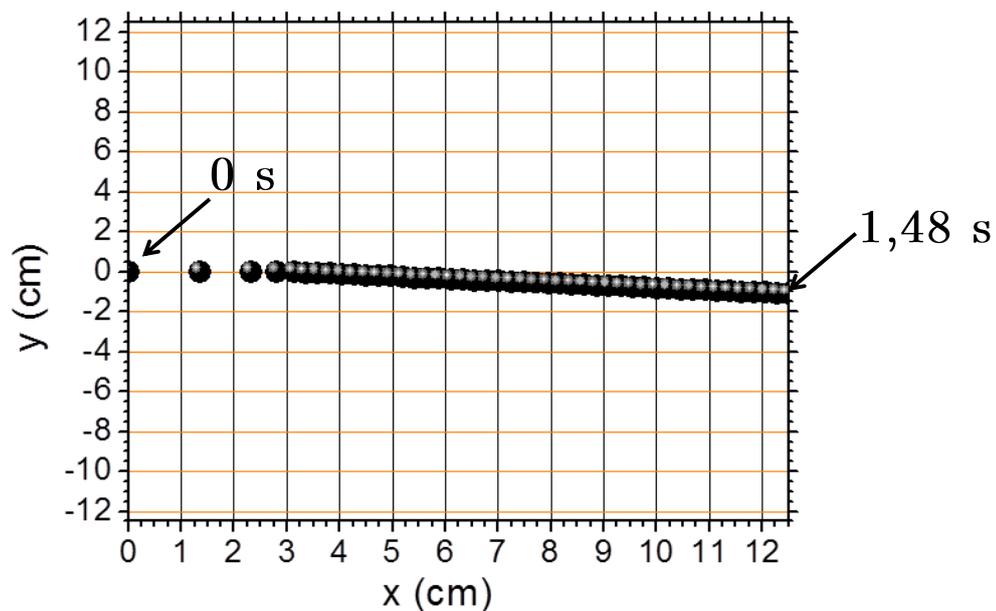


Figure IV.28. Position 2D de la poussière du nuage de poussières dans la décharge

Les distributions radiales de vitesse obtenues par le modèle et l'expérience sont comparées dans la **Figure IV.29**. La distribution expérimentale a été obtenue en traitant les profils de déplacement des poussières observées par diffusion.

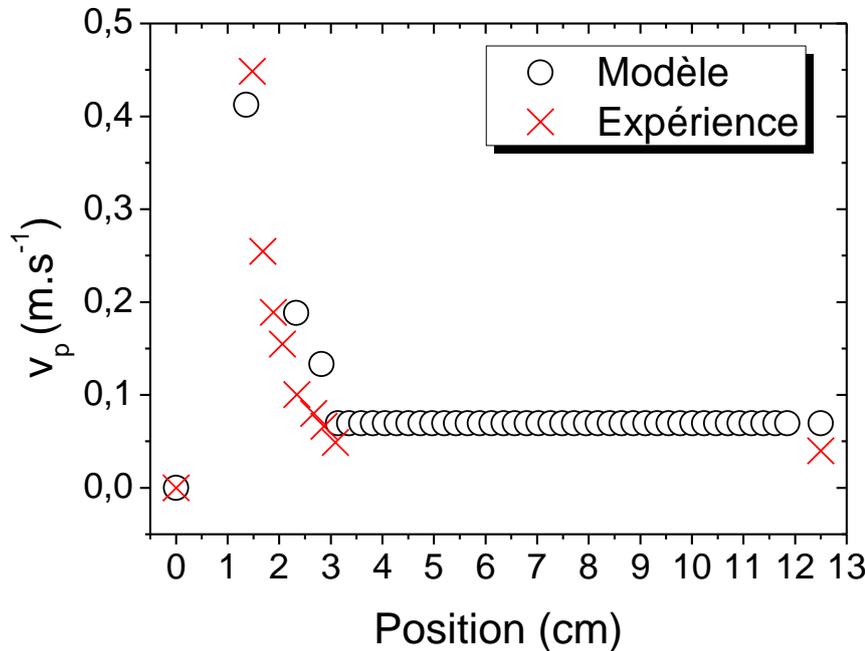


Figure IV.29. Distribution de vitesse : comparaison modèle/expériences

On obtient des profils de vitesse semblables. A partir de ces résultats, on peut conclure que la dynamique des poussières est dominée par la force de thermophorèse dans nos conditions expérimentales. *On peut d'ailleurs noter que cette caractéristique de la décharge peut être mise à profit pour estimer des profils de température à partir de la dynamique des poussières.*

La formation de void par effet de thermophorèse a déjà été discutée par plusieurs auteurs (Jellum, Daugherty et al. 1991; Fortov, Vladimirov et al. 2002; Vasilyak, Vetchinin et al. 2003). Ces derniers ont ajouté volontairement des gradients de température en refroidissant une des électrodes. Ceci afin d'en observer l'influence sur le nuage de poussières ou de former un piège à poussières.

On peut finalement décrire la manière dont sont générés les cycles de poussières. Le void est établi par les forts gradients thermiques qui existent au sein de la décharge. Tant que la taille des poussières est faible, leur croissance s'effectue au sein du plasma où elles sont confinées par les forces électrostatiques. Lorsque celles-ci atteignent une taille critique estimée entre 60 et 90 nm, elles sont repoussées de part et d'autres du centre de la décharge par l'influence des forces de thermophorèse. Cet effet est à la base de l'expansion du void. Lorsque celles-ci sont chassées du void, elles s'agglomèrent compte tenu de la forte densité de poussières puis finissent par sédimenter. S'en suit alors la formation d'une nouvelle génération de poussières.

Cet effet est propre à notre configuration de décharge (sans refroidissement). La présence d'une source ponctuelle participe à la formation d'un plasma fortement non-homogène (forts gradients). Ces effets de température gouvernent alors le transport des poussières à la différence

des décharges RF à plateaux parallèles dont la configuration assure de faibles gradients thermiques.

5. Analyse spectroscopique de la décharge : Cinétique de l'acétylène

Nous avons analysé la réponse du plasma à la formation de poussières en évaluant la cinétique de l'acétylène. Pour ce faire, nous avons déterminé le taux de fragmentation de la molécule mère par spectroscopie IR (QCL).

Le taux de fragmentation T est obtenu par la relation suivante :

$$T = \frac{[X]_i - [X]_f}{[X]_i} \times 100 \text{ (\%)} \quad \text{IV.4}$$

où $[C_2H_2]_i$ est la concentration initiale (avant plasma) et $[C_2H_2]_f$ est la concentration après allumage du plasma. Il tient compte de la proportion d'acétylène consommée dans la décharge à l'allumage du plasma.

5.1. Cinétique de fragmentation en condition habituelle : Ar/C₂H₂ (50:50)

Nous avons suivi la concentration du C₂H₂ en fonction du temps. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.30.

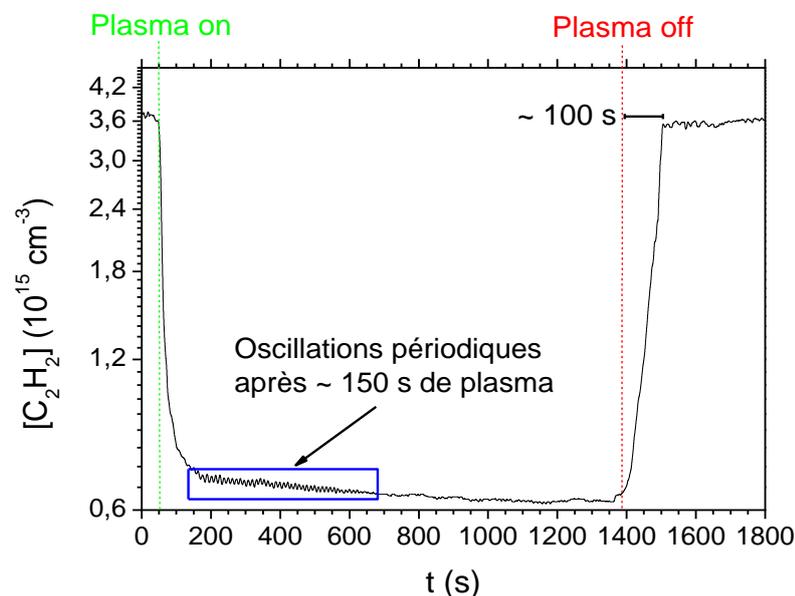


Figure IV.30. Suivi temporel de $[C_2H_2]$: Plasma Ar:C₂H₂ (50:50)/0,5 mbar/3 sccm/180 W

Dans cette figure, on peut distinguer trois zones que l'on peut décrire en fonction du temps :

- ✓ $t_{\text{plasma on}} (50 \text{ s}) < t < 100 \text{ s}$: cette chute drastique de la densité correspond à la destruction de l'acétylène dans le plasma par les réactions d'impact électronique, on observe un taux de fragmentation de l'ordre de 80 %

- ✓ $t_{\text{plasma on}} (100 \text{ s}) < t < t_{\text{plasma off}} (1380 \text{ s})$: on observe une diminution continue durant laquelle apparaissent des oscillations périodiques que nous avons attribué à des fluctuations de la densité électronique dues à la formation des poussières. Le début de ces oscillations concorde avec la durée typique de formation des poussières. Nous décrirons plus en détails ce phénomène dans la suite de cette partie. La diminution continue est due à la consommation continue de l'acétylène sur les poussières en croissance. Celle-ci passe de 80% à 86 % en passant respectivement de 100 à 1400 secondes.
- ✓ $t_{\text{plasma off}} (1380 \text{ s}) < t$ on observe une remontée du signal lente dont la durée correspond typiquement au temps de séjour du gaz dans la décharge

Nous allons analyser plus en détail la provenance de ces oscillations.

5.1.1. Provenance des oscillations

Durant la phase de décroissance continue, nous observons des oscillations périodiques. Celles-ci ont également été observées et confirmées par Spectrométrie de masse (SM) en effectuant un suivi temporel du signal de l'acétylène. Une FFT a été effectuée afin de déterminer les fréquences de ces oscillations. Les résultats sont présentés sur la **Figure IV.31**. Les fréquences des oscillations des signaux de masse et d'absorption sont équivalentes. On obtient une période de l'ordre de 12 secondes. Celles-ci débutent environ 100 secondes après l'allumage du plasma.

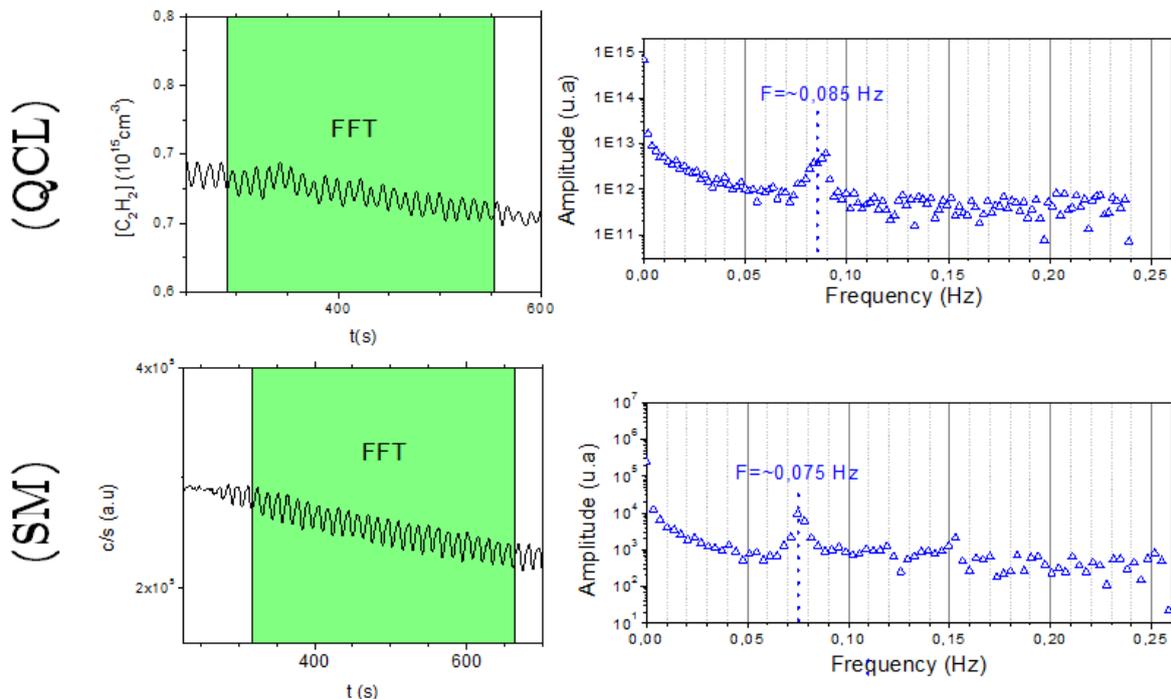


Figure IV.31. FFT sur les oscillations périodiques obtenues par QCL et SM

Ces oscillations sont indépendantes des perturbations liées au cycle de formation des poussières dont les constantes de temps sont largement supérieures (centaine de secondes). La seule raison qui nous semble permettre d'expliquer cette tendance serait une fluctuation de la densité

électronique qui impacterait la cinétique de l'acétylène. Lors de la réduction de n_e , la concentration augmente et inversement. Ces fluctuations de n_e peuvent provenir de l'attachement des électrons sur les poussières. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons analysé l'évolution d'une raie d'émission intense de l'argon (738,4 nm) par spectroscopie d'émission. Son suivi temporel nous renseigne sur les fluctuations de n_e et/ou de T_e . Nous avons obtenus les résultats représentés sur la **Figure IV.32**.

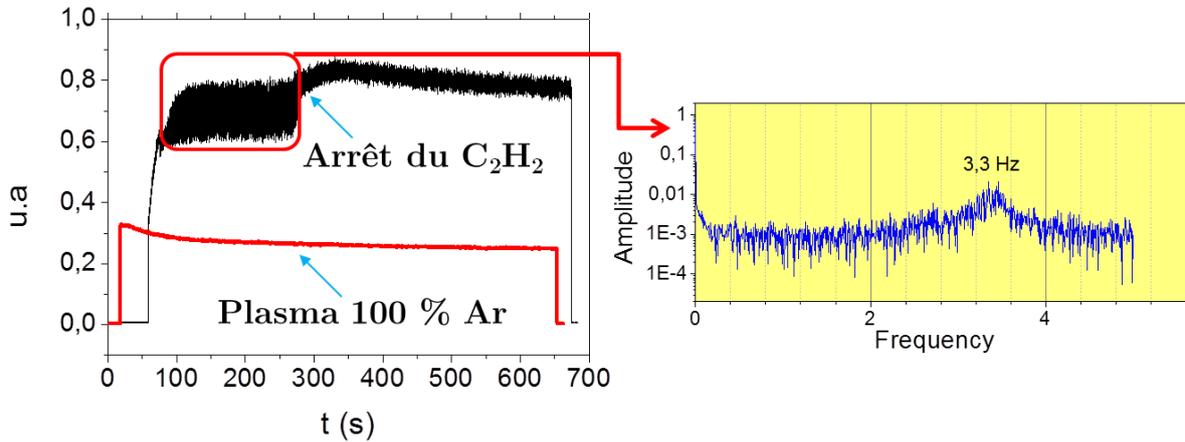


Figure IV.32. Suivi temporel d'une raie d'émission de l'argon (738,4 nm) : Dans un plasma Ar:C₂H₂ (50:50)/0.5 mbar/3 sccm/180 W et un plasma 100 % Ar dans les mêmes conditions

Pour réaliser cette expérience, nous avons initié un plasma dans les conditions habituelles puis nous avons coupé l'arrivée d'acétylène (pointé dans la figure). Nous sommes alors en plasma d'argon. A titre de comparaison, nous avons présenté le signal obtenu dans un plasma d'argon pur dans les mêmes conditions expérimentales.

Nous observons des fluctuations intenses après environ 40 secondes de plasma. A cette durée correspondent les premiers stades de formation des poussières. Ces fluctuations présentent des périodes de l'ordre de 500 ms. Elles sont inférieures à celles obtenues en QCL et SM (~ 12 s). Néanmoins, cette expérience n'a pas été effectuée en simultanément avec les expériences d'absorption et de masse. Ces fluctuations peuvent néanmoins confirmer que la densité et/ou la température des électrons, n_e et/ou T_e , sont sujettes à des variations provoquées par la formation de poussières.

Dans la littérature, de nombreuses sources d'instabilités ont été identifiées. Celles-ci peuvent être induites par : la diffusion, les forces de frottement ioniques, les gradients de charge des poussières dans le nuage, les ondes acoustiques de poussières, etc. (Shukla 2002). Des instabilités ont également été rapportées dans les régions du void. Les fréquences de ces oscillations varient en fonction de la source de l'instabilité. Le déclenchement des instabilités est étroitement lié aux fluctuations locales de la densité des poussières. Elles sont amorcées par la diminution de la perte des électrons dans les zones où la densité de poussières est faible. Ce processus induit un plus fort taux d'ionisation local. La poussière chargée négativement subit alors la force électrique induite par la charge d'espace positive et la force de poussée des ions. La fréquence et le seuil d'instabilités est donc fonction de la taille des particules et de la force du champ électrique.

La fréquence de ces instabilités est donc fortement corrélée aux conditions plasma. Cavarroc *et al* ont observé des instabilités à haute fréquence (qqs kHz) en plasma Ar/SiH₄(Cavarroc, Jouanny *et al.* 2006). Tawidian *et al* ont obtenus des fréquences de l'ordre du Hz en plasma de Krypton avec des microsphères de polymères (Tawidian, Lecas *et al.* 2014). Praburam *et al* ont également observé des instabilités de l'ordre de 0,001 Hz en plasma d'argon de pulvérisation (carbone)(Praburam and Goree 1994).

Dans notre cas, il semblerait que celles-ci soient provoquées lorsque la densité de poussières est importante et particulièrement lorsque leur taille augmente (agglomération).

5.2. Cinétique de fragmentation avec 70 et 10 % de C₂H₂ dilué dans Ar

Nous avons observé dans la **Figure IV.30** la décroissance continue de la fraction de C₂H₂ qui passait de 80 à 86 % du fait de la consommation de l'acétylène sur les poussières. Pour confirmer ce résultat, nous l'avons comparé avec ceux obtenus dans les conditions suivantes :

- ✓ une condition opératoire riche en acétylène et où la formation de poussières est plus importante que la condition habituelle: Ar:C₂H₂ (30:70)
- ✓ une condition pauvre en acétylène avec laquelle nous ne synthétisons pas de poussières : Ar:C₂H₂ (90:10)

Nous avons présenté le taux de fragmentation dans ces conditions. Les résultats sont présentés sur la **Figure IV.33**.

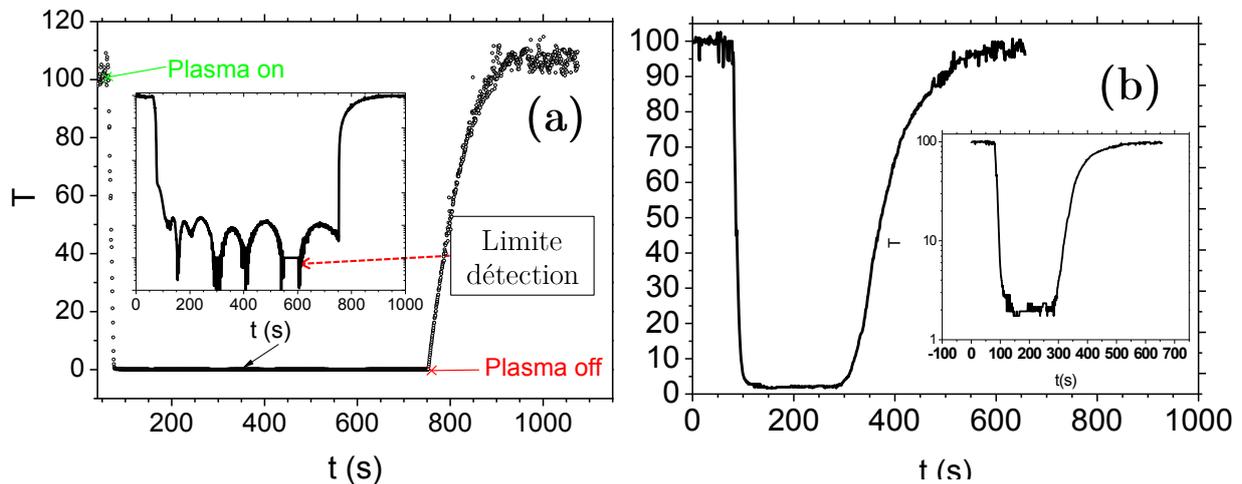


Figure IV.33. Suivi temporel de [C₂H₂] : (a) Plasma Ar:C₂H₂(30:70)/0,5 mbar/3 sccm/180 W
(b) Plasma Ar:C₂H₂(90:10)/0,5 mbar/3 sccm/180 W

- ✓ Ar:C₂H₂ (30:70) (cf. **Figure IV.33 (a)**): le taux de fragmentation est proche de 100 %, on atteint ici les limites de détection. On peut observer des cycles de formation de poussières qui débutent environ 40 secondes après l'allumage du plasma. Ces cycles ne présentent pas les mêmes périodes que celles que nous avons vues jusqu'à présent. En effet, ce signal

montre un profil typique de générations multiples. Près de 4 générations ont été formées en l'espace de ~ 700 s.

- ✓ Ar:C₂H₂ (90:10) (cf. **Figure IV.33 (b)**): le taux de fragmentation est proche de 97 % et supérieur au taux de dissociation obtenu avec 50 % de C₂H₂. Nous n'observons plus la décroissance de densité d'acétylène que l'on obtient sur des temps lents dans les conditions où nous avons des poussières.

Ces résultats confirment donc que la décroissance continue, sur des temps importants, que l'on a observé avec 50 % d'acétylène est due aux pertes de C₂H₂ sur les poussières durant leur croissance.

5.3. Synthèse partielle

Nous avons mis en évidence la formation de structures périodiques correspondant à des fluctuations de densité électronique induites par la formation de poussières dans la décharge. Ces fluctuations se répercutent sur l'évolution temporelle de la concentration du C₂H₂ qui subit également des fluctuations périodiques. En outre, dans nos conditions habituelles, la formation de poussières induit également une perte progressive de l'acétylène estimée à environ 7 % (80 %/86 %) par rapport aux pertes dues exclusivement aux processus de fragmentation induit par impact électronique dans le plasma. A plus haute teneur en C₂H₂, *i.e.* 70 %, la formation de cycles périodiques a été observée. A l'inverse, à faible teneur, *i.e.* 10 %, où la formation de poussières n'est pas observée en extinction, nous n'avons décelé aucune variation de la densité de C₂H₂. On peut ainsi suivre l'évolution quantitative de la perte de C₂H₂ que l'on peut relier à la formation de poussières. Outre l'apport de ce résultat qui permet de déterminer la présence de poussières, ces résultats peuvent également être très intéressants pour aborder une analyse plus fine des processus de création des poussières de manière quantitative. Ces analyses pourront d'ailleurs être utilisées pour les projets futurs de l'équipe tournant autour de la formation de poussières de carbone analogues à celles retrouvées dans les milieux interstellaires.

Nous allons maintenant aborder la dernière partie de ce chapitre qui traite de l'étude de la formation de poussières de carbone dans d'autres mélanges gazeux.

C. FORMATION DE POUSSIÈRES DANS LES AUTRES MÉLANGES

Nous souhaitons ici déterminer l'influence du mélange gazeux sur la formation de poussières. En effet, il a été mis en évidence dans les décharges RF CCP que l'addition de H₂ dans l'acétylène C₂H₂ se solde par une réduction de la formation de poussières (Stepanović 2006). De même que le méthane ne produit des poussières que lorsque ce dernier produit de l'acétylène (Winter, Berndt et al. 2009). Néanmoins, durant la thèse de Colina Delaqua, la densité des poussières observées était équivalente en plasma de méthane mais également en mélange H₂/C₂H₂ et ce dans les mêmes proportions et pour une même durée plasma. Regardons ce qu'il en est dans cette décharge.

Nous allons présenter les résultats obtenus pour les autres mélanges gazeux : Ar/CH₄ ; H₂/C₂H₂ et H₂/CH₄. Afin de conserver la même démarche, nous avons fixé la dilution à 50:50 et utilisé

les conditions plasma déterminées auparavant. N'ayant pas obtenu de résultats significatifs en extinction laser, nous nous sommes fiés aux résultats de microscopie pour évaluer la densité et la taille des nanoparticules pour les différents mélanges gazeux. L'interprétation de l'évolution de ces paramètres (densité et taille) est ensuite discutée.

1. Cinétique de formation dans les mélanges (Ar/H₂):(CH₄/C₂H₂)

Avec le méthane, nous n'avons pas obtenu de signal d'extinction ni en argon ni en hydrogène. En revanche, nous avons obtenu un signal (faible) après ~ 150 s en plasma H₂/C₂H₂. Ces premiers résultats sont révélateurs d'une faible densité de poussières en comparaison des résultats obtenus en mélange Ar/C₂H₂ dans les mêmes conditions expérimentales et dans la même région du réacteur (même position laser).

En revanche, comme les mesures d'extinction rendent compte des caractéristiques d'une région spécifique du plasma (celle traversée par le laser), il est toujours délicat de se fier uniquement à ce résultat. Pour palier à ce problème, nous avons disposé des échantillons de silicium dans le réacteur afin de récolter les poussières pour une même durée d'exposition (200 s) correspondant au maximum d'extinction que nous avons observé durant les expérience en mélange Ar/C₂H₂.

Les clichés sont présentés sur la **Figure IV.34** pour le cas des deux gaz précurseurs dilués dans l'argon et sur la **Figure IV.35** pour la dilution dans H₂.

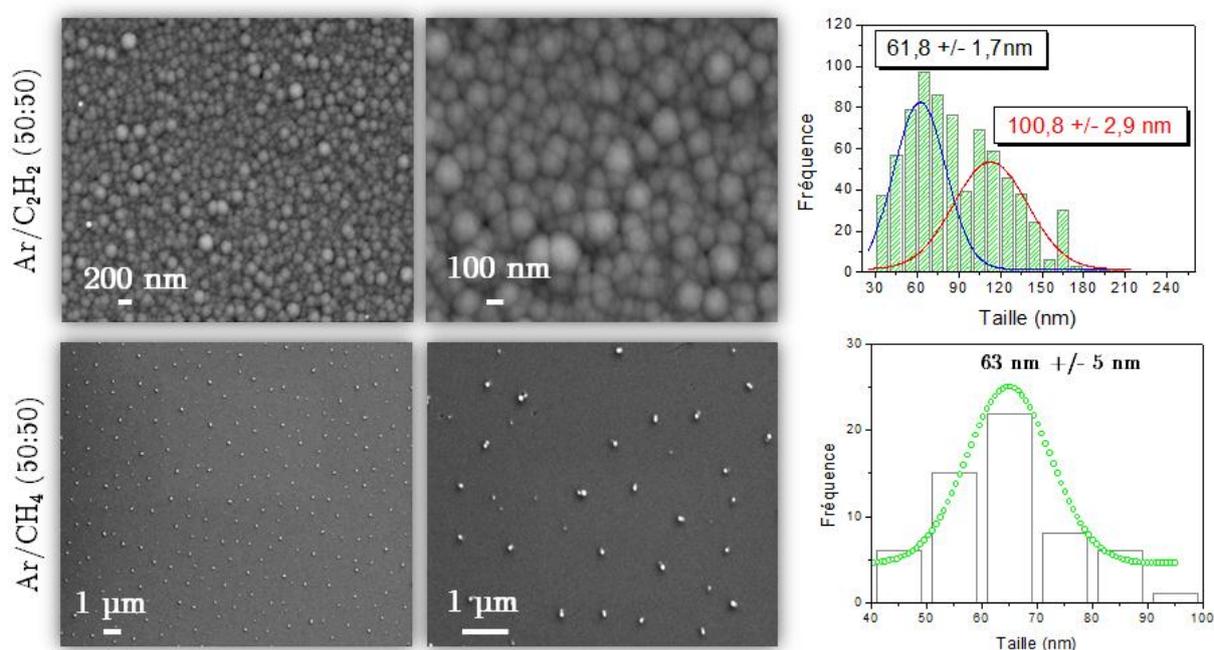


Figure IV.34. Comparaison des clichés MEB obtenus après 200 secondes de plasma d'acétylène et de méthane dilué à 50 % d'argon : Plasma 0,5 mbar/3 sccm/180 W. Les images sont présentées à deux grossissements pour chaque cas

La **Figure IV.34** reprend les clichés obtenus en Ar/C₂H₂ et ceux obtenus en Ar/CH₄. Les images parlent d'elles-mêmes : on observe une réduction drastique de la densité de nanoparticules en plasma de méthane. En mélange argon/méthane, on observe une unique

population mono dispersée (~ 63 nm) de manière régulière (distance inter particule $\sim 1\mu\text{m}$) sur l'échantillon. Cette mono dispersion exclut tout processus d'agglomération entre nanoparticules en phase gaz. Ce résultat indique une faible densité de poussières et une croissance lente comparée au mélange Ar/C₂H₂.

En effet, tandis qu'on se retrouve déjà en présence de plusieurs générations de nanoparticules allant jusqu'à 165 nm en Ar/C₂H₂, on obtient une unique génération en Ar/CH₄. On peut aussi noter que la taille des nanoparticules en méthane est celle de la dernière génération en acétylène (~ 60 nm).

Si l'on s'intéresse au cas de la dilution dans l'hydrogène présenté en **Figure IV.35**, on observe une tendance claire : le mélange H₂/CH₄ défavorise la formation de poussières. Le mélange H₂/C₂H₂ présente des densités plus importantes mais toujours faibles par rapport à la dilution dans l'argon.

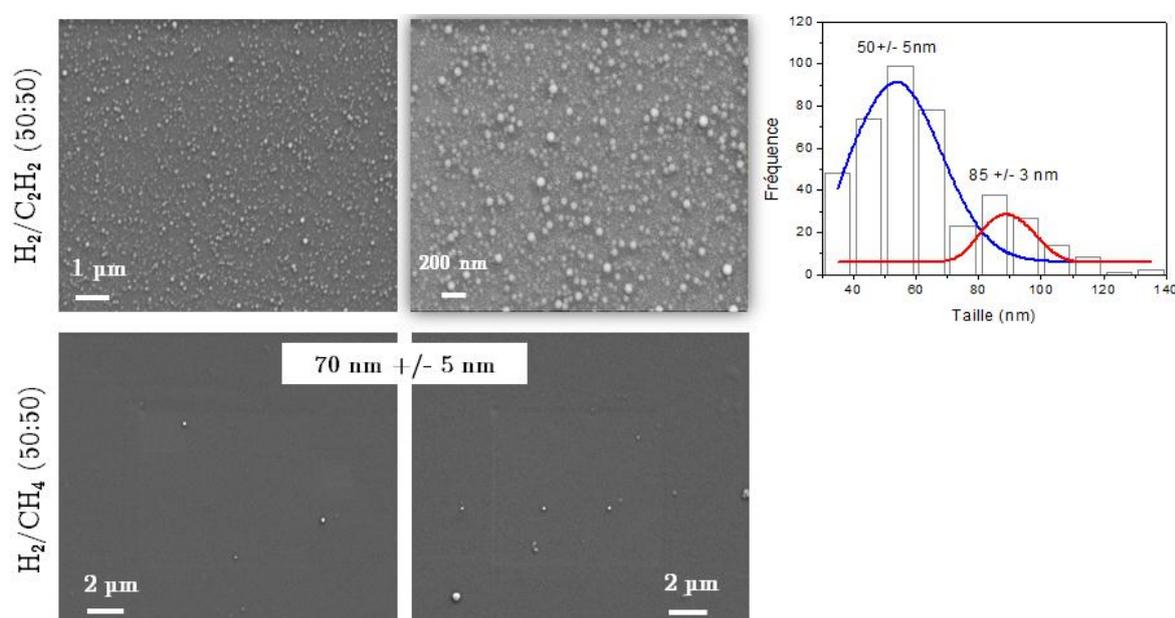


Figure IV.35. Comparaison des clichés MEB obtenus après 200 secondes de plasma d'acétylène et de méthane dilué à 50 % d'hydrogène : Plasma 0,5 mbar/3 sccm/180 W. Les images sont présentées à deux grossissements pour chaque cas

Ces résultats confirment ceux de la bibliographie sur les plasmas RF de mélanges hydrocarbonés:

- ✓ L'hydrogène est un inhibiteur de poussières que ce soit pour l'acétylène et pour le méthane.
- ✓ Le méthane produit beaucoup moins de poussières que l'acétylène.

Stepanovic *et al* ont suggéré que la présence d'hydrogène atomique en plasma d'acétylène mène à la destruction d'un des précurseurs les plus importants dans les réactions de polymérisation : le radical C₂H (Stepanović 2006). Ce dernier est détruit par réaction avec l'hydrogène atomique pour reformer du C₂H₂. Cela supprime la séquence de croissance et diminue de fait la production de poussières. De même, le méthane est apte à produire des poussières uniquement lorsque ce dernier produit assez d'acétylène. Ainsi, c'est à partir de l'acétylène que se produisent les réactions de polymérisation (Winter, Berndt et al. 2009).

On peut ainsi expliquer les tendances observées au MEB. Nous avons ensuite effectué une procédure de comptage sur les échantillons afin d'estimer les écarts de densité de poussières entre ces mélanges gazeux. A partir des clichés MEB, nous avons sondé une zone de taille identique sur les échantillons. L'image est ensuite traitée par le logiciel *Image J*®. La procédure de comptage est présentée sur la **Figure IV.36**.

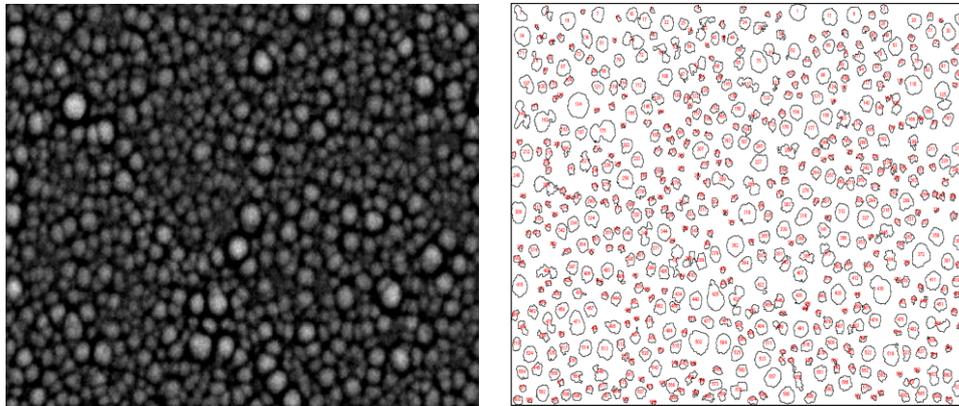


Figure IV.36. Procédure de comptage des nanoparticules

Nous avons présenté sur la **Figure IV.37**, le nombre N_p de particules en fonction du mélange gazeux.

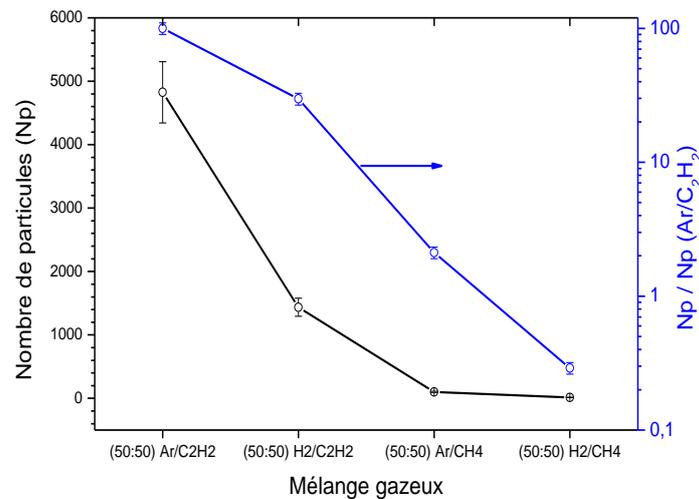


Figure IV.37. Nombre de particules sondées sur les échantillons obtenus à 200 secondes en fonction du mélange gazeux

Nous avons divisé chaque valeur par la densité de la condition de référence ($\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$). Ce rapport permet de rendre compte de l'influence du mélange gazeux sur la densité de poussières obtenue.

2. Cinétique de fragmentation des précurseurs

Les études effectuées dans les décharges RF dont nous avons parlé s'appuient soit sur des mesures qualitatives (proposition de mécanismes) soit sur les mesures de densité de poussières. Excepté pour le mélange $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ assez étudié (Deschenaux 2002; Ming, Jan et al. 2008; Baby, Mahony et al. 2011), il n'existe aujourd'hui aucune étude poussée couplant la relation

entre formation de poussières et la détermination au moins relative de la densité des espèces participant aux réactions de polymérisation des poussières de carbone et ce dans tous les autres mélanges gazeux.

Il est important d'établir quelques processus marquants afin de pouvoir identifier au mieux les verrous scientifiques liés à la présence de poussières dans les procédés. A titre d'exemple, les dépôts de diamants synthétisés au laboratoire sont réalisés en plasma micro-onde de mélange méthane, Ar/H₂. Des poussières ont été observées durant les phases de dépôt. Ces dernières nuisent à la qualité du dépôt final. Récemment, l'équipe PEMA du laboratoire s'est équipée d'un nouveau réacteur plasma fonctionnant avec cette source MO (Mehedi, Achard et al. 2014). Il est ainsi important de définir la cinétique de formation dans les plasmas de méthane dilués dans ces gaz.

Nous allons donc nous intéresser à la fragmentation des 2 précurseurs hydrocarbonés en fonction du gaz de dilution. Nous ne traiterons pas le cas du mélange Ar/C₂H₂ qui a déjà été abordé dans la section qui précède. Les résultats principaux seront d'abord présentés puis discutés.

2.1. Influence de l'argon

Nous avons auparavant déterminé la cinétique de fragmentation dans le cas du mélange Ar/C₂H₂. Nous allons comparer ce dernier avec la cinétique de fragmentation du méthane dans l'argon.

2.1.1. Mélange Ar/CH₄

En plasma de méthane/argon, nous sommes capables d'obtenir la concentration de C₂H₂ formé par spectroscopie d'absorption IR. Cette conversion est assurée par les réactions entre les fragments primaires de CH₄. Nous avons présenté sur la **Figure IV.38** le taux de fragmentation du CH₄ et la concentration de C₂H₂ formé dans différents mélanges Ar/CH₄.

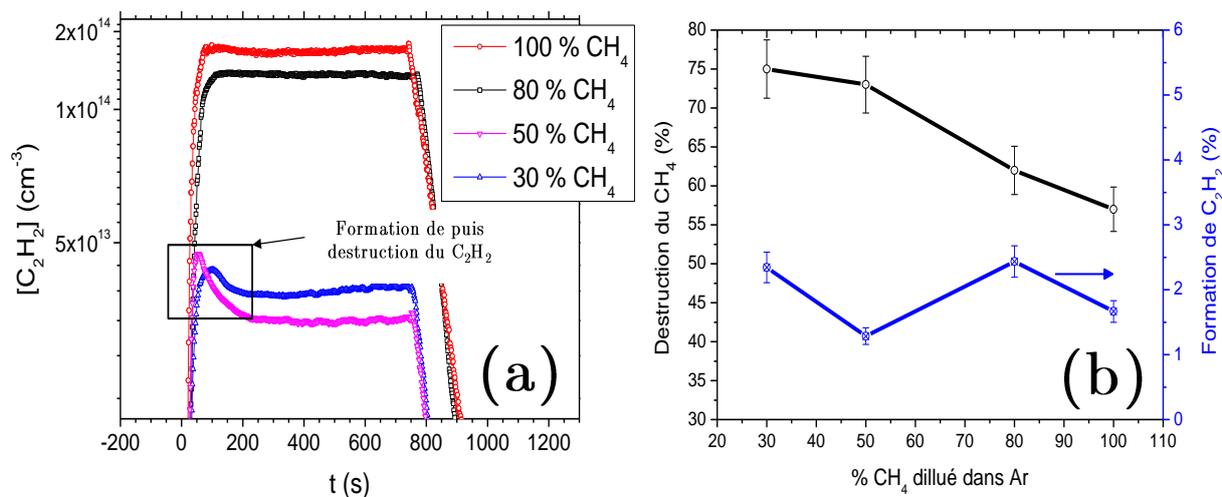


Figure IV.38. (a) Mesure de la densité de C₂H₂ dans les différentes proportions de méthane et (b) destruction et formation du CH₄ dans les différents mélanges de plasma Ar/CH₄

On observe dans la figure (b) que le taux de fragmentation du méthane est beaucoup plus important lorsque le pourcentage d'argon augmente. En effet, on observe un taux de fragmentation de l'ordre de 75 % en mélange 50% Ar/50% CH₄ contre 55 % pour une décharge constituée de 100 % de méthane.

Néanmoins, le pourcentage de C₂H₂ moyen formé varie très peu avec la composition du mélange. On peut observer sur la figure (a) que la concentration du C₂H₂ subit une décroissance lente pendant une durée du même ordre que celle correspondant au cycle de poussières (avant 200 s) uniquement pour les 2 mélanges contenant le plus d'argon. L'acétylène est formé puis consommé pour la formation de poussières.

Si l'on se réfère à notre mélange de référence, soit 50 %, on peut remarquer que le taux de formation d'acétylène est de ~ 2 %. Ceci est en bon accord avec les expériences MEB. En effet, le rapport du nombre de particules obtenus dans ce mélange sur le nombre de particules obtenues à partir d'un plasma Ar/C₂H₂ est d'environ 3 % (Figure IV.37). L'acétylène une fois formé voit sa concentration varier de 5.10¹³ à 2.10¹³ cm⁻³ (pic pointé dans (a)). Ainsi, ceci laisse penser que ~ 3.10¹³ cm⁻³ ont été mis à contribution pour former les poussières.

Nous avons ainsi montré que les poussières formées en méthane sont bien issues de la formation d'acétylène. On peut estimer qu'il faut une densité d'acétylène seuil d'environ 5.10¹³ cm⁻³ pour initier la formation de poussières. En revanche, on remarque que lorsque le pourcentage d'argon est faible ou nul, la formation de poussières n'est pas observée. Ainsi, on peut considérer que la présence d'argon favorise la formation de poussières au vu de l'augmentation de la destruction du CH₄ en ajoutant de l'argon, figure (b). De plus, les pics de croissance-décroissance du C₂H₂ sont uniquement présents pour les fortes teneurs en Argon, cf. figure (b).

Cet effet est analogue à celui de l'azote. En effet, ce dernier promeut la formation de poussières lorsque sa teneur augmente dans le mélange avec le méthane (Pereira, Massereau-Guilbaud et al. 2005).

2.2. Influence de l'hydrogène

2.2.1. Mélange H₂/CH₄

Nous avons présenté sur la Figure IV.39, les résultats obtenus avec le QCL. La Figure IV.39 (a) donne le taux de fragmentation de CH₄ qui est d'environ 90 %. La concentration de C₂H₂ issue de cette fragmentation (cf. Figure IV.39 (b)) présente un pic de formation rapide qui atteint environ 5 % pour ensuite décroître tout aussi rapidement pour atteindre moins de 0,2 %.

Contrairement au plasma Ar/CH₄, l'acétylène est presque totalement consommé à la suite de sa création. Sa concentration varie de ~ 1.10¹⁴ cm⁻³ au sommet du pic à ~ 1.10¹³ cm⁻³ durant le temps restant.

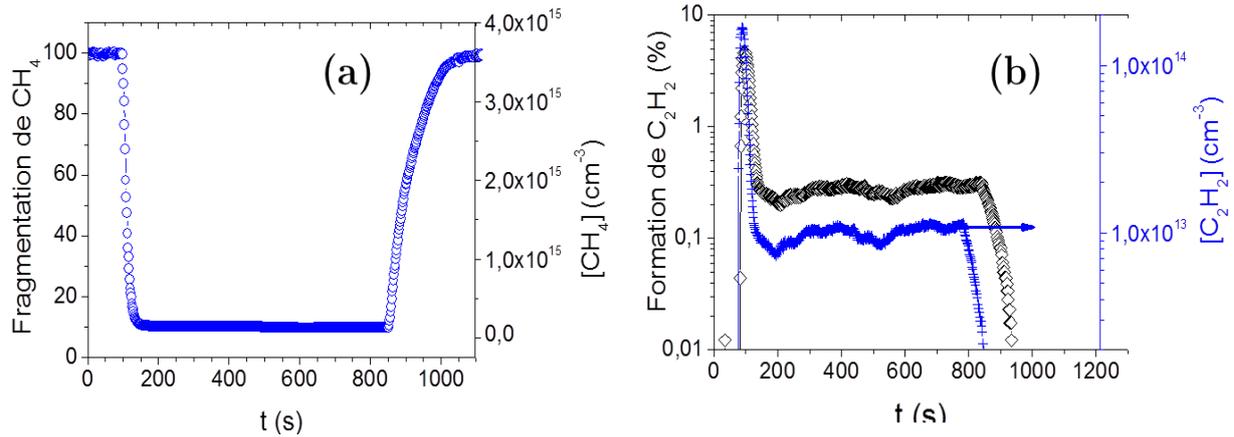


Figure IV.39. (a) Concentration et taux de fragmentation de CH_4 et (b) Concentration et taux de formation de C_2H_2 : Plasma $\text{H}_2:\text{CH}_4$ (50:50)/0,5 mbar/3 sccm/180 W

Le taux de formation de C_2H_2 à partir de CH_4/H_2 est plus important que celui obtenu avec l'argon. Néanmoins, malgré le fait que nous avons plus de C_2H_2 , nous n'observons pas de poussières dans ces conditions. Ce résultat confirme donc l'effet inhibiteur de l'hydrogène sur la formation de poussières.

L'acétylène formé est consommé via d'autres réactions que celles qui conduisent à la formation de poussières puisque nous n'avons obtenu quasiment aucune poussière au MEB.

2.2.2. Mélange $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$

En mélange $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$, le taux de fragmentation de C_2H_2 est de l'ordre de 98 % (cf. **Figure IV.40**). Rappelons que cette condition est celle avec laquelle nous avons obtenu des poussières.

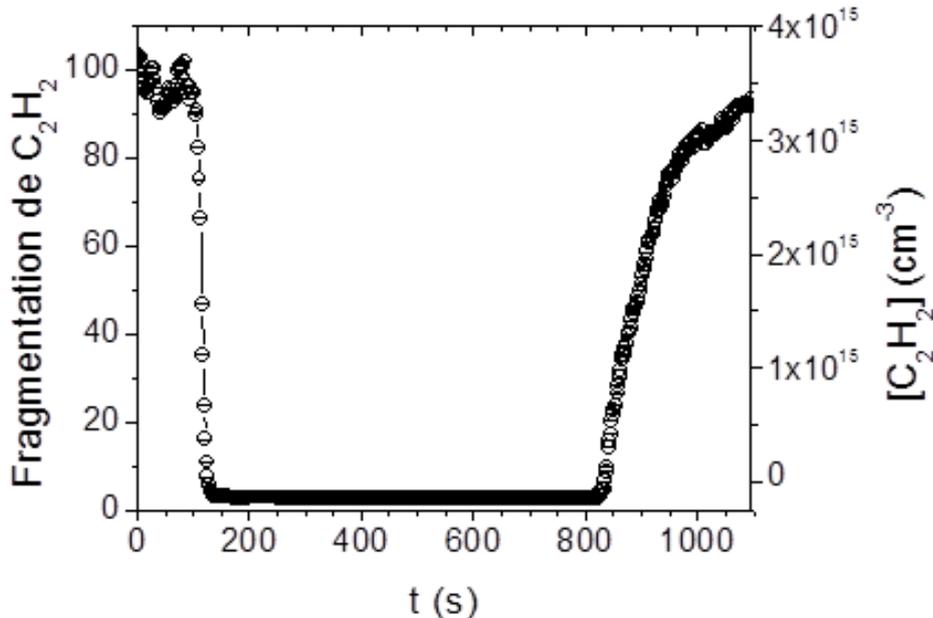


Figure IV.40. Concentration et taux de fragmentation de C_2H_2 : Plasma $\text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_2$ (50:50)/0,5 mbar/3 sccm/180 W

Le taux de dissociation est équivalent à celui obtenu en argon. Cependant, nous n'obtenons pas de poussières en quantité équivalente. Encore une fois, ces résultats sont en accord avec les

résultats proposés par (Stepanović 2006). En revanche, même si cette condition favorise la formation de poussières, celle-ci n'est pas assez importante pour que l'on puisse observer une diminution constante du C_2H_2 (perte sur les poussières) pendant la phase de formation.

2.3. Synthèse partielle

Nous avons déterminé les taux de fragmentation des molécules mères en fonction de l'ajout d'hydrogène et d'argon. Ces résultats montrent que les taux de dissociation sont équivalents pour l'acétylène dilué dans l'argon ou dans l'hydrogène. En revanche, le taux de dissociation du méthane est largement plus faible en argon qu'en hydrogène pour les mêmes compositions (50:50). A partir de ces informations, il est délicat de se prononcer sur le devenir des précurseurs. Nous allons donc nous intéresser dans la suite aux espèces neutres formées dans le plasma suite à la fragmentation de la molécule mère dans ces mélanges.

3. Analyse des produits de fragmentation par spectrométrie de masse.

Nous allons ici analyser par spectrométrie de masse les sous-espèces neutres formées à partir de la destruction des précurseurs. Nous n'avons malheureusement pas pu analyser les espèces chargées (dysfonctionnement du SM). Nous analyserons seulement le cas du mélange Ar/ C_2H_2 et du mélange Ar/ CH_4 . Pour obtenir des valeurs semi-quantitatives des produits de fragmentations neutres, nous avons eu recours à une procédure de calibration qui s'appuie sur l'utilisation combinée de la spectrométrie de masse et de l'absorption infrarouge (SM/QCL) que nous décrivons ci-dessous. Nous considérons qu'outre une possible contribution directe à la nucléation des particules, les neutres donnent également une image des espèces chargées susceptibles d'être impliquées dans d'autres voies de croissance moléculaire menant à la nucléation de particules solides.

3.1. Procédure de calibration

Cette procédure est basée sur la comparaison de la concentration absolue obtenue par QCL et le signal obtenu par SM. Elle est ensuite transposée pour les autres espèces neutres d'intérêt. Nous allons détailler la méthode permettant d'accéder à une mesure semi-quantitative des autres espèces.

3.1.1. Calibration du SM : limite haute et limite basse de détection

Nous avons ainsi eu recours à une méthode couplée QCL/SM. Connaissant la densité et le taux de fragmentation de la molécule mère par QCL, nous pouvons faire une comparaison directe avec le taux de fragmentation obtenu par SM. Pour cela, on détermine le taux de fragmentation à partir des intensités SM avant allumage et durant le plasma. On aura :

$$T(SM) = [(I_X^0 - I_X^P) / I_X^0] \times 100 (\%) \quad \text{IV.5}$$

où I_X^0 et I_X^P , les intensités SM avant et pendant le plasma de l'espèce $X=CH_4$ ou C_2H_2 .

Néanmoins, la réponse du SM à la formation des différentes espèces n'est pas linéaire. En effet, les espèces de faible densité sont à la limite de détection du SM. On peut ainsi parler de limite

haute et limite basse de détection. En revanche, l'avantage du SM est sa grande sensibilité qui permet de détecter les espèces de très faible concentration. Pour analyser la détection du spectromètre dans ces deux limites, nous avons effectué une expérience en plasma de méthane. Cela nous permet d'analyser d'une part la dégradation du CH_4 (espèce majoritaire) afin d'analyser l'erreur sur limite haute, et d'autre part la formation du C_2H_2 (espèce minoritaire) afin d'évaluer l'erreur sur la limite basse. Nous avons comparé les résultats QCL/SM du taux de fragmentation du CH_4 et du taux de formation de C_2H_2 obtenus en mélange Ar/ CH_4 (50:50). Les résultats sont présentés sur la **Figure IV.41**. Le décalage du signal SM à l'extinction du plasma est simplement dû à l'obstruction de l'orifice du SM après une longue décharge.

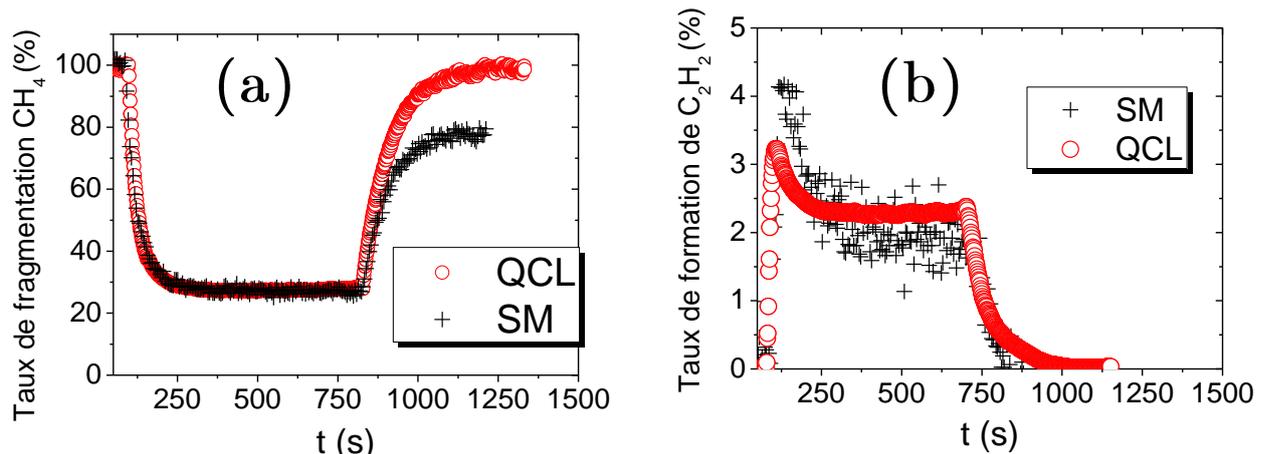


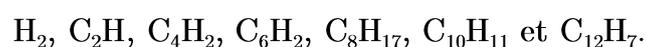
Figure IV.41. Comparaison des taux de fragmentation et de formation par QCL/SM pour le taux de fragmentation de CH_4 (a) et le taux de formation de C_2H_2 issue de la fragmentation du CH_4 (b) : Plasma Ar: CH_4 (50:50)/0,5 mbar/3 sccm/180 W

Dans la **Figure IV.41 (a)**, les résultats sont identiques tant sur la forme de la courbe que sur les valeurs obtenues. Cela permet d'apprécier la limite haute de détection du SM qui assure une parfaite retranscription de la densité de méthane. Dans la **Figure IV.41 (b)**, les résultats sont identiques si l'on considère le profil de variation. En revanche, les valeurs obtenues par SM sont sujettes à des erreurs de l'ordre de 20 %. Cela traduit une augmentation de l'erreur au voisinage de la limite de détection et permet d'apprécier les conséquences de cette erreur quant à la quantification des espèces à faible concentration.

L'incertitude reste néanmoins raisonnable et permet d'effectuer une analyse semi-quantitative des produits de fragmentation.

3.1.2. Espèces prises en compte : discussion

Nous avons choisi de déterminer la concentration des espèces suivantes (hors molécules mères) :



Elles ont été choisies à partir d'un constat simple : ce sont les espèces qui ont été identifiées comme indicatives de la formation de poussières à partir de la condition la plus propice soit Ar/ C_2H_2 (50:50). De plus, les espèces C_2H , C_4H_2 et C_6H_2 sont des neutres connus comme étant

des espèces clés dans les processus réactionnels de nucléation des poussières (**Benedikt, Consoli et al. 2007**).

Les espèces lourdes ont été choisies car elles étaient celles qui subissaient le plus de fluctuations durant la phase de formation de poussières. Elles peuvent ainsi être classées dans les espèces lourdes à longue chaîne de carbone qui peuvent être des clusters possibles. On considère ainsi que la nucléation des poussières peut s'opérer par un schéma réactionnel basé sur les neutres qui rappelons-le sont à l'image des espèces chargées.

Cette hypothèse peut néanmoins être justifiée. En effet, nous pouvons évaluer la probabilité de réactions de croissance moléculaire des neutres en phase gaz à partir des réactions de condensation entre C_2H_2 et d'autres espèces. A titre d'exemple, à partir de la réaction entre C_2H_2 et C_2H qui produit du C_4H_2 et du H , on peut estimer la probabilité de réaction en comparant le temps caractéristique de réaction τ_r au temps de diffusion τ_D des espèces s participant cette réaction. Nous avons :

$$\tau_r = \frac{1}{k([C_2H_2])} \quad \text{IV.6}$$

où avec k la constante de la réaction considérée, i.e., condensation de C_2H .

$$\tau_D = \frac{L^2}{D_s} \quad \text{IV.7}$$

où L est la longueur caractéristique de diffusion, pris comme le diamètre du réacteur et D_s le coefficient de diffusion de l'espèce s (en $m^2.s^{-1}$) (**Michael A. Lieberman 2005**).

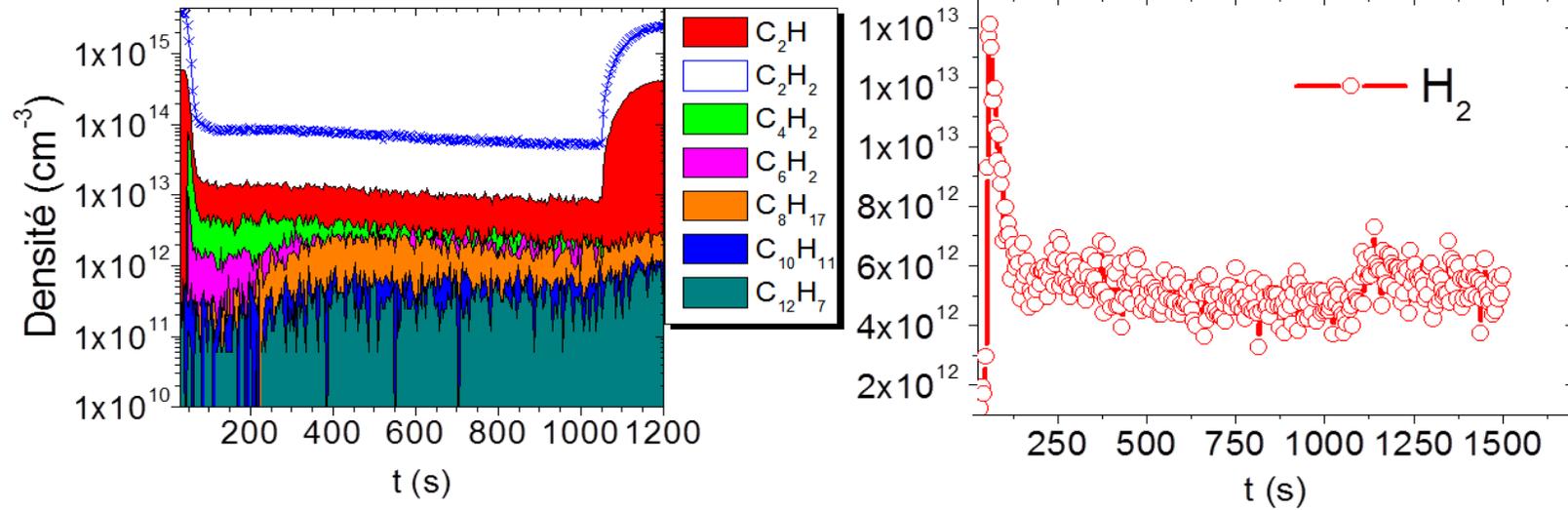
En prenant la constante de réaction $k=1,3.10^{-10} \text{ cm}^3.s^{-1}$ et le coefficient de diffusion de C_2H , $D_s = 5.10^{-4} \text{ cm}^2.s^{-1}$ est donné par (**Benedikt 2010**), on obtient dans nos conditions de pression $\tau_r \sim 10 \mu s$ et $\tau_D \sim 1 \text{ ms}$.

Ainsi, il existe, dans nos conditions expérimentales, une forte probabilité d'assister à une croissance moléculaire par des réactions neutres-neutres en phase gaz.

3.1.3. Résultats

Nous allons confronter les résultats obtenus en plasma Ar/C_2H_2 (50:50) et Ar/CH_4 (50:50). Les résultats sont présentés sur la **Figure IV.42**.

Ar/C₂H₂ (50:50)



Ar/CH₄ (50:50)

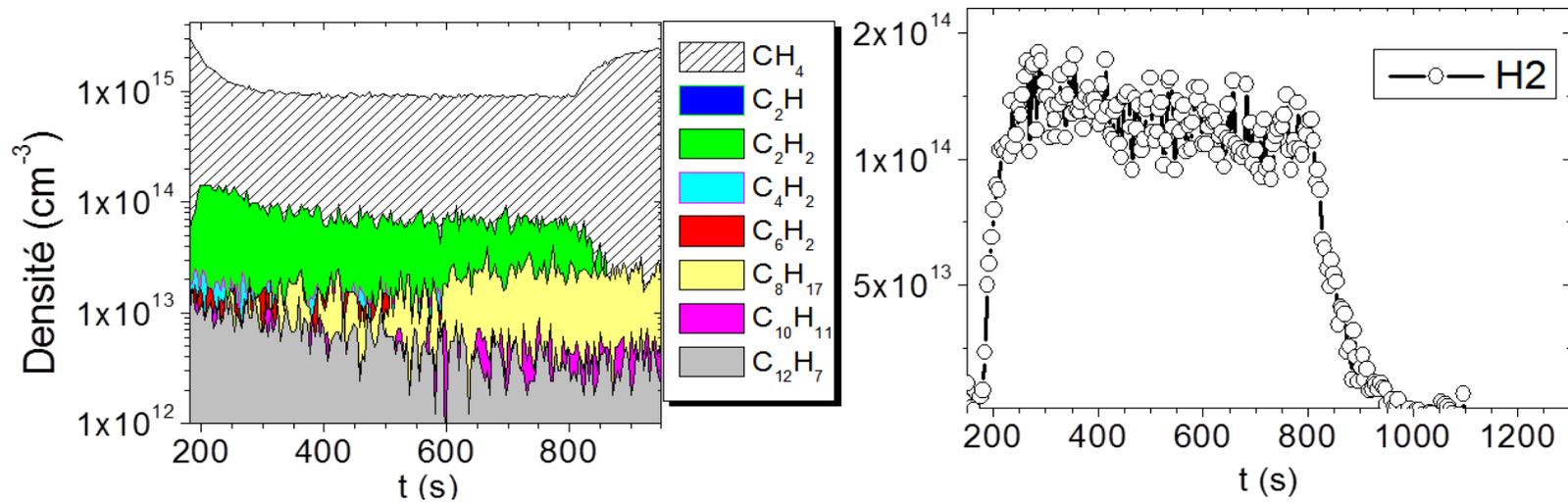
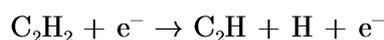


Figure IV.42. Densités des espèces neutres en mélange Ar/C₂H₂ (50:50) et Ar/CH₄ (50:50).

Nous avons présenté les hydrocarbures et l'hydrogène moléculaire séparément.

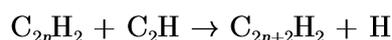
En Ar/C₂H₂ on observe les tendances suivantes :

- ✓ Le C₂H est ici l'espèce majoritaire avec une densité de l'ordre de 5.10¹⁴ cm⁻³ après allumage du plasma, elle est alors entièrement consommée pour atteindre 1.10¹³ cm⁻³. Le C₂H est formée par impact électronique dissociatif de C₂H₂, elle donne également naissance à la formation d'hydrogène atomique.



Cette réaction présente une énergie seuil de 7,5 eV. Elle correspond ainsi à la réaction la plus probable par rapport aux autres réactions de dissociation. En effet, les réactions menant à la rupture de la triple liaison du C₂H₂ ont des énergies seuils supérieures (~ 10 eV) (Reiter and Janev 2010).

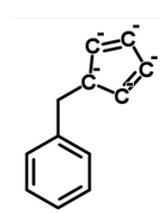
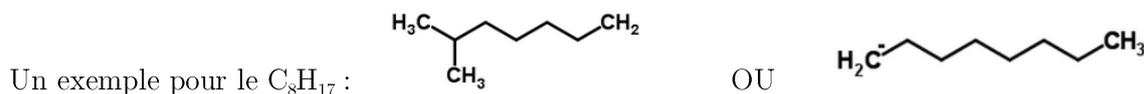
- ✓ Le C₂H réagit ensuite avec C₂H₂ et mène à la formation de poly-acétylène: C₄H₂ et C₆H₂ par les réactions de polymérisation suivantes :



Le C₄H₂ est le premier sous-produit formé par cette réaction, avec une constante de réaction de 1,3.10⁻¹⁰ cm³ s⁻¹. Sa densité est supérieure à celle de C₆H₂ dont la réaction est gouvernée par une constante supérieure à qq 10⁻¹⁰ cm³ s⁻¹ (Laufer and Fahr 2004). Ces deux espèces sont aussi formées et consommées par la suite.

Ces deux espèces sont les précurseurs secondaires de poussières qui sont formées et consommées quelques secondes après l'allumage du plasma comme le montre le pic de formation - consommation qui les caractérise à l'allumage du plasma. D'ailleurs, on peut remarquer que ces réactions favorisent la formation d'hydrogène. On peut considérer que le pic de H₂ est révélateur de H et peut être corrélé à la cinétique des réactions de polymérisation (formation de clusters à très fort rapport C/H et relargage de H/H₂).

- ✓ Les espèces lourdes correspondant à C₈H₁₇, C₁₀H₁₁ et C₁₂H₇ peuvent correspondre à de nombreux éléments. On peut néanmoins les caractériser par les longues chaînes qui les composent.



Un autre exemple de possibilité pour le C₁₂H₇ :

La densité de C_8H_{17} est supérieure à $C_{10}H_{11}$ qui est supérieure à $C_{12}H_7$. Ces densités sont de l'ordre de 10^{12} cm^{-3} . L'évolution temporelle de la densité est étroitement corrélée à celle de l'évolution du signal d'extinction des poussières. On observe une diminution de leurs densités avant 200 secondes de plasma qui correspond à leur consommation lors de la synthèse de poussières. On observe par la suite une remontée de leurs densités lorsque les poussières disparaissent de la décharge.

En $\underline{\text{Ar/CH}_4}$ on observe une cinétique totalement différente. Les espèces précurseurs identifiées auparavant n'obéissent pas à la même tendance. L'acétylène formé est de l'ordre de 10^{14} cm^{-3} , il est présent comme la seconde espèce majoritaire après le méthane. Cependant, sa densité est d'un ordre de grandeur inférieure à la densité d'acétylène en mélange $\text{Ar/C}_2\text{H}_2$.

Le C_2H étant formé par l'acétylène, il obéit aux mêmes tendances que ce dernier. Sa concentration est faible. Cela réduit fortement les probabilités d'initier les réactions de polymérisation avec l'acétylène, et par voie de conséquence la probabilité de former des poussières.

En revanche, le C_8H_{17} devient l'espèce dominante lorsque la durée du plasma augmente. Sachant que nous avons également observé des poussières dans ces conditions (en très faible densité), il est possible que cette espèce soit un précurseur important dans le schéma de nucléation des poussières. D'autre part, on peut remarquer que la totalité des espèces ne sont pas sujettes à des variations marquées typiques d'un cycle de formation de poussières comme dans le cas de l'acétylène. D'autre part, on peut noter que l'hydrogène formé ne subit aucune consommation après sa création en comparaison de l'acétylène. Cela rejoint le fait que les réactions de polymérisation par C_2H ne soient pas promues. Cela est corrélé aux faibles densités de C_4H_2 et de C_6H_2 obtenues.

Nous avons montré que les processus de formation par nucléation des neutres étaient fortement envisageables dans nos conditions. Le C_2H est une espèce-clé dominante dans ces processus de nucléation. Elle entretient la formation d'espèces poly-acétyléniques qui peuvent ensuite réagir avec d'autres espèces neutres dans cet environnement propice aux réactions neutres-neutres. Le C_8H_{17} en est un bon exemple.

Nous pouvons noter que pour que la formation de poussières soit quantitative il faut que la densité de C_2H soit bien supérieure à $1.10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

D. CONCLUSIONS DU CHAPITRE

Nous avons étudié la formation de poussières de carbone dans une décharge micro-onde à basse pression. Une première étude exploratoire a mis en évidence un point marquant : la formation de poussières n'est pas détectée à moins de 0,5 mbar quelque soit le mélange gazeux utilisé.

Nous avons analysé en détail la cinétique de formation des poussières en mélange argon acétylène. Nous avons établi que la formation de poussières se fait de manière cyclique comme dans le cas des décharges RF CCP. Nous avons obtenu de fortes densités de poussières, ~ jusqu'à 10^8 cm^{-3} . Ces densités sont importantes. Cela permet d'envisager par ailleurs une

utilisation plus poussée de ce type de décharge pour des applications « nano ». Ces fortes concentrations de particules induisent une forte agglomération en phase gaz. Cette décharge permet ainsi durant une seule génération, de générer des poussières dans une large gamme de taille.

Nous avons également mis en avant l'influence prépondérante de la force de thermophorèse sur la dynamique des particules et spécifiquement sur la dynamique du void. Lorsque les poussières atteignent des tailles comprises entre 50 et 90 nm, celles-ci sont expulsées de la décharge avec des vitesses proches de $0,5 \text{ m.s}^{-1}$. Ce comportement est déterminé par les forts gradients de température qui existent dans cette décharge fortement inhomogène.

Nous avons mis en évidence l'occurrence de perturbations cycliques durant la phase de croissance des poussières. Elles correspondent à des instabilités dues aux forts gradients de densité de poussières qui induisent le mouvement des nuages de poussières. Cela se répercute sur la densité électronique qui impacte directement la cinétique de conversion de l'acétylène.

Nous avons également observé l'effet inhibiteur de l'hydrogène sur la formation de poussières en accord avec ce qui a été montré dans la littérature pour d'autres types de plasmas.

Nous avons quantifié de manière absolue la quantité d'acétylène formée à partir du méthane dans les plasmas Ar/CH₄. Cette densité critique d'acétylène gouverne la formation de poussières à partir d'un plasma de méthane. Elle a été estimée autour de $1.10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Enfin, nous avons mis en évidence la formation probable de poussières à partir de réactions de polymérisation des neutres. Le C₂H est l'espèce majoritaire qui gouverne la croissance des clusters neutres dans les plasmas d'Ar/C₂H₂. Les espèces lourdes ont également été identifiées de par leur évolution relativement proche de celle des signaux d'extinction (cinétique des poussières).

E. REFERENCES

- Baby, A., C. M. O. Mahony, et al. (2011). "Acetylene-argon plasmas measured at a biased substrate electrode for diamond-like carbon deposition: I. Mass spectrometry." Plasma Sources Science and Technology **20**(1): 015003.
- Bales, G. S. and D. C. Chrzan (1994). "Dynamics of irreversible island growth during submonolayer epitaxy." Physical Review B **50**(9): 6057-6067.
- Bardotti, L., B. Prével, et al. (2000). "Deposition of preformed gold clusters on HOPG and gold substrates: influence of the substrate on the thin film morphology." Applied Surface Science **164**(1-4): 52-59.
- Benedikt, J. (2010). "Plasma-chemical reactions: low pressure acetylene plasmas." Journal of Physics D: Applied Physics **43**(4): 043001.
- Benedikt, J., A. Consoli, et al. (2007). "Time-Resolved Molecular Beam Mass Spectrometry of the Initial Stage of Particle Formation in an Ar/He/C₂H₂ Plasma." The Journal of Physical Chemistry A **111**(42): 10453-10459.
- Boufendi, L. and A. Bouchoule (1994). "Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge." Plasma Sources Science and Technology **3**(3): 262.
- Canillas, A., M. C. Polo, et al. (2001). "Spectroscopic ellipsometric study of tetrahedral amorphous carbon films: optical properties and modelling." Diamond and Related Materials **10**(3-7): 1132-1136.
- Cavarroc, M., M. C. Jouanny, et al. (2006). "Self-excited instability occurring during the nanoparticle formation in an Ar-SiH₄ low pressure radio frequency plasma." Journal of Applied Physics **99**(6): 064301.
- Craig F. Bohren, D. R. H. (2007). Absorption and Scattering of Light by Small Particles.
- Dap, S. (2012). Thèse, Lorraine.
- Deschenaux, C. (2002). PhD, EPFL.
- Du, C.-R., H. M. Thomas, et al. (2010). "Agglomeration of microparticles in complex plasmas." Physics of Plasmas **17**(11): 113710.
- Duley, W. W. (1984). "Refractive indices for amorphous carbon." Astrophysical Journal **287**: 694-696.
- Fortov, V. E., V. I. Vladimirov, et al. (2002). "Removal of dust particles from technological plants." Doklady Physics **47**(5): 367-369.
- Géraud-Grenier, I., V. Massereau-Guilbaud, et al. (2004). "Characterization of particulates and coatings created in a 13.56 MHz radiofrequency methane plasma." Surface and Coatings Technology **187**(2-3): 336-342.
- Goree, J., G. E. Morfill, et al. (1999). "Theory of dust voids in plasmas." Physical Review E **59**(6): 7055-7067.
- Guezennec (2004). La formation des poussières de four électrique d'acierie, Lorraine.
- Hong, S., J. Berndt, et al. (2003). "In-situ study of dust particle formation in Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ mixtures." Surface and Coatings Technology **174-175**: 754-757.
- Jager, C. M., H.; Henning, Th (1998). "Optical properties of carbonaceous dust analogues." Astronomy and Astrophysics **332**: 291-299.
- Jellum, G. M., J. E. Daugherty, et al. (1991). "Particle thermophoresis in low pressure glow discharges." Journal of Applied Physics **69**(10): 6923-6934.
- Kersten, H., H. Deutsch, et al. (2000). "Micro-disperse particles as probes for plasma surface interaction." Thin Solid Films **377-378**: 530-536.
- Laufer, A. H. and A. Fahr (2004). "Reactions and Kinetics of Unsaturated C₂ Hydrocarbon Radicals." Chemical Reviews **104**(6): 2813-2832.
- Mehedi, H. A., J. Achard, et al. (2014). "Low temperature and large area deposition of nanocrystalline diamond films with distributed antenna array microwave-plasma reactor." Diamond and Related Materials **47**: 58-65.
- Michael A. Lieberman, A. J. L. (2005). Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, 2nd Edition, Wiley.
- Mikikian, M., L. Boufendi, et al. (2003). "Formation and behaviour of dust particle clouds in a radio-frequency discharge: results in the laboratory and under microgravity conditions." New Journal of Physics **5**(1): 19.
- Mikikian, M., L. Couédel, et al. (2007). "Self-excited void instability in dusty plasmas: plasma and dust cloud dynamics during the heartbeat instability." New Journal of Physics **9**(8): 268.
- Ming, M., B. Jan, et al. (2008). "New pathways for nanoparticle formation in acetylene dusty plasmas: a modelling investigation and comparison with experiments." Journal of Physics D: Applied Physics **41**(22): 225201.
- Pereira, J., V. Massereau-Guilbaud, et al. (2005). "Comparison Between Dust Particle Generation In CH₄ or CH₄/N₂ Mixing RF Plasmas." AIP Conference Proceedings **799**(1): 259-262.

- Praburam, G. and J. Goree (1994). "Observations of particle layers levitated in a radio-frequency sputtering plasma." Journal of Vacuum Science & Technology A **12**(6): 3137-3145.
- Praburam, G. and J. Goree (1996). "Experimental observation of very low-frequency macroscopic modes in a dusty plasma." Physics of Plasmas **3**(4): 1212-1219.
- Reiter, D. and R. K. Janev (2010). "Hydrocarbon Collision Cross Sections for Magnetic Fusion: The Methane, Ethane and Propane Families." Contributions to Plasma Physics **50**(10): 986-1013.
- Rothermel, H., T. Hagl, et al. (2002). "Gravity Compensation in Complex Plasmas by Application of a Temperature Gradient." Physical Review Letters **89**(17): 175001.
- Samsonov, D. and J. Goree (1999). "Instabilities in a dusty plasma with ion drag and ionization." Physical Review E **59**(1): 1047-1058.
- Shukla, P. K. (2002). Introduction to dusty plasma physics.
- Stepanović, O. (2006). Influence of Hydrogen Atoms on the Growth of carbon based Nanoparticles and of Thin Films from reactive Plasmas. PhD, Bochum.
- Tawidian, H., T. Lecas, et al. (2014). "Characterization of low frequency instabilities in a Krypton dusty plasma." Plasma Sources Science and Technology **23**(6): 065009.
- V. G. Zubko, V. M., L. Colangeli, and E. Bussoletti (1996). "Optical constants of cosmic carbon analogue grains — I. Simulation of clustering by a modified continuous distribution of ellipsoids." MNRAS **282**: 1321-1329.
- Vasilyak, L. M., S. P. Vetchinin, et al. (2003). "Dust particles in a thermophoretic trap in a plasma." Journal of Experimental and Theoretical Physics **96**(3): 436-439.
- Verhaege, C. (2008). Restitution de l'indice de réfraction complexe et de la granulométrie d'une population de particules sphériques à partir de l'indicatrice de diffusion de la lumière. PhD, Blaise Pascal.
- Wallis, D. and N. C. Wickramasinghe (1996). "Contribution to interstellar extinction from an astrophysical microsoot?" Astrophysics and Space Science **240**(1): 55-73.
- Winter, J., J. Berndt, et al. (2009). "Dust formation in Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ plasmas." Plasma Sources Science and Technology **18**(3): 034010.

Chapitre V

Formation de poussières de carbone
en plasma micro-onde magnétisé

Chapitre V. Formation de poussières de carbone en plasma micro-onde magnétisé

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus dans la décharge MO-ECR dans un mélange argon acétylène. Pour rappel, cette décharge fonctionne à des pressions inférieures à celle de la décharge MO (un à deux ordres de grandeur).

Nous avons établi la cinétique de formation des poussières à partir du même protocole que pour la décharge MO, à savoir :

- *Une confrontation entre les signaux d'extinction et les clichés MEB obtenus*
- *Une étude de la dynamique des poussières par imagerie de la diffusion des poussières couplée à une analyse du bilan de forces via l'utilisation du modèle simple de dynamique*

Cette décharge étant propice à la formation rapide de dépôt (comme nous le verrons par la suite), une analyse fine des signaux d'extinction a été entreprise de manière à découpler l'influence du régime de dépôt de la formation des poussières.

Nous avons également réalisé des expériences sur de longues périodes afin de promouvoir les phases de dépôt dans l'objectif d'en déterminer l'influence sur la formation de poussières (réactions hétérogènes)

Enfin, nous avons établi un modèle 1D de la décharge afin de déterminer les voies possibles de formations (par ions positifs, négatifs ou neutres) dans ces décharges magnétisées qui s'écartent fortement des décharges conventionnelles de par les basses pressions qui y règnent.

A. ETUDE PARAMETRIQUE

Nous avons effectué une étude paramétrique afin d'identifier les conditions propices à la formation de poussières. Pour ce faire, nous avons analysé les signaux d'extinction laser en mélange Ar/C₂H₂ en fonction de : (i) la composition du gaz ; et (ii) la pression. Nous avons réalisé cette étude dans les mêmes conditions de puissance couplée et de débit de gaz que dans le cas de la décharge MO, soit : P_p=180 W ; Q= 3 sccm.

1. Influence de la composition gazeuse

L'allumage d'un plasma d'acétylène provoque en l'espace de quelques dizaines de secondes la formation d'un dépôt visible à l'œil nu, sur l'aimant et sur la surface du réacteur comme en témoigne la **Figure V.1**.

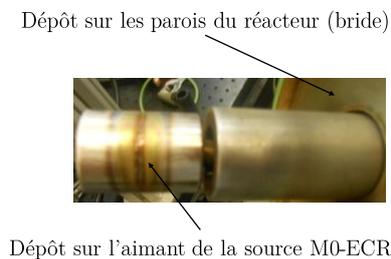


Figure V.1. Photographie de la source MO-ECR après 150 s de plasma d'acétylène

Ce dépôt croît à mesure que l'on ajoute de l'acétylène dans le mélange. Nous avons alors réalisé des expériences d'extinction laser pour différentes compositions, à savoir : 100 % C₂H₂ et 80%, 50% et 20 % de C₂H₂ dilué dans Ar. Nous avons fixé la durée du plasma à 30 secondes et la pression à 1.10⁻² mbar pour ces quatre compositions. Nous présentons les résultats obtenus sur la **Figure V.2**.

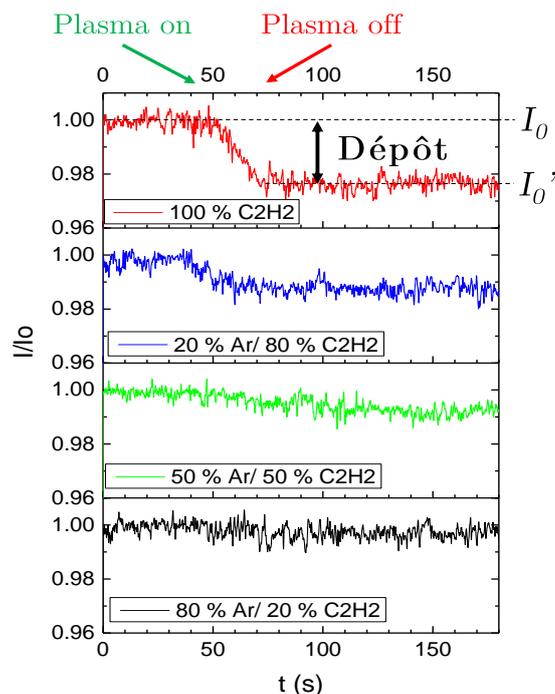


Figure V.2. Signaux d'extinction pour différentes compositions gazeuses en plasma Ar/C₂H₂ pour une durée de 40 s de plasma : P=1.10⁻² mbar ; P_p=180 W ; Q=3 sccm

Les échelles en ordonnées sont identiques pour rendre compte de l'ampleur de l'effet du dépôt sur les signaux d'extinction en fonction de la proportion d'acétylène. Pour expliquer l'allure des signaux, prenons le cas du plasma contenant 100 % de C_2H_2 . A l'allumage du plasma, le signal subit quasi immédiatement une décroissance monotone. A l'extinction du plasma, le signal ne revient pas à son intensité initiale I_0 (avant plasma). La nouvelle intensité I_0' correspond à l'extinction due au dépôt. En diminuant la concentration de C_2H_2 dans le mélange, la différence entre l'intensité initiale et finale décroît, ce qui indique que la formation du dépôt est réduite.

2. Influence de la pression

Afin d'étudier l'influence de la pression sur la formation de poussières, nous avons fixé la composition à 50% Ar/50% C_2H_2 . Cette condition permet de réduire la phase de croissance du dépôt tout en conservant une concentration d'acétylène assez élevée pour initier la synthèse des poussières. En outre, nous avons fixé la durée du plasma à ~ 65 s pour limiter la phase de dépôt.

Nous présentons les signaux d'extinction obtenus à 1.10^{-2} et 1.10^{-3} mbar sur la **Figure V.3**. Dans cette figure, nous avons conservé l'échelle en ordonnées. Nous avons divisé les courbes en deux parties : la première correspond au signal pendant le plasma et la seconde au signal en post-décharge.

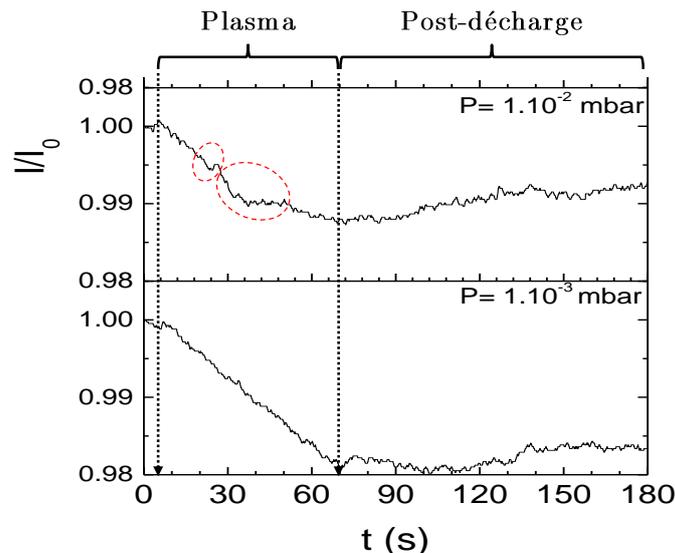


Figure V.3. Influence de la pression de travail sur les signaux d'extinction: Plasma 50% Ar/50% C_2H_2 pendant 65 s; $P_p=180$ W; $Q= 3$ sccm. Les pressions sont données sur la figure. Le cercle en pointillé met en évidence la présence de structures sur le signal à $P=1.10^{-2}$ mbar.

Analysons l'évolution des signaux durant ces deux phases :

- ✓ Durant la phase plasma ($5 \text{ s} < t < 70 \text{ s}$) : on observe la présence de structures (entourées en pointillé) uniquement à $P=1.10^{-2}$ mbar. Celles-ci apparaissent à partir de ~ 15 s de plasma. A $P=1.10^{-3}$ mbar, le profil est monotone.
- ✓ Durant la post-décharge ($70 \text{ s} < t < 180 \text{ s}$) : on observe dans les deux cas une remontée progressive du signal qui atteint finalement une valeur asymptotique à $t= \sim 140$ s.

Avant de discuter des résultats, nous allons proposer des interprétations que l'on peut formuler à partir des signaux d'extinction laser. Pour ce faire, nous avons exposé une représentation schématique des différentes allures des signaux que l'on peut obtenir. Ce schéma est présenté sur la **Figure V.4**. Dans cette figure, nous avons présenté trois exemples de signaux établis en fonction du régime de croissance, *i.e.* croissance de poussières et/ou de dépôt (cas 1 à 3).

- ✓ **Cas n°1** : Il correspond typiquement aux signaux d'extinction obtenus en décharge MO. Une fois que les poussières disparaissent du faisceau laser, le signal retrouve son intensité initiale. Nous sommes dans le cas où seules les poussières participent à l'extinction du faisceau (pas de dépôt).
 - ✓ Celles formées durant le plasma : la croissance peut être mono ou multigénérationnelle : **Type 1**.
 - ✓ Celles formées durant le plasma et qui subsistent dans la post-décharge : **Type 2**.
- ✓ **Cas n°2** : Le signal révèle l'existence d'un dépôt. Il ne retrouve pas son intensité initiale. Ceci est dû à la formation d'un film à la surface des hublots. Ce film absorbe une partie du rayonnement laser.
- ✓ **Cas n°3** : Le signal correspond à une croissance de poussières concomitante à la formation d'un dépôt. On peut distinguer deux types de poussières :
 - ✓ Celles formées durant le plasma : la croissance peut être mono ou multigénérationnelle : **Type 1**.
 - ✓ Celles formées durant le plasma et qui subsistent dans la post-décharge : **Type 2**.

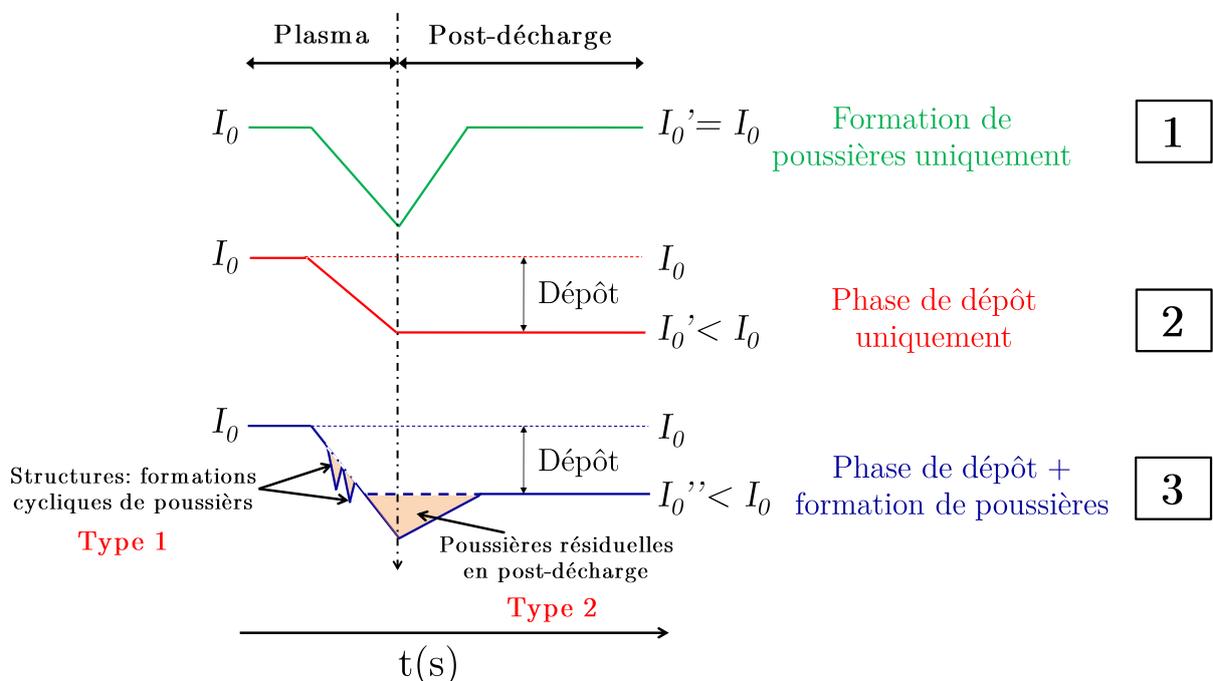


Figure V.4. Schéma d'interprétation des signaux d'extinction

A partir de ce schéma d'interprétation, nous avons repris la **Figure V.3** sur laquelle nous avons ajouté des annotations. Ces changements sont présentés sur la **Figure V.5**.

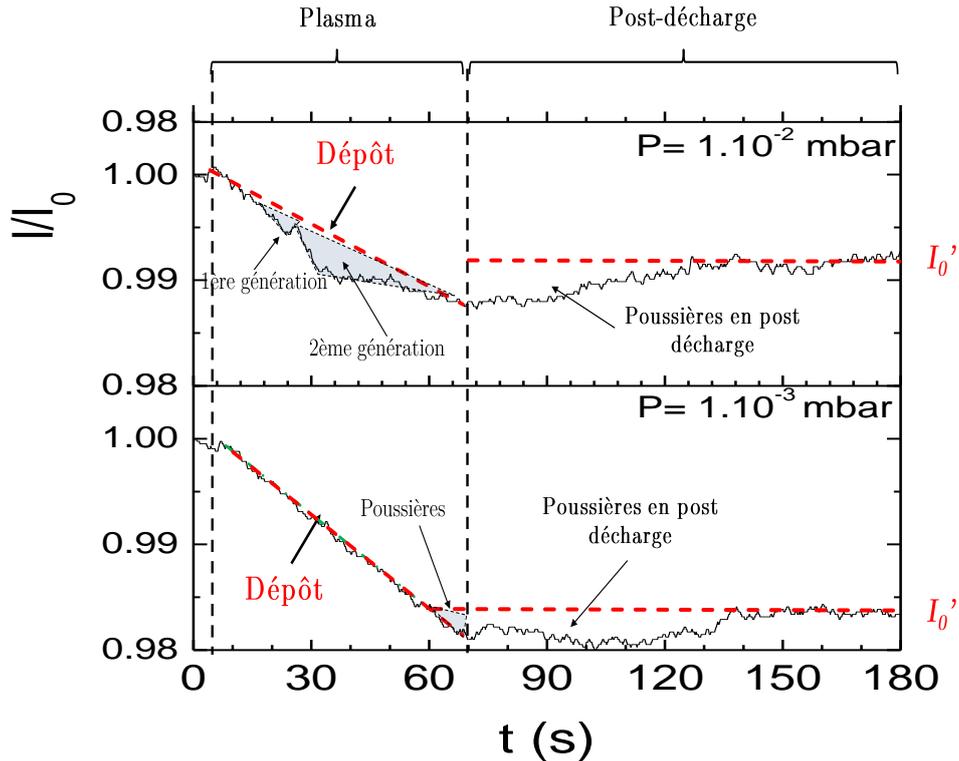


Figure V.5. Les différentes phases de dépôt selon les pressions de travail:
 Plasma 50% Ar/50% C₂H₂ pendant 65 s; P_p=180 W; Q= 3 sccm

Nous allons présenter les courbes en deux parties : (i) pendant la phase plasma et (ii) en post décharge.

(i) **Durant la phase plasma** : On remarque une nette différence entre les deux signaux.

- ✓ A P=1.10³ mbar, on observe un profil monotone typique de la formation d'un dépôt jusqu'à ~ 60 s après allumage du plasma. On observe ensuite une fraction de signal correspondant à la présence de poussières.
- ✓ A P=1.10² mbar, les deux structures suggèrent la formation de poussières en phase homogène au travers de deux générations successives. Une première qui débute après ~ 15 s de plasma et une seconde après ~ 25 s de plasma.

→ Ces résultats semblent donc indiquer que la formation de poussières est favorisée à la pression de travail la plus élevée. Néanmoins, à P=1.10³ mbar on peut déceler une très faible portion du signal correspondant à une formation éventuelle de poussières.

(ii) **Durant la post-décharge** : Pour les deux conditions de pression, nous observons une lente remontée du signal jusqu' à t ~ 140 s, après quoi le signal se stabilise à I₀'. Ce résultat indique que les poussières sont encore détectées jusqu'à plus de 70 secondes après l'extinction du plasma.

Compte tenu des faibles signaux d'extinction, nous avons voulu confirmer ces résultats. Pour ce faire, nous avons augmenté la longueur d'interaction du laser dans le plasma en utilisant une

cellule multi-passage (12 passages). En contrepartie, l'utilisation de cette cellule limite la durée d'expérience car les miroirs sont disposés dans la décharge et sont recouverts assez rapidement par un dépôt. Nous avons donc limité la durée d'expérience à 20 secondes. Nous avons comparé les signaux d'extinction obtenus aux deux pressions. Les résultats sont présentés sur la Figure V.6.

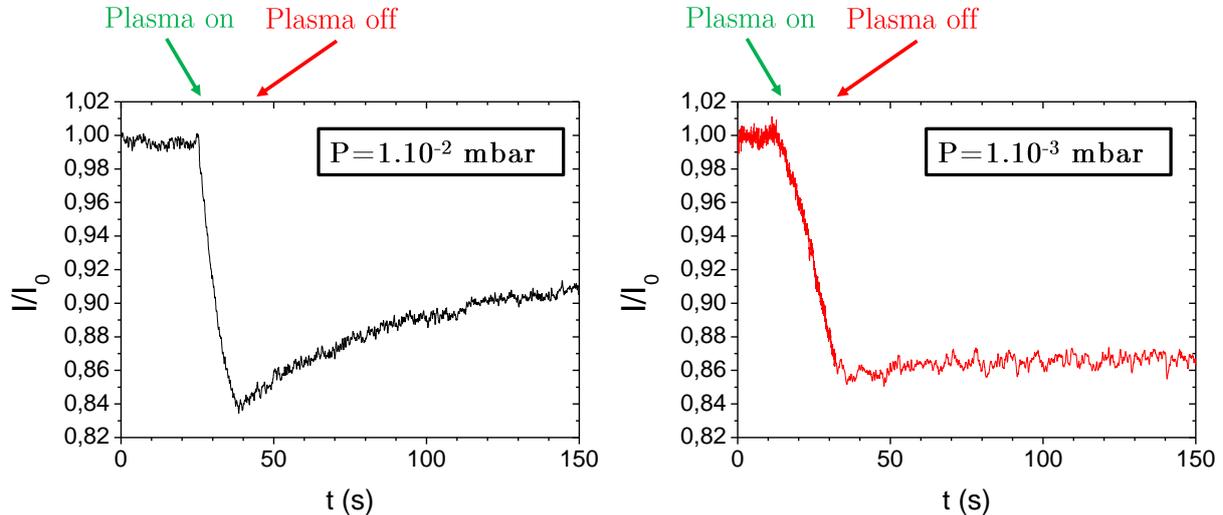


Figure V.6. Signaux d'extinction en multi passage (12 passages) aux 2 pressions investiguées:
Plasma 50% Ar/50% C₂H₂ pendant ~ 20 s; P=10⁻² mbar; P_p=180 W; Q= 3 sccm

Ces résultats sont sans équivoques. Ils confirment les hypothèses formulées précédemment. A savoir que les structures observées à P=1.10⁻² mbar concordent avec la formation de poussières en phase homogène. En outre, ceci confirme également que la cinétique de formation des poussières est rapide. Ces dernières, une fois formées, se retrouvent confinées dans l'enceinte sur une longue période après l'extinction du plasma. De même, nous avons confirmé que la phase de dépôt est dominante à P=1.10⁻³ mbar, spécifiquement pour une faible durée de plasma. Cette condition opératoire limite donc la formation de poussières.

Remarque : Notons que les poussières ne sont pas formées en dessous de 0,5 mbar dans le cas de la décharge MO. Ceci marque donc l'effet du champ magnétique qui rend possible la formation de poussière à très basse pression.

A l'issu de ces résultats, nous avons mis en évidence quatre questions importantes auxquelles nous allons tenter d'apporter une réponse :

- ✓ Comment évolue la cinétique de formation des poussières dans la décharge ?
- ✓ Comment se comportent les poussières durant la phase plasma ?
- ✓ Quels sont les mécanismes qui régissent le confinement des poussières en post-décharge ?
- ✓ Comment se forment les poussières dans cette décharge magnétisée ?

La suite de ce chapitre tournera autour de ces quatre axes. Pour répondre à ces questions, nous avons eu recours à l'imagerie par diffusion et à la Microscopie Électronique à Balayage (MEB).

Nous avons ensuite utilisé le modèle de dynamique pour statuer sur les résultats obtenus. Enfin, nous avons établi un modèle fluide 1D de la décharge en acétylène pour analyser les différentes voies de nucléation.

B. CINETIQUE DE FORMATION DES POUSSIÈRES.

Nous avons effectué cette étude en comparant les poussières obtenues dans différentes régions du réacteur pour deux durées plasma, *i.e.* 100 et 300 s correspondant respectivement à une condition de faible et forte croissance de dépôt. L'objectif est d'évaluer les couplages entre occurrence du dépôt et formation de poussières, *i.e.* synthèse par voie hétérogène. En effet, comme nous le verrons par la suite, la croissance progressive du dépôt conduit à la formation de poussières. Nous avons réalisé ces expériences à $P=1.10^{-2}$ mbar dans un mélange Ar/C₂H₂ (50:50).

1. Analyse des poussières obtenues dans les différentes régions du réacteur après 100 et 300 s de plasma

Nous avons suivi les poussières en imagerie de diffusion à l'aide d'une nappe laser. Comme nous l'avons introduit dans le **Chapitre 1**, dans ce type de décharge, les poussières adoptent des trajectoires aléatoires. Elles se retrouvent dispersées dans l'ensemble du volume du réacteur. Nous avons ainsi disposé des échantillons de Si ou d'Inox (pour faciliter les observations au MEB) dans différentes régions du réacteur pour récolter les poussières. La **Figure V.7** présente un schéma de principe de la démarche adoptée.

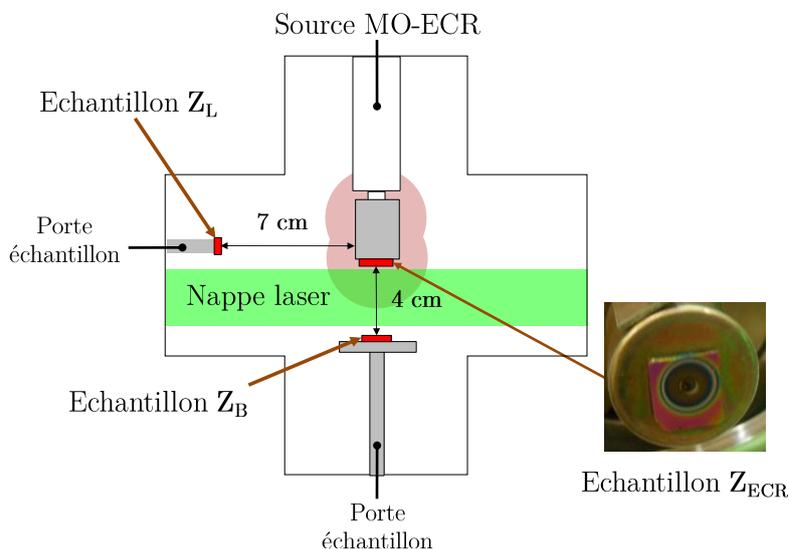


Figure V.7. Schéma du réacteur : disposition des substrats et de la nappe laser.

Les échantillons ont été placés sur la source MO-ECR dans la zone inférieure (échantillon zone ECR : Z_{ECR}). Les autres échantillons ont été placés de manière à disposer d'un espace suffisant pour la nappe laser. Ils ont été placés à deux distances différentes par rapport à la source : (i) à 4 cm en vis-à-vis de la source (échantillon zone basse : Z_B) et (ii) à 7 cm dans la partie latérale à la source (échantillon zone latérale : Z_L).

Ceci a été également effectué dans l'objectif de distinguer les zones où se forment les dépôts de celles où se forment/déposent les poussières

1.1. Analyse de l'échantillon à 7 cm de la source MO-ECR : Z_L

Nous avons présenté sur la **Figure V.8** les clichés MEB obtenus dans la zone latérale à la source MO-ECR à 100 s **(a)** et 300 s **(b)**. La distribution en taille est uniquement donnée pour la figure **(a)** car les poussières obtenues en **(b)** sont trop agglomérées pour pouvoir traiter l'image de manière fidèle.

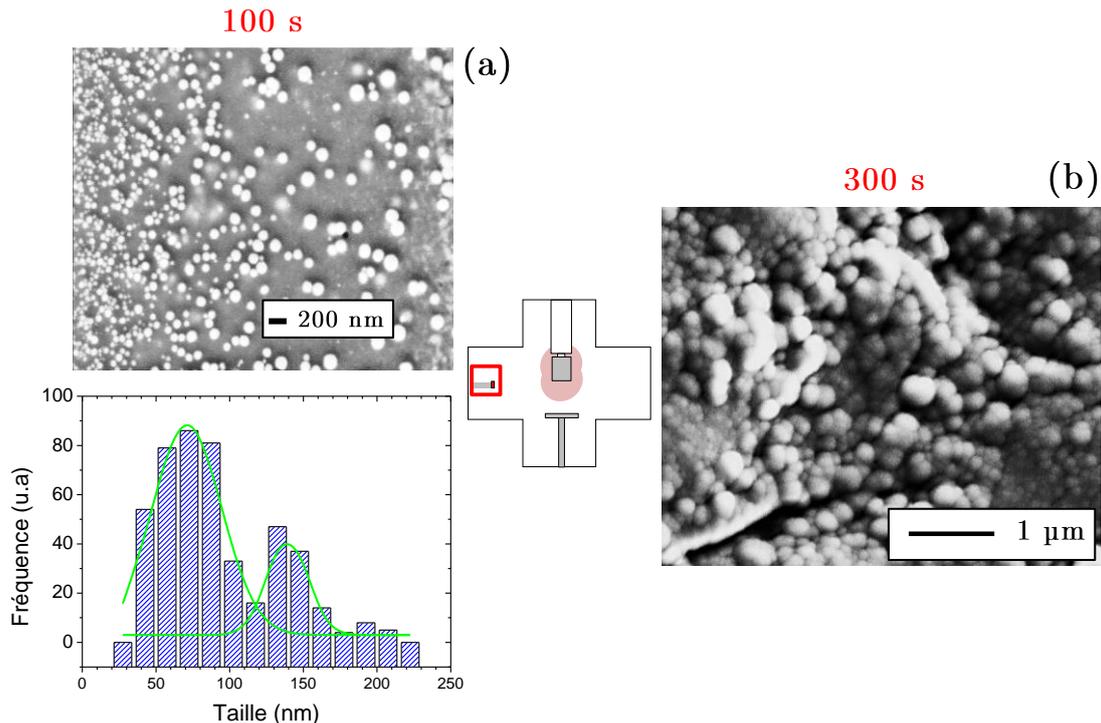


Figure V.8. Image MEB de l'échantillon disposé à 7 cm de la source MO-ECR après **(a)** 100 s et **(b)** 300 s: Plasma 50% Ar/50% C₂H₂ ; P=10⁻² mbar ; P_p=180 W ; Q= 3 sccm. L'échantillon est encadré en rouge dans la figure du réacteur.

A première vue, on peut s'apercevoir de l'augmentation drastique de la taille et de la densité des poussières obtenues entre 100 et 300 secondes de plasma. Globalement, nous observons des poussières parfaitement sphériques et compactes. La nature sphérique des poussières témoigne de processus de croissance par dépôt des espèces provenant du plasma. Plus spécifiquement, une accretion essentiellement gouvernée par des espèces dont l'énergie cinétique est importante. En effet, les sites inoccupés sont immédiatement comblés par mobilité de surface (**Stoffels 1994**). Ce sont typiquement les ions positifs qui sont à l'origine de l'aspect compact et lisse de ces poussières chargées négativement. Nous allons discuter plus en détails chacun de ces clichés.

✓ Echantillon obtenu à 100 s : **Figure V.8 (a)**

On observe une faible densité de nanoparticules sphériques avec une forte dispersion en taille. On peut distinguer 2 générations, une première dont les tailles sont inférieures à 100 nm et une seconde supérieure à 100 nm. Cette faible densité et la présence de deux générations sont à l'image des signaux d'extinction obtenus. Ces deux populations sont exemptes de tout signe

d'agglomération inter-poussières, elles sont parfaitement dispersées. On peut d'ailleurs noter que la croissance est très rapide. En effet, nous sommes déjà en présence de deux générations après 100 secondes de plasma.

✓ Echantillon obtenu à 300 s : **Figure V.8 (b)**

On observe une augmentation de la taille et de la densité des nanoparticules toujours sphériques. Les reliefs que l'on observe sur l'échantillon sont révélateurs d'un dépôt de couches successives de poussières. Cette augmentation de densité favorise l'agglomération des poussières dont la taille atteint au maximum des tailles de l'ordre de 300 nm. La distribution de taille est quant à elle toujours dispersée, on peut observer des particules de toutes les tailles entre 100 nm et 500 nm. Ce résultat confirme que ces poussières sont issues de processus homogènes.

1.2. Analyse de l'échantillon sur la source MO-ECR : Z_{ECR}

Nous avons présenté sur la **Figure V.9** les clichés MEB obtenus sur la source MO-ECR à 100 s (a) et 300 s (b).

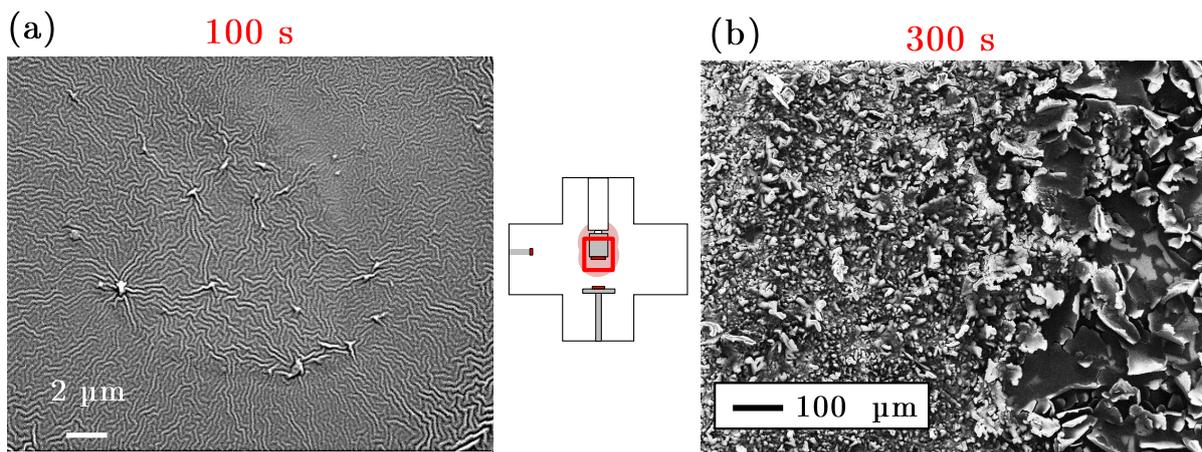


Figure V.9. Image MEB de l'échantillon disposé sur la source MO-ECR après (a) 100 s et (b) 300 s: Plasma 50% Ar/50% C₂H₂ ; P=10⁻² mbar ; P_p=180 W; Q= 3 sccm. L'échantillon est encadré en rouge dans la figure du réacteur.

Dans cette zone, on observe la formation exclusive d'un dépôt à la surface des deux échantillons. On peut clairement voir que le temps d'exposition a favorisé non seulement la croissance du dépôt (a) mais également son écaillage (b).

Echantillon obtenu à 100 s :

Figure V.9 (a) Cet échantillon est disposé dans la zone la plus réactive du plasma. La présence du dépôt est importante à la surface. Ce dernier présente des stries à la surface. Cela peut être dû à une phase de contraction du dépôt. Nous avons montré que ce type de dépôt est typique d'un film en voie de délamination.

Echantillon obtenu à 300 s :

✓ **Figure V.9 (b)**

Cet échantillon présente un dépôt en phase d'écaillage. Les zones sont plus ou moins marquées par cette délamination.

1.3. Analyse de l'échantillon à 4 cm de la source MO-ECR : Z_B

Nous avons présenté sur la **Figure V.10** les clichés MEB obtenus dans la zone basse à la source MO-ECR à 100 s (a) et 300 s (b).

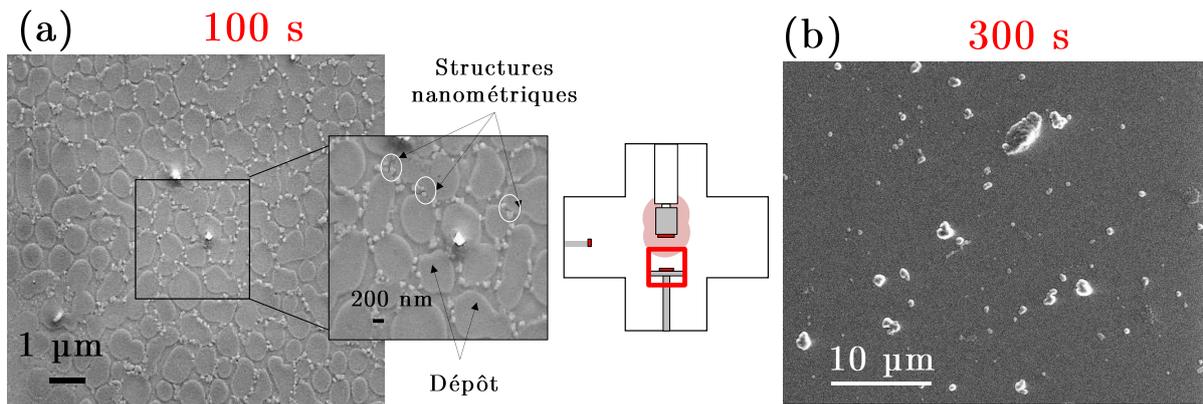


Figure V.10. Image MEB de l'échantillon disposé à 4 cm de la source MO-ECR après (a) 100 s et (b) 300 s: Plasma 50% Ar/50% C₂H₂ ; P=10⁻² mbar ; P_p=180 W ; Q= 3 sccm. L'échantillon est encadré en rouge dans la figure du réacteur.

Ces échantillons présentent des surfaces particulières exemptes de nanoparticules sphériques telles que celles observées auparavant. On peut ainsi exclure tous processus de formation de poussières par voie homogène. Globalement, les surfaces sont constituées de phases de dépôt et de structures allant d'une centaine de nanomètres (a) ; à des fragments de taille micrométrique (b). Analysons plus en détail chacune des images.

Echantillon obtenu à 100 s :

✓ **Figure V.10 (a)**

On observe des zones de dépôt entourées de structures nanométriques sans morphologie bien déterminée. On ne peut percevoir aucune dispersion en taille. Il est délicat de parler de nanoparticules. Il est plus probable qu'il s'agisse de processus de croissance par germination secondaire à partir de défauts contenus à la surface. Dans le cas présent, spécialement dans les joints de grains.

Echantillon obtenu à 300 s :

✓ **Figure V.10 (b)**

Après 300 secondes, l'échantillon subit une forte évolution. Le dépôt occupe l'ensemble de la surface. Par-dessus le dépôt, on peut observer des structures de toutes formes dont certaines sont micrométriques et d'autres nanométriques.

1.4. Synthèse partielle

Nous avons mis en avant la disparité entre les phases de croissance en fonction des différentes zones du plasma. Cette disparité est révélatrice du caractère anisotrope du transport des espèces chargées de ce plasma causé par la présence du champ magnétique. Les phases de dépôts sont accentuées dans les zones proches de la source. L'augmentation du temps d'exposition mène à l'écaillage du dépôt qui comme nous le verrons par la suite constitue une source de production de poussières de type flocons. Ce sont typiquement celles qui sont récoltées en vis-à-vis de la source (cf. **Figure V.10 (b)**).

En revanche, les poussières observées dans les zones latérales au plasma central (cf. **Figure V.8**) présentent toutes les caractéristiques de particules formées par voie homogène.

Afin d'établir une corrélation entre ces observations et la dynamique des poussières, nous allons présenter les résultats obtenus par diffusion laser.

2. Dynamique des poussières

2.1. Durant la phase plasma

Nous avons suivi la dynamique des poussières durant 300 secondes de plasma. Compte tenu de la faible résolution temporelle de la caméra, nous ne pouvons pas détecter toutes les poussières. D'une manière générale, les poussières observées présentent des vitesses importantes. Nous avons estimé une limite basse de vitesse à environ 1 m.s^{-1} . En effet, la prise successive de deux images s'effectue en 33 ms. On considère qu'une poussière parcourt au moins 3 cm (largeur de la nappe laser) en 33 ms. Avant de présenter les résultats, voici une image typique d'une poussière que l'on obtient dans ces conditions.

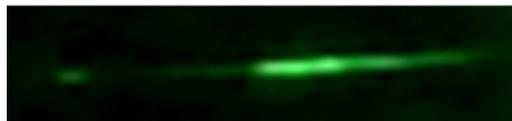


Figure V.11. Image typique d'une poussière en décharge MO-ECR

La **Figure V.12** présente les images en diffusion prises entre 30 et 300 secondes. Nous avons séparé les images en deux parties **(a)** et **(b)**. La direction et le sens des poussières sont donnés par les flèches. Le dépôt en formation sur la source MO-ECR est également désigné par un cadre.

- ✓ La partie **(a)** correspond à des poussières captées à 30, 60 et 150 secondes. Ces durées correspondent au moment où le dépôt n'est pas encore en phase d'écaillage.
- ✓ La partie **(b)** correspond à des poussières captées à 225, 275 et 300 secondes. Ces durées correspondent au moment où le dépôt est en phase d'écaillage.

La phase d'écaillage apparaît à partir d'environ 200 secondes, elle a été estimée expérimentalement à partir des clichés MEB.

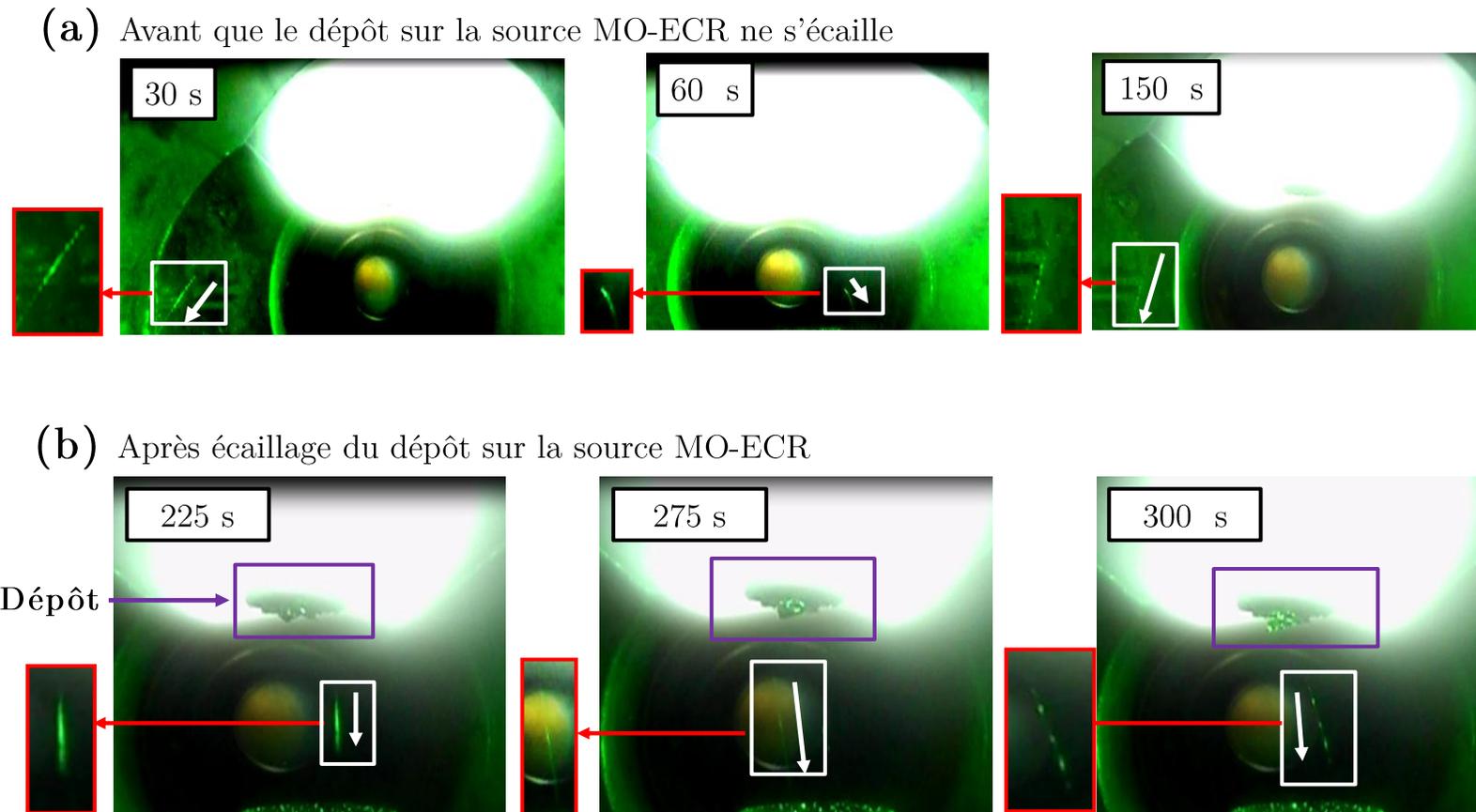


Figure V.12. Images de la diffusion des particules durant le plasma (entre 30 et 300 s) : Plasma 50% Ar/50 % C₂H₂ ; P=10⁻² mbar; P_p=180 W; Q= 3 sccm. Les cadres blancs dans les images pointent les poussières et les flèches donnent leur sens et leur direction. Un zoom de chaque poussière observée est donné dans le cadre rouge en dehors de l'image principale de diffusion.

✓ **Figure V.12 (a) :**

On observe la présence de poussières en dehors de la décharge. Celles-ci proviennent initialement du plasma, elles en sont éjectées vers les zones latérales où ont été observées les poussières dont la synthèse provient de réactions en phase homogène (cf. **Figure V.8**). Durant cette phase, l'écaillage du dépôt n'a pas lieu.

✓ **Figure V.12 (b)** :

On peut observer la présence d'un dépôt sur la zone inférieure du crayon qui se délamine au fur et à mesure du temps (zone encadrée en violet sur la source MO-ECR). Cette délamination s'accompagne de l'éjection de particules qui se dirigent toutes exclusivement vers la zone basse du réacteur (vers le porte substrat). On peut d'ailleurs observer sur le porte substrat, des particules illuminées par le laser. Les poussières possèdent toujours des vitesses importantes ($> 1 \text{ m.s}^{-1}$) et leur densité augmente avec le temps surtout à l'interface source/porte-substrat.

Ces observations indiquent que la densité de poussières visibles à cette interface augmente au fur et à mesure que l'apport de matière par croissance et délamination du dépôt devient important. Les fragments micrométriques observés dans la

Figure V.10 sont très probablement le résultat de cette délamination. Cette source de production de fragments micrométriques à partir de l'écaillage d'un dépôt est analogue à celle rencontrée dans les machines de fusion.

Regardons maintenant ce qui se passe à l'extinction du plasma après 300 secondes.

2.2. Dynamique à l'extinction du plasma

Nous avons suivi la dynamique des poussières à l'extinction du plasma de 300 secondes. Les résultats sont présentés sur la **Figure V.13**.

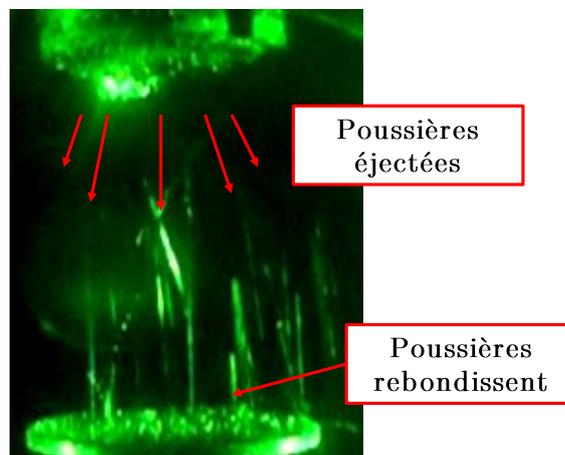


Figure V.13. Ejection des poussières à l'extinction après 300 secondes de plasma : Plasma 50% Ar/50 % C_2H_2 ;
 $P=10^{-2}$ mbar; $P_p=180$ W; $Q= 3$ sccm

On peut voir que les poussières sont littéralement éjectées de la source vers le substrat. Elles rebondissent ensuite plusieurs fois avant de s'y déposer. Ainsi, on peut remarquer que dès que la phase de délamination se produit, les poussières observées en dynamique se dirigent vers le bas. Cela suggère que les poussières éjectées sont assez grosses pour que la force de gravité gouverne leur mouvement. Ce point sera abordé plus en détail dans la **section C.2**.

Intéressons-nous à la dynamique des poussières en post-décharge.

2.3. Dynamique des poussières en post-décharge

Nous avons précédemment déterminé en extinction laser (cf. **Figure V.5**) que le temps de résidence des poussières en post-décharge pouvait atteindre 100 secondes. Nous avons ainsi suivi la dynamique en diffusion laser des poussières en post-décharge après 100 s de plasma. Nous avons choisi cette durée afin que les observations ne soient pas perturbées par les poussières qui se délaminent du dépôt (à partir de 200 s). Nous avons représenté sur la **Figure V.14** les images obtenues à 10, 30, 60 et 90 s après extinction du plasma.

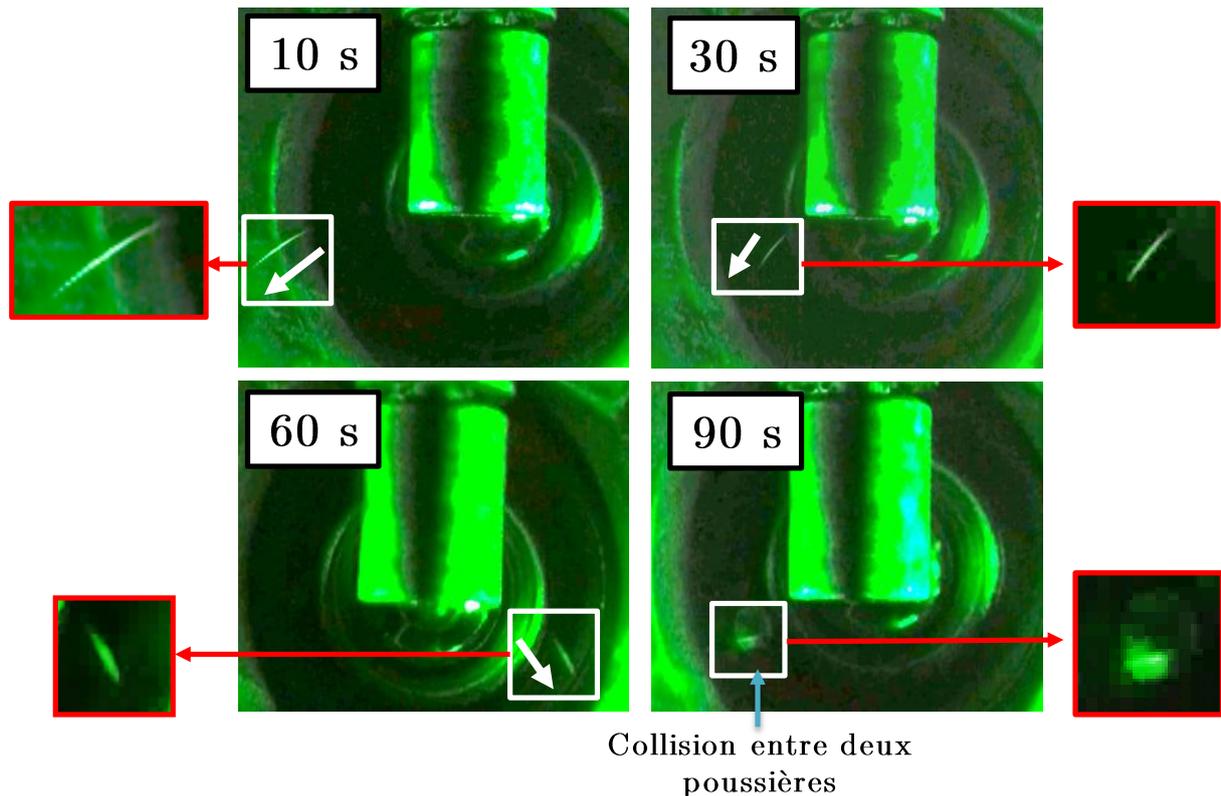


Figure V.14. Images de la diffusion des particules durant le plasma (entre 30 et 300 s) : Plasma 50% Ar/50 % C_2H_2 ; $P=10^{-2}$ mbar; $P_p=180$ W; $Q= 3$ sccm. Les cadres blancs dans les images pointent les poussières et les flèche donnent leur sens et leur direction. Un zoom de chaque poussière observée est donné dans le cadre rouge en dehors de l'image principale de diffusion.

On remarque que les poussières conservent les mêmes orientations que lorsque le plasma est allumé, *i.e.* de la source MO-ECR vers les zones latérales. Les poussières que l'on visualise à 10, 30 et 60 s suivent la même dynamique. En revanche, à 90 secondes, nous commençons à observer des collisions entre poussières. Ces dernières ne sont d'ailleurs plus visibles après ~ 100 secondes.

C. ORIGINE DE LA DYNAMIQUE DES POUSSIÈRES

Nous avons vu auparavant que les poussières présentent deux dynamiques distinctes :

- ✓ La première concerne les poussières dirigées vers la zone basse du réacteur : elles sont issues de l'écaillage du dépôt.

- ✓ La seconde concerne les poussières partant du plasma central vers les zones latérales de la décharge où nous avons observé les poussières formées en phase homogène.

Le point commun entre ces deux dynamiques est le fait que le plasma n'a aucune incidence ni sur leur orientation, ni sur leur vitesse. En effet, les résultats précédents ont montré que les poussières adoptent la même dynamique durant la phase plasma **et** durant la post-décharge.

Ceci nous permet de considérer que les forces prépondérantes sur les poussières sont autres que celles qui dépendent du champ électrique : Force électrique F_E et Force de frottement des ions F_i . Pour confirmer ces propos, nous avons appliqué un champ électrique en polarisant le porte substrat à -500 V. Ce champ additionnel n'a eu aucun effet sur les poussières ni durant le plasma ni en post-décharge. La **Figure V.15** montre un exemple de poussière dans le cadre blanc. Celles-ci ne subissent aucun effet du champ électrique additionnel et se dirigent vers les zones latérales.

Couedel *et al* ont montré que les poussières pouvaient conserver entre 3 et 5 charges en post-décharge (Couedel, Mikikian *et al.* 2006). Ils ont mis en évidence la présence de cette charge résiduelle en appliquant un champ électrique additionnel en post-décharge. Les poussières oscillent à la même fréquence que le champ électrique appliqué. De plus, même avec une charge résiduelle, ces poussières ne présentent pas d'augmentation de vitesse. Dans notre cas, nous pouvons écarter totalement l'influence de la charge surtout à l'extinction du plasma.

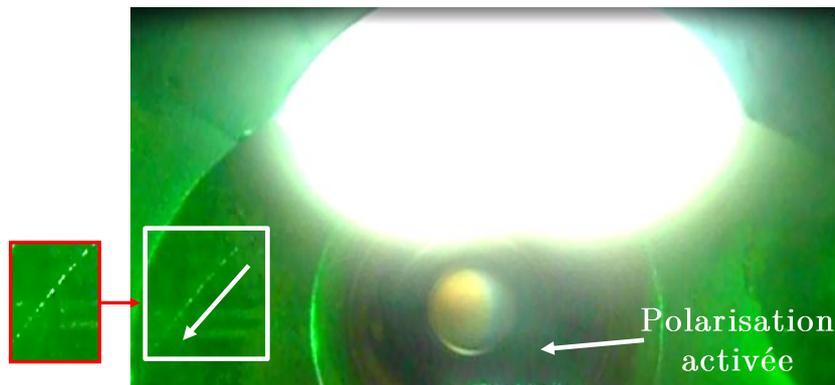


Figure V.15. Image de la diffusion lorsque la polarisation est allumée à -300 V : Plasma 50% Ar/50 % C₂H₂ ; P=10² mbar; P_p=180 W; Q= 3 sccm

Au vu de ces observations, on peut considérer les autres forces comme prépondérantes (comme dans le cas de la décharge MO). On peut ainsi traduire leur mouvement à partir de la Force de gravité F_g , la Force de thermophorèse F_{th} et la Force de frottement des neutres F_n . Nous allons ainsi tenter d'expliquer cette dynamique à partir d'un bilan de force basé sur ces trois forces.

1. Bilan de forces

Nous avons utilisé le même modèle de dynamique que celui présenté dans le Chapitre précédent.

- ✓ Nous avons conservé le même profil du gradient de température du fait de son caractère localisé (au centre) de la décharge
- ✓ Nous avons modifié la température maximale T_{\max} correspondant à la température au centre de la décharge. Nous avons conservé la température minimale du profil ($T_{\text{paroi}}=300$ K).
- ✓ Nous avons modifié les valeurs tenant compte de la diminution de la pression pour le calcul de F_n (densité des neutres, vitesse du fluide)

Nous avons effectué les calculs pour une taille de 100 et 200 nm pour tenir compte des poussières observées dans les zones latérales. Pour les poussières éjectées de la source, nous avons considéré une taille de 1 μm .

Les poussières étant présentes longtemps après l'extinction du plasma, on considère que le gradient de température est minimal, nous avons pris une valeur de 310 K au centre.

Tout d'abord, présentons les valeurs des différentes forces obtenues en fonction de la taille des poussières. Les résultats sont exposés sur la **Figure V.16**.

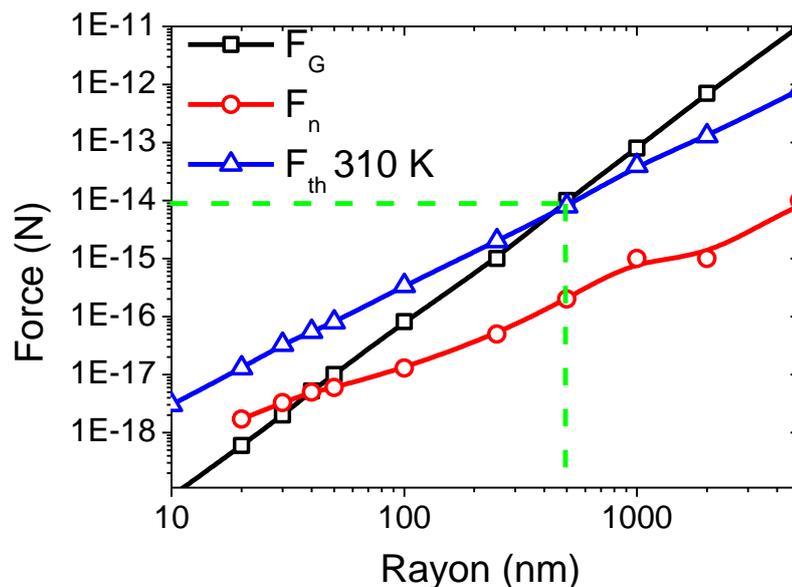


Figure V.16. Valeurs de F_G , F_n et F_{th} en fonction du rayon en ayant considéré une température au centre de 310 K.

Nous avons indiqué en trait pointillé la taille à partir de laquelle F_G devient la force dominante. Nous remarquons d'une part la faible valeur de F_n qui traduit le caractère raréfié de la décharge. Les poussières sont ainsi considérées comme dans le « vide ». Elles sont alors soumises principalement à la force de thermophorèse jusqu'à une taille de ~ 500 nm. La force de gravité devient ensuite dominante.

2. Dynamique des poussières formées par voie homogène

Nous avons modélisé la trajectoire des poussières en fonction de ces deux tailles. Les résultats sont présentés sur la **Figure V.17**.

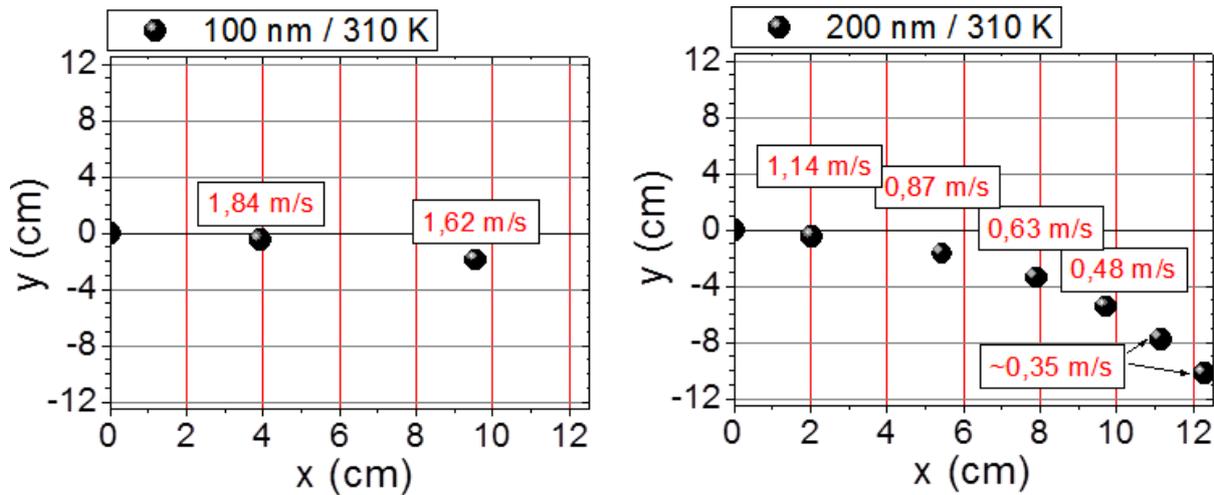


Figure V.17. Position et vitesses des poussières dans la décharge en fonction de la taille et de la température

Pour les deux cas, on peut remarquer que les vitesses moyennes des poussières sont de l'ordre de $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Elles sont du même ordre de grandeur que celles estimées par l'imagerie par diffusion.

Dans les deux cas, les poussières s'éloignent du centre vers les parois latérales. Leur courbure vers les zones basses est accentuée lorsque la taille devient importante. Il faut noter que l'angle des tangentes des trajectoires avec la verticale donne une idée de la taille des poussières. Cela traduit la transition progressive vers le régime où la force de gravité devient prépondérante. Les poussières avec une taille de 100 nm présentent des vitesses plus importantes qu'à 200 nm. Cela explique que la visualisation des poussières par imagerie soit plus aisée lorsque la durée d'expériences augmente (taille). Cela explique aussi pourquoi les poussières sont plus aisément visibles dans les zones latérales (la vitesse diminue). Ainsi, un faible gradient de température suffit à diriger les poussières vers l'extérieur.

Durant la phase plasma, les gradients de température deviennent plus importants de même que la force de thermophorèse. Celle-ci peut alors avoisiner les forces électriques et ioniques qui confinent les poussières au centre du plasma.

Bouchoule a estimé une valeur de force électrique de l'ordre de l'ordre de $2 \cdot 10^{-13} \text{ N}$ et une force de frottement ionique de l'ordre de $5 \cdot 10^{-14} \text{ N}$ pour une poussière de 100 nm dans des conditions plasma proche des nôtres en décharge RF CCP (Bouchoule 1999). Néanmoins, dans notre cas, le champ électrique est beaucoup plus faible, cela implique des valeurs de F_E et F_i beaucoup plus faibles, i. e. la force de piégeage F_E reste inférieure à $5 \cdot 10^{-15} \text{ N}$ dans le plasma.

Si l'on considère une poussière de 100 nm et une température de 500 K au centre de plasma, on obtient dans notre cas $F_{th} \sim 10^{-14} \text{ N}$. On peut considérer que ces dernières sont au moins du même ordre de grandeur.

On peut proposer le schéma suivant :

- ✓ Les poussières sont tout d'abord formées dans la zone ECR où elles sont confinées. Lorsque leur taille augmente la force de thermophorèse prend le pas dans les zones où les densités ioniques régressent progressivement comme le montre la **Figure V.18** extraite de la thèse de Delacqua (**Delacqua 2012**). Cette figure montre les mesures radiales de la densité ionique. Elle est maximale dans la zone ECR, puis diminue drastiquement. Cette tendance est à l'image de l'influence du champ magnétique sur le transport des espèces chargées. Ce dernier, intense au voisinage de l'aimant i ;e., $r=2$ cm, diminue fortement lorsque l'on s'en éloigne.

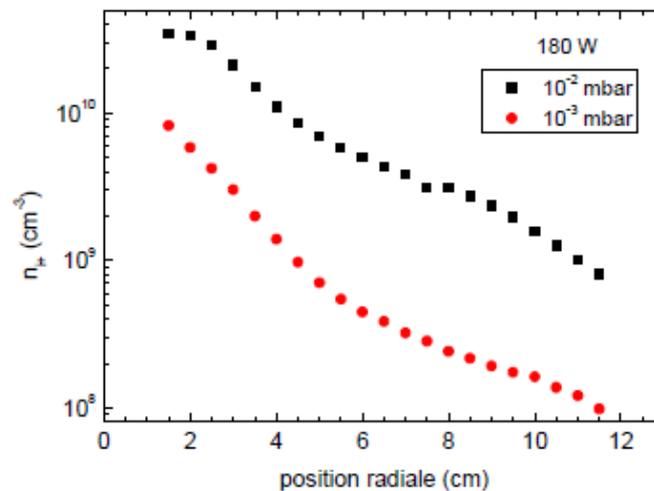


Figure V.18. Mesure radiales de la densité ionique dans la décharge MO-ECR

On peut suggérer que les poussières soient formées dans la zone ECR où les ions positifs sont confinés du fait du caractère magnétisé de la décharge. Cela rejoint l'hypothèse de Delacqua (**Delacqua 2012**). Le caractère très lisse et parfaitement sphérique des poussières obtenues correspond à une accréation dominée par les ions positifs, ce qui confirme cette hypothèse (cf. **Figure V.9**).

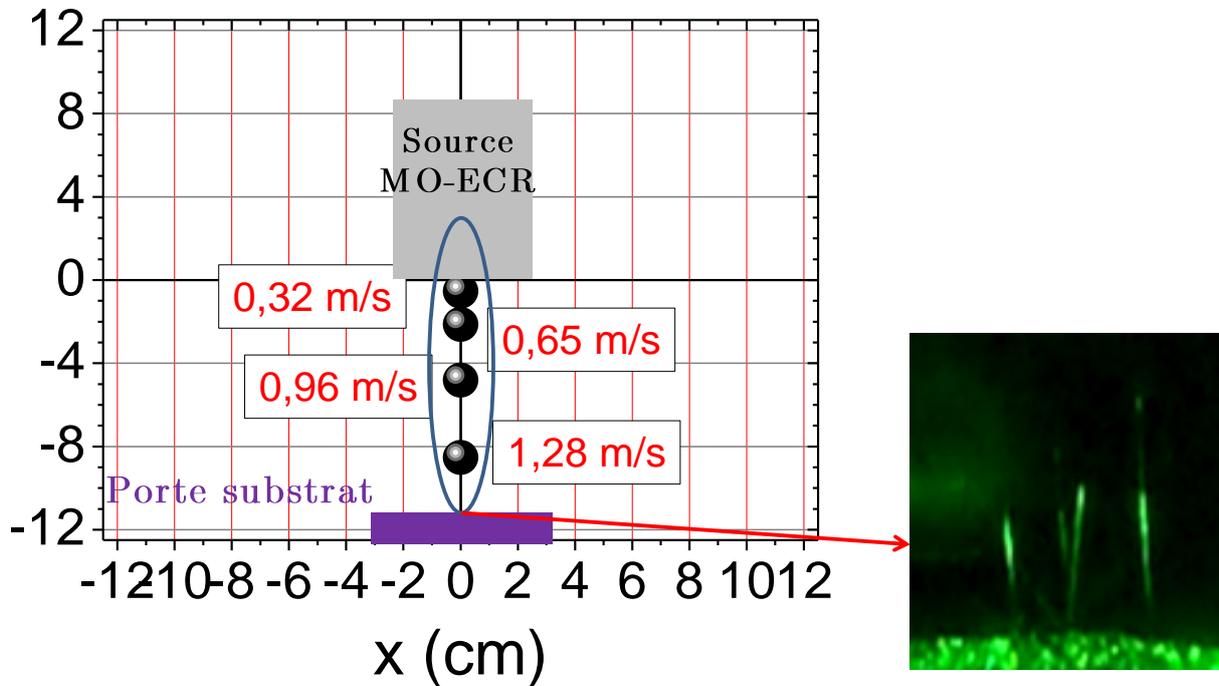
Une fois les poussières formées, elles atteignent une taille critique et sont chassées de la zone centrale par thermophorèse vers les zones latérales de la décharge où elles se déposent. Elles sont éjectées avec de grandes vitesses dans les zones de fort gradient thermique (proche de la source) car la force de frottement des neutres est quasiment nulle. Elles sont ensuite ralenties dans les zones froides de la décharge. On peut noter que les particules grossissent mais ne sont jamais agglomérées entre elles. Cela s'explique par la faible densité de poussières dans la décharge.

Pour finir, remarquons que les poussières formées en phase homogène ne sont jamais déposées sur le substrat situé dans la zone basse. Cela va à l'encontre des résultats obtenus avec la décharge MO, où la quasi-totalité des poussières étaient récoltées dans cette région. Cela marque le caractère très inhomogène de la décharge magnétisée qui présente une forte composante radiale.

Nous allons maintenant, considérer le cas des poussières éjectées du crayon par délamination du dépôt.

3. Dynamique des poussières éjectées du dépôt

On considère que la taille des fragments qui s'écaillent est du même ordre de grandeur que ceux que l'on a retrouvé sur l'échantillon localisé dans la zone basse, soit environ $1\ \mu\text{m}$ (cf. **Figure V.10**). En considérant une température au centre de 310 K après extinction du plasma, on obtient les trajectoires et les vitesses exposées dans la **Figure V.19**.



Dans ces conditions, les poussières sont éjectées en ligne droite et accélérées vers le substrat avec des vitesses finales proches de 1 m/s. On se situe dans un régime balistique. Durant la phase plasma, les poussières peuvent être légèrement déviées par effet de thermophorèse. Cet effet est néanmoins limité au vu des tailles des poussières éjectées ($F_g \propto r^3$).

Les causes menant à l'écaillage du dépôt peuvent être nombreuses. Elles relèvent de l'interaction substrat-dépôt, température, porosité ... Il est également délicat de se prononcer sur la probabilité que les fragments éjectés soient nanométriques ou micrométriques. Des études pourront être entreprises ultérieurement pour caractériser l'adhérence des films par Scratch Test par exemple.

Ce point revêt une importance cruciale pour évaluer les risques de contamination des machines de fusion par processus d'écaillage. De plus, ce processus d'écaillage peut être applicable peu importe la nature du matériau déposé. La principale problématique est la vitesse d'éjection de ces poussières. A ces vitesses et ces tailles, elles peuvent polluer le plasma de cœur. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas du tungstène dont la densité est presque 10 fois supérieure au carbone. L'utilisation de cette décharge est donc pertinente pour ces études compte tenu les grandes vitesses de dépôt.

De plus, le caractère très inhomogène de la décharge favorise la présence de différentes zones de dépôt. On peut en effet former des poussières dans une zone localisée de la décharge tout en formant un dépôt dans d'autres zones.

D'un point de vue 'applications', ces effets de disparités entre phase de dépôt et phase de formation de poussières peuvent être également mis à profit. A titre d'exemple, l'incorporation de nanocristaux de silicium dans un film de silicium amorphe hydrogéné améliore les propriétés de transport électronique (Chaâbane, Roca i Cabarrocas et al. 2004).

4. Hypothèse sur la présence des poussières en post décharge

La dernière question qui subsiste concerne la raison pour laquelle les poussières restent confinées dans l'enceinte en post-décharge sur des temps aussi longs (100 s). Aucune force de celles que l'on évoque classiquement dans les plasmas poussiéreux ne peut expliquer un temps de résidence aussi long en phase de post-décharge. La présence du champ magnétique en est probablement la cause.

De prime abord, cela peut paraître évident. Néanmoins, il faut des champs magnétiques intenses ($> T$) pour assurer des forces de Lorentz capables de confiner les poussières si celles-ci restent chargées (E. Thomas, Merlino et al. 2012). De plus, celles-ci doivent généralement présenter des mouvements rotationnels très caractéristiques des forces de Lorentz. Nous n'avons pas observé de tels mouvements de manière non équivoque.

En revanche, l'action du champ magnétique sur les poussières peut avoir lieu d'une autre façon, celle de l'aimantation. Il est en effet possible que le matériau métallique constitutif de la tête du crayon soit gravé lors des expériences, libérant ainsi des atomes métalliques qui peuvent entrer dans la composition des poussières. Ces dernières peuvent alors présenter un moment magnétique non nul et subir des forces magnétiques importantes de la part du champ magnétostatique induit par l'aimant. L'intensité de ces forces ne varie pas, que l'on soit en phase de décharge ou en post-décharge et que les poussières soient chargées ou non. Elles peuvent de ce fait être à l'origine du piégeage des poussières sur des temps très longs après l'extinction de la décharge.

Synthèse partielle

Dans cette première partie de chapitre, nous avons étudié la cinétique de formation des poussières dans la décharge. Celles-ci sont observées exclusivement dans les zones latérales au plasma. Leur sphéricité, leur croissance cyclique et leur compacité confirment leur voie de formation par processus homogène et suggèrent une croissance par ions positifs.

Nous avons proposé un mécanisme expliquant la raison de leur présence exclusive dans les zones latérales. Celui-ci stipule la formation des poussières dans le plasma central suivi d'une éjection vers les zones latérales lorsque ces dernières atteignent une taille critique. A cette taille critique correspond la transition vers un régime où la force de thermophorèse devient dominante.

Par voie de conséquence, les poussières sont alors éjectées vers les zones froides avec des vitesses avoisinant 1 m.s^{-1} . De telles vitesses sont possibles dans cet environnement raréfié. En arrivant vers les parois où les gradients thermiques sont faibles, elles ralentissent et se déposent dans les zones latérales.

Nous allons maintenant tenter de statuer sur les voies de nucléation des poussières dans la décharge par un modèle fluide 1D radial. Le but est de déterminer un taux de nucléation de poussières en fonction du type d'espèces majoritaires (ions positifs, ion négatifs, neutres) et ce en fonction des zones de la décharge.

D. ANALYSE DES PROCESSUS DE CROISSANCE MOLECULAIRE ET DE NUCLEATION PAR UN MODEL 1D DE DIFFUSION REACTION DU PLASMA MAGNETISE

1. Introduction au modèle

Nous cherchons ici à analyser le poids des différents processus de croissance moléculaire dans la nucléation de poussières dans les plasmas de mélange d'acétylène généré par la décharge MO-ECR. Il n'est pas question pour nous de modéliser de manière auto cohérente le plasma de décharge obtenu dans ces sources dipolaires. Il n'est pas non plus question de mettre en place des modèles décrivant la dynamique d'aérosols et rendant compte de l'effet *dusty plasma*.

L'idée est plutôt de partir d'un plasma modèle obtenu dans des conditions de décharge similaires aux nôtres, mais avec une configuration magnétique beaucoup plus simple. Ceci afin de décrire les phénomènes couplés de dépôt d'énergie, diffusion, réactions et croissance moléculaire. L'objectif est d'estimer des taux de nucléation par les différentes voies possibles de croissance moléculaire dans un plasma d'acétylène.

1.1. Objectifs

L'objectif de ce modèle est de pouvoir décrire la cinétique des espèces neutres et chargées dans la décharge MO-ECR contenant de l'acétylène et de l'hydrogène. Plus précisément, nous souhaitons obtenir les distributions spatiales des densités d'espèces hydrocarbonées, de la densité électronique et de la température électronique. A partir de la connaissance de ces densités, nous souhaitons obtenir les taux de nucléations par voie de croissance moléculaire des molécules neutres, des ions positifs et négatifs. L'objectif final est d'aider à l'interprétation des résultats expérimentaux concernant les schémas possibles de croissance dans un plasma micro-onde magnétisé.

1.2. Démarche adoptée

Pour remplir notre objectif, il est nécessaire de modéliser les phénomènes de transport couplés à la chimie du plasma. Il faut néanmoins prendre en considération un grand nombre de phénomènes qui sont délicats à traiter avec la géométrie réelle de la source. Des simplifications géométriques doivent être entreprises dans l'établissement du modèle. Nous allons ainsi tout

d'abord présenter l'approche de modélisation où nous introduirons les raisons qui nous ont poussé à avoir recours à un modèle fluide. Nous décrirons ensuite l'approche dimensionnelle à partir des simplifications géométriques adoptées.

1.3. Approche du modèle

Le plasma que nous souhaitons modéliser est principalement caractérisé par de très faibles pressions (1.10^{-3} à 1.10^{-2} mbar), des températures de l'ordre de 400 K et des débits faibles de l'ordre de 1 à 3 sccm. Dans ces conditions, le libre parcours moyen des neutres est supérieur aux dimensions de l'enceinte. Nous sommes dans le cas où leur transport diffusif est gouverné non seulement par les collisions neutres-neutres mais également par leurs collisions avec la paroi. Même si le nombre de Knudsen est voisin de 1, nous pouvons adopter l'approche fluide en utilisant des coefficients de diffusion effectifs prenant en compte les collisions neutre-neutre et neutre-paroi. Quant aux espèces chargées leur transport est totalement gouverné par les effets d'ambipolarité associés à la magnétisation des électrons. Un tel transport, gouverné par les forces magnétiques sur les électrons et électrostatiques sur les ions, peut être décrit dans le cadre d'une approche fluide. En effet, le mouvement de l'espèce chargée entre deux collisions n'est pas libre et nous ne pouvons plus utiliser la notion de nombre de Knudsen pour statuer sur le caractère collisionnel du transport. Les électrons sont confinés par le champ magnétique qui réduit fortement leur transport dans les directions perpendiculaires aux lignes de champ. Dans la direction des lignes de champ, les électrons sont par ailleurs piégés dans le plasma par un effet de miroir magnétique. Le déconfinement des électrons a lieu par collision, ou sous l'effet des gradients de champ magnétique, ou encore sous l'effet de fluctuations (turbulences). Nous pouvons donc traiter ce type de transport en utilisant une approche fluide en tenant compte de l'anisotropie induite par le champ magnétique.

Notons que les ions, dont le transport ambipolaire est fortement réduit du fait de la magnétisation des électrons, ont de toute manière un libre parcours moyen (~ 3 cm) bien inférieur aux dimensions caractéristiques du système (~ 30 cm). Leur transport peut donc être décrit dans le cadre d'une approche continue.

Dans un modèle fluide, on ne considère que les grandeurs macroscopiques du plasma (la densité, la pression et la vitesse). Pour obtenir les distributions spatiales des espèces, il faut prendre en considération:

- ✓ Le transport convectif
- ✓ Le transport diffusif
- ✓ Les phénomènes collisionnels réactifs (densité d'espèces) ou de transfert d'énergie (distribution vibrationnelle et températures des électrons et de lourds)
- ✓ Le dépôt de puissance micro-onde (ECR et ohmique)

Dans nos conditions expérimentales, on peut négliger les effets convectifs dus à l'écoulement du gaz (**Delacqua 2012**). Le transport des espèces chargées est uniquement régi par la diffusion ambipolaire. En effet, dans nos conditions, la longueur de Debye des électrons λ_{De} est largement inférieure à la longueur caractéristique de diffusion Λ (**Moisan and Pelletier 2006**).

Le transport des ions et des électrons est donc couplé par le champ électrique de charge d'espace.

1.4. Approche dimensionnelle

La source MO-ECR présente une symétrie cylindrique autour de l'axe du crayon. En principe, un modèle complet de la source devrait prendre en compte une géométrie axisymétrique. La forte présence du champ magnétique conduit à des effets anisotropes de transport qui ne peuvent être négligés.

Nous avons opté pour une approche 1D pour rendre compte des phénomènes de transport et des processus collisionnels. Ceci dans le but de pouvoir prendre en compte des schémas physico-chimiques détaillés tout en gardant un temps de calcul et une complexité numérique raisonnables.

Le caractère 1D du modèle contraint néanmoins à déterminer une seule direction de transport, qui doit être choisie de manière pertinente. Pour cela, nous considérons le mouvement des électrons qui est de nature oscillatoire de part et d'autre du plan équatorial de l'aimant, le long d'une ligne de champ entre deux points miroirs magnétiques. Cela nous permet dans un premier temps d'affecter à notre système une symétrie par rapport au plan équatorial de l'aimant.

En outre, le transport ayant essentiellement lieu par diffusion, nous pouvons, du fait de cet effet miroir magnétique, considérer que les flux axiaux nets au niveau du plan équatorial de l'aimant sont nuls. Par conséquent, le transport net dans le plan équatorial a essentiellement lieu selon la direction radiale.

A partir de cette description, nous avons adopté un **plasma modèle** de géométrie très simple mais où les effets couplés de transport-réaction sont similaires au moins du point de vue qualitatif au transport sur le plan équatorial de l'aimant dans la décharge MO-ECR. Le transport radial au niveau du plan équatorial peut en effet être décrit en considérant un système idéal où le plasma est généré dans une zone annulaire de longueur infinie ayant comme petit rayon celui de l'aimant et comme grand rayon celui du réacteur. Ce système modèle qui représente une sorte d'étirement du plan équatorial est schématisé sur la **Figure V.20**.

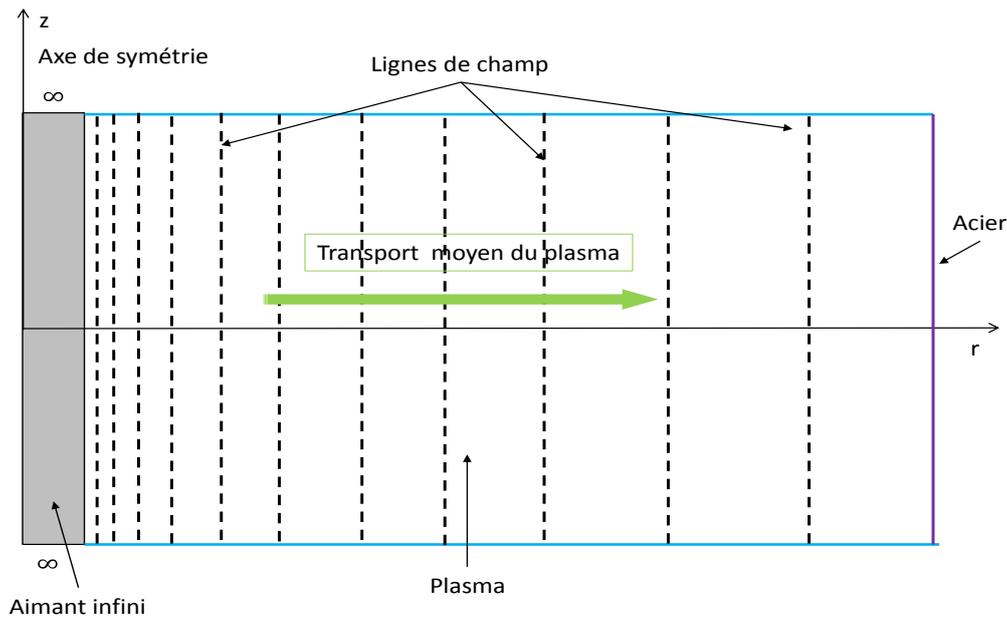


Figure V.20. Domaine de simulation : étirement du plan équatorial (Delacqua 2012)

Avec cette géométrie, les lignes de champ magnétique sont alors parallèles à l'axe de l'aimant. Le transport moyen du plasma se fait donc perpendiculairement aux lignes de champ. Les valeurs adoptées pour la composante axiale du champ magnétique sont celle obtenues avec notre aimant au niveau du plan équatorial. Du point de vue qualitatif, une représentation pertinente de notre décharge par ce système modèle nécessite une estimation correcte de la puissance MO déposée effectivement dans la décharge. Compte tenu du fait que notre système modèle est infini, on considère la puissance linéique (W.m^{-1}): puissance absorbée par longueur annulaire. Cette puissance linéique est estimée en supposant que la puissance est déposée sur la longueur de l'aimant. Cette hypothèse s'appuie essentiellement sur des observations du plasma dans la zone de l'aimant.

Nous allons maintenant présenter le modèle.

2. Modèle collisionnel 1D radial de dépôt d'énergie et de transport d'espèces

2.1. Système d'équations considéré

2.1.1. Equation de continuité des espèces

Les équations de continuité des espèces expriment le bilan matière entre les quantités accumulées, transportée par diffusion selon la direction radiale et produites par réaction chimique. Elles s'écrivent :

$$\frac{dn_s}{dt} = -\frac{1}{r} \frac{dr(-D_s \nabla n_s)}{dr} + W_s \quad \text{V.1}$$

où :

- ✓ n_s la densité de l'espèce s
- ✓ D_s est le coefficient de diffusion de l'espèce s
- ✓ W_s est le terme source de production nette qui représente la différence entre la production et perte de l'espèce s par les réactions en volume.

Il faut alors déterminer les coefficients de diffusion des espèces neutres et chargées pour pouvoir traiter chaque espèce considérée dans le modèle.

2.1.1.1. Coefficient de diffusion des espèces neutres

Pour déterminer les coefficients de diffusion des différentes espèces neutres dans nos conditions de basse pression, on utilise les relations données par Bird et Hassager (**Bird and Hassager 1987**). On utilise un coefficient de diffusion effective D_s par une combinaison linéaire d'un coefficient de diffusion moléculaire D_{s-M} et d'un coefficient de Knudsen D_{s-K} tel que :

$$D_s = a_1 D_{s-M} + a_2 D_{s-K} \quad \text{V.2}$$

Le coefficient de diffusion moléculaire D_{s-M} est obtenu en utilisant un potentiel d'interaction de Lennard-Jones. Il peut être estimé à partir de la relation suivante:

$$D_{s-M} = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{2(RT)^3}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \frac{1}{\tilde{N} p \sigma_{AB}^2 \Omega_{D_{s-M}}} \quad \text{V.3}$$

où :

- ✓ R la constante des gaz parfaits
- ✓ T est la température du gaz
- ✓ M_A et M_B sont les masses molaires de A et B,
- ✓ \tilde{N} est la constante d'Avogadro ;
- ✓ σ_{AB} est le diamètre de collision
- ✓ $\Omega_{D_{s-M}}$ est l'intégrale de collision réduite.

Enfin, le coefficient de diffusion de Knudsen D_{s-K} est donné par

$$D_{s-K} = \frac{4}{3} \delta_p \sqrt{\left(\frac{2RT}{\pi M_A} \right)} \quad \text{V.4}$$

2.1.1.2. Coefficient de diffusion des espèces chargées

On considère un plasma ambipolaire avec la présence d'un champ magnétique, la diffusion ambipolaire est alors modifiée uniquement dans la direction perpendiculaire au champ ($D_{a\perp}$). Dans notre modèle radial (transport perpendiculaire à B), on détermine pour les espèces chargées le coefficient D_s avec la relation : (**Lieberman and Lichtenberg 2005**) :

$$D_s = D_{a\perp} = \frac{D_{e\perp}\mu_{i\perp} + D_{i\perp}\mu_{e\perp}}{\mu_{i\perp} + \mu_{e\perp}} \quad \text{V.5}$$

où :

- ✓ $D_{a\perp}$ le coefficient de diffusion ambipolaire dans la direction perpendiculaire au champ magnétique
- ✓ $D_{e\perp}$ et $D_{i\perp}$ les coefficients de diffusion libre des électrons et ions dans la direction perpendiculaire au champ magnétique
- ✓ $\mu_{e\perp}$ et $\mu_{i\perp}$ les mobilités des électrons et ions dans la direction perpendiculaire au champ magnétique.

Dans notre modèle seuls les électrons sont magnétisés. Le coefficient de diffusion libre des ions dans la direction orthogonale au champ magnétique est donc égal à la valeur du coefficient de diffusion dans la direction parallèle.

On considère que la diffusion des électrons magnétisés perpendiculairement au champ magnétique comprend une composante collisionnelle en $1/B^2$ (**Lieberman and Lichtenberg 2005**) et une composante de Bohm en $1/B$ (**Lee 2015**). Nous avons alors :

$$\left\{ \begin{aligned} D_{e\perp} &= \frac{D_{e\parallel}}{1 + \left(\frac{\omega_{ce}}{v_{elas}}\right)^2} + \frac{T_e}{16B} \\ &\text{et} \\ D_{i\perp} &= D_{i\parallel} \end{aligned} \right. \quad \text{V.6}$$

où:

- ✓ D_{\parallel} est le coefficient de diffusion libre des électrons dans la direction parallèle au champ magnétique
- ✓ ω_{ce} est la fréquence cyclotronique des électrons
- ✓ v_{elas} la fréquence de collision élastique entre les électrons et les particules du gaz plasmagène.

Le coefficient de diffusion libre dans la direction parallèle au champ magnétique est le même qu'en absence d'un champ magnétique. On peut l'exprimer en fonction de v_{elas} et de la température de l'espèce (T_e pour les électrons et T_g pour les ions) par (**Lieberman and Lichtenberg 2005**):

$$D_{\alpha\parallel} = D = \frac{k_B T_\alpha}{m_\alpha v_{elas}} \quad \text{V.7}$$

La fréquence de collisions élastiques est fonction de la section efficace de collision élastique et de la fonction de distribution en l'énergie de l'espèce considérée. Elle peut être approximée à partir des valeurs de la vitesse quadratique moyenne v_e^* et de la moyenne de la section efficace élastique $\overline{\sigma_{elas}}$ (**Lieberman and Lichtenberg 2005**):

$$v_{elas} = \frac{P}{kT_g} \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v(\varepsilon) f(\varepsilon) \approx \overline{\sigma}_{elas} v_e^* \frac{P}{kT_g} \quad \text{avec} \quad v_e^* = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}} \quad \text{V.8}$$

La pulsation cyclotronique $\omega_{c\alpha}$ est la pulsation du mouvement de rotation d'une espèce α chargée (de masse m_α et de charge q_α) sous l'effet de la force de Lorentz autour de l'axe du champ magnétique d'intensité B . Elle est donnée par :

$$\omega_{c\alpha} = \frac{q_\alpha B}{m_\alpha} \quad \text{V.9}$$

La mobilité des électrons dans la direction perpendiculaire au champ, magnétique, μ_\perp est donnée par l'expression suivante :

$$\mu_{e\perp} = \frac{e}{k_b T_e} D_{e\perp} \quad \text{V.10}$$

La mobilité des ions est identique à celle que l'on obtient en absence de champ magnétique. Elle s'exprime en fonction de v_{elas} :

$$\mu_{\alpha\parallel} = \mu = \frac{q_\alpha}{m_\alpha v_{elas}} \quad \text{V.11}$$

2.1.1.3. Terme source pour chaque espèce

Le terme source W_s traduit le bilan de perte et de production par réactions chimiques en volume. Les taux de productions des espèces sont conditionnés par leurs processus collisionnels dans le plasma. On exprime W_s en fonction des constantes de vitesse de ces processus et des densités des espèces entrant en collision selon une loi cinétique du premier ordre d'après la relation suivante:

$$W_s = \sum_{j=1}^{n_r} \left(k_j \left(\alpha_{sj}^{(2)} - \alpha_{sj}^{(1)} \right) \prod_{s'} n_{s'}^{\alpha_{s'j}^{(1)}} \right) \quad \text{V.12}$$

où :

- ✓ k_j est la constante de vitesse de la réaction j
- ✓ $\alpha_{sj}^{(1)}$ et $\alpha_{sj}^{(2)}$ sont les coefficients stœchiométriques de l'espèce s dans la réaction j avec respectivement, la consommation (1) et de la production (2).

La somme est effectuée sur les n_r réactions du modèle, qui seront détaillées par la suite.

2.1.2. Equation de l'énergie des électrons

L'équation du transport d'énergie dans le plasma tient compte de l'évolution temporelle de l'énergie des électrons dans le volume $n_e \langle \mathbf{E}_e \rangle$. On doit ainsi prendre en considération la puissance déposée $P_{ohm+RCE}$ dans le plasma, celle perdue par les électrons par collisions

inélastique P_{coll} ainsi que le flux enthalpique des électrons F_r^{NRJ} . Ce dernier peut être exprimé par l'expression $-(\widetilde{h}_e D_a \nabla n_e)$. On obtient alors la relation suivante :

$$\frac{\partial n_e \langle \mathcal{E}_e \rangle}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial r (\widetilde{h}_e D_a \nabla n_e)}{\partial r} + P_{ohm+RCE} - P_{coll} \quad \text{V.13}$$

où \widetilde{h}_e est l'enthalpie des électrons par unité de volume, soit $\widetilde{h}_e = \frac{5}{2} n_e k_b T_e$

La puissance électromagnétique $P_{ohm+RCE}$ est essentiellement déposée sur les électrons par :

- ✓ mécanisme ohmique et/ou
- ✓ mécanisme RCE dans les zones à fort champ magnétique

On préférera décrire la densité de puissance en fonction de la puissance absorbée par électron $\theta_{ohm+RCE}$. La densité de puissance est alors donnée par le produit de $\theta_{ohm+RCE}$ et de la densité des électrons, $P_{ohm+RCE} = n_e \theta_{ohm+RCE}$.

On exprime $\theta_{ohm+RCE}$ de la manière suivante :

$$\theta_{ohm+RCE} = \frac{e^2 E_0^2(r)}{2 \nu_{elas} m_e} \left(\frac{1}{2} \frac{\nu_{elas}^2}{(\omega - \omega_{ce})^2 + \nu_{elas}^2} + \frac{1}{2} \frac{\nu_{elas}^2}{(\omega + \omega_{ce})^2 + \nu_{elas}^2} \right) \quad \text{V.14}$$

On distinguera deux zones d'absorption de puissance :

- ✓ les zones où $\omega \approx \omega_{ce}$ et la puissance est déposée selon un mécanisme RCE
- ✓ les zones où $\omega \gg \omega_{ce}$ et la puissance est absorbée selon un mécanisme ohmique.

Enfin on exprimera P_{coll} en fonction des collisions inélastiques considérées dans le schéma réactionnel. Elle est donnée par :

$$P_{coll} = \sum_j k_j^{inel} n_e n \mathcal{E}_{th}^j \quad \text{V.15}$$

où

- ✓ k_j^{inel} est la constante de vitesse de la réaction inélastique j .
- ✓ \mathcal{E}_{th}^j est l'énergie seuil de la réaction j

3. Modèle de cinétique chimique utilisé pour le plasma C_2H_2/H_2

Dans cette partie nous allons présenter les espèces, les réactions et les processus électroniques que nous avons pris en compte dans ce modèle.

Pour les espèces hydrogénées et les réactions auxquelles elles participent, nous avons repris le schéma cinétique mis au point dans la thèse de Colina Delacqua (Delacqua 2012). Nous

donnerons ici uniquement les espèces utilisées. Le lecteur pourra se référer à cette thèse pour les réactions considérées.

3.1. Espèces considérées pour le modèle

Au total, le modèle considère 48 espèces (neutres, ions et électrons).

Parmi celles-ci les espèces hydrogénées sont au nombre de 8. Nous les avons regroupées dans le tableau suivant :

Espèces neutres	Ions positifs	Ions négatifs
$H_2, H, H(n=2), H(n=3)$	H^+, H^{2+}, H^{3+}	H^-

Tableau V-1. Espèces hydrogénées considérées dans le modèle

Les espèces hydrocarbonées sont au nombre de 29 :

Espèces neutres	Ions positifs	Ions négatifs
$C_2H_2, C, CH, CH_2, C_2, C_2H,$ $C_4H_2, C_4H, C_6H, C_6H_4, C_8H,$ $C_8H_6, C_{10}H_6, C_{12}H, C_{10}H_6,$ $C_{12}H_6$	$C^+, CH^+, C_2H_2^+, C_4H_2^+,$ $C_6H_4^+, C_8H_6^+, C_{10}H_6^+, C_{12}H_6^+$	$C_2H^-, C_4H^-, C_6H^-, C_8H^-, C_{12}H^-$

Tableau V-2. Espèces hydrocarbonées considérées dans le modèle

Ces espèces participent à 109 réactions que nous allons introduire ci-dessous. Nous discuterons également du choix des espèces hydrocarbonées.

3.2. Réactions considérées dans le modèle

3.2.1. Choix des espèces hydrocarbonées

Lors de l'établissement d'un modèle cinétique, le choix des espèces s'appuie généralement sur des travaux expérimentaux et théoriques de la littérature. Pour affiner la recherche on se doit également de prendre en considération les conditions expérimentales.

Typiquement, dans notre cas, on favorisera les réactions par impact électronique au vue de nos fortes densités électroniques (10^{10} à 10^{11} cm^{-3}) et fortes températures électroniques (3 à 9 eV selon les zones).

Notre milieu à très basse pression permet également de réduire le nombre d'espèces neutres à prendre en compte du fait que leur temps de diffusion est du même ordre de grandeur que leur temps de réaction. Nous avons donc négligé les réactions neutre-neutre qui ne présentent pas des temps caractéristiques inférieurs au temps de diffusion.

Néanmoins, les espèces neutres formées à partir des réactions de neutralisation mutuelles des ions positifs et négatifs ou de la recombinaison dissociative des ions positifs sont considérées dans le modèle.

Un autre point permet d'affiner le nombre d'espèces à prendre en considération. Celui-ci est lié à la nature de la triple liaison de l'acétylène ($\text{H-C}\equiv\text{C-H}$). Cette triple liaison est difficile à casser, les réactions de dissociations électroniques (**DE**) donneront principalement des espèces à nombre pair d'atomes de carbone.

Ainsi la production de C_2H par **excitation dissociative** de l'acétylène présente une énergie seuil de 7,5 eV beaucoup plus basse que l'énergie de seuil proche de 10,6 eV nécessaire à la rupture de la triple liaison et la formation de CH . Ceci explique le fait, que nous allons également exploiter l'hypothèse qui consiste à considérer que le C_2H est l'espèce neutre majoritaire dans les plasmas d'acétylène (**Kortshagen and Bhandarkar 1999; Ming, Jan et al. 2008**).

Les autres espèces neutres lourdes que l'on considérera seront issues des réactions de neutralisation mutuelle entre ions positifs (H^+ et C_xH_y^+) et ions négatifs (C_xH_y^-). Pour discuter des processus de nucléation, nous considérerons les espèces neutres et chargées contenant jusqu'à 12 atomes de carbones.

Nous allons maintenant détailler les réactions considérées dans ce modèle.

3.2.2. Processus électroniques

3.2.2.1. *Réactions prises en considération*

Les réactions par impact électronique considérées dans ce modèle prennent en compte les processus suivants pour les espèces C_2H_2 et C_2H_2^+ considérées majoritaires ainsi que les ions issus des réactions ions-neutres principaux :

- ✓ Réaction d'excitation dissociative **ED** (pour C_2H_2 et C_2H_2^+)
- ✓ Réaction d'ionisation directe **I**
- ✓ Réaction d'ionisation dissociative **ID** (pour C_2H_2 et C_xH_y^+)
- ✓ Réaction de recombinaison dissociative **RD**
- ✓ Réaction d'attachement dissociatif **AD**

Nous avons présenté l'ensemble des réactions considérées pour les processus électroniques dans le

Tableau V-3. Nous y avons présenté les énergies seuils de chaque réaction.

Processus	Numéro réaction			E_{seuil} (eV)
ED	R1	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{e}^- \rightarrow$	$\text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{e}^-$	7,5
	R2		$\text{C}_2 + \text{H}_2 + \text{e}^-$	8,7
	R3		$\text{C}_2 + 2\text{H} + \text{e}^-$	11,38
	R4		$\text{CH} + \text{CH} + \text{e}^-$	10,6
	R5		$\text{C} + \text{CH}_2 + \text{e}^-$	9,8
I	R6	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{e}^- \rightarrow$	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + 2\text{e}^-$	11,40
ID	R7	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{e}^- \rightarrow$	$\text{C}_2\text{H}^+ + \text{H} + 2\text{e}^-$	16,48
	R8		$\text{C}_2\text{H}^+ + \text{H} + 2\text{e}^-$	6,86
	R9		$\text{C}_2\text{H} + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	9,53
	R10		$\text{C}_2^+ + \text{H}_2 + 2\text{e}^-$	8,59
	R11		$\text{C}_2 + \text{H}_2^+ + 2\text{e}^-$	14,00
	R12		$\text{CH}^+ + \text{CH} + 2\text{e}^-$	12,43
	R13		$\text{CH}_2^+ + \text{C} + 2\text{e}^-$	10,91
	R14		$\text{CH}_2 + \text{C}^+ + 2\text{e}^-$	12,08
ED	R15	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow$	$\text{C}_2\text{H} + \text{H}$	7,5
	R16	$\text{C}_4\text{H}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow$	$\text{C}_4\text{H} + \text{H}$	7,5
	R17	$\text{C}_6\text{H}_4^+ + \text{e}^- \rightarrow$	$\text{C}_6\text{H} + \text{H} + \text{H}_2$	7,5
	R18	$\text{C}_8\text{H}_6^+ + \text{e}^- \rightarrow$	$\text{C}_8\text{H} + \text{H} + \text{H}_2$	7,5
	R19	$\text{C}_{10}\text{H}_8^+ + \text{e}^- \rightarrow$	$\text{C}_{10}\text{H} + \text{H} + 2\text{H}_2$	7,5
	R20	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}^+ + \text{e}^- \rightarrow$	$\text{C}_{12}\text{H} + \text{H} + 2\text{H}_2$	7,5
RD	R22	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow$	$\text{C}_2 + \text{H} + \text{H}$	-
	R23		$\text{CH} + \text{CH}$	-
	R24		$\text{CH}_2 + \text{C}$	-
	R25		$\text{C}_2 + \text{H}_2$	-
AD	R26	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{e}^- \rightarrow$	$\text{C}_2\text{H}^- + \text{H}$	2

Tableau V-3. Processus électroniques pris en compte dans le modèle : réactions avec C_2H_2 et C_2H_2^+

Le choix de ces réactions s'appuie sur nos résultats expérimentaux obtenus par spectrométrie de masse et sur l'analyse des sections efficaces de ces différents processus. Nous avons alors préférentiellement considéré les réactions présentant les sections efficaces les plus importantes et ce pour chaque processus. Notre choix s'est également basé sur les valeurs d'énergie de seuil de réaction.

A titre d'exemple, nous n'avons pas pris en compte les réactions d'ionisations dissociatives de C_2H_2^+ à haut seuil ($E > 20$ eV).

Les principales réactions de recombinaison dissociative disponibles dans la bibliographie (sans seuil) de l'ion acétylène ont toutes été considérées (Reiter and Janev 2010).

La principale espèce négative formée par attachement dissociatif dans les plasmas d'acétylène est le C_2H^- (Benedikt 2010). D'autre part, cette espèce est l'espèce négative qui présente un signal de masse significatif sur les spectres de masse que nous avons obtenus.

3.2.2.2. Calcul des constantes de réaction

Pour le calcul des constantes de réaction, nous avons utilisé un code de résolution de l'équation de Boltzmann des électrons dans les mélanges hydrogène/acétylène (Hassouni, Scott et al. 1997). La fonction de distribution des électrons est calculée pour différentes valeurs du champ électrique.

Les valeurs de constantes de vitesses des différents processus collisionnels impliqués dans le plasma sont déduites de ces fonctions de distribution et des sections efficaces de collisions. L'énergie moyenne des électrons est également estimée et des lissages reliant les constantes de vitesse et l'énergie moyenne des électrons sont construits pour servir de base de données au modèle fluide de simulation de transport dans les plasmas.

Les sections efficaces de la plupart des réactions ont été calculées à partir des relations données par (Janev and Reiter). Pour les réactions de recombinaisons dissociatives, nous avons utilisé les relations fournies par (Larsson, Geppert et al. 2012). Pour la réaction d'attachement dissociatif, nous avons utilisé les sections efficaces issues de résultats expérimentaux de (May, Fedor et al. 2008).

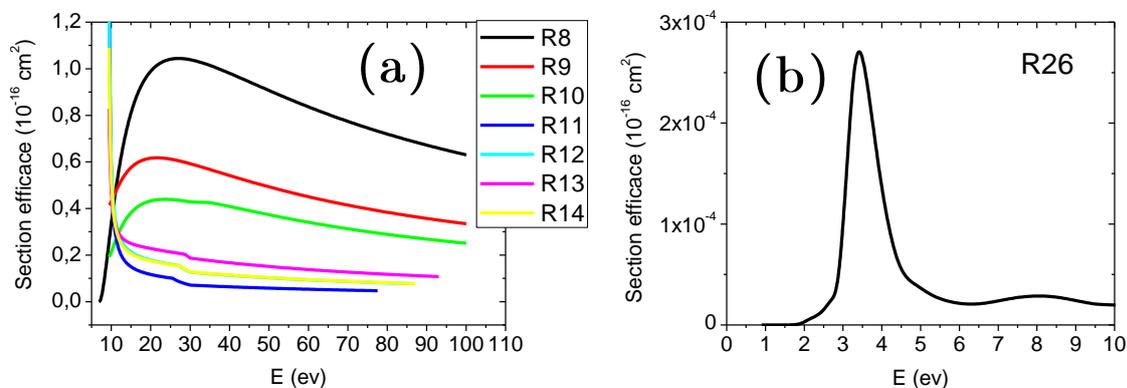


Figure V.21. (a) Exemple de sections efficaces des réactions R1 à R14 calculées à partir des relations données par (Janev and Reiter); (b) section efficace de la réaction R20 (attachement dissociatif) mesurée par (May, Fedor et al. 2008)

3.2.3. Réactions ions-neutres et ions-ions

Les ions lourds positifs et négatifs (jusqu'à 12 C) sont formés par réactions successives avec le C_2H_2 . On obtient alors les réactions présentées dans le Tableau V-4. Les constantes de réactions dépendent de la température du gaz selon une loi d'Arrhenius.

Nous avons utilisés celles obtenues dans les décharges RF citées dans le Tableau V-4.

Création	Réactions	k_r ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)	Références
Ions positifs lourds	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2^+ + \text{H}_2$	$1,4.10^{-15}$	(Anicich, Wilson et al. 2006)
	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_2^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4^+$	$2,8.10^{-16}$	(Anicich, Wilson et al. 2006)
	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_6\text{H}_4^+ \rightarrow \text{C}_8\text{H}_6^+$	$2,9.10^{-16}$	(Anicich, Wilson et al. 2006)
	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_8\text{H}_6^+ \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_6^+ + \text{H}_2$	$1,0.10^{-16}$	(Anicich, Wilson et al. 2003)
	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_{10}\text{H}_6^+ \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_6^+ + \text{H}_2$	$1,0.10^{-16}$	(De Bleecker, Bogaerts et al. 2004)
Ions négatifs lourds	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}^- \rightarrow \text{C}_4\text{H}^- + \text{H}_2$	1.10^{-18}	(Ming, Jan et al. 2008)
	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}^- + \text{H}_2$	1.10^{-18}	(Ming, Jan et al. 2008)
	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_6\text{H}^- \rightarrow \text{C}_8\text{H}^- + \text{H}_2$	1.10^{-18}	(Ming, Jan et al. 2008)
	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_8\text{H}^- \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}^- + \text{H}_2$	1.10^{-18}	(Ming, Jan et al. 2008)
	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_{10}\text{H}^- \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}^- + \text{H}_2$	1.10^{-18}	(Ming, Jan et al. 2008)

Tableau V-4. Réactions ions-acétylène considérés.

Nous avons ensuite considéré les réactions de neutralisation mutuelle entre tous les ions positifs et ions négatifs hydrocarbonés. Ces réactions constituent le canal principal de pertes des ions négatifs. Elles sont présentées dans le tableau suivant :

Réactions	k_r ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)	Références
$\text{C}_{2x}\text{H}^- + \text{C}_{2x}\text{H}_y^+ \rightarrow \text{C}_{2x}\text{H} + \text{C}_{2x}\text{H}_y$	$1,4.10^{-15}$	(Ming, Jan et al. 2008)
$\text{C}_{2x}\text{H}^- + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{C}_{2x}\text{H} + \text{H} + \text{H}$	$2,8.10^{-16}$	(Ming, Jan et al. 2008)
$\text{C}_{2x}\text{H}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_{2x}\text{H} + \text{H}$	$2,9.10^{-16}$	(Ming, Jan et al. 2008)

Tableau V-5. Réactions de neutralisation mutuelle

3.3. Conditions aux limites

Au niveau de la surface du réacteur, i.e., $r=15$ cm, nous supposons que le plasma est constitué exclusivement d'hydrogène et d'acétylène à des densités égales à celles du gaz de charge. L'utilisation de ce type de conditions aux limites, i.e., conditions de type Dirichlet, à au moins une des deux frontières du domaine de simulation est en effet inévitable dans le cas d'un modèle de diffusion-réaction en une dimension. L'utilisation de conditions aux limites, de type Neuman ou Dirichet-Neuman, plus réalistes et qui traduisent des effets catalytiques ou de chimie de surface sur les deux frontières risque d'aboutir à un problème mal posé avec des possibilités de singularités ou d'indéterminations. En réalité, les conditions aux limites de type Dirichlet adoptées à la paroi du réacteur simulent un collage total des espèces formées dans la décharge sur la surface du réacteur et un apport en H_2 et C_2H_2 par diffusion dès que ces deux espèces sont consommées dans la décharge. La conséquence de telles conditions aux limites est forcément une sous-estimation des densités des espèces autres que C_2H_2 et H_2 et la surestimation des densités de ces deux dernières espèces. Il n'en reste pas moins que le modèle proposé devrait permettre de statuer sur les voies de croissance moléculaire et de formation de poussières. Nous pouvons même dire que les densités des espèces de grande taille seront

probablement sous-estimées dans notre modèle. Ceci devra être pris en compte dans l'interprétation de nos résultats.

Sur la surface de l'aimant, le modèle utilise des conditions aux limites de type catalytique. Ces conditions stipulent que les espèces neutres radicalaires (espèces autres que C_2H_2 et H_2 dans le modèle) ou chargées positivement vont réagir en surface sans conduire à la formation de dépôt ou à des effets de gravure (d'où le terme catalytique). Compte tenu de la complexité et de l'inexistence d'information sur les processus de surface nous avons supposé que ces processus catalytiques conduisent tous à la formation de C_2H_2 et H_2 . Cette hypothèse même si elle est très approximative permet de minimiser l'impact du manque d'informations sur les processus de surface. En effet, compte tenu du choix adopté, l'incertitude provenant de ce manque affecte essentiellement les prédictions sur les espèces majeures dont les densités sont importantes et varient très peu dans les conditions de simulation et compte tenu des conditions aux limites choisies.

Ces conditions aux limites s'écrivent :

$$D_s \nabla n_s |_{surface} = \gamma_s \frac{v^*}{4} n_s |_{surface} - W_s^{surface} \text{ pour les neutres}$$

et

$$D_a \nabla n_s |_{surface} = \gamma_s v_B n_s |_{surface} - W_s^{surface} \text{ pour les ions positifs}$$

- Pour les ions nous avons considéré une recombinaison totale, i.e., $\gamma=1$.
- Le coefficient de recombinaison des neutres a été pris égal à 0.9.
- En ce qui concerne les ions négatifs nous avons considéré qu'ils restent piégés dans la décharge et ne sont pas neutralisés sur les parois, $\gamma=0$

L'ensemble des choix, assez inévitable compte tenu du caractère 1D du modèle et de la méconnaissance des processus de surface, effectués sur les conditions aux limites fait que le modèle tendra à sous-estimer les densités des neutres et ions positifs de grande taille.

4. Résultats

Nous allons présenter les premiers résultats obtenus à partir de ce modèle en considérant un mélange H_2/C_2H_2 (50:50). Rappelons que l'objectif principal est de pouvoir proposer *in fine* la voie de nucléation la plus probable.

Tout d'abord, nous présenterons les résultats concernant l'évolution radiale de la température et de la densité électronique.

Nous présenterons ensuite les distributions radiales de densités des espèces ioniques (positives et négatives) et neutres obtenues après 1 seconde de plasma. Nous présenterons également les profils temporels de ces densités dans deux zones de la décharge, i.e. au niveau de la source ($r=1,5$ cm) et au niveau de la paroi ($r=15$ cm).

Enfin, nous donnerons les taux de nucléations associés aux voies de croissance par ions positifs, ions négatifs et neutres en fonction du temps dans la zone proche de l'aimant ($r=1,5$ cm). Les mêmes **résultats seront** présentés en distribution radiale après une seconde de décharge.

4.1. Distribution radiale de la T_e et de la n_e après 1 seconde de temps de décharge

Nous avons présenté les résultats obtenus sur la **Figure V.22**. On observe des profils analogues à ceux obtenus expérimentalement par sonde de Langmuir (cf. **Figure V.18**). On observe une très forte augmentation de la n_e et de la T_e dans les zones à forts champs magnétiques. Ces deux valeurs décroissent à mesure que l'on s'éloigne de la source. La T_e passe de ~ 4 eV dans la zone ECR à ~ 1 eV dans les zones froides (proche des parois). La densité électronique décrit le même profil que la T_e . Elle passe de $\sim 6.10^{16}$ m^{-3} et chute drastiquement vers des valeurs proches de 10^{14} m^{-3} . Les mesures de n_e réalisée par interférométrie dans ces conditions donne des valeurs moyennes de $\sim 1.10^{16}$ m^{-3} en bonne correspondance avec ces résultats.

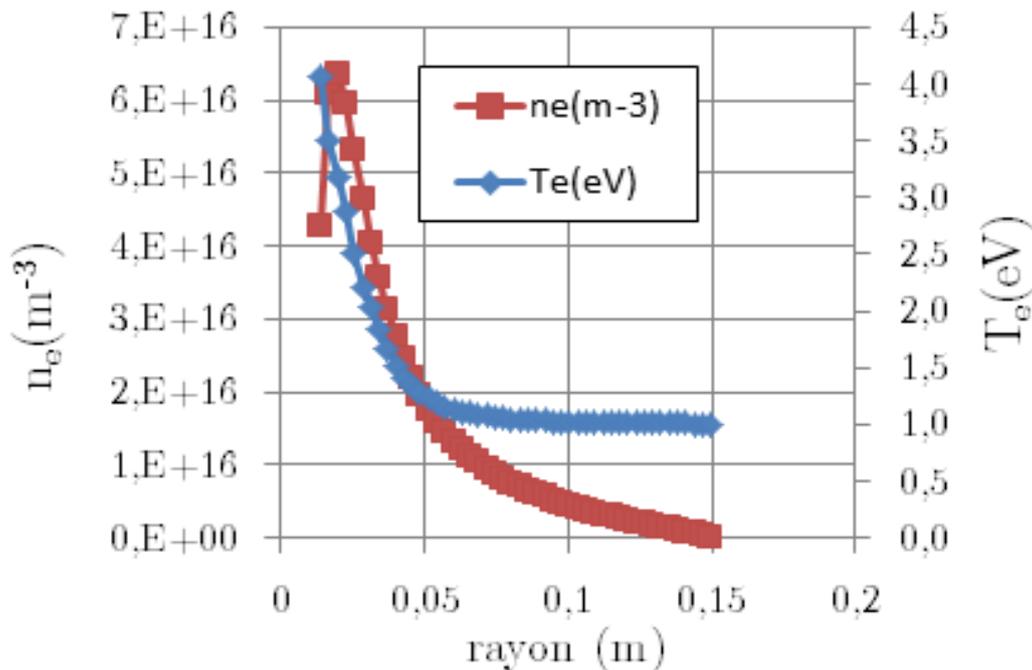


Figure V.22. Distribution radiale de la T_e et de la n_e après 1 seconde de temps de décharge

Ces résultats présagent d'un fort taux d'ionisation dans les zones ECR et prévoit un fort attachement dans les zones froides de la décharge.

Regardons maintenant l'évolution de la densité des espèces dans la décharge en fonction du temps et de la position radiale.

4.2. Analyse des distributions radiales et temporelles de la densité des ions positifs.

Nous allons ici comparer l'évolution de la densité ions positifs. Pour l'ensemble des courbes, nous présenterons à chaque fois la densité C_n^+ (ou C_n^- et C_n) comme la somme de toutes les espèces avec n atomes de carbone (peu importe le nombre d'atome d'hydrogène). La **Figure V.23** représente l'évolution temporelle (jusqu'à 1 s) des densités des ions positifs au niveau de la surface de l'aimant et la **Figure V.24** présente les distributions radiales obtenues après un temps de décharge de 1 seconde.

A partir de ces deux figures, on observe assez clairement que les ions positifs majoritaires sont les espèces à faibles nombres de carbones. Dans les régions proches de l'aimant, les C_2^+ sont majoritaires car les électrons de fortes énergies confinés dans la zone magnétique entretiennent les réactions d'ionisation directe et dissociative du C_2H_2 qui est l'espèce neutre majoritaire.

En s'éloignant de la décharge les ions C_4^+ deviennent majoritaires dans les zones extérieurs au fort champ magnétique à partir des réactions des ions C_2^+ avec le C_2H_2 dont les constantes de réactions sont supérieures aux réactions menant à la formation d'ions positifs avec $n > 4$ (cf. **Tableau V-4**). Les densités des espèces avec $n > 4$ décroissent d'autant plus que n est important. Il reste que la densité des ions positifs est de manière générale assez importante.

On peut également noter que toutes les espèces sont présentes au niveau de l'aimant et leurs densités y restent stables pendant des durées allant jusqu'au moins 1 seconde. Faisons remarquer que dans nos conditions expérimentales, les temps de résidence des neutres sont inférieurs à 500 ms.

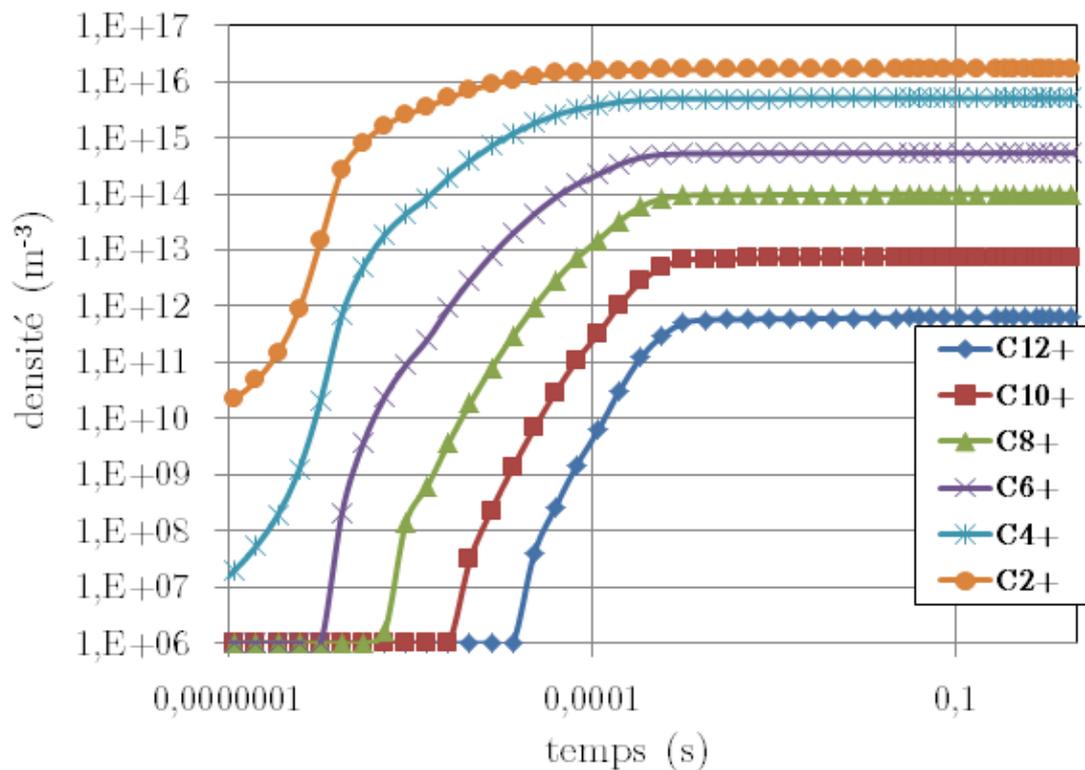


Figure V.23. Evolution des densités des ions positifs avec le temps au niveau de la surface de l'aimant, i.e., $r=1.5$ cm. La densité de l'ion C_n^+ représente la somme des densités des ions positifs possédant n atomes de carbone.

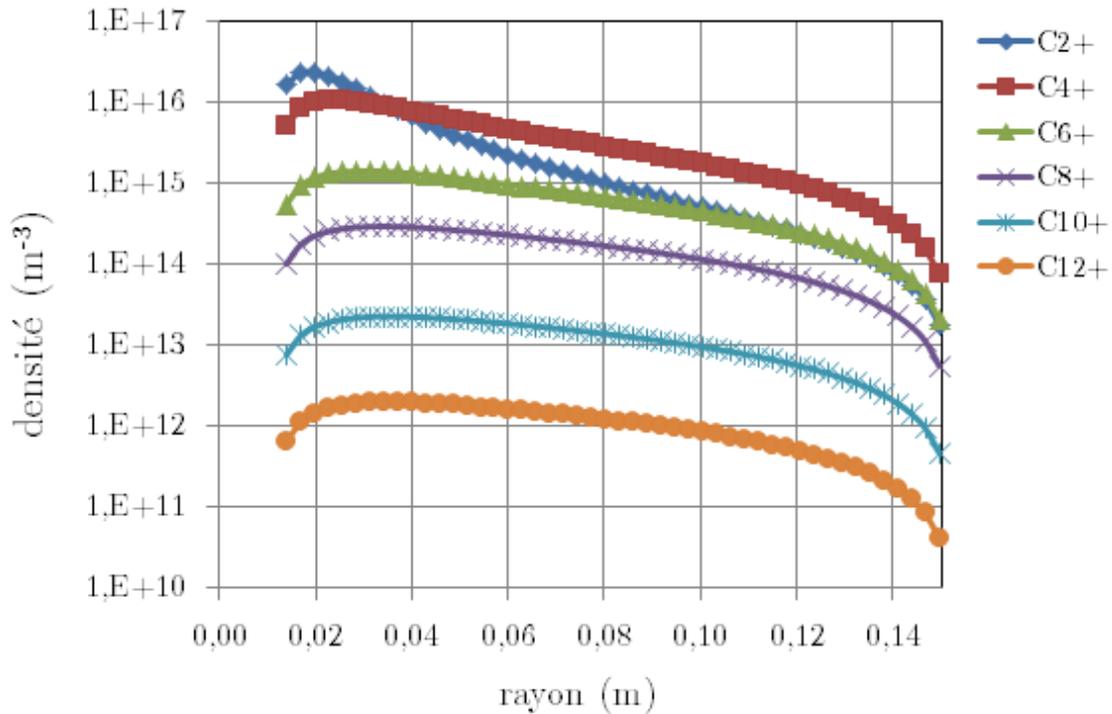


Figure V.24. Variation des densités des ions positifs avec la position radiale pour un temps de décharge de 1 s. La densité de l'ion C_n^+ représente la somme des densités des ions positifs possédant n atomes de carbone

4.3. Analyse des distributions radiales et temporelles de la densité des ions négatifs.

Analysons maintenant les mêmes types de représentation pour les ions négatifs correspondant toujours à un nombre d'atomes de carbone allant de $n=2$ à 12. La **Figure V.25** représente l'évolution temporelle (jusqu'à 1 s) des densités des ions négatifs au niveau de la surface de l'aimant et la **Figure V.26** présente les distributions radiales obtenues après un temps de décharge de 1 seconde. Le premier résultat marquant est la faible densité de l'ion majoritaire (C_2^-) par rapport à la densité d'ions positifs aux abords de la source ECR.

La densité des ions C_2^- atteint à peine 1.10^{14} m^{-3} (deux ordres de grandeurs inférieur aux ions C_2^+). Les autres espèces sont totalement négligeables par rapport aux densités de la plupart des ions positifs. La faible diminution de la densité des ions négatifs quand on s'éloigne de l'aimant est principalement dues aux processus de recombinaison mutuelle avec les ions positifs. En s'éloignant de la zone ECR, la densité des ions négatifs lourds croît très fortement aux abords des parois dans les zones froides par réactions successives avec l'acétylène.

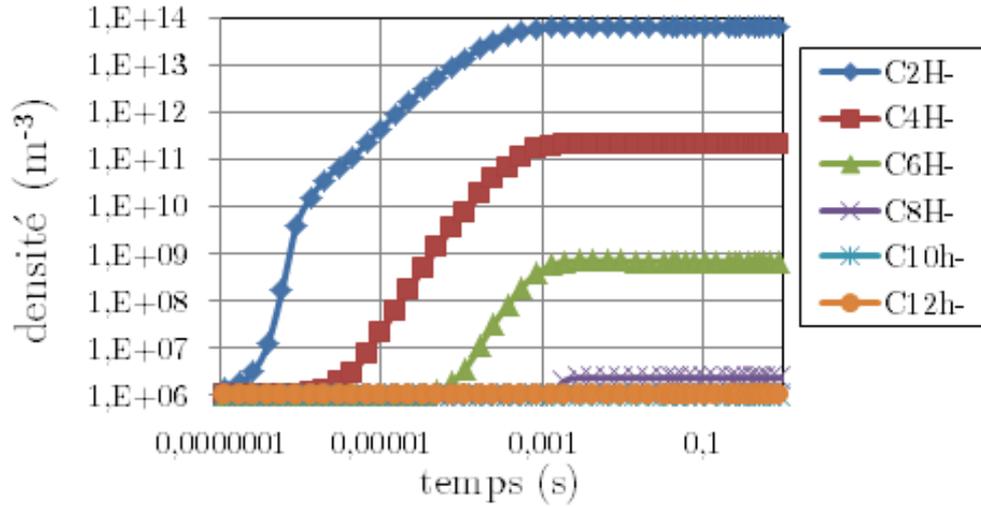


Figure V.25. Evolution des densités des ions négatifs avec le temps au niveau de la surface de l'aimant, i.e., $r=1.5$ cm. La densité de l'ion C_n^- représente la somme des densités des ions négatifs possédant n atomes de carbone

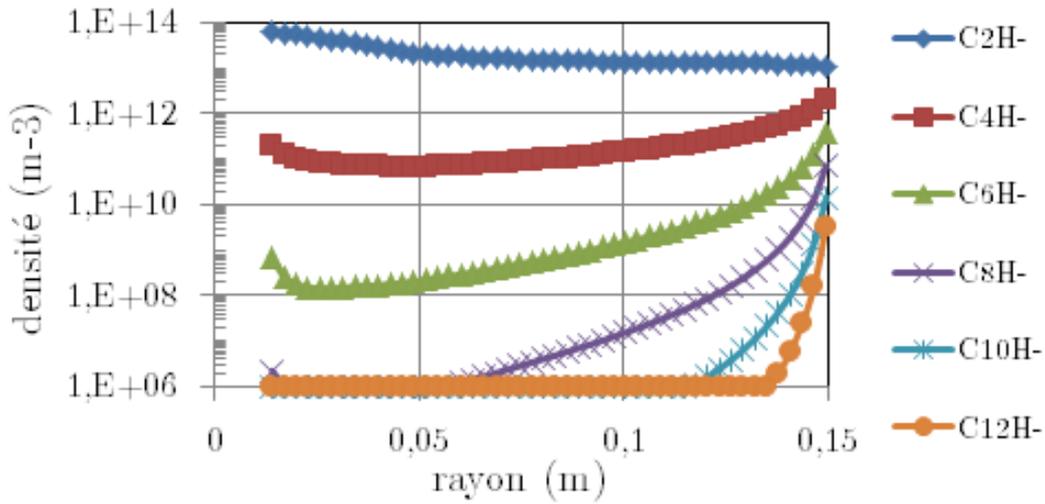


Figure V.26. Variation des densités des ions négatifs avec la position radiale pour un temps de décharge de 1 s. La densité de l'ion C_n^- représente la somme des densités des ions négatifs possédant n atomes de carbone

4.4. Analyse des distributions radiales et temporelles de la densité des neutres

Intéressons-nous maintenant aux espèces neutres correspondant toujours à un nombre d'atomes de carbone allant de $n=2$ à 12. La **Figure V.27** représente l'évolution temporelle (jusqu'à 1 s) des densités des neutres au niveau de la surface de l'aimant et la **Figure V.28** présente les distributions radiales obtenues après un temps de décharge de 1 seconde. Nous pouvons observer que les densités sont proches de celles des ions positifs. De plus les profils globaux de l'ensemble des espèces sont également similaires. Cette tendance est liée à la proportion importante prise par les réactions de recombinaisons dissociatives des ions moléculaire correspondants qui sont à la source de la quasi-totalité des neutres de grande taille.

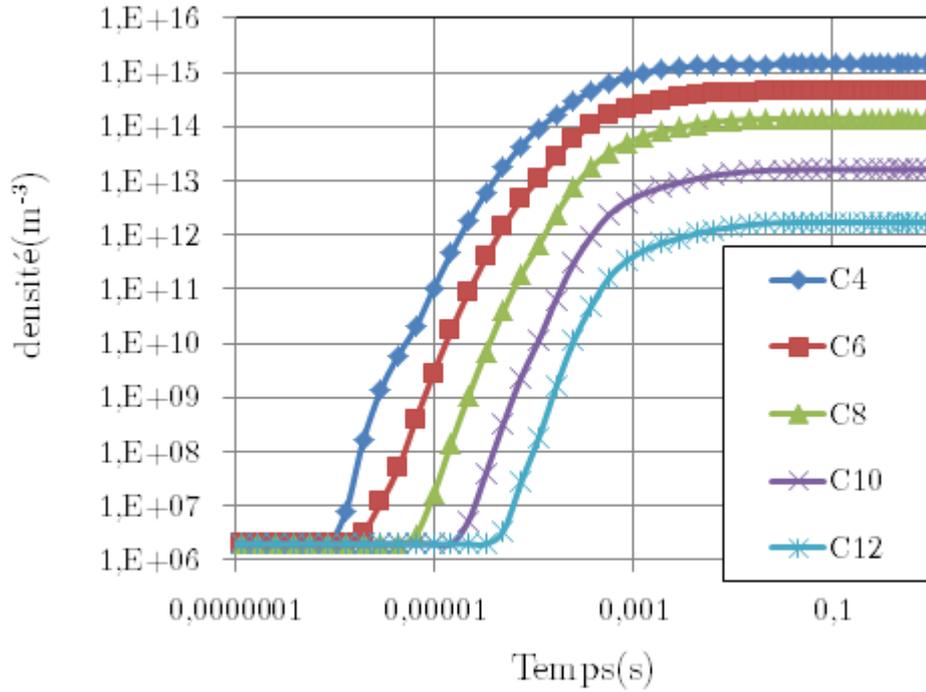


Figure V.27. Evolution des densités des neutres avec le temps au niveau de la surface de l'aimant, i.e., $r=1.5$ cm. La densité de C_n représente la somme des densités des neutres possédant n atomes de carbone.

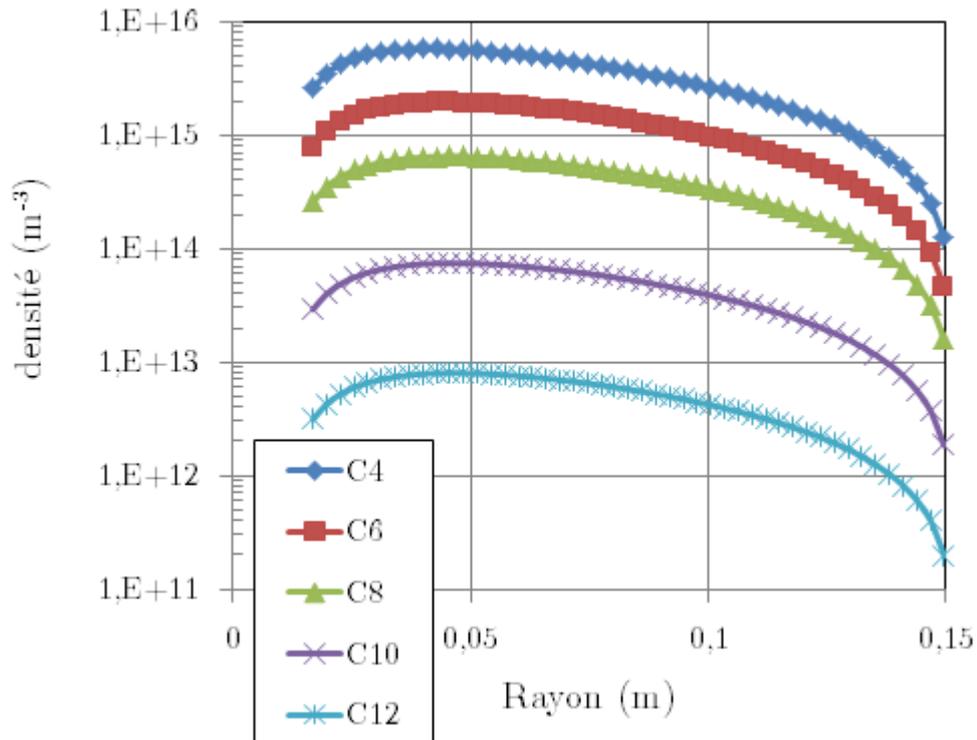


Figure V.28. Variation des densités des neutres avec la position radiale pour un temps de décharge de 1 s. La densité de C_n représente la somme des densités des neutres possédant n atomes de carbone.

Pour illustrer ce fait nous avons nous avons présenté dans la **Figure V.29** les neutres de grande taille (plus de 2 carbones) provenant de la croissance moléculaire mettant en jeu uniquement des molécules neutres. On peut alors observer que la densité de ces espèces est très faible en comparaison à la densité totale des neutres. Ceci montre clairement la prédominance de la voie de croissance par ions positifs non seulement dans la production d'ions mais également de neutres de grande taille.

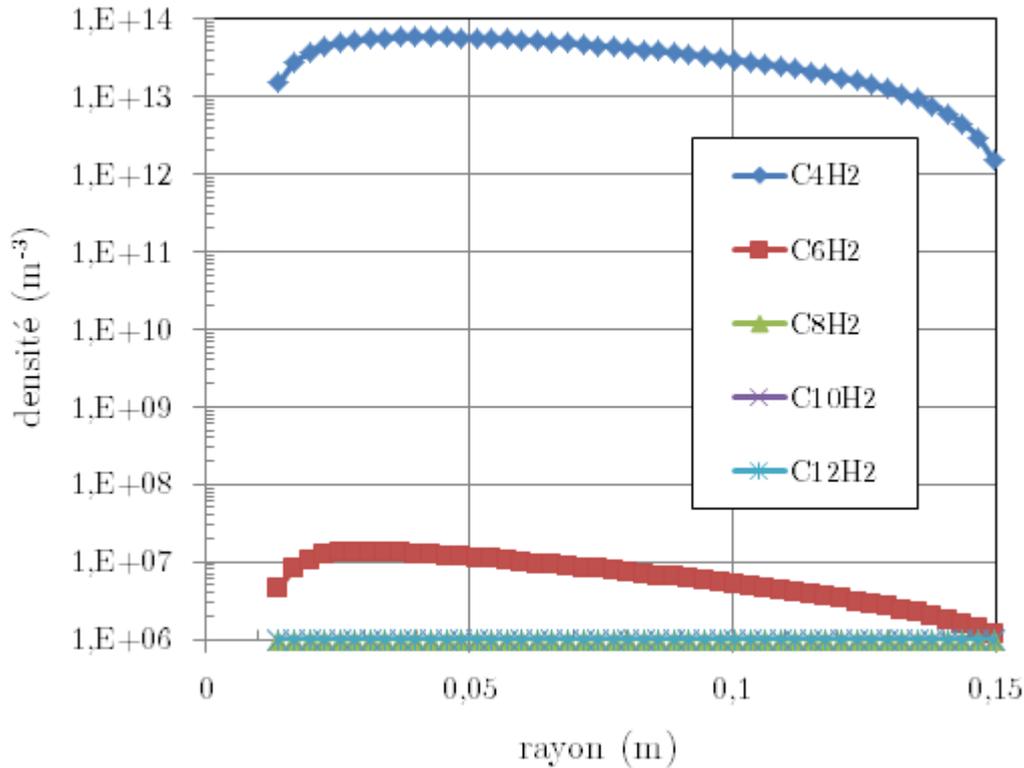
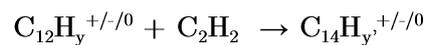


Figure V.29. Variation des densités des neutres obtenus par croissance moléculaire n'impliquant que des molécules neutres, i.e., nous avons retranché la densité des molécules neutres obtenues par recombinaison dissociative des ions moléculaires, avec la position radiale pour un temps de décharge de 1 s. La densité de C_n représente la somme des densités des neutres possédant n atomes de carbone.

4.5. Evaluation des taux de nucléation de C_{12}^- , C_{12}^+ et C_{12}

A partir des densités des espèces possédant 12 atomes de carbone, nous pouvons estimer les taux de nucléation par les différentes voies de croissance moléculaire en supposant que le taux de nucléation est donné par la vitesse de réaction de croissance moléculaire :



Nous avons présenté les résultats obtenus toujours en fonction du temps de décharge à la position proche de l'aimant (cf. **Figure V.30**) et de la distance (cf. **Figure V.31**).

On remarque que la nucléation par croissance moléculaire des ions négatifs est totalement négligeable dans tout le volume de nos décharges (dans la zone à fort champ magnétique et en

dehors de cette zone). La nucléation directe à partir des ions positifs d'une part, et celle mettant en jeu les neutres obtenus par recombinaison dissociative et mutuelle des ions positifs sont du même ordre de grandeur et dominent totalement le phénomène de croissance moléculaire dans nos plasmas.

A partir de ces résultats on peut conclure que le mécanisme de croissance moléculaire des ions positifs joue un rôle déterminant dans le phénomène de nucléation dans les plasmas magnétisés d'acétylène. La situation est donc très différente de celle des plasmas RF à couplage capacitif où on suppose que la nucléation résulte d'un mécanisme de croissance d'ions négatifs piégés électrostatiquement dans la décharge.

Dans notre cas l'association de la magnétisation des électrons et du transport ambipolaire des espèces chargées conduit à une forte réduction du transport des espèces chargées qui se trouvent alors avec des temps de séjour bien supérieur au temps nécessaire pour produire des molécules de grande taille. Cette voie de nucléation est en outre fortement favorisée par les fortes densités des plasmas considérés, i.e., 1 à 2 ordres de grandeurs plus importantes que dans les plasmas RF à couplage capacitif.

Enfin la voie de nucléation par croissance d'ions positifs est caractérisée par des temps caractéristiques de nucléation extrêmement brefs, i.e., de l'ordre de la milliseconde. Les valeurs de taux de nucléation obtenus sont relativement élevées et dépassent les 10^{15} nuclei.m⁻³.s⁻¹, soit 10^9 nuclei.cm⁻³.s⁻¹. Cela veut dire que la densité de nuclei produits en une dizaine de secondes est du même ordre que la densité du plasma.

Cela laisse présager un effet *dusty plasma* très important dans ces décharges, surtout lorsque l'on considère que les simulations présentées ici ne correspondent pas aux conditions les plus propices à la formation de poussières (présence d'hydrogène en quantité importante).

Il faut également rappeler que les conditions aux limites adoptées pour nos équations de transport conduisent inévitablement à sous-estimer les densités des neutres et ions positifs de grande taille, et par voie de conséquence, les taux de nucléation correspondant aux voies de croissance moléculaire mettant en jeu ces espèces. Il en résulte de ce point de vue que le niveau du taux de nucléation par les voies mettant en jeu les ions positifs devrait être plus grand que ce qui est prédit par notre modèle.

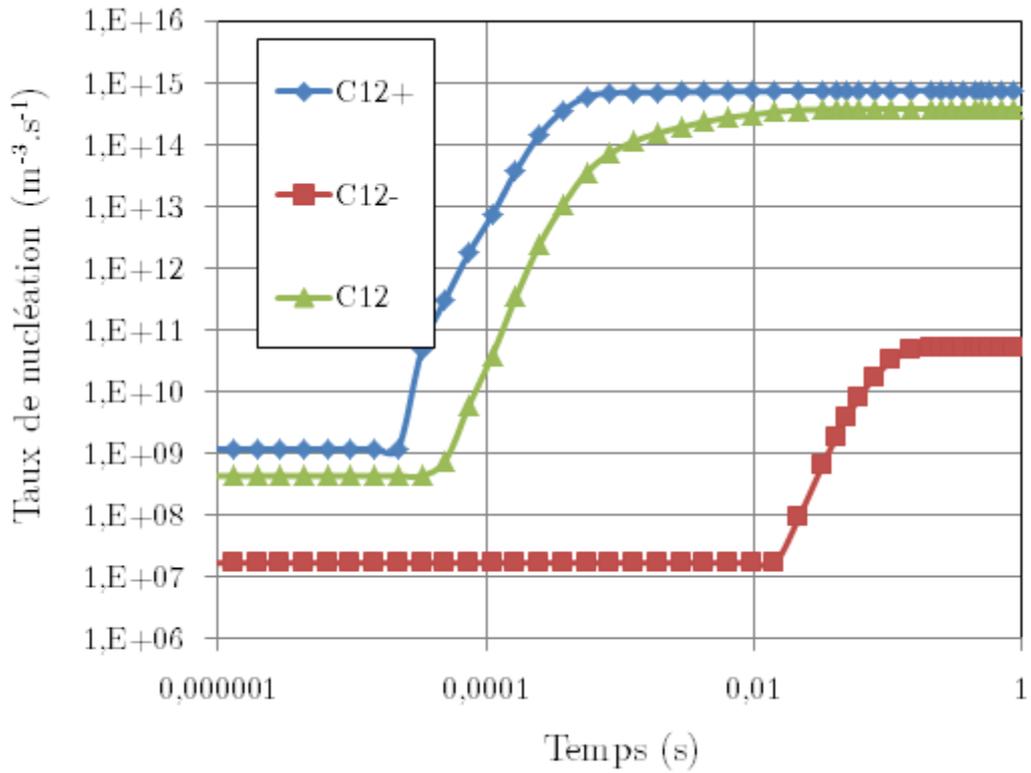


Figure V.30. Evolution des taux de nucléation dus aux voies de croissance par ions positifs(C_{12}^+), ions négatifs (C_{12}^-) et neutres (C_{12})avec le temps au niveau de la surface de l'aimant, i.e., $r=1.5$ cm.

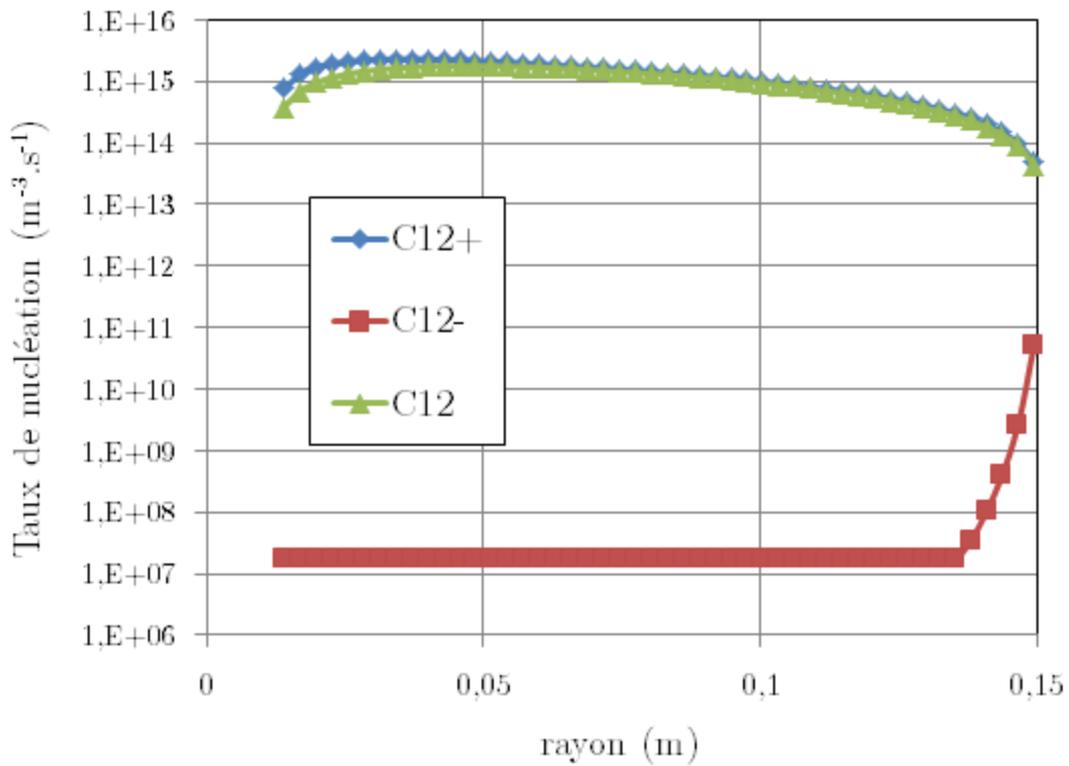


Figure V.31. Variation des taux de nucléation dus aux voies de croissance par ions positifs(C_{12}^+), ions négatifs (C_{12}^-) et neutres (C_{12}) avec la position radiale pour un temps de décharge de 1 s.

E. CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence la formation de poussières à partir d'un plasma magnétisé composé d'acétylène et d'argon. Les expériences réalisées en extinction laser ont permis de statuer sur la croissance cyclique des poussières. Les clichés MEB ont confirmé ces résultats par la présence de deux populations bien distinctes. Ces poussières ont été récoltées uniquement dans les zones éloignées de la décharge alors que les signaux d'extinction ont été obtenus au centre de la décharge. Cela témoigne de la croissance des processus dans les zones du plasma central où les champs magnétiques sont intenses. Ces poussières une fois formées sont alors éjectées vers les parois du réacteur par les forces de thermophorèse qui sont dominantes face aux autres forces. Ceci a été confirmé par les expériences d'imagerie par diffusion laser qui ont permis l'observation de poussières animées d'un mouvement latéral partant du centre vers les zones latérales de la décharge. Ce résultat a été appuyé par un modèle dynamique des poussières qui a donné des vitesses et des trajectoires analogues à celles observées expérimentalement. La formation des poussières au centre de la décharge a été confirmée par un modèle de transport réactif du plasma qui montre que la densité des espèces résultant de la croissance moléculaire est très importante dans la zone centrale de la décharge. Ces espèces sont les ions positifs et les neutres provenant de la recombinaison dissociative ou la neutralisation mutuelle de ces ions. Dans ces décharges magnétisées fonctionnant avec un aimant permanent le transport radial est fortement réduit. Il en découle de forts gradients de densités en s'éloignant de la décharge. La zone la plus réactive et la plus propice à la formation de poussières est le donc le centre de la décharge.

Cette zone très réactive mène à un autre phénomène qui survient en parallèle de la formation de poussières. Il s'agit de la formation de dépôt sur l'aimant de la source MO-ECR. Ce dépôt en croissance finit par s'écailler et produit alors des fragments de poussières analogues à celles retrouvées dans les plasmas de fusion. Ces poussières se distinguent par leur régime balistique qui les envoie directement dans les zones basses de la décharge du fait de la force de gravité s'appliquant sur ces fragments de taille micrométrique.

On peut finalement proposer le schéma suivant dans ce type de décharge :

- Les réactions de nucléation des poussières sont initiées par la croissance d'ions lourds et éventuellement de neutres issues de leur recombinaison dissociative.
- Ces poussières ont encore des tailles assez faibles pour être confinées par la force électrique.
- Cependant, dans ces décharges micro-ondes les champs électriques, et les forces de piégeage électrostatique qui en résultent, sont relativement faibles.
- Les poussières sont alors vite libérées de ces forces par les forces de thermophorèse qui les attirent vers les parois latérales.
- En arrivant dans les zones latérales et froides, les gradients thermiques sont très faibles, les poussières ne sont plus accélérées.
- Elles se déposent alors dans les zones latérales.

F. REFERENCES

- Anicich, V. G., P. Wilson, et al. (2003). "Termolecular ion-molecule reactions in Titan's atmosphere. IV. A search made at up to 1 micron in pure hydrocarbons." Journal of the American Society for Mass Spectrometry **14**(8): 900-915.
- Anicich, V. G., P. F. Wilson, et al. (2006). "An ICR Study of Ion-Molecules Reactions Relevant to Titan's Atmosphere: An Investigation of Binary Hydrocarbon Mixtures up to 1 Micron." Journal of the American Society for Mass Spectrometry **17**(4): 544-561.
- Benedikt, J. (2010). "Plasma-chemical reactions: low pressure acetylene plasmas." Journal of Physics D: Applied Physics **43**(4): 043001.
- Bird, R. B. and O. Hassager (1987). Dynamics of Polymeric Liquids: Fluid mechanics, Wiley.
- Bouchoule, A. (1999). Dusty Plasmas: Physics, Chemistry, and Technological Impact in Plasma Processing, Wiley.
- Chaâbane, N., P. Roca i Cabarrocas, et al. (2004). "Trapping of plasma produced nanocrystalline Si particles on a low temperature substrate." Journal of Non-Crystalline Solids **338-340**: 51-55.
- Couëdel, L., M. Mikikian, et al. (2006). "Residual dust charges in discharge afterglow." Physical Review E **74**(2): 026403.
- De Bleeker, K., A. Bogaerts, et al. (2004). "Numerical investigation of particle formation mechanisms in silane discharges." Physical Review E **69**(5): 056409.
- Delacqua, L. C. (2012). Thesis, University Sorbonne Paris Cité - Paris 13.
- E. Thomas, J., R. L. Merlino, et al. (2012). "Magnetized dusty plasmas: the next frontier for complex plasma research." Plasma Physics and Controlled Fusion **54**(12): 124034.
- Hassouni, K., C. D. Scott, et al. (1997). "Non-Maxwellian effect on species and energy transport in moderate pressure H₂ plasmas." Surface and Coatings Technology **97**(1-3): 391-403.
- Janev, R. and D. Reiter Atomic & Molecular database.
- Kortshagen, U. and U. Bhandarkar (1999). "Modeling of particulate coagulation in low pressure plasmas." Physical Review E **60**(1): 887-898.
- Larsson, M., W. D. Geppert, et al. (2012). "Ion chemistry in space." Reports on Progress in Physics **75**(6): 066901.
- Lee, K. C. (2015). "Analysis of Bohm Diffusions Based on the Ion-Neutral Collisions " IEEE Transactions on Plasma Science **43**(2): 494-500.
- Lieberman, M. A. and A. J. Lichtenberg (2005). Principles of Plasma Discharges and Materials Processing.
- May, O., J. Fedor, et al. (2008). "Absolute cross sections for dissociative electron attachment to acetylene and diacetylene." Physical Review A **77**(4): 040701.
- Ming, M., B. Jan, et al. (2008). "New pathways for nanoparticle formation in acetylene dusty plasmas: a modelling investigation and comparison with experiments." Journal of Physics D: Applied Physics **41**(22): 225201.
- Moisan, M. and J. Pelletier (2006). Physique des Plasmas collisionnels.
- Reiter, D. and R. K. Janev (2010). "Hydrocarbon Collision Cross Sections for Magnetic Fusion: The Methane, Ethane and Propane Families." Contributions to Plasma Physics **50**(10): 986-1013.
- Stoffels, W. (1994). Electrons, ions and dust in a radio-frequency discharge. Thesis, Eindhoven University of Technology.

Chapitre VI

Sources de production de poussières
de tungstène

« Applications au contexte des machines de fusion
thermonucléaires »

Chapitre VI. Sources de production de poussières de tungstène

« Application au contexte des machines de fusion thermonucléaire »

Dans ce chapitre, notre objectif est de déterminer les sources de production possibles de poussières à partir d'une cible de tungstène dans un plasma d'hydrogène.

*Pour ce faire nous avons eu recours à l'utilisation du réacteur Casimir 2 pour étudier la formation de poussières à partir de modification morphologique à la surface du tungstène. Plus spécifiquement, il s'agira de traiter le cas des blisters que nous avons introduit dans le **Chapitre I**. Nous verrons que ces blisters peuvent se rompre et produire des poussières.*

Nous présenterons ensuite les résultats concernant la production de poussières à partir d'un régime de pulvérisation. Nous avons utilisé un système de polarisation impulsionnel dans le réacteur Monosource au cours de cette thèse. Nous avons travaillé avec les deux types de décharge MO et MO-ECR. Nous avons analysé les poussières formées par microscopie et nous avons également analysé la phase plasma par extinction laser, interférométrie micro-onde et, plus ponctuellement, par spectroscopie d'émission pour vérifier la présence du tungstène dans le plasma.

Enfin, nous présenterons les résultats préliminaires concernant la formation de gouttelettes de tungstène analogues à celles retrouvées dans les machines de fusion.

Nous avons également évalué, quand cela a été possible, les densités de poussières formées durant ces processus de pulvérisation.

A. INTRODUCTION

1. Pourquoi étudier les poussières de tungstène ?

Depuis 2013, le conseil ITER a décidé de retenir le tungstène comme unique candidat pour habiller les parois du divertor (divertor full-W) (Ezato, Suzuki et al. 2015). Ce choix a succédé à la configuration du divertor en tuiles de CFC (Composite en Fibre de Carbone) revêtu d'un film de W déposé par PVD (Physical Vapour Deposition). Au vu des évolutions constantes de ce projet, la communauté 'fusion' est amenée à réévaluer constamment les problématiques liées à l'interaction plasma-surface (IPS). Celles concernant notre domaine d'action (bombardement ionique sous immersion plasma) peuvent être classées en deux parties :

- ✓ La première est relative à l'endommagement du tungstène après sollicitation thermique et mécanique induite par le bombardement des espèces du plasma.
- Cette première partie est largement étudiée (Braams and Chung 2015) (théoriquement et expérimentalement) depuis la fin des années 90 lorsque le tungstène est devenu un candidat sérieux comme matériau constitutif du divertor.

- ✓ La seconde partie est relative à l'interaction des atomes (ions) de W avec le plasma. Ceci peut entraîner une perte d'énergie du plasma par rayonnement Bremsstrahlung d'une part et la formation de poussières dans le plasma d'autre part.
- Cette partie a été et continue d'être étudiée d'un point de vue théorique mais reste nettement moins étudiée d'un point de vue expérimental. En effet, les expériences consacrées aux poussières dans les tokamaks existants qui représentent le meilleur comparatif à ITER sont limitées aux résultats d'imageries ou à l'étude des poussières récupérées après fonctionnement des tokamaks. Cela ne permet pas d'identifier leur source et leurs mécanismes de formation.

De plus, la production de poussières de tungstène a longtemps été sous-estimée pour les principales raisons suivantes :

- ✓ Le faible taux d'érosion du W et sa faible réactivité avec l'hydrogène ont souvent amené les chercheurs à sous-estimer sa propension à former des poussières, du moins par rapport aux autres matériaux envisagés pour le divertor et les parois des tokamak (C, Be).

- ✓ Son taux de pulvérisation net peut être drastiquement réduit du fait de son re-dépôt immédiat durant sa première giration de Larmor. Nous avons réalisé sur la **Figure VI.1** un schéma explicite du phénomène de re-dépôt. A titre de comparaison, nous avons également donné l'exemple du carbone. Concrètement, plus la masse de l'atome est importante (W) plus sa longueur d'ionisation sera faible devant son rayon de Larmor ρ_{w+} . Si le champ magnétique est intense, l'ion formé retournera immédiatement à la surface. A l'inverse, le carbone de faible masse aura une longueur d'ionisation plus importante que son rayon de Larmor ρ_{C+} . Il subira moins l'influence du champ magnétique et se retrouve dans le plasma.

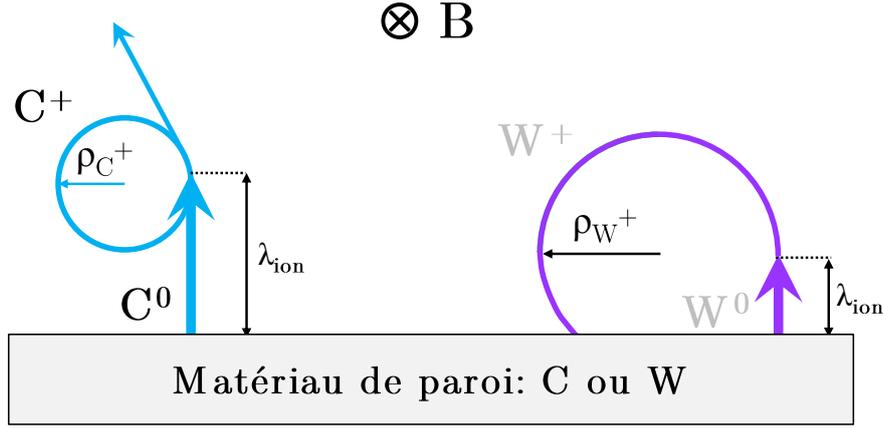


Figure VI.1. Représentation schématique de l'incidence de la longueur d'ionisation en fonction de la masse du matériau considéré.

Pour des conditions de n_e et T_e élevées ($> 10^{20} \text{ m}^{-3}$ et $> 100 \text{ eV}$ respectivement), le taux de pulvérisation peut être réduit si le facteur $p \ll 1$ (Chankin, Coster et al. 2014). Ce facteur correspond à la propension de l'atome à se redéposer, il peut être calculé de la façon suivante :

$$p = \tau_{ion} \omega_{gyro} = \frac{\lambda_{ion}}{\rho_{W^+}} \quad \text{VI.1}$$

où, τ_{ion} est le temps d'ionisation du tungstène neutre W^0 , ω_{gyro} est la fréquence angulaire de giration de W^{1+} , λ_{ion} est la longueur d'ionisation de W^0 et ρ_{w^+} est le rayon de Larmor de W^{1+} . Pour des valeurs de n_e et T_e élevées ($> 10^{21} \text{ m}^{-3}$ et $> 100 \text{ eV}$ respectivement), le rayon de giration du W^+ est nettement supérieur à la longueur d'ionisation. Ainsi, un atome de tungstène neutre éjecté de la surface est ionisé puis redéposé immédiatement.

- ✓ Les poussières émises de la surface suite à un arc ou un ELM doivent posséder une vitesse critique $v_{crit} \sim 40 \text{ m.s}^{-1}$ pour pouvoir traverser la dernière ligne de surface magnétique fermée (LCMS pour Last Closed Magnetic Surface en anglais) et se retrouver dans le plasma de cœur (Laux, Balden et al. 2014).

Néanmoins, le bombardement des particules (neutrons, ions, électrons) peut induire d'autres phénomènes capables d'initier la formation de poussières et de passer outre ces restrictions. Typiquement, si les valeurs de n_e et T_e sont faibles dans les régions très éloignées du plasma de cœur, les rayons de Larmor sont assez faibles pour que les atomes (ions) puissent participer à des réactions de nucléation en phase homogène. Mais rappelons que d'autres phénomènes peuvent induire la formation de poussières : la pulvérisation physique, le dépôt, le re-dépôt ... (cf. Chapitre I).

2. Les dangers liés aux poussières

La connaissance des tailles et des densités de poussières sont nécessaires pour assurer la sécurité d'exploitation future des machines de fusion à l'échelle industrielle, d'un point de vue de la santé publique et de la sécurité d'opération.

2.1. Santé publique

Les poussières peuvent se charger en tritium (El-Kharbachi, Chêne et al. 2014). Leur inhalation peut provoquer des risques pour la santé. Les poussières de tungstène peuvent être cancérigènes (Laulicht, Brocato et al. 2015). Les filtres HEPA (*High Efficiency Particulate Air en anglais*) utilisés pour éviter les contaminations ne sont qu'à $\sim 97\%$ efficaces pour des particules comprises entre 100 et 200 nm (Dine, Aïd et al. 2015). Lors des phases de nettoyage ou de maintenance, les particules présentant ces tailles ne sont pas toutes éliminées et peuvent induire un risque important pour les techniciens lors de l'ouverture du réacteur.

2.2. Sécurité d'opération

La sécurité d'opération peut être mise en danger dans le cas d'une entrée d'air accidentelle (LoVA pour *Loss of Vacuum Accident en anglais*) (Rosanvallon, Grisolia et al. 2008). Le risque de produire de l'hydrogène devient important sur des surfaces chaudes. Les risques d'explosion en présence de poussières, d'air et d'hydrogène posent le problème de la sécurité d'opération. D'un point de vue purement fonctionnel, la présence de poussières dans le plasma de cœur a pour conséquence de diminuer la durée du plasma.

2.3. Limitation de l'inventaire des poussières

L'ensemble de ces restrictions conditionne la quantité de poussières acceptable pour un cycle de fonctionnement : 1 tonne de poussières (toutes natures confondues) et moins de 100 kg sur les surfaces chaudes en l'absence de poussières de carbone (Shimada, Pitts et al. 2013). La connaissance de cette quantité est primordiale. Néanmoins, la connaissance de la distribution en taille des poussières l'est tout autant. Des poussières de faibles tailles (nanométriques) présentent des risques plus importants pour la santé publique. Les poussières de grosses tailles quant à elles réduisent la durée de vie du plasma.

3. Objectifs

Nos objectifs sont d'évaluer les sources de productions de poussières de tungstène principalement à partir d'un plasma d'hydrogène. Il ne s'agit pas uniquement de former des poussières de tungstène dans un plasma, cela est déjà fait depuis bon nombre d'années par des procédés d'arc électrique ou d'interaction laser cible. Il s'agit surtout de former des poussières dans un environnement proche des conditions que l'on peut retrouver dans les plasmas de bord des machines de fusion. L'utilisation d'un plasma froid est alors un bon moyen de comprendre les mécanismes de production ou dans une moindre mesure afin d'établir les conditions de formation des poussières. Cette partie a donc vocation à traiter cette problématique en considérant plusieurs scénarii de production de poussières. Pour cela, nous avons polarisé une cible de tungstène exposée dans nos différentes décharges qui permettent d'appréhender les différents scénarii de production. Ces voies de production seront décrites dans les trois parties qui constituent ce chapitre.

Pour finir cette partie introductive, nous donnons en **Figure VI.2** un exemple de poussières de tungstène que l'on obtient dans le réacteur CASIMIR 2 en plasma d'argon.

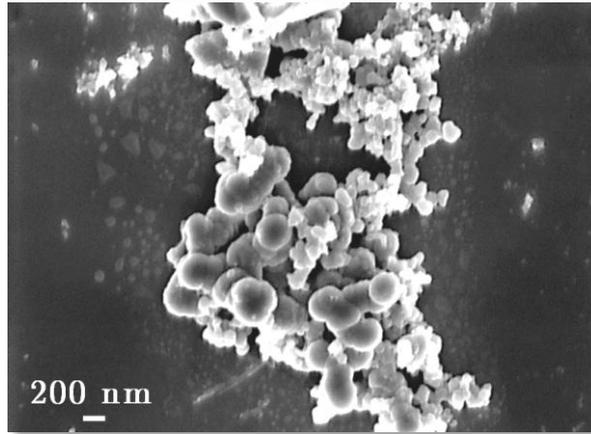


Figure VI.2. Exemple d'image MEB de poussières de tungstènes obtenus en plasma Ar

B. PRODUCTION DE POUSSIÈRES PAR BLISTERING BURST

Nous avons introduit le blistering dans le **Chapitre I**. Nous allons maintenant décrire plus en détails ce phénomène avant d'évaluer sa propension à former des poussières.

1. Le blistering

1.1. Présentation

Lorsque des ions (H^+) impactent une cible de tungstène, ils peuvent transférer une partie de leur énergie aux atomes du réseau par collisions élastiques ou inélastiques et ainsi créer des défauts dans la matrice du tungstène (Eckstein and Urbassek 2007). Pour pouvoir initier la création de défauts, il faut que l'énergie transmise T (par collision élastique) soit largement supérieure à l'énergie seuil de déplacement du matériau E_D (Amano and Seidman 1984).

Son expression est donnée par :

$$T = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_i \quad \text{VI.2}$$

où, M_1 et M_2 sont respectivement les masses de l'espèce incidente et de l'espèce cible et E_i l'énergie de l'espèce incidente.

Dans le cas du tungstène, E_D est estimée expérimentalement et numériquement autour de 90 eV (Broeders and Konobeyev 2004; Björkas, Nordlund et al. 2009). Pour le couple H/W, si l'on considère que $E_D=90$ eV, l'ion H^+ ne crée pas de défauts si son énergie est inférieure à $\sim 4,2$ keV.

Néanmoins, des modifications morphologiques et structurelles sont observées lors de l'implantation d'hydrogène pour des énergies bien inférieures à cette énergie seuil. Ces modifications surviennent à la surface sous différentes formes. L'hydrogène a tendance à déformer la surface en formant des blisters et à s'accumuler sous forme de bulles dans la maille

(Wang, Roth et al. 2001; Ye, Kanehara et al. 2003). La Figure VI.3 montre un exemple d'image MEB de blisters obtenus durant ce travail (a) ; et (b) une image obtenue par le groupe de Balden *et al* (Balden, Lindig et al. 2011).

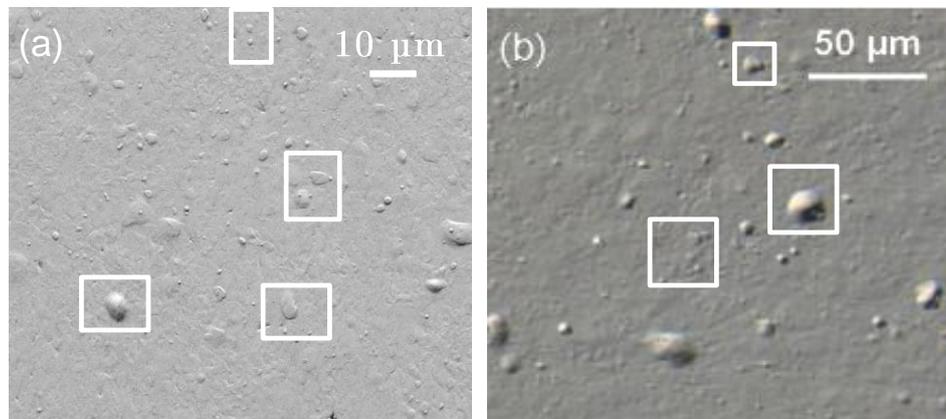


Figure VI.3. Image d'une surface de tungstène après exposition à un plasma H₂ : (a) dans nos conditions expérimentales et (b) dans un plasma D₂ : image extraites de (Balden, Lindig et al. 2011). Certains blisters sont pointés dans les carrés blancs. Ces derniers peuvent se présenter sous différentes tailles et différentes morphologies

1.2. Historique

Dès les années 1970, les déformations de surface causées par le bombardement d'ions légers (H, D, He) étaient déjà observées et étudiées sur divers métaux comme le nickel, le cuivre, l'aluminium, le magnésium, ou les aciers. Cette thématique a émergé suite aux expériences dédiées à la production, au transport de l'hydrogène et de son utilisation comme source d'énergie. Des effets néfastes sur les matériaux en interaction avec l'hydrogène ont été observés. Ces effets ont ensuite été clairement identifiés comme du blistering. (Evans 1976; Das, Kaminsky et al. 1978; Navinšek, Peternel et al. 1980; Vladimirov, Guseva et al. 1980; Solovioff, Abramov et al. 1994).

L'interaction du tungstène avec l'hydrogène cause des déformations de surface qui nuisent à ses propriétés mécaniques. Initialement, des expériences sur les aciers ou du nickel pour ne citer que ces deux métaux, ont été menées pour rendre compte de la formation de blister dans des conditions de tokamak. Ce n'est que vers la fin des années 90, lorsque ce dernier fut considéré comme un candidat sérieux pour habiller les parois du divertor, que les études sur l'interaction tungstène/hydrogène/hélium ont réellement émergées (Wang, Roth et al. 2001; Tokunaga, Doerner et al. 2003; Ueda, Coenen et al. 2014). Ainsi, il s'agit d'une thématique récente et les mécanismes de déformation de surfaces sont encore étudiés.

1.3. Comment se forment les blisters ?

Les blisters se forment suite à l'accumulation d'hydrogène (ou d'hélium dont nous ne parlerons pas ici) dans le tungstène. Lorsque la quantité d'hydrogène dans le matériau augmente, la croissance de bulles d'hydrogène s'opère. Lorsque ces bulles croissent, il en résulte une accumulation de contraintes dans la matrice du tungstène. Arrivé à un point critique, le matériau relaxe ses contraintes internes en se déformant à la surface pour former des cloques (blister). Ce type de modification de surface entretient deux problèmes majeurs :

- ✓ Ces blisters ont un mauvais contact thermique avec la matrice du tungstène : cela les rend sensibles aux événements de fort flux de chaleur, ils peuvent ainsi s'éroder plus facilement.
- ✓ Ils peuvent emprisonner de l'hydrogène qui rappelons-le est le combustible.

Les conditions d'obtention des blisters sous hydrogène sont aujourd'hui bien identifiées. La température de surface doit être inférieure à 600K pour des fluences supérieures à 10^{24} m⁻² (Venhaus, Causey et al. 2001; Ye, Kanehara et al. 2003; Tokunaga, Baldwin et al. 2005; Luo, Umstadter et al. 2009; Alimov, Hatano et al. 2013; Balden, Manhard et al. 2014). L'énergie des ions est le paramètre présentant le plus de flexibilité. Même si l'énergie est faible, l'hydrogène, du fait de sa diffusivité élevée, pénètre dans le matériau sur des distances plus grandes que celle de la zone théorique d'implantation.

2. Positionnement de l'étude

Le premier point important de cette étude a été de se positionner dans le panorama des conditions expérimentales en termes de flux et de fluence par rapport à ce que l'on peut trouver dans les machines de fusion thermonucléaire. Nous nous intéressons tout particulièrement aux conditions qui favorisent la formation de blisters. Cet objectif atteint, cela permet par la même occasion d'apprécier l'utilité des plasmas froids de laboratoires pour simuler quelques phénomènes présents dans les parties froides des Tokamaks.

2.1. Panorama des conditions de formation de blisters sous plasma d'hydrogène

La formation de nouvelles structures à la surface du tungstène dépend principalement de quatre paramètres :

- ✓ Le flux d'ions arrivant sur la surface noté Γ_{ion} (ions.m⁻².s⁻¹),
- ✓ La fluence correspondant à la dose implantée en surface notée *fluence* (ions.m⁻²),
- ✓ La température de surface notée $T_{surface}$ (K),
- ✓ L'énergie à laquelle les ions bombardent le matériau notée E_{ion} (en eV).

En s'appuyant sur l'estimation du flux et des énergies d'impact dans ITER et en considérant le divertor dans son intégralité :

- ✓ Les flux estimés vont de 10^{19} H.m⁻².s⁻¹ à 10^{24} H.m⁻².s⁻¹ pour des fluences comprises entre $\sim 10^{22}$ et 10^{27} H.m⁻².
- ✓ L'énergie des ions est généralement comprise entre une dizaine et quelques centaines d'eV.
- ✓ La température de surface quant à elle, peut extrêmement varier en fonction du flux de particules ou en cas d'évènements transitoires. Elle peut être comprise entre 400 et ~ 1700 K (Federici, Skinner et al. 2001).

Dans la **Figure VI.4**, nous présentons un panorama (non exhaustif) des modifications de surfaces observées en fonction des paramètres précédemment évoqués. Ce dernier a vocation de permettre d'identifier les conditions limites généralement admises. Les cases en rouges correspondent aux conditions où les blisters ont été observés dans la bibliographie (Solovioff,

Abramov et al. 1994; Wang, Roth et al. 2001; Ye, Kanehara et al. 2003; Tokunaga, Baldwin et al. 2005; Shu, Luo et al. 2007; Lindig, Balden et al. 2009; Balden, Rohde et al. 2013; Li, Greuner et al. (2014); Ueda, Coenen et al. 2014). Les cases vertes correspondent aux estimations des conditions dans la partie du divertor (Federici, Skinner et al. 2001).

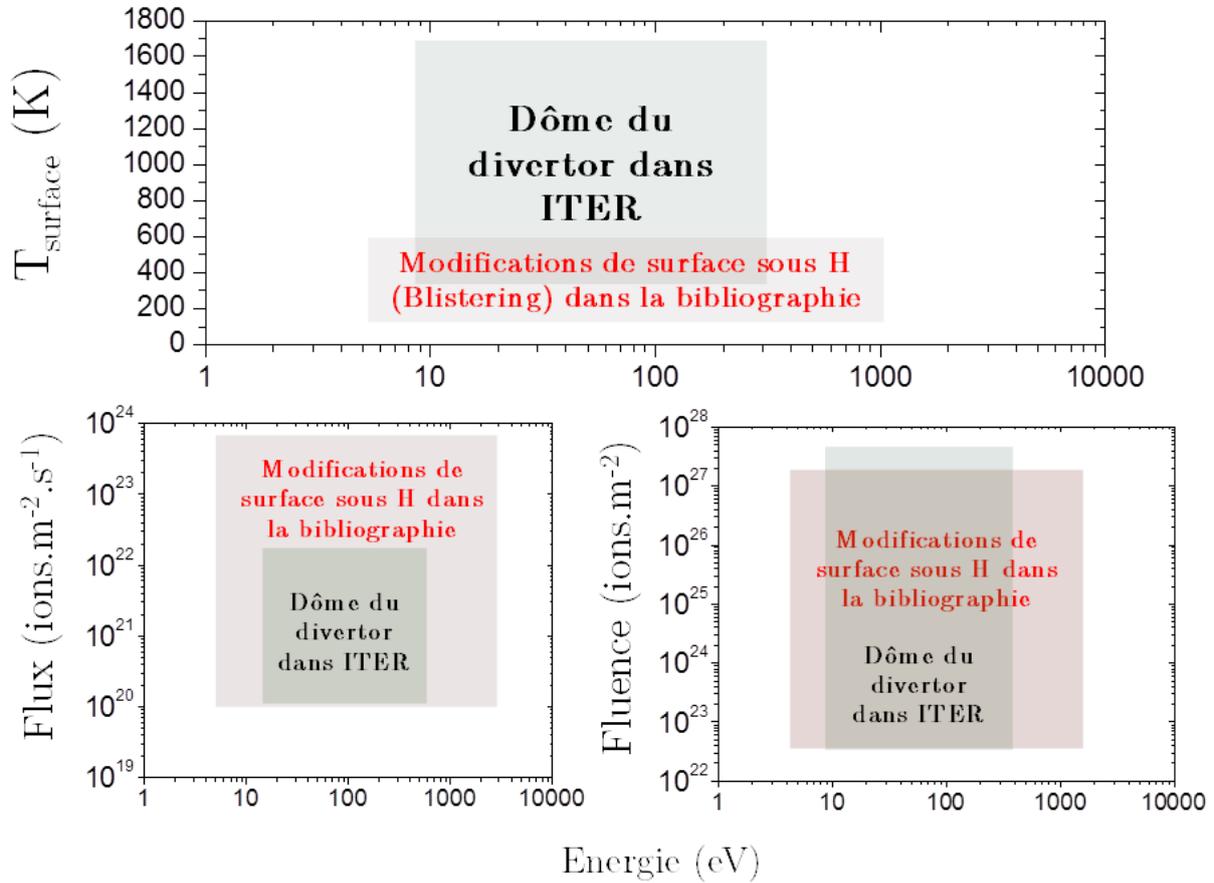


Figure VI.4. Panorama des conditions usuelles d'observation des modifications de surface du tungstène en fonction de l'énergie des ions.

2.2. Démarche adoptée

Pour mener à bien cette étude, le réacteur CASIMIR 2 est le plus adapté. Non seulement sa puissance (3 kW) mais son rapport surface/volume est 40 fois plus élevé que le réacteur Monosource. Ce réacteur favorise donc les interactions plasma/surface à haut flux d'ions. Nous y avons disposé la cible de tungstène polie au centre d'un plasma de H_2 . Cette cible peut être polarisée jusque - 300 V par une alimentation continue. Un substrat de Silicium est disposé en vis-à-vis de la cible afin de récolter d'éventuels produits d'interaction plasma/tungstène.

La Figure VI.5 présente un schéma de l'expérience.

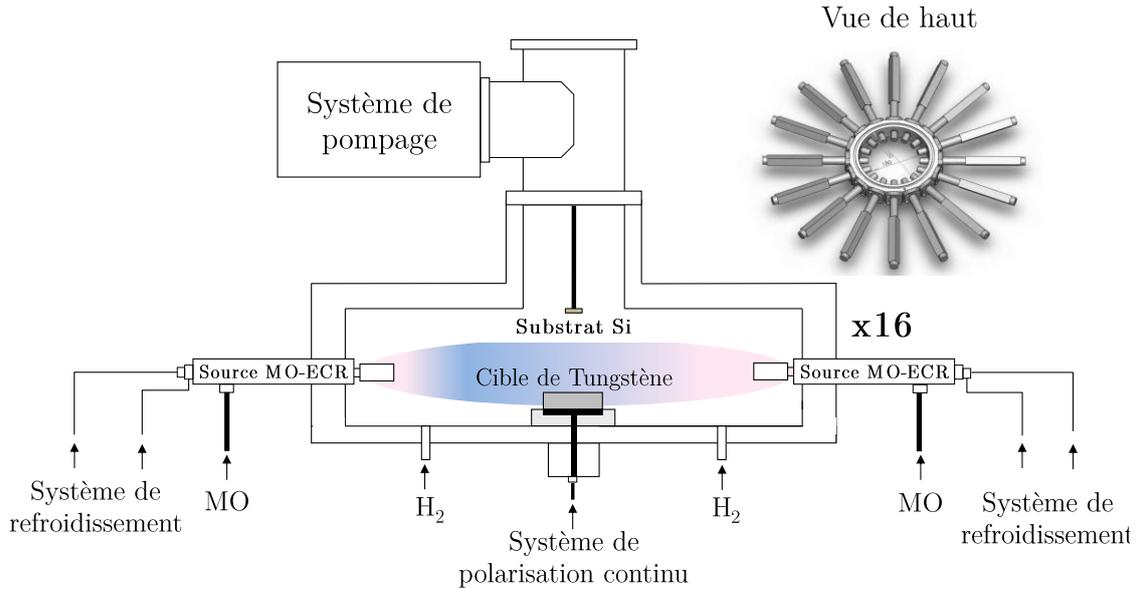


Figure VI.5. Schéma expérimental du réacteur CASIMIR 2 pour l'étude de l'interaction H/W

Pour étudier la formation de blisters, nous avons adopté la démarche suivante :

- (1) Evaluation des performances de CASIMIR 2 en termes de flux ioniques
- (2) Détermination des conditions de formation de blisters
- (3) Analyse des éventuelles poussières formées à partir de ces blisters

3. Caractéristiques du réacteur Casimir 2 en plasma H_2

Nous allons ici déterminer les principaux paramètres pertinents cités précédemment.

3.1. Flux ioniques et température de surface

Nous avons déterminé la densité ionique et la température électronique par sonde de Langmuir. Nous avons fixé le flux à 3 sccm. Nous avons fait varier la pression (10^{-3} et 10^{-2} mbar) et la puissance (0,5 à 3 kW par pas de 0,5 kW). Les mesures ont été effectuées au centre du plasma, à l'endroit où la cible est disposée. Dans cette région, le champ magnétique est quasiment nul. Son incidence est négligeable sur les mesures de sonde. Pour des raisons de stabilité de la décharge, nous avons opté pour les conditions suivantes $P_p = 2$ kW et $P = 10^{-2}$ mbar, avec $T_e = 2,1$ eV et $n_i = 2,2 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$. Nous n'avons pas accès à une mesure précise du courant de la cible avec ce système de polarisation. Les flux ioniques ont donc été déterminés en considérant que les ions sont accélérés dans la gaine non collisionnelle. La vitesse des ions a été calculée à partir de la connaissance de la T_e en utilisant le critère de Bohm. Nous avons considéré que l'ion majoritaire est H_3^+ pour le calcul de la masse (Delacqua 2012). Le flux est obtenu par le produit de cette vitesse avec la densité ionique au niveau de la cible. Pour obtenir des fluences importantes, il faut allumer le plasma sur de longues durées (> 10 heures). Dans ces conditions, nous avons déterminé la température de la cible par pyrométrie. Elle se stabilisée à ~ 500 K après 10 min de plasma. Ce paramètre est fixé, il est déterminé par les conditions opératoires (pas de système de refroidissement ou de chauffage additionnel).

3.2. Energie des ions

L'énergie des ions E_i est déterminée par le potentiel appliqué à la cible de la façon suivante :

$$E_{ion} = -e(V - V_p) \quad \text{VI.3}$$

où V et V_p (en Volt) sont respectivement le potentiel appliqué et le potentiel plasma.

Dans la condition précédemment choisie, les mesures de sondes donnent un potentiel plasma de l'ordre de 21 V. La limite dans le choix de l'énergie des ions est imposée par l'alimentation qui délivre - 300 V au maximum. Cette limite coïncide avec celles considérées dans le divertor d'ITER (qqc centaines d'eV). Cette étude a été réalisée en fonction de 2 valeurs choisies pour couvrir cet intervalle. La cible a ainsi été exposée avec $E_i \sim 120$ eV et ~ 220 eV correspondant respectivement à ~ 40 et 75 eV/H, en considérant H_3^+ comme l'espèce dominante.

4. Blisters : de la formation à l'éclatement

La formation de blister peut provoquer des fissurations du tungstène. Cela peut promouvoir son érosion et provoquer de graves effets sur la tenue du plasma de cœur. Par conséquent, il est important d'investiguer les étapes de formation des blisters sous plasma d'hydrogène afin de comprendre quelles sont les conditions opératoires menant à son érosion, voire à la formation de poussières. Nous ne présenterons ici que les conditions d'obtention des blisters dans notre décharge. Nous n'entrerons pas dans une interprétation fine de ce phénomène. Nous nous attarderons surtout sur la partie qui nous intéresse, c.-à-d. le moment où les blisters éclatent. Le lecteur pourra se référer à l'article suivant pour plus de détails (**Ouaras 2015**).

4.1. Protocole

Après exposition au plasma d'hydrogène, la surface de la cible polie est analysée au MEB pour évaluer l'occurrence de modifications morphologiques. Devant le nombre important de paramètres opératoires, nous avons choisi de fixer une limite de temps d'exposition. Les échantillons ont été finalement exposés à 2, 3, 6 et 12 heures selon les cas. L'échantillon de silicium placé en vis-à-vis de la cible est également analysé au MEB. Toutes les conditions d'explorations sont rapportées dans le **Tableau VI.1**. Nous ne ferons aucune distinction entre durée d'exposition et fluence.

E_{ion} (eV)	Fluence (m^{-2})	Temps d'exposition (heures)
120	$1,5 \times 10^{24}$	2
120	$2,3 \times 10^{24}$	3
120	$4,7 \times 10^{24}$	6
120	$9,4 \times 10^{24}$	12
220	$2,3 \times 10^{24}$	3
220	$4,7 \times 10^{24}$	6

Tableau VI.1. Conditions d'expositions de l'étude

4.2. Premier stade de formation

Afin d'identifier les premiers stades de formation des blisters, nous avons fixé l'énergie des ions à 120 eV. La **Figure VI.6** montre les clichés MEB obtenus après 2 et 3 heures d'exposition. Après deux heures, aucune modification structurale n'a été observée à la surface hormis la présence de particules provenant certainement d'une contamination comme en témoigne la **Figure VI.6 (a)**. En revanche, on observe la formation de blister après trois heures d'exposition **Figure VI.6 (b)**. On y voit quelques blisters de taille comprise entre moins de 500 nm et $\sim 5 \mu\text{m}$.

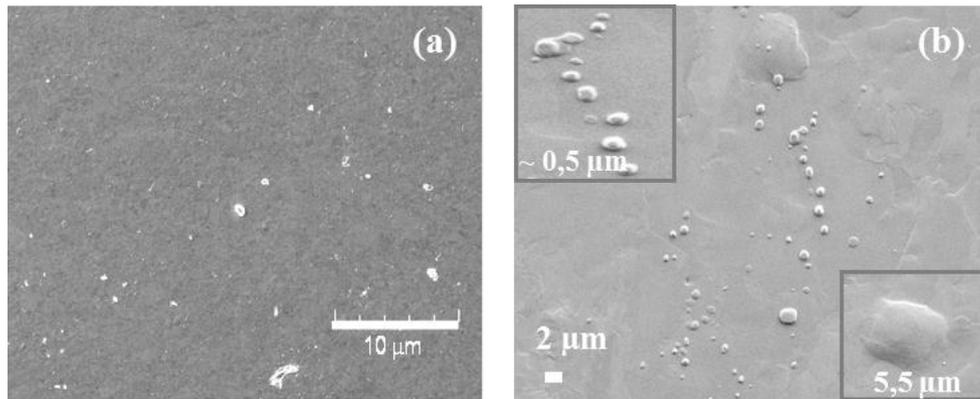


Figure VI.6. Clichés MEB de l'échantillon de tungstène poli exposé à 120 eV:
(a) 2 heures = $1,5 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ et (b) 3 heures = $2,3 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$

A partir des résultats, on peut dire que la formation des blisters est déjà à un stade avancé. Nous avons fixé les temps d'expériences à partir de cette fluence $2,3 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$. Cette valeur est alors considérée comme le seuil de fluence critique d'apparition des blisters.

4.3. Influence de l'énergie des ions et de la fluence

Nous avons ensuite suivi l'évolution de la topographie de surface en fonction de l'énergie des ions et de la fluence. Cette comparaison est essentiellement basée sur l'évolution de la densité et de la taille des blisters.

4.3.1. Moyenne et haute énergie : 120 et 220 eV

A moyenne énergie et haute énergie, quelle que soit la fluence ($2,3 \times 10^{24}$ et $4,7 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$), des blisters sont observés à la surface comme en témoigne la **Figure VI.7**.

A basse fluence, *i.e.* $2,3 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$, la tendance est identique pour les deux valeurs d'énergie. Les blisters présentent des formes irrégulières, quasi sphériques dont les tailles sont distribuées en 2 populations :

- ✓ Une population de faible taille dont les diamètres sont compris entre 500 nm et $1 \mu\text{m}$.
- ✓ Une population de grande taille dont les diamètres sont supérieurs à $5 \mu\text{m}$.

La première population présente une plus forte densité de blisters.

A plus haute fluence, on observe une forte augmentation de la densité des blisters alors que leur taille n'évolue que très peu.

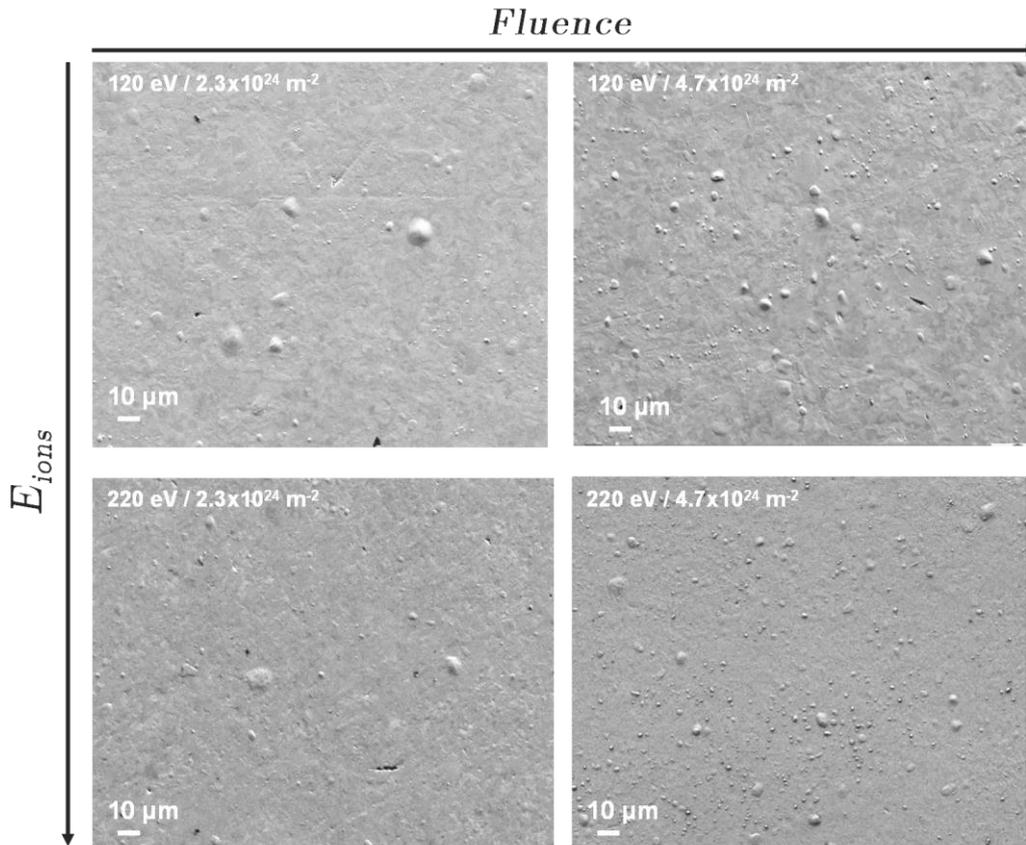


Figure VI.7. Clichés MEB de l'échantillon de tungstène poli exposé à différentes énergies et fluences.

L'énergie des ions ne semble pas affecter l'évolution de la densité et de la taille des blisters. Il est délicat de confronter ces résultats à ceux de la littérature. Certains auteurs observent des évolutions contraires dans des conditions opératoires très proches des nôtres. L'énergie des ions conditionne la profondeur d'implantation et favorise ainsi l'augmentation de pression dans la maille ce qui a pour conséquence d'augmenter le seuil critique de formation de blisters. En d'autres termes, l'énergie des ions est le facteur qui provoque l'amorçage des blisters. La fluence et la température gouvernent quant à elle l'évolution de la densité et la taille des blisters. Cela nous indique donc que dans cette gamme d'énergie, la fluence est le paramètre qui conditionne la croissance des blisters. Afin de confirmer cette tendance, un échantillon a été exposé à plus haute fluence ($9,4 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$) à 120 eV. La **Figure VI.8** montre un cliché MEB de la surface après 12 heures d'exposition.

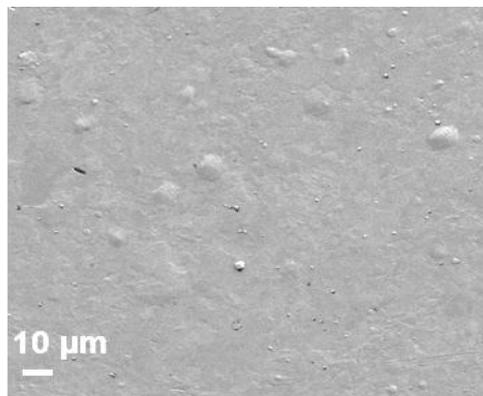


Figure VI.8. Clichés MEB de l'échantillon de tungstène poli exposé à $9,4 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ à 120 eV

On remarque dans cette figure que la taille maximale des blisters est toujours autour de 10 μm . Cette tendance est toujours vérifiée dans ces conditions.

Nous avons ainsi pu initier la formation de blisters et évaluer leur croissance dans nos conditions opératoires. En analysant la surface en détail, nous avons observé l'éclatement de certains blisters dans les conditions de hautes fluences et énergies. Ce phénomène est communément appelé « blister bursting » dans la littérature. Sur les échantillons de silicium disposés face à la cible, nous avons observé des nanoparticules dans les conditions de rupture de blister. Ainsi, nous avons exploré cette voie afin de proposer des hypothèses sur le mécanisme de formation de poussières à partir de cet évènement.

4.4. Eclatement des blisters

4.4.1. Eclatement de blisters dans nos conditions

La formation de poussières dans le contexte des plasmas de fusion est généralement étroitement liée à l'érosion/fusion du tungstène à la suite d'événements transitoires (ELM, arc). Néanmoins, dans ce travail, un nouveau mécanisme de formation de poussière de tungstène sous hydrogène a été mis en évidence. Celui-ci se déroule par éclatement des blisters, ce qui conduit à la production de nanoparticules de tungstène. En effet, en analysant la surface de l'échantillon exposé à 120 eV à une fluence de $9.4 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ sur une zone plus large, nous nous sommes rendu compte de la rupture de certains blisters (cf. **Figure VI.9**). Il ne semble pas exister de dépendance entre l'occurrence de ces ruptures et la taille des blisters. En effet, les zones encadrées dans la **Figure VI.9** témoignent du fait que la rupture n'est pas spécifique à une taille.

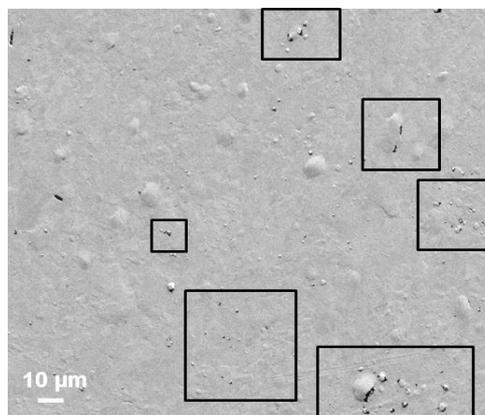


Figure VI.9. Clichés MEB de l'échantillon de tungstène poli exposé à $9.4 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ à 120 eV : blister bursting

Nous avons également observé ce phénomène sur l'échantillon exposé à 220 eV à $4.7 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$.

La **Figure VI.10** présente un cliché MEB de cet échantillon. Dans ces conditions, la proportion de blister ayant subi un éclatement est faible et seuls les blisters de petite taille ont été affectés. Néanmoins, dans les 2 cas, la rupture a été opérée sur les bords des blisters.

Dans les deux cas (**Figure VI.9** et **Figure VI.10**), ce phénomène est imprévisible. Il est à ce stade seulement possible d'affirmer leur présence sans pouvoir donner les conditions de fluence exactes qui ont mené à cet éclatement.

Nous allons donc introduire quelques résultats de la littérature concernant l'éclatement des blisters.

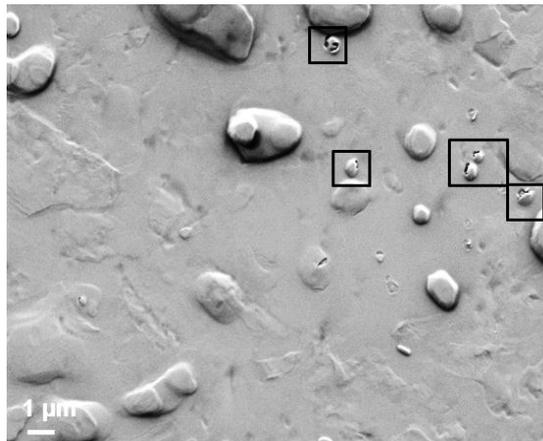


Figure VI.10. Clichés MEB de l'échantillon de tungstène poli exposé à $4.7 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ à 220 eV : blister bursting

4.4.2. Le blistering burst dans la littérature

Dans la littérature le *blistering burst* a été principalement abordé par deux équipes. Ces dernières n'ont cependant pas observé l'éclatement durant l'interaction de la cible de tungstène avec le plasma mais à la suite d'expériences de thermodésorption visant à analyser la concentration de deutérium emprisonné dans les blisters. Ces expériences consistent à chauffer l'échantillon jusqu'à 1000 K afin de désorber le deutérium emprisonné dans le tungstène. C'est seulement après ces expériences qu'ils ont observé l'éclatement des blisters par microscopie.

Shu et al (Shu, Kawasuso et al. 2007; Shu, Wakai et al. 2007) ont exposé des échantillons de tungstène à 520 K et 315 K à un plasma de deutérium à basse énergie ($\sim 38 \text{ eV}$), à flux élevé ($\sim 10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) et à haute fluence ($\sim 10^{27} \text{ m}^{-2}$). Durant les analyses de thermodésorption, ils ont observé des pics intenses de deutérium (cf. Figure VI.11). Une post-analyse MEB de ces échantillons a révélé la rupture de certains blisters. Cette rupture a été associée aux pics de deutérium. En effet, la rupture des blisters entraînerait le relargage soudain de deutérium.

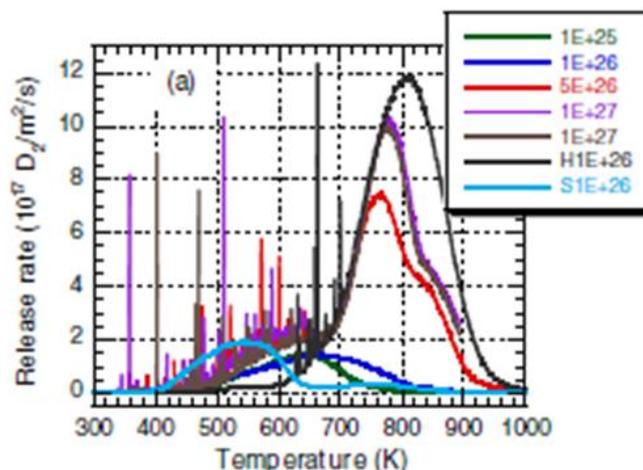


Figure VI.11. Analyse de thermo désorption du deutérium emprisonnée dans le tungstène (Shu, Wakai et al. 2007)

Dans ces travaux de *Shu et al*, cet effet ne se produit que pour des fluences bien plus importantes que celles que nous avons investiguées dans ce travail.

Néanmoins, le *blistering burst* a également été observé par Manhard *et al* (**Manhard, Toussaint et al. 2011**) dans des conditions de fluence similaires aux nôtres. Ces auteurs ont également observé le blister après les analyses de thermodésorption.

A partir de ces études, on peut se rendre compte que ce phénomène survient finalement dans une gamme de fluences importantes (10^{24} à 10^{27} m²). Il convient de noter que ces auteurs ont également observé ce phénomène après les analyses MEB effectuées à la suite du chauffage de l'échantillon pour les analyses de thermodésorption. Il semble donc que la température est également un paramètre qui influence fortement l'occurrence de cet éclatement. Si l'on regarde de plus près la **Figure VI.11**, on peut se rendre compte que les pics intenses de deutérium surviennent principalement entre 350 et 750 K.

A la suite de leurs analyses microscopiques « post-thermodésorption », *Shu et al* ont proposé un modèle d'éclatement appelé « step-cascade model for bursting » (**Shu, Wakai et al. 2007**). Ce modèle propose 3 mécanismes schématisés et supportés par leurs clichés MEB (cf. **Figure VI.12**). La rupture du blister peut s'opérer: (a) à la queue du blister (notre cas), (b) par une ouverture partielle et (c) par une ouverture totale.

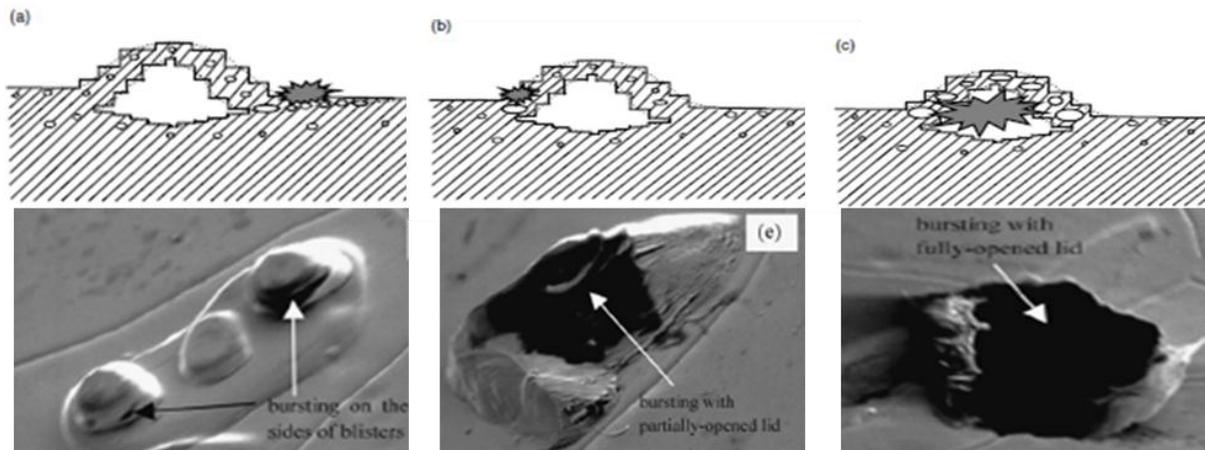


Figure VI.12. « Step-cascade model for bursting » proposé et clichés MEB par *Shu et al.*(**Shu, Wakai et al. 2007**)

Il convient de préciser que les images MEB de la **Figure VI.12** ont été obtenues dans différentes conditions et il est impossible compte tenu du caractère imprévisible de ce phénomène de définir les conditions réelles qui ont mené à tel ou tel type de rupture. Dans notre cas, seule la rupture sur la queue du blister a été observée, ceci est sans doute dû aux faibles fluences d'exposition (plus faible pression interne).

À notre connaissance les études réalisées à ce jour sur le blistering burst portent essentiellement sur leur observation après analyse de thermodésorption. D'un point de vue phénoménologique, on peut citer Fischer *et al* (**Fischer and Svoboda 2014**) qui ont récemment développé un modèle thermodynamique simulant le processus de diffusion d'un atome d'hydrogène interstitiel

se recombinaient en molécule à la surface de la bulle induisant alors une pression de gaz sur la surface. Cette dernière tend alors à éclater.

Le mécanisme proposé par Shu *et al* s'appuie sur une théorie relative à la pression de gaz interne induite par l'accumulation de deutérium menant à une sursaturation qui déforme la surface. Ceci induit un dégazage forcé par une augmentation de température ou par la coalescence de bulles de deutérium voisines. Ce mécanisme implique donc que la température, la fluence comme l'énergie des ions jouent un rôle important dans la rupture du blister.

On ne peut malheureusement pas statuer actuellement sur l'impact réel de chacun de ces paramètres. La pression de gaz contenue dans les blisters a quant à elle fait l'objet de plusieurs études. Elle est généralement déduite de mesures de thermodésorption alliées à la connaissance précise du volume du blister.

Dans d'autres cas, elle est estimée par des modèles thermodynamiques. La pression de gaz est la force motrice de croissance de cavité qui induit une déformation de la surface et entraîne la formation de blister. Si cette pression atteint une certaine limite, il peut généralement en résulter une rupture sur la queue du blister (base du blister) où les contraintes mécaniques sont les plus importantes (sur la queue du blister). Si la pression est plus importante, le blister peut alors littéralement exploser.

Il se pose alors la question de la pression contenue dans ces blisters. Dans la littérature, la valeur de la pression contenue est généralement comprise entre quelques centaines de MPa à quelques GPa selon les conditions de chargement et la taille du blister. (Kolasinski, Cowgill et al. 2013; Balden, Manhard et al. 2014).

Outre ces études liées à la compréhension de ce phénomène, il existe peu ou pas de travaux qui étudient le devenir de la matière perdue par les blisters lors de leur éclatement. Dans notre étude, nous avons mis en évidence la formation de poussières par ce mécanisme d'éclatement (Ouaras, et al. 2015).

4.5. La conséquence du blistering burst : formation de poussières

Les échantillons de silicium (utilisés seulement comme support pour récolter d'éventuelles poussières) qui ont été disposés en vis-à-vis de la cible durant les expositions ont été observés ultérieurement.

Seuls les substrats analysés dans les conditions de blister bursting ont été le siège de dépôt de nanoparticules. Un résumé de ces observations est présenté dans la **Figure VI.13**.

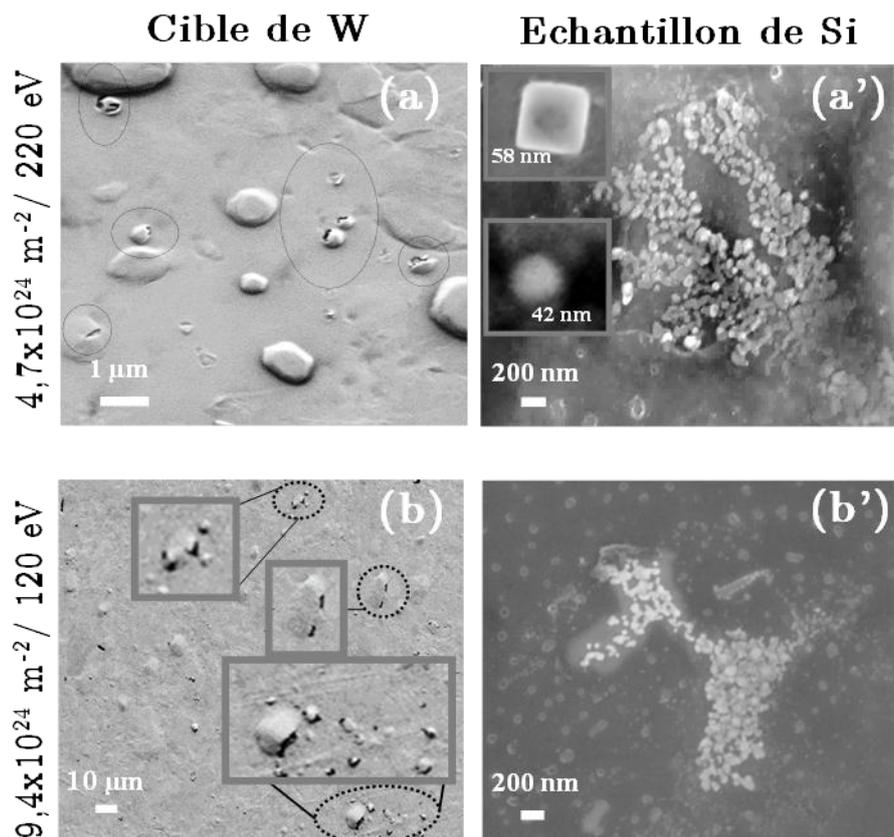


Figure VI.13. (a) Cliché MEB de la cible de tungstène exposée à une fluence de $4,7 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ et E_{ion} de 220 eV et (a') cliché MEB des nanoparticules obtenu en vis-à-vis de la cible ; (b) Cliché MEB de la cible de tungstène exposé à une fluence de $9,4 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ et E_{ion} de 120 eV et (b') cliché MEB des nanoparticules obtenus en vis-à-vis de la cible.

Cette figure montre pour les deux combinaisons $fluence/E_{ion}$, les clichés MEB de la cible où les blisters éclatés sont pointés par les cercles en pointillés (a et b) et les images MEB associées à l'échantillon situé en vis-à-vis de la cible (a' et b').

Nous allons nous intéresser essentiellement aux clichées représentant les nanoparticules (a' et b'). Les deux clichés MEB (a' et b') montrent que les nanoparticules présentent des formes sphériques ou cubiques avec une dimension caractéristique de 50 nm. Ces formes carrées peuvent faire penser à des grains. Un examen attentif de l'image (a') révèle que la population de nanoparticules comprend des groupes de particules agglomérées en grappe. Dans les deux images, la population de poussières est organisée dans un domaine 2D d'environ 2 μm . Ce diamètre est comparable à la taille des fissurations. Ces observations suggèrent que ces nanoparticules pourraient être éjectées lors de l'éclatement.

Si l'on s'intéresse à l'éclatement des blisters, nous avons mis en évidence qu'à moyenne énergie (120 eV), le blister bursting a lieu uniquement à partir de $9,4 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$. Dans ce cas, les petits comme les gros blisters ont subi un éclatement (b'). A 220 eV, le processus d'éclatement débute dès $4,7 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ mais seuls les petits blisters subissent une rupture (a').

Ainsi, cela implique que ce phénomène affecte d'abord les blisters de petites tailles puis celles de grandes tailles quand la pression devient de plus en plus importante (fluence). Il semble que

la valeur de fluence utilisée dans ces conditions produit des blisters avec une pression interne d'hydrogène suffisamment élevée pour conduire à l'éclatement, en particulier quand l'énergie des ions est élevée. Cela pourrait indiquer qu'à haute énergie, il suffirait d'une fluence faible pour engendrer ce phénomène.

4.5.1. Interprétations possibles

Nous avons mis en évidence une nouvelle source de production de poussières à partir d'une surface de tungstène. Les mécanismes et l'occurrence de ce phénomène ne sont pas encore identifiés. Nous allons proposer des hypothèses à partir de nos observations et des fondements du phénomène de blistering. Ces hypothèses sont présentées par ordre de probabilité.

1/ Les particules sont éjectées par l'effet de la pression

Comme nous l'avons introduit auparavant, la pression dans les blisters peut atteindre qqs GPa. On peut de plus remarquer que certaines nanoparticules observées possèdent des formes cubiques. Cette forme peut faire penser à des grains issus de la surface.

2/ Des effets thermiques

Nous avons introduit le fait que le blistering burst a été observé par d'autres auteurs en chauffant le tungstène. Un effet de la température peut ainsi être invoqué. Les blisters ont un mauvais contact thermique avec la matrice du tungstène et sont d'autant plus sensibles aux effets thermiques. Cet effet peut être d'autant plus marqué dans les conditions extrêmes retrouvées dans les tokamaks lors d'évènement transitoires (cf. Chapitre section D-1).

En outre, ces deux phénomènes sont corrélés. En effet, le chauffage de la cible mène à l'augmentation de la pression dans le blister si le volume du blister est conservé.

3/Formation de poussières en phase gaz par pulvérisation du blister

L'énergie seuil de pulvérisation du tungstène par l'hydrogène est supérieure (~ 450 eV) aux énergies étudiées. Seulement, ce seuil est valable pour un tungstène massif sans défaut initial. Compte tenu de l'effet de l'énergie des ions que nous avons observé dans nos conditions et de la modification du tungstène, une réduction de l'énergie seuil est envisageable. La matière pulvérisée peut être vaporisée localement et entraîner la formation de poussières en phase gaz, ou en phase hétérogène avec le substrat de Silicium. Ce qui pourrait expliquer la différente morphologie retrouvée sur l'échantillon de Si.

4.5.2. Estimation de la densité de poussières par ce processus

Il est délicat d'estimer le poids de la formation de poussières par blistering burst sur l'inventaire des poussières dans les tokamaks. A partir des résultats obtenus, nous avons tenté de déterminer la masse de particules que l'on peut éjecter à partir du processus de blistering burst. Nous avons ensuite extrapolé nos résultats à l'échelle d'un Tokamak. Pour ce faire, nous avons proposé une expression du calcul de la masse éjectée.

4.5.2.1. Expression de la masse éjectée

L'éclatement des blisters peut mener aux trois types de ruptures auxquelles nous avons associé les probabilités suivantes :

- ✓ x % des blisters affectés par une rupture ouverte RO,
- ✓ y % par une rupture partiellement ouverte RPO,
- ✓ z% par une rupture sur la queue du blister RQ.

Nous supposons que le volume de perte pour chacun de ces processus peut être estimé par le produit du volume total du blister V_B et des proportions de perte (a, b ou c) selon (le reste du blister reste solidaire à la cible massive):

- ✓ $V_{RO}=aV_B$ (exemple: $a=0,5 \rightarrow 50\%$ du blister est perdu par ce processus),
- ✓ $V_{RPO}=bV_B$,
- ✓ $V_{RQ}=cV_B$.

Pour accéder au volume du blister, on considère ce dernier comme une demi-sphère creuse, dont le volume peut être calculé en considérant l'épaisseur de peau du blister e_B tel que le montre la **Figure VI.14**. Pour estimer la valeur de e_B , nous avons utilisé les résultats de Ohno *et al* qui montrent une vue en coupe d'un blister dans des conditions similaires aux nôtres (Ohno, Kajita *et al.* 2007). Ces résultats montrent que $e_B \approx (1/10)r_B$.

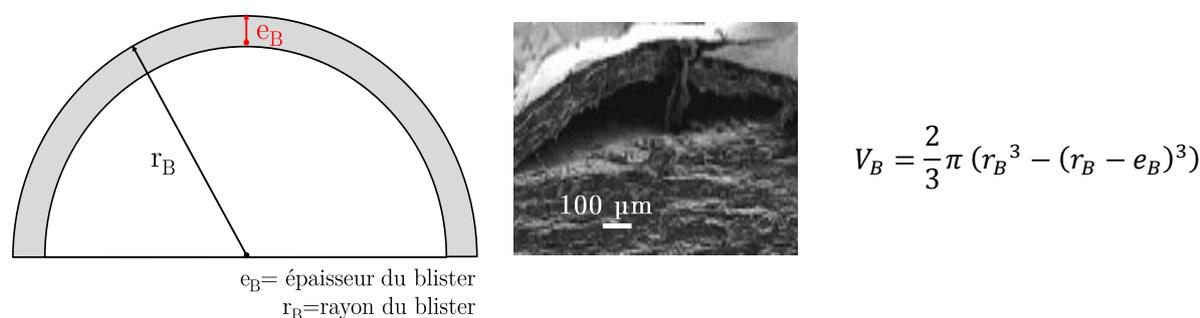


Figure VI.14. Représentation schématique d'un blister: mesure du volume du blister en fonction de l'épaisseur et du rayon. Image MEB montrant un blister en coupe (Ohno, Kajita *et al.* 2007)

On peut alors calculer la masse éjectée en considérant les paramètres suivants :

- ✓ d_B est le nombre total de blisters (éclatés ou non) par unité de surface,
- ✓ k est le coefficient statistique qui tient compte du rapport de nombre total de blister sur le nombre affecté par l'explosion,
- ✓ ρ_W est la densité du tungstène ($19,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$),
- ✓ S_{tot} est la surface totale de la cible de tungstène.

On obtient la relation suivante:

$$\begin{cases} m_W = k \cdot d_B \cdot S_{tot} \cdot (xV_{RO} + yV_{RPO} + zV_{RQ}) \cdot \rho_W \{0 < x, y, z < 1\} \\ V_{RO/RPO/RQ} = (a \text{ ou } b \text{ ou } c)V_B \end{cases} \quad \text{VI.4}$$

4.5.2.2. Estimation des paramètres à partir de nos résultats

Pour estimer le coefficient k , nous avons comparé le nombre total de blisters et celui des blisters affectés par l'explosion. Pour ce faire, nous avons traité l'image MEB obtenue à 120 eV et à $9,4 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-2}$. La **Figure VI.15** présente les résultats obtenus.

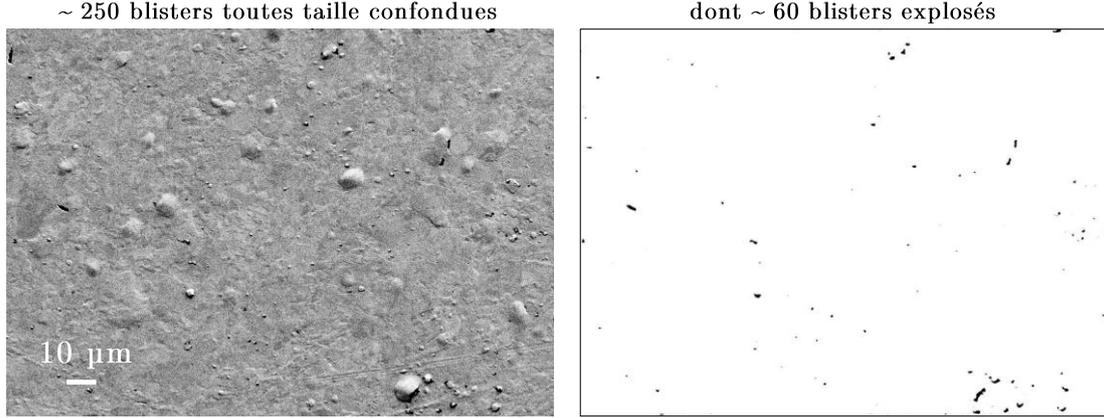


Figure VI.15. Traitement de l'image MEB pour obtenir uniquement des blisters éclatés.

Sur une surface de $130 \times 180 \text{ µm}$, toutes tailles confondues, on compte environ 250 blisters dont 60 qui présentent des ruptures. On considère la zone sondée comme révélatrice de l'ensemble de la surface de la cible. Ainsi, on peut estimer la densité de blister d_B qui vaut $\sim 10^{10} \text{ m}^{-2}$. Le rapport k est d'environ 0,24 (60/200). Ainsi, 24% des blisters subissent une rupture. Le rayon des blisters r_B a été estimé à 3 µm en considérant les blisters de la population basse majoritaires. L'épaisseur e_B a été fixée à $1/10r_B$, soit 300 nm . Nous avons considéré que 100 % des blisters subissent une rupture au niveau de la queue, soit $z=1$. Au regard des images MEB, on considère que 20 % du volume du blister est perdu par ce type d'explosion, soit $c=0,2$. Enfin, nous considérons la surface totale de la cible de tungstène, $S_{tot} = 3,14 \cdot 10^4 \text{ m}^2$.

4.5.2.3. Résultats

Ces estimations nous donnent une masse éjectée de $\sim 1 \text{ ng}$. Cette valeur est négligeable mais elle s'appuie sur nos conditions de faible chargement en hydrogène. En effet, on considère uniquement une rupture en queue de blister et la surface est limitée à celle de la cible. Si l'on extrapole ces chiffres à l'échelle d'un tokamak, on peut faire les considérations suivantes :

- ✓ La fluence est plus importante = augmentation de la taille des blisters.
- ✓ La densité totale des blisters est supérieure.
- ✓ Les événements transitoires (ELM, Arc...) sont fréquents et impliquent de forts flux thermiques ($>10 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2}$) = rupture prononcée des blisters.
- ✓ La surface de tungstène est largement supérieure ($\sim 10 \text{ m}^2$).

Nous avons estimé une limite basse et une limite haute à la masse qui pourrait être éjectée dans un tokamak. Pour cela, nous considérerons que les tokamaks induisent une augmentation

de flux, de fluence ainsi que de la taille et de la densité des blisters par rapport à nos conditions.

- ✓ La limite basse correspond aux mêmes conditions que les nôtres en modifiant uniquement la surface totale à 10 m^2 .
- ✓ La limite haute est obtenue en considérant la même surface. Les conditions suivantes sont modifiées :
 - ✓ Même probabilité pour chaque type de rupture (1/3),
 - ✓ $a=0,9$ (90% du blister est perdu lors d'une explosion ouverte...); $b=0,5$ et $c=0,2$,
 - ✓ Augmentation de la densité totale des blisters et de la densité des blisters ayant subi une rupture : $d_b = 10^{12} \text{ m}^{-2}$ et $k=0,5$,
 - ✓ La taille moyenne du blister est $35 \text{ }\mu\text{m}$.

On obtient une limite basse de $\sim 10^{-5} \text{ kg}$ contre $\sim 1,2 \text{ kg}$ pour la limite haute. L'écart important entre ces deux valeurs est essentiellement gouverné par le volume (taille) du blister considéré et dans une moindre mesure par la densité de blisters explosés.

Ces résultats sont à prendre avec beaucoup de précaution, ils ne correspondent qu'à une estimation. Néanmoins, face aux conditions extrêmes que l'on peut retrouver dans les tokamaks (fluence élevée, température élevée, bombardement neutronique), la probabilité du phénomène de blistering burst peut être fortement amplifiée. Ainsi, il convient de conduire d'autres expériences afin de vérifier si la production de poussières par ce processus peut être à l'origine d'une réévaluation de l'inventaire des poussières dans ITER. En outre, l'éclatement des blisters entraîne préférentiellement la formation de **nanoparticules** qui peuvent être dangereuses pour la sécurité d'opération. Si celles-ci sont éjectées à grande vitesse, elles peuvent également survivre jusque dans le cœur du plasma et nuire à la tenue de celui-ci.

C. SOURCE DE PRODUCTION DE POUSSIÈRES PAR PULVERISATION

1. Introduction

1.1. Objectifs

Notre premier objectif ici est de déterminer les conditions expérimentales favorables à la formation de poussières de W dans des gammes d'énergies correspondant au régime de pulvérisation du tungstène par l'hydrogène et l'argon. *'Rappelons que l'énergie de seuil de pulvérisation du tungstène par l'hydrogène est de $\sim 457 \text{ eV}$ contre $\sim 40 \text{ eV}$ pour l'argon'*. Notre second objectif est d'évaluer la densité des poussières que l'on peut former. Enfin, nous discuterons des processus de nucléation hypothétiques.

1.2. Démarche

Notre démarche consiste à étudier la formation des poussières de tungstène à partir de la vapeur issue de la pulvérisation physique d'une cible de tungstène dans nos deux décharges. Pour cela, nous avons :

- ✓ analysé *ex situ* par microscopie électronique à balayage et *in situ* par extinction laser les poussières produites.
- ✓ analysé ponctuellement la phase plasma par Interférométrie Micro-Onde (IMO) et par spectroscopie d'émission (OES).
- ✓ étudié les poussières produites dans les deux décharges MO et MO-ECR couplées au système d'alimentation HT impulsionnelle et évalué la densité et la taille des poussières en fonction de la nature du gaz plasmagène (Ar, H₂).
 - La comparaison entre les deux décharges permet d'évaluer le devenir des atomes de W éjectés de la surface. En effet, ces deux décharges fonctionnent à des pressions très différentes. La pression conditionne le libre parcours moyen et la thermalisation des espèces éjectées. De plus, la présence d'un plasma secondaire permet d'assurer des conditions où les atomes de W peuvent être ionisés.
 - Le taux de pulvérisation par impact d'ion Ar⁺ est ~ 1000 fois plus important que celui de l'hydrogène. On peut néanmoins moduler le rapport cyclique des impulsions pour obtenir un flux de matière érodé équivalent pour les deux gaz. On peut alors faire une comparaison directe.
 - Au final, les résultats sont comparés en fonction des densités et de la taille obtenues dans différentes régions de la décharge.

1.3. Protocole

Les résultats que nous allons présenter s'appuient principalement sur les résultats d'extinction laser et les clichés MEB obtenus à différents endroits de la décharge. Nous avons fixé les mêmes conditions opératoires (puissance plasma et débit) que celles utilisées pour le carbone. La cible de tungstène est positionnée à 6 cm de la source dans l'ensemble des expériences. La démarche est présentée sur la **Figure VI.16**.

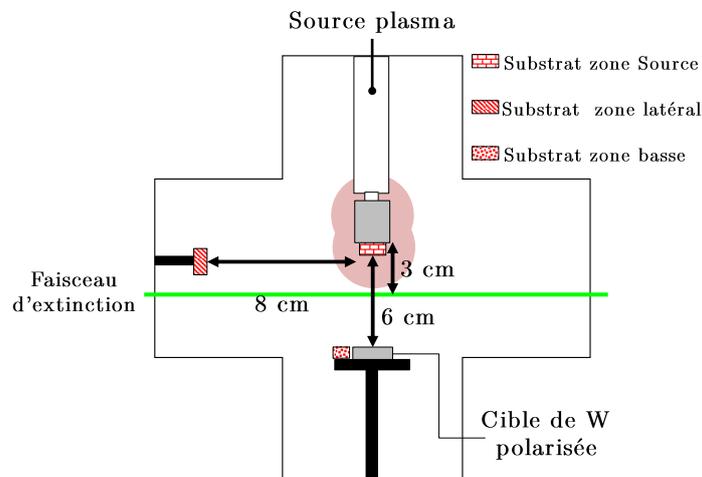


Figure VI.16. Protocole d'expérience pour l'étude des poussières de W

Les résultats seront d'abord présentés puis discutés dans le paragraphe 4.

2. Poussières obtenues en double plasma Ar ou H₂ MO/DC pulsés

Les expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions que l'expérience en carbone, soit P= 0,5 mbar ; Q= 3 sccm ; P_p= 180 W.

2.1. Conditions investiguées

Nous allons présenter les résultats obtenus dans les conditions suivantes :

Paramètres	Symbole (unité)	Ar	H ₂
Tension	U _{cible} (kV)	-0,5	-1
Courant	I _{cible} (mA)	13,3	12,7
Temps de pulse	t _p (µs)	5	100
Fréquence	f (kHz)	0,25	2,5
Rapport cyclique	R	0,00125	0,25
Durée d'expérience	t _T (min)	10	35
Flux ionique	Γ (m ⁻² .s ⁻¹)	2,65.10 ²⁰	2,5.10 ²⁰
Taux de pulvérisation	Y (U _{cible})	0,6	0,00085
Flux de W pulvérisé (estimé)	Γ _W (m ⁻² .s ⁻¹)	1,6.10 ²⁰	1,5.10 ¹⁷

Tableau VI.2. Conditions opératoires en plasma Ar et en plasma H₂/cible W

Nous allons discuter le choix de ces paramètres :

- ✓ La valeur du flux ionique est une estimation. On devrait en toute rigueur prendre en considération le processus d'échange de charge dans la gaine qui induit une réduction de l'énergie des ions et donc une modification du taux de pulvérisation (dépend de E_i). Néanmoins, Y évolue faiblement dans cette gamme d'énergie.
- ✓ Le temps d'expérience est limité à ~ 10 minutes pour l'argon et ~ 40 minutes en hydrogène (restriction de l'alimentation HT). Au niveau des rapports cycliques, il faut veiller à ce que la fréquence de pulse soit inférieure à 5 kHz pour que la température de la cible soit identique pour les 2 expériences (< 350 K).
- ✓ Nous avons des flux ioniques (courant) quasiment identiques pour les deux gaz. Ainsi, seul le choix des rapports cycliques et des durées d'expériences est déterminant pour palier la différence entre les deux taux de pulvérisation. Pour comparer au mieux l'influence du gaz sur la formation des poussières, il faut donc que le flux de W pulvérisé soit équivalent. Or, le rapport Y_{Ar/W} (0,5 keV)/Y_{H₂/W} (1 keV) est d'environ 700 (0,6/0,00085). Nous avons ainsi adapté le temps des deux expériences et le rapport cyclique de la manière suivante :
 - (t_{expH₂}/t_{expAr}) x (R_{H₂}/R_{Ar}) = ~ 700, pour les rapports cycliques présentés dans le tableau : on a 0,00125/0,25=200. Ainsi le rapport t_{expH₂}/t_{expAr} doit être de ~ 3,5. On peut alors considérer que le taux de tungstène pulvérisé est du même ordre de grandeur pour ces 2 expériences.

2.2. Analyse des signaux d'extinction

Les signaux d'extinction obtenus dans ces deux conditions sont présentés sur la **Figure VI.17**.

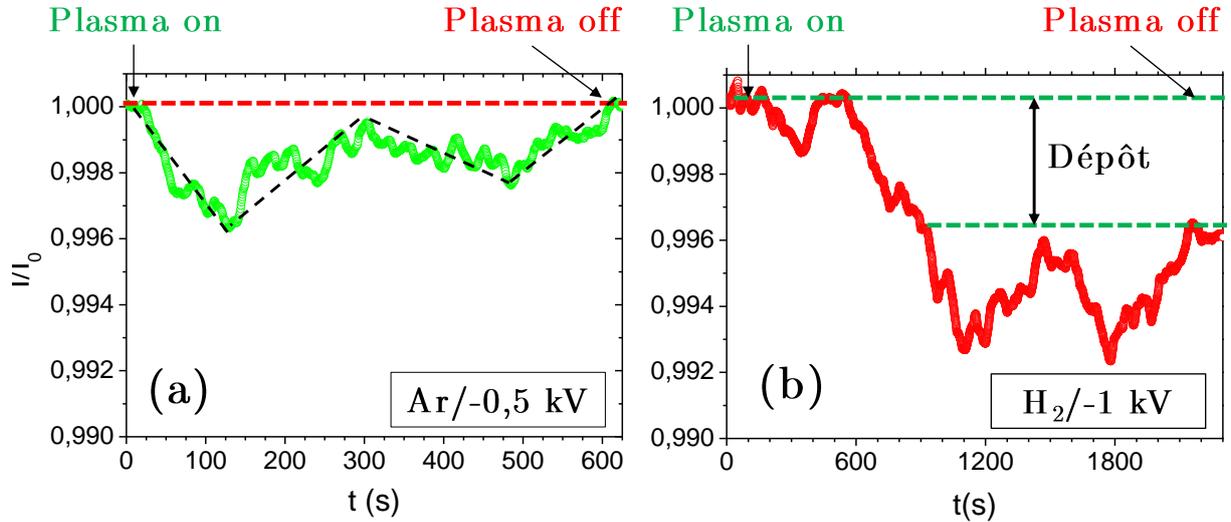


Figure VI.17. Signaux d'extinction obtenus en Ar (a) et en H₂ (b) : les échelles en ordonnée sont identiques et les échelles en abscisse sont différentes

Pendant les 600 premières secondes, nous avons comparé la détection des poussières dans la décharge.

- **En plasma Ar**, l'apparition des poussières est quasiment immédiate (~10 s) comme on peut le voir dans la **Figure VI.17 (a)**. Le signal décrit deux structures principales de périodes semblables entre 0 et 600 secondes de plasma :
 - ✓ Le premier cycle est formé entre ~10 et ~290 s avec un maximum d'extinction de 0,4 % atteint à $t = \sim 120$ s
 - ✓ Le second est formé entre $t = \sim 300$ s jusqu'à l'extinction du plasma (600 s) et atteint un maximum d'extinction de ~0,2 % à $t = \sim 480$ s.

Ainsi, on remarque que les deux structures présentent des périodes similaires, cela permet d'affirmer que deux générations successives de poussières ont été formées. En revanche, on remarque que leur extinction maximale est différente (facteur 2). Il est délicat de se prononcer sur cette différence. Il est possible que lors du second cycle, une partie des atomes pulvérisés se soit accrétée sur les poussières de la première génération.

- **En plasma H₂**, pendant les 600 premières secondes, on observe la formation d'un seul cycle qui débute après 80 s de plasma (**Figure VI.17 (b)**). Ce dernier est formé entre $t = \sim 180$ et ~400 s avec un maximum d'extinction d'environ 0,15 % atteint à $t = \sim 320$ s.

Pendant les 600 secondes, la formation de poussières est plus rapide et plus quantitative en argon qu'en hydrogène. Cela s'explique simplement par le fait qu'à cette durée, la fluence de tungstène érodé en argon est supérieure à celle en hydrogène. Néanmoins, à fluence égale, ce qui correspond à une comparaison des signaux sur le temps total pour les deux expériences, on

devrait obtenir des extinctions maximales équivalentes. Cependant, après 600 s de plasma H_2 , le signal subit une forte diminution typique d'une étape de croissance de poussières concomitante à la formation d'un dépôt sur les hublots.

Il semble donc qu'il y ait un effet indépendant de la seule pulvérisation physique. Cela expliquerait que l'on obtienne des résultats assez éloignés pour des fluences initiales équivalentes. Nous verrons par la suite que ce phénomène peut être corrélé au processus d'auto-pulvérisation. Cet effet paraît être promu lorsque la durée de l'expérience dépasse 10 minutes. Malheureusement, cet effet ne peut être vérifié pour le cas de l'argon puisque le temps d'expérience est limité à 10 minutes.

Nous avons alors analysé les clichés MEB obtenus à l'extinction du plasma dans les différentes régions du réacteur.

2.3. Analyse microscopique des poussières à l'extinction du plasma

Les échantillons déposés dans les trois régions différentes du réacteur ont été comparés en fonction des deux gaz utilisés. Pour faciliter la lecture, nous avons exposé les images et les observations directement sur les figures. La **Figure VI.18** et la **Figure VI.19** présentent les clichés obtenus respectivement sur la zone de la source MO et sur la zone latérale située à 8 cm de la source MO. La **Figure VI.20** présente les clichés MEB obtenus dans la zone basse située à 6 cm de la source MO. Cet échantillon est disposé à côté de la cible de tungstène.

L'ensemble des figures présente de gauche à droite des images à différent grossissement (croissant).

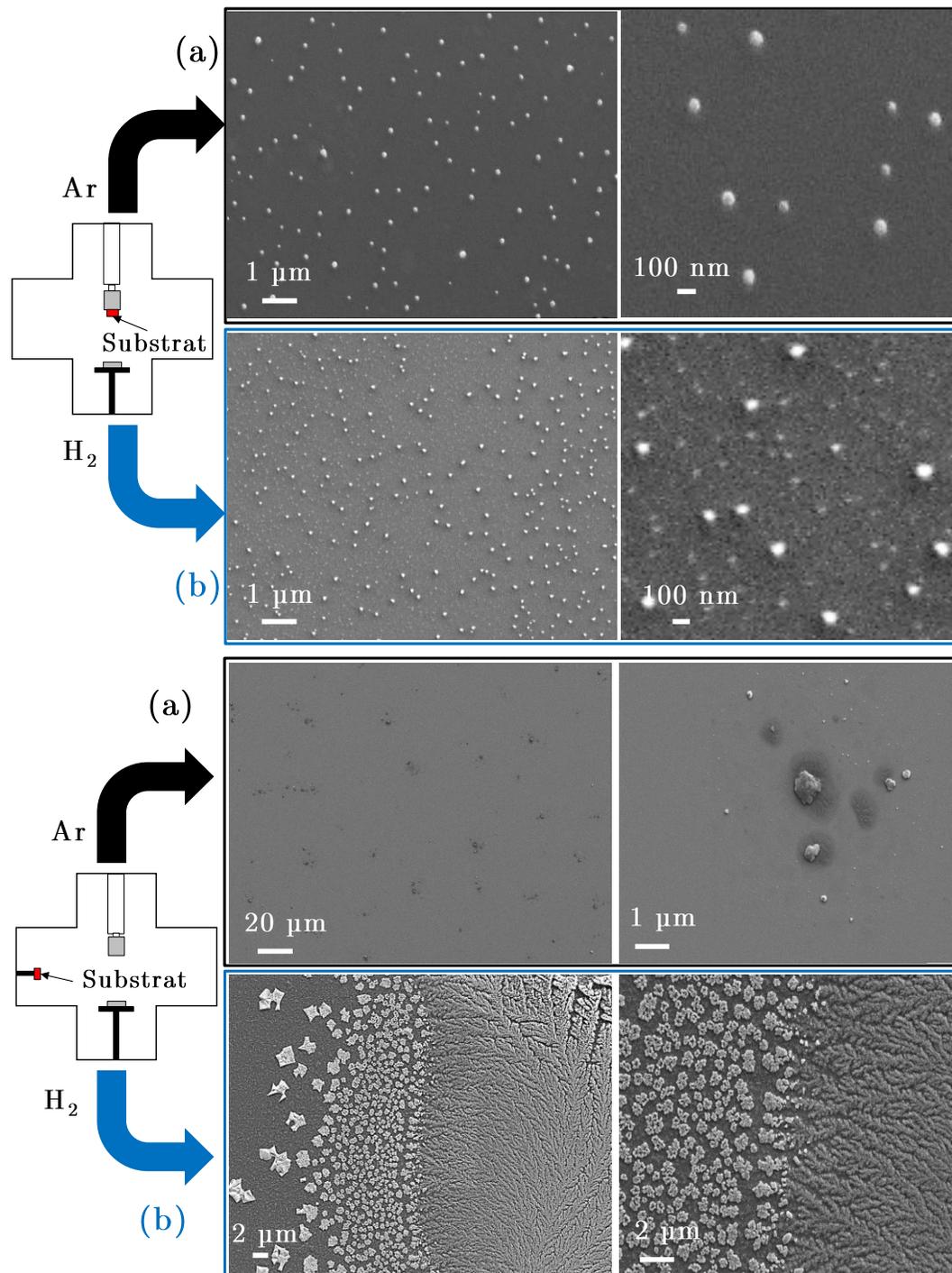


Figure VI.18. Clichés MEB de l'échantillon disposé sur la source MO: **(a)** après 600 s de plasma Ar et **(b)** après 35 min de plasma H₂

- **Figure VI.18 (a):** En plasma Ar, on observe une faible densité de nanoparticules sphériques assez régulièrement réparties sur la surface. A plus fort grossissement, on peut observer la présence de deux populations (50 et 100 nm). Ces deux populations correspondent aux deux générations observées en extinction laser. On peut également observer une légère dispersion en taille de ces dernières. Cette dispersion peut être expliquée par la formation des deux cycles.

- **Figure VI.18(b):** En plasma H₂, on observe également des nanoparticules en faible densité. La taille de ces particules est également de l'ordre de 100 nm. Elles sont moins sphériques que celles obtenues en plasma Ar. A première vue, les poussières paraissent être de même taille. A plus fort grossissement, on peut noter que la dispersion en taille des grosses particules est plus marquée qu'en plasma Ar. On observe de plus des nanoparticules de très petites tailles sur le fond. Néanmoins il est délicat de se prononcer sur leur taille car on s'approche des limites de résolution du MEB.

Figure VI.19. Clichés MEB de l'échantillon disposé sur la zone latérale à la source MO (8 cm): **(a)** après 600 s de plasma Ar et **(b)** après 35 min de plasma H₂

- **Figure VI.19 (a):** A faible grossissement, on observe quelques zones de dépôts de morphologies variées réparties sur l'échantillon. A fort grossissement, ces derniers présentent des taille allant de quelques centaines de nm à ~1 μm. Ces zones de dépôts sont localisées.

- **Figure VI.19 (b):** En plasma H₂, on observe un dépôt important sur la surface. Ce dépôt est issu d'une croissance dendritique qui survient généralement à la suite du refroidissement d'une vapeur sursaturée. Un cristal principal croît très rapidement au début de la cristallisation. A un stade plus avancé, des branches primaires croissent perpendiculairement au cristal. D'autres branches peuvent croître à partir de ces dernières avec des vitesses encore inférieures. On obtient alors un dépôt ressemblant aux cristaux de glace sur une vitre. Ceci nous informe donc de la présence d'une vapeur sursaturée dans les zones éloignées du plasma centrale. Dans cette zone, aucune nanoparticule n'est observée.

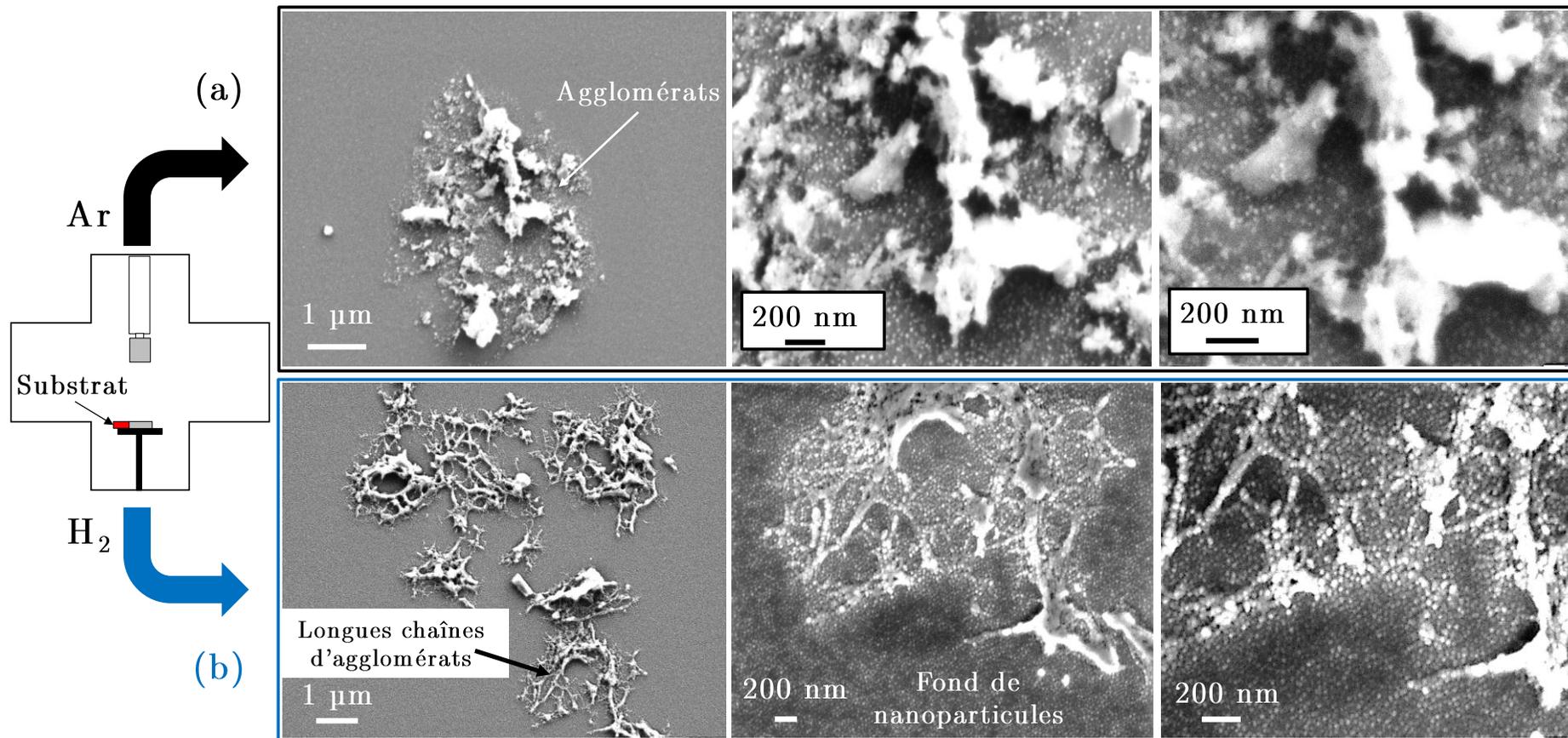


Figure VI.20. Clichés MEB de l'échantillon disposé sur la zone basse à la source MO/à côté de la cible de W (6 cm): **(a)** après 600 s de plasma Ar et **(b)** après 35 min de plasma H₂. Dans cette zone, le constat est clair: On observe des nanoparticules en grande densité différentes de celles retrouvées sur la source MO.

- **Figure VI.20 (a)** : En plasma Ar, on observe des particules de très petites tailles (<50 nm) dont un grand nombre forme des agglomérats allant jusqu'à plus de 2 μm.
- **Figure VI.20(b)** : En plasma H₂, on observe la même tendance hormis le type d'agglomération qui est différent de celui observé en Argon. On observe des longues chaînes de nanoparticules agglomérées. Cette structure en chaîne est typique d'un régime d'agglomération limité par la diffusion de type «DLCA» (*Diffusion-Limited Cluster Aggregation en anglais*). Dans ce régime, l'agglomération est conditionnée par la probabilité de deux particules d'entrer en collision au gré de leur mouvement Brownien. Après collisions successives d'agglomérat on obtient ce type de longues chaînes (**Friedlander 2000**). Ce genre de chaîne est observé pour de petites particules possédant une faible vitesse d'approche (notre cas) (**Huang and Kushner 1997**).

2.4. Estimation de la densité de poussières

Les tailles maintenant connues, nous avons estimé la densité des poussières. Pour ce faire, nous avons considéré une moyenne de taille de 50 nm pour les deux conditions investiguées. Nous avons choisi cette taille par rapport aux clichés MEB présentant la densité la plus importante (zone basse). Nous avons utilisé l'indice optique pour le tungstène à 532 nm fourni par *Bass et al* : $m=3,3+2,5i$ (**Bass 2001**).

Pour l'évaluation du pourcentage d'extinction, nous avons considéré la valeur maximale atteinte par le signal. Cela correspond à 0,04 % pour le cas de l'argon et 0,08 % pour l'hydrogène. En considérant une longueur d'absorption $l=15$ cm et de 25 cm, on obtient une densité moyenne de $\sim 3,6.10^6 \text{ cm}^{-3}$ en argon et $\sim 7.10^6 \text{ cm}^{-3}$ en hydrogène.

2.5. Synthèse partielle

Nous avons ainsi mis en évidence la présence de nanoparticules tout gaz confondu :

- ✓ dans la zone proche de la source où l'on observe essentiellement des nanoparticules de l'ordre de 100 nm présentes en très faible densité.
- ✓ dans la zone proche de la cible où est concentrée la plus grosse proportion des poussières qui présentent en revanche des tailles largement inférieures à 100 nm.

En revanche, concernant les zones éloignées de la décharge, on observe une nette différence entre l'argon et l'hydrogène. En effet, le dépôt est quasiment inexistant en argon en comparaison de l'hydrogène. On peut donc conclure que le signal d'extinction laser est bien dû à la formation d'un dépôt sur les hublots. Ainsi, nous avons confirmé l'occurrence d'un processus autre que la seule pulvérisation physique, puisque pour rappel, ces deux expériences ont été effectuées dans des conditions où le taux de tungstène pulvérisé est du même ordre de grandeur. Ce processus survient donc uniquement une dizaine de minutes après l'allumage du plasma. Il mène à la formation d'une grande quantité de vapeur de W sursaturée menant à la formation d'un dépôt dans les zones éloignées de la décharge.

A l'issue de ces expériences, deux principales questions se posent :

- ✓ Ces nanoparticules sont-elles formées directement au voisinage de la cible ou sont-elles créées dans le plasma central puis se déposent à l'extinction du plasma ?
- ✓ Quel est le processus qui explique la formation d'un dépôt de W en hydrogène?

Avant de pouvoir répondre à ces questions, il nous a paru important de comparer ces résultats à ceux obtenus dans la double décharge MO-ECR / DC pulsé.

3. Poussières obtenues en double plasma MO-ECR/DC pulsé

3.1. Conditions investiguées

Comme nous l'avons vu dans le **Chapitre 3**, on peut utiliser la décharge MO-ECR en combinaison avec la polarisation DC pulsée dans deux régimes :

- ✓ Un régime où le plasma secondaire est auto-entretenu : l'alliance synergique des deux décharges permet alors d'obtenir de forts courants (supérieurs à 100 mA). Cette spécificité lui confère de forts flux ioniques et un fort taux d'ionisation. Ce régime est obtenu à $P=7.10^{-2}$ mbar.
- ✓ Un régime où le plasma secondaire est non-autonome : on obtient des courants similaires à ceux obtenus dans la double décharge MO/DC pulsé. Ce régime est obtenu en dessous de 7.10^{-2} mbar.

Comme nous souhaitons comparer les résultats avec la décharge MO/DC pulsé, nous conserverons les même flux d'ions en modulant la durée et la fréquence des pulses. Une fois le flux fixé, nous pouvons alors évaluer l'influence de la pression sur la formation de poussières. Mais nous pouvons également juger l'influence du degré d'ionisation en utilisant la décharge MO-ECR qui comme nous le verrons dans la section 4 permet d'augmenter l'ionisation de la vapeur de tungstène.

Nous avons fait le choix de présenter uniquement les résultats avec l'hydrogène. Nous avons utilisé les mêmes tensions soit -1000 V.

3.2. Formation de poussières à $P=7.10^{-2}$ mbar

3.2.1. Analyse du signal d'extinction

Nous avons réalisé cette expérience pour une durée de 1300 secondes (limite de fonctionnement). L'essentiel est de dépasser la durée de 10 min pour vérifier l'occurrence du phénomène observé auparavant. Nous avons effectué la même démarche expérimentale qu'auparavant. Le signal d'extinction obtenu après 1300 secondes de plasma est présenté sur la **Figure VI.21**.

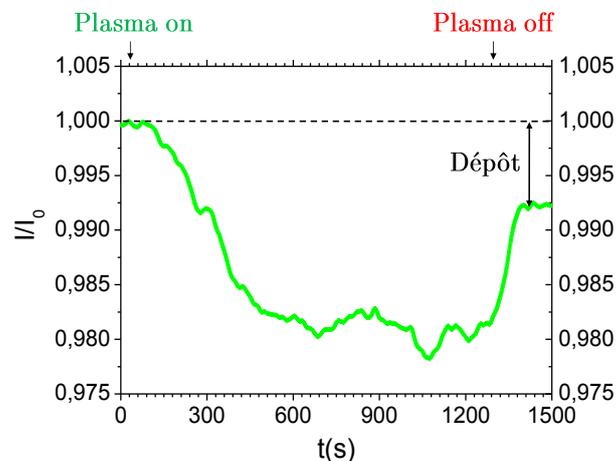


Figure VI.21. Signal d'extinction obtenu à $P=7.10^{-2}$ mbar pour une cible de tungstène polarisée à -1 kV face à un plasma H_2 pendant 1300 s

On constate immédiatement la différence avec le signal obtenu précédemment en décharge MO. La cinétique est plus lente et le maximum d'extinction est de l'ordre de 2% contre 0,15 %. Nous observons plusieurs structures sur le signal mais sans cycle bien défini. En revanche, la phase de dépôt est toujours présente.

On peut observer qu'après une première diminution lente du signal jusqu'à environ 700 secondes, celui-ci se stabilise autour de la valeur d'extinction maximale. Ce résultat rappelle celui obtenu dans le **Chapitre 4** concernant les confinements du nuage de poussières de carbone après la phase d'agglomération. Pour appuyer ces propos, nous avons représenté sur la **Figure VI.22** les résultats obtenus en carbone **(a)** et celui que nous avons obtenu avec le tungstène **(b)**. Nous l'avons comparé au signal obtenu en tungstène que nous avons déconvolué selon le même schéma que suit le carbone **(b)**. On peut donc penser qu'une seule génération de poussière a été formée. Une fois que la densité de poussières est maximale, le processus d'agglomération mène à l'augmentation générale de la taille des poussières. Ces dernières sont alors confinées par équilibre des forces dans la décharge et particulièrement dans les zones proches du faisceau laser. Notons que la présence du plasma secondaire induit un champ électrique plus important proche des gaines. La force électrique devient ainsi plus importante que dans le cas d'un plasma MO-ECR seul. Cela implique une dynamique totalement différente de celle que l'on a identifiée dans le cas du plasma d'acétylène (**Chapitre 5**).

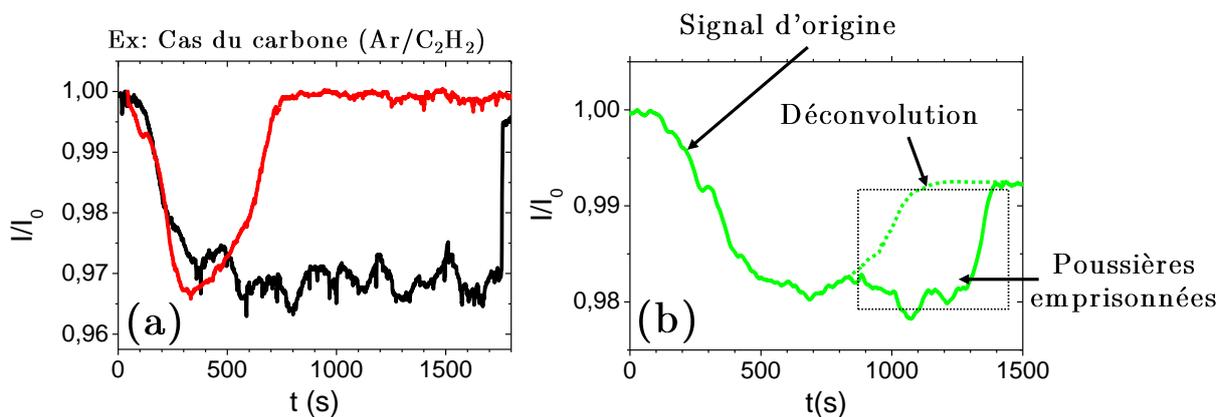


Figure VI.22. Comparaison des signaux d'extinction obtenus en plasma Ar/C₂H₂ **(a)** et signal obtenu en plasma MO-ECR/DC pulsé avec des poussières de tungstène **(b)**

3.2.2. Analyse microscopique des poussières

Nous avons analysé les échantillons disposés aux différents endroits de la décharge. Ces derniers sont présentés dans la **Figure VI.23**.

- ✓ L'échantillon **(a)** est composé de nanoparticules comprises entre 150 et 200 nm. Elles sont quasiment sphériques et agglomérées. Cette agglomération rend difficile l'estimation de la taille. Elles sont présentes en densité importante. Elles diffèrent de celles retrouvées en décharge MO par leur sphéricité, leur densité et leur taille. Ce processus d'agglomération est en bonne correspondance avec les interprétations faites à partir des signaux d'extinction.

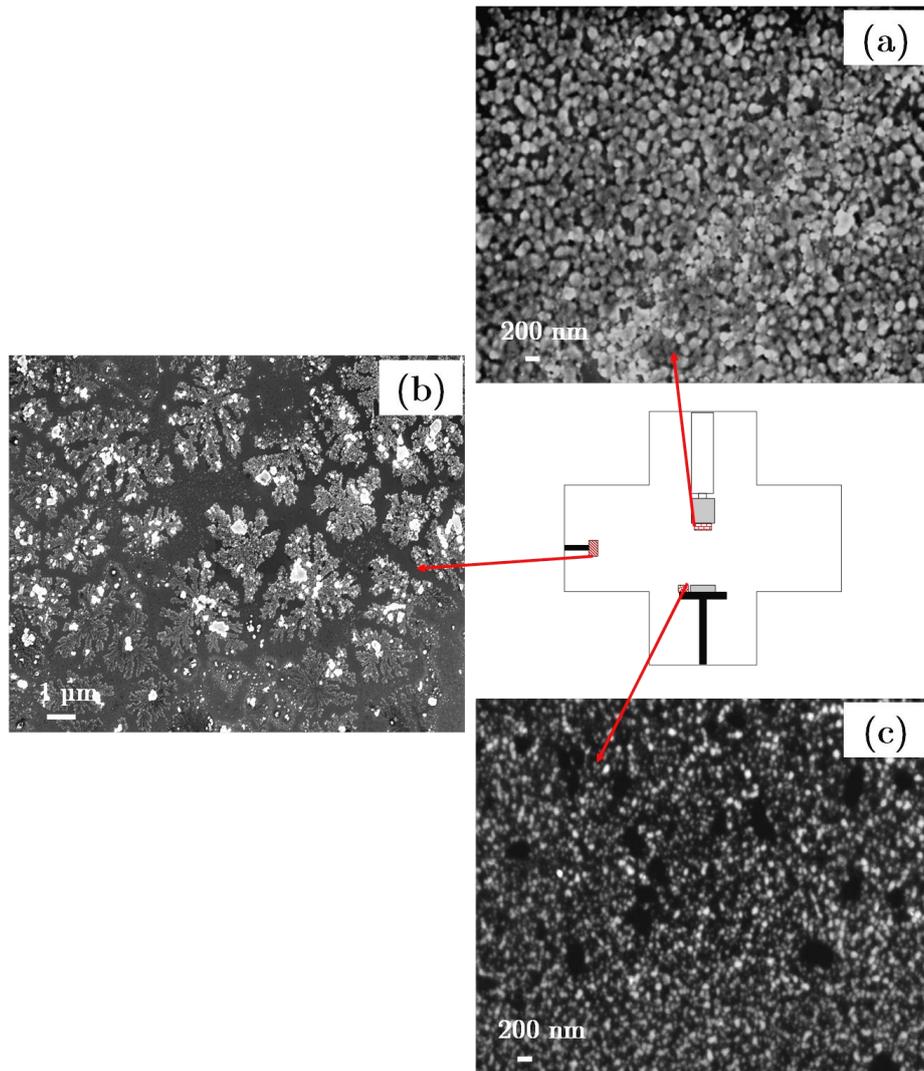


Figure VI.23. Clichés MEB obtenus dans les 3 zones de la décharge après extinction du plasma H_2 à $P=7.10^{-2}$ mbar : chaque échantillon disposé dans le réacteur est pointé vers le cliché affilié.

- ✓ L'échantillon (b) est composé d'agglomérats dendritiques dont le tronc de croissance est initié par sites de germination qui peuvent être des défauts de surface mais également des poussières déposées durant le plasma. Cette phase de dépôt peut être comparée à celle obtenue dans la décharge MO (cf. **Figure VI.19 (b)**). Remarquons qu'elle est obtenue à un stade beaucoup moins avancé que la décharge MO. Ceci confirme encore une fois que le dépôt s'effectue sur des durées beaucoup plus longues.
- ✓ L'échantillon (c) est composé de nanoparticules sphériques de petite taille (<100 nm) densément réparties sur la surface. Ce type de particules est analogue à celles retrouvées en décharge MO.

3.2.3. Estimation de la densité de poussières

Nous avons estimé la densité des poussières en considérant une moyenne de taille supérieure à celle obtenue en décharge MO/DC pulsée compte tenu de la densité importante de poussières de tailles supérieures à 100 nm et celles inférieures à 100 nm. Nous avons choisi une taille de 75

nm. Nous avons considéré une extinction moyenne de 0,2%. En considérant une longueur d'absorption $l=15$ cm et de 25 cm, on obtient une densité moyenne de 7.10^7 cm^{-3} . Il faut noter que nous obtenons une densité de poussières d'un ordre de grandeur supérieure à celle obtenue en hydrogène en décharge MO dans les mêmes conditions de taux de tungstène pulvérisé. De plus, il est important de rappeler que la pression est par contre un ordre de grandeur inférieure à celle de la décharge MO. Ce résultat souligne donc que l'effet synergique de cette double décharge influence grandement la production de particules en passant outre l'effet de la faible pression réduite. Nous en discuterons plus en détail dans la section qui suit (section 4).

Nous allons maintenant, toujours en conservant le même flux d'ions, regarder ce qui se passe à plus basse pression dans des conditions de plasma secondaire non-entretenu.

3.3. Formation de poussières à $P=5.10^{-3}$ mbar

Nous avons effectué cette expérience durant 1300 secondes. Dans ces conditions, nous n'avons pas obtenu de signaux d'extinction. Nous avons donc comparé les clichés MEB présentés sur la Figure VI.24.

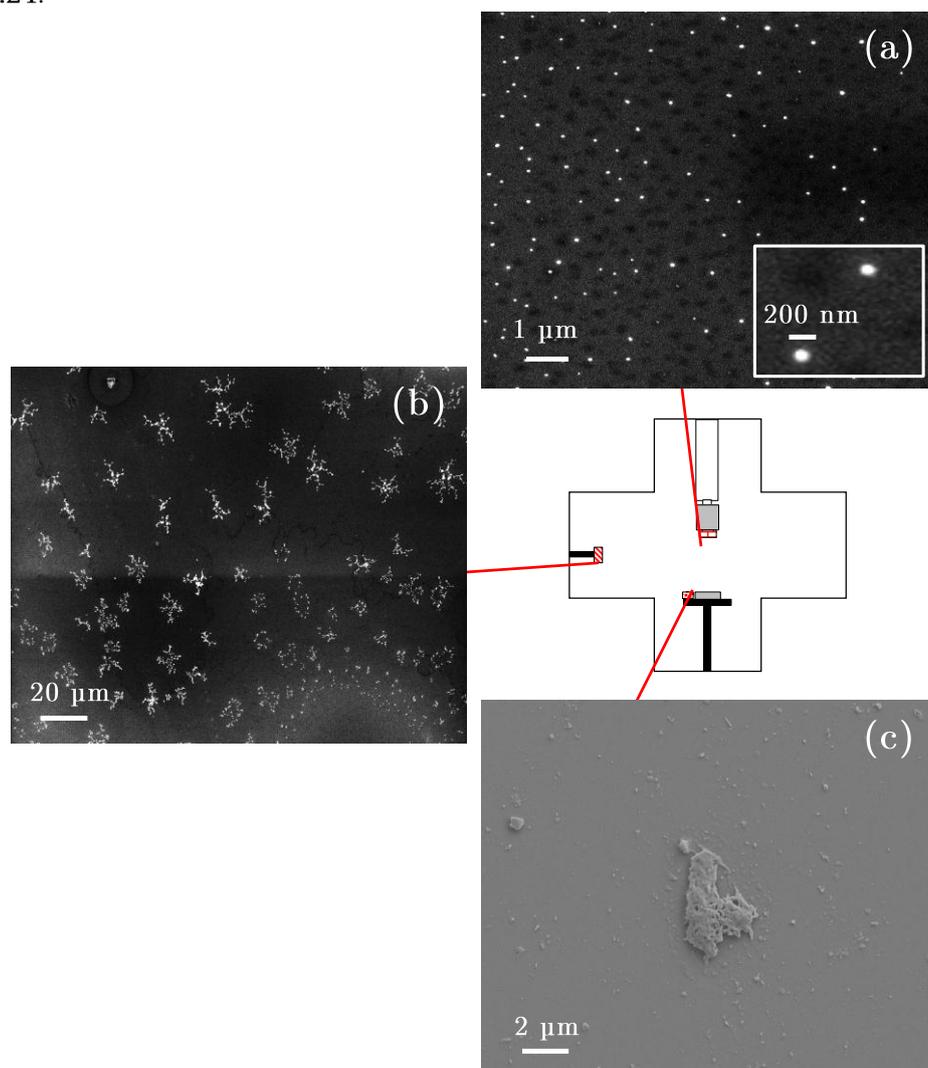


Figure VI.24. Clichés MEB obtenus dans les 3 zones de la décharge après extinction du plasma H_2 à $P=5.10^{-3}$ mbar : chaque échantillon disposé dans le réacteur est pointé vers le cliché affilié

- ✓ L'échantillon (a) est composé de nanoparticules sphériques présentes en très faible densité. Leur taille est comprise entre 150 et ~ 200 nm. Elles sont du même ordre de grandeur que celles obtenues à plus haute pression.
- ✓ L'échantillon (b) est composé d'îlots de croissance témoins des premiers stades de la phase de dépôt. Celle-ci est beaucoup moins prononcée que dans les deux autres cas en termes de recouvrement de surface.
- ✓ L'échantillon(c) est composé de petites nanoparticules de diverses morphologies aléatoirement réparties sur la surface. On observe également un dépôt poreux de l'ordre de 2 μm . Cet échantillon en comparaison aux autres ne présente pas de fortes densités de particules.

Nous n'avons pas pu estimer la densité de poussières dans ce cas, on peut juste dire que cette condition ne favorise pas la formation de poussières.

4. Synthèse et discussion

4.1. Synthèse

L'ensemble des expériences que nous avons effectuées ont démontré l'apport du double plasma à la formation de poussières de tungstène en argon et en hydrogène. Ces poussières sont généralement de petites tailles <200 nm, même pour des expériences de longue durée. Leur densité dépend principalement de la zone de collection et du type de décharge utilisé.

Nous avons mis en avant que l'effet synergique du double plasma MO-ECR/DC pulsé permet d'obtenir une densité de poussières supérieure à la décharge MO/DC pulsée et ce malgré l'écart de pression. En revanche, à plus basse pression, la décharge MO-ECR/DC pulsée ne favorise pas la production de poussières. Seules quelques poussières ont été observées dans les zones proches de la cible. Ceci pose la première question sur le rôle de la pression que nous allons discuter dans cette section.

Un autre point important est à noter. En décharge MO/DC pulsé la quasi-totalité des poussières est retrouvée dans la zone (basse) proche de la cible. En revanche, en décharge MO-ECR/DC pulsé, la zone proche de la source MO-ECR est la plus fournie et elle présente d'ailleurs des signes de premiers stades d'agglomération.

Le dernier point est celui concernant l'évolution graduelle du dépôt en fonction du temps et ce indépendamment du type de décharge.

Tous ces points seront traités ci-dessous.

4.1.1. Influence du couple pression/distance

Lors de la pulvérisation de la cible de W, les atomes sont émis avec une énergie E_0 . Ils traversent le plasma composé d'atomes d'argon ou d'hydrogène. Ils subissent plus ou moins de collisions en fonction de la distance qu'ils parcourent et de la pression du gaz. Ces collisions modifient leur énergie cinétique et leur direction (collisions inélastiques, élastiques). Le résultat est une thermalisation des atomes pulvérisés. Typiquement, après thermalisation, un atome éjecté avec une énergie $E_0=5$ eV verra son énergie égale à celle des neutres (0,03 eV). Ce refroidissement des atomes conduit à la présence d'un gaz en sursaturation. Il en résulte une condensation qui peut mener à la formation de clusters (**Arnas, Dominique et al. 2005**). Ceci peut donc expliquer que les poussières soient formées très proches de la cible lorsque la pression est élevée. Ainsi, le couple pression/distance est un paramètre important pour évaluer la région la plus propice à la formation de poussières à partir de la cible. Pour rendre compte de cet effet, il faut évaluer la distance de thermalisation d_{Th} des atomes pulvérisés en fonction de la pression. Elle correspond à la distance parcourue par un atome avant qu'il ne soit thermalisé par collision. Celle-ci peut être obtenue par le produit du libre parcours moyen λ avec le nombre moyen de collisions élastiques N nécessaires pour thermaliser l'atome éjecté. Pour le calcul de d_{Th} on utilise la relation suivante :

$$\begin{cases} d_{Th} = N \left(\frac{\lambda}{k_B T_g} \right) \\ \sigma_g = \frac{1}{4} \pi (D_p D_g)^2 \sqrt{\left(1 + \frac{M_p}{M_g} \right)} \end{cases} \quad \text{VI.5}$$

Pour le calcul de λ , on utilise σ_g qui est la section efficace de collision élastique géométrique entre l'atome pulvérisé et l'atome du gaz (**Palmero, Rudolph et al. 2007**) où D_p , M_p et D_g , M_g sont respectivement les diamètres et masses de l'atome pulvérisé (tungstène) et de l'atome du gaz (Ar ou H₂). Pour obtenir le nombre de collisions nécessaires pour thermaliser les atomes, il faut estimer l'énergie d'éjection E_0 des atomes de W. L'atome éjecté possède une énergie généralement décrite par une distribution de Thompson (**Thompson 1986**). L'énergie la plus probable est d'environ $0,5U_s$ (surface binding energy = énergie de liaison des atomes de la cible) soit environ 5,8 eV (11,75/2) pour le tungstène (**Yang and Hassanein 2014**). N est donné par Westwood pour $E_0=5$ eV en fonction du rapport M_g/M_p (**Westwood 1978**).

- ✓ Pour le couple W/Ar, on obtient $N=13$,
- ✓ Pour le couple W/H₂, on obtient $N>50$

Ce calcul est une estimation. La distance de thermalisation que nous calculons tient compte du parcours effectif de l'atome. Ce parcours ne se fait pas en ligne droite puisque l'atome est continuellement dévié. Il faut ainsi avoir connaissance des temps de diffusion. Néanmoins, ceci donne un ordre de grandeur de comparaison entre les différentes décharges.

Nous avons calculé cette distance pour les pressions investiguées. On obtient les résultats présentés dans la **Figure VI.25**. Ces derniers sont présentés en échelle logarithmique.

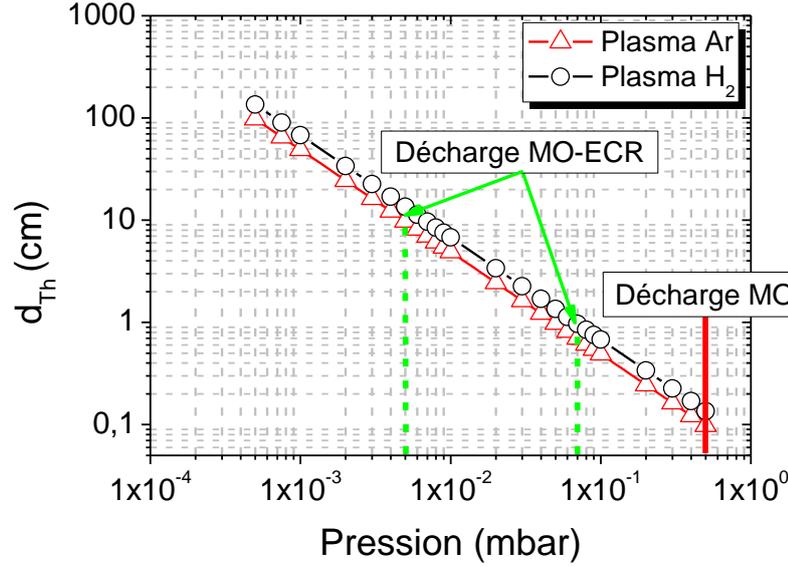


Figure VI.25. Distance de thermalisation pour le couple Ar/W et H₂/W en fonction de la pression.

Ces résultats sont des estimations. Le nombre de collisions pour l'hydrogène n'a pas été trouvé dans la bibliographie. Ce dernier est une estimation qui s'appuie sur les tables de Westwood.

On obtient ainsi des distances de thermalisation qui sont inférieures à 1 cm pour les deux cas où l'on observe les poussières dans les zones proches de la cible. Les atomes de W éjectés sont donc thermalisés directement proche de la cible. A l'inverse à très basse pression, la distance est d'environ 10 cm. On peut ainsi comprendre que les poussières ne soient pas présentes dans la zone inférieure mais plutôt dans les zones éloignées. Néanmoins, ceci n'explique pas la raison pour laquelle nous observons une zone de dépôt après 10 minutes d'expérience. Ceci n'explique pas non plus le fait que l'on observe plus de poussières à plus basses pressions. Nous avons donc évalué l'influence du plasma secondaire sur les poussières.

4.1.2. Influence d'un plasma secondaire sur les atomes éjectés

Le plasma secondaire agit comme une seconde source d'ionisation de la matière pulvérisée. Les ions formés (W⁺ par exemple) peuvent participer aux phases de nucléation des poussières. On peut alors distinguer l'influence des neutres et des espèces chargées sur la formation des poussières. Pour rappel, l'ionisation des vapeurs métalliques issues de la pulvérisation est à la base de la technique appelée IPVD (Ionized Physical Vapour Deposition). L'ionisation de la matière érodée se fait par collision électronique et effet Penning. Pour évaluer l'ampleur de ce phénomène, il faut tenir compte de la longueur d'ionisation λ_i qui donne la longueur à partir de laquelle un atome de tungstène éjecté de la surface est ionisé. Elle est donnée par la relation suivante (Gorbatkin, Poker et al. 1996):

$$\lambda_i = \frac{v}{K_i n_e} \quad \text{VI.6}$$

où v est la vitesse de l'atome pulvérisé, K_i est la constante de réaction d'ionisation. Typiquement, pour un plasma standard ($T_e = 3$ eV, et $n_e=10^{16}$ m⁻³) : $\lambda_i \sim$ cinquantaine de cm (Gudmundsson 2010).

Cette longueur d'ionisation peut être réduite si la n_e augmente, ou si on réduit la distance de thermalisation. Dans notre cas, on obtient des distances de thermalisation équivalentes pour les deux conditions à plus haute pression. Néanmoins, nous avons pu constater dans le **Chapitre 3** que la décharge MO-ECR couplée au plasma secondaire présente une forte synergie qui induit des courants au moins 10 fois supérieurs à ceux obtenus en décharge MO. On peut donc estimer que l'ionisation des atomes de tungstène éjectés est supérieure en décharge MO-ECR. Pour vérifier cela, nous avons comparé les n_e mesurées par interférométrie MO obtenues dans ces deux décharges. Le résultat est présenté sur la **Figure VI.26**. Cette mesure a été effectuée de la manière suivante :

- ✓ Nous allumons le plasma primaire en H₂, à $P=7.10^{-2}$ mbar en décharge MO-ECR et à $P=5.10^{-1}$ mbar en décharge MO. Nous obtenons ainsi la valeur moyenne de n_e . Ceci correspond à la **Figure VI.26 (b)** avant $t \sim 2,7$ s.
- ✓ Nous allumons la décharge secondaire à $U_{cible} = -1$ kV à $t \sim 2,7$ s. On mesure alors la n_e en double plasma. Son évolution temporelle est présentée dans la **Figure VI.26 (c)**.

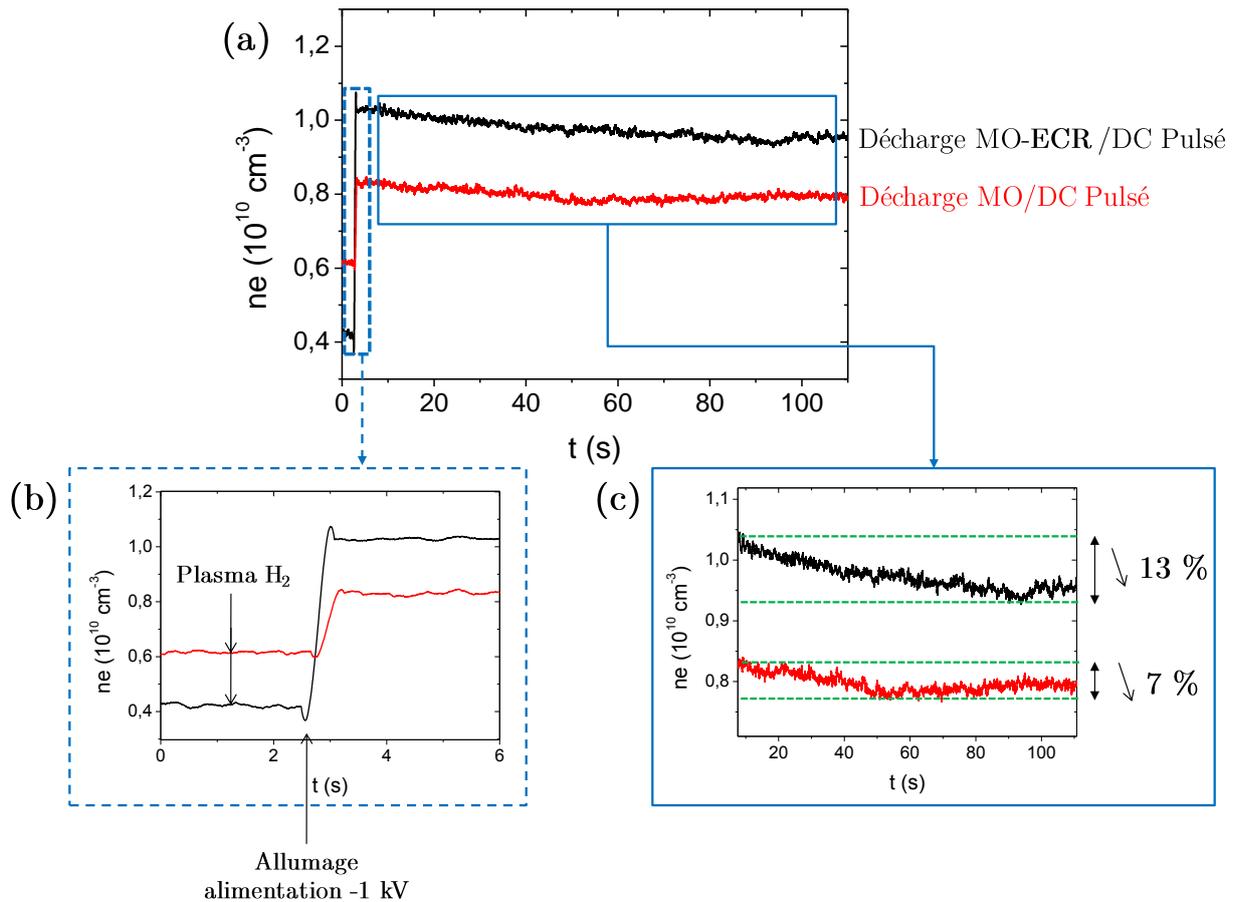


Figure VI.26. Mesure temporelle de la densité électronique par IMO dans les deux décharges MO-ECR ($P=7.10^{-2}$ mbar) et MO ($P=5.10^{-1}$ mbar) : la courbe (a) décrit l'ensemble de la mesure temporelle : à $t=0$ s la mesure est relative à la décharge allumée en H₂ (décharge MO-ECR et MO) ; à $t \sim 2,7$ secondes : allumage du plasma secondaire, cette phase correspond au zoom donné dans (b) ; la figure (c) représente l'évolution de la n_e durant les 110 premières secondes du double plasma pour les deux expériences.

Regardons la **Figure VI.26 (b)**. Avant l'allumage de l'alimentation ($t < 2,7$ s), on obtient une n_e supérieure en décharge MO : $\sim 6.10^9$ cm⁻³ contre $\sim 4.10^9$ cm⁻³ en décharge MO-ECR.

A l'allumage de l'alimentation ($t \sim 2,7$ s), cette tendance est inversée. La n_e est supérieure en double plasma MO-ECR : $\sim 1.10^{10}$ cm⁻³ (augmentation d'un facteur $\sim 2,5$) contre 8.10^9 cm⁻³ en décharge MO (augmentation d'un facteur $\sim 1,3$).

Après allumage de l'alimentation ($2,7$ s $< t < 110$ s), on peut observer sur la **Figure VI.26 (c)** une diminution progressive de la n_e peut être révélatrice de la consommation des électrons sur les poussières. Si l'on compare les valeurs de densité électronique entre les valeurs maximales et minimales, on s'aperçoit que cette diminution est plus importante dans le cas de la décharge MO-ECR/DC pulsée (13 %) que dans le cas de la décharge MO/DC pulsée (7%). Cette plus forte diminution peut expliquer les signaux d'extinction plus importants en décharge MO-ECR/DC pulsée.

Nous avons ainsi mis en évidence un accroissement important de la densité électronique dans la décharge MO-ECR/DC pulsée. Celle-ci devient supérieure à celle obtenue en décharge MO/DC pulsée. Cette croissance confirme l'effet synergique entre la décharge MO-ECR et la décharge DC pulsée. Cette augmentation de n_e implique une diminution de la longueur d'ionisation et provoque par la même occasion une augmentation du degré d'ionisation de la vapeur de tungstène. Même si l'augmentation est seulement d'un facteur 2,5, n'oublions pas que les mesures d'IMO sont moyennées et qu'elles ne tiennent pas compte des gradients. La n_e doit ainsi être largement supérieure dans la zone séparant la cible de la source MO-ECR. Nous pouvons d'ailleurs observer l'apparition de raies d'émission de W⁺ dans les régions spectrales où les raies de tungstène sont les plus intenses dans le visible (300 et 500 nm). Une comparaison a été effectuée entre le spectre d'émission sans et avec double plasma. Celle-ci est présentée dans la **Figure VI.27**. On peut clairement y voir apparaître des raies ioniques de W (WII) lorsque le double plasma est actionné.

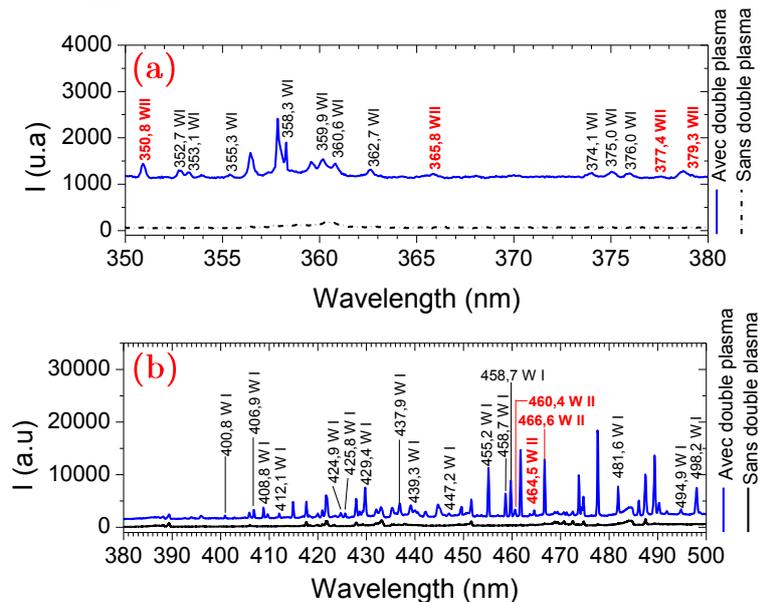


Figure VI.27. Spectre d'émission avec et sans double plasma dans la décharge MO-ECR à $P=7.10^{-2}$ mbar : les raies WII correspondant à W⁺ sont notées en rouge et gras. (a) région spectrale allant de 350 à 380 nm et (b) région spectrale allant de 380 à 500 nm

Cette forte augmentation de densité électronique induit un degré d'ionisation supérieur de la vapeur de W et plus particulièrement dans le cas de la double décharge MO-ECR/DC pulsée. On peut ainsi émettre une hypothèse qui corrobore les résultats concernant la nucléation de poussières par ions positifs dans la décharge magnétisée : les poussières obtenues au niveau de la source MO-ECR sont formées à partir de réactions de nucléation des ions W qui sont confinées dans les zones à fort champ magnétique.

4.1.3. Phénomène provoquant le dépôt

Le dernier point à aborder concerne l'explication du phénomène menant à la formation du dépôt dans les zones éloignées du plasma. Rappelons que ce dépôt a été observé en plasma d'hydrogène mais pas en argon et ce dans les mêmes conditions de taux de tungstène pulvérisé. Le temps d'expérience est une des causes identifiées. Compte tenu de l'augmentation du degré d'ionisation, nous pouvons considérer que le phénomène d'auto-pulvérisation peut avoir lieu. L'auto-pulvérisation ou 'self-sputtering' a été discuté pour la première fois par Hosokawa *et al* en 1977 (Hosokawa, Tsukada *et al.* 1977). Il peut être défini comme la pulvérisation issue du bombardement de même nature que la cible. Typiquement, les ions W^+ formés bombardent la cible de tungstène. La conséquence directe est l'augmentation du taux de pulvérisation. Pour des ions W^+ accélérés à 1 keV, le taux de pulvérisation est de $\sim 1,1$ (Hechtel, Yang *et al.* 1990).

Ainsi chaque ion W éjecte un atome de Tungstène. Ce processus dépend grandement du degré d'ionisation de la vapeur métallique. Il peut ainsi être non négligeable dans notre cas. Cet effet entraîne l'augmentation de la densité de tungstène dans la phase gaz. Dans notre cas, cela peut expliquer que nous ayons obtenu des phases de dépôts beaucoup plus importantes que celles que l'on devrait obtenir avec les taux de pulvérisation standards.

D. SOURCE DE PRODUCTION DE POUSSIÈRES EN RÉGIME D'ARC

Dans cette section, nous allons présenter quelques résultats relatifs à la production de poussières de tungstène en régime d'arc obtenu dans la décharge MO en Argon couplée à l'alimentation HT (cf. **Chapitre 3**). Dans ces conditions, on peut reproduire des poussières analogues à celles retrouvées dans les machines de fusion suite à des événements transitoires de forte densité de puissance (>100 MW/cm²). Nous allons tout d'abord présenter ces événements au cours d'une introduction bibliographique. Nous présenterons ensuite nos résultats.

1. Introduction

1.1. Edge-Localized Mode et Major Disruption(MD)

Dans les réacteurs de fusion adoptant un divertor, le flux de particules du plasma est orienté par la configuration magnétique à point X vers la cible. En 1982, Fritz Wagner découvrit pour la première fois un événement inattendu lors de tests sur le tokamak ASDEX (Wagner 1982). Cet événement fut plus tard nommé ELM, et décrit comme une perte soudaine et non contrôlée du confinement magnétique. Leonard *et al* ont montré pour ASDEX que les ELMs pouvaient

accroître le flux de particules d'un facteur 50 à 100 ($> 10^{23} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (Leonard, Suttrop et al. 1997).

On peut également citer les MD qui surviennent également à la suite d'une perte du confinement. Ce dernier entraîne non seulement un chargement thermique sur la surface mais aussi une accélération d'électrons thermiques (runaway electrons (REs))(Li, Sun et al. 2014). La Figure VI.28 schématise ces phénomènes en régime normal et en régime anormal.

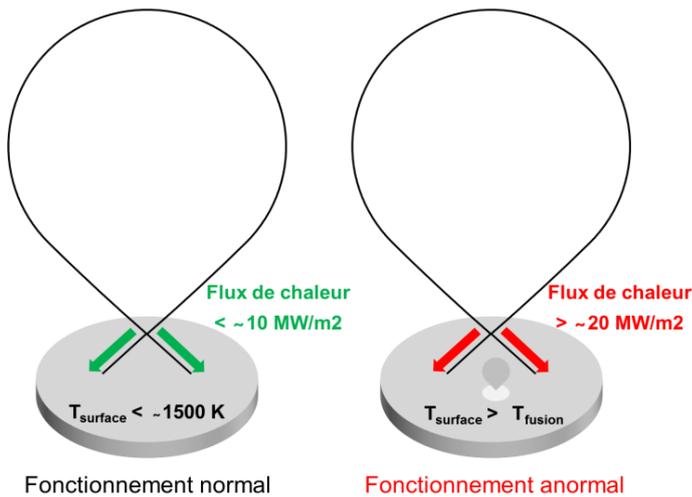


Figure VI.28. Configuration magnétique en point X

En **fonctionnement normal**, la puissance surfacique transférée au matériau alliée au système de refroidissement actif permettent de maintenir la température en deçà de la température de fusion du matériau. Ainsi dans cette configuration idéale la température ne devrait pas excéder 1500 K (Bolt, Barabash et al. 2002).

En **fonctionnement anormal**, le flux est tel que malgré le refroidissement, la température de surface peut dépasser la température de fusion du tungstène et ainsi induire des conséquences désastreuses vis-à-vis de sa tenue et de sa longévité.

Ces évènements transitoires peuvent être ainsi assimilés à des « chocs thermiques » et ont été étudiés lors d'expériences nommées « ELM-like loads » effectués par des canons à plasma (plasma gun). Généralement, la durée typique d'un tir est de 0,5 ms, pour une énergie allant de 0,1 à quelques MJ/m² pour reproduire au mieux les conditions d'ELM observées (Gwon, Matsuda et al.). En fonction de la densité d'énergie utilisée, on peut identifier deux types de phénomènes de surface :

- ✓ A basse énergie ($< 1 \text{ MJ/m}^2$), les tirs répétés peuvent initier la formation de fissures sur le tungstène compte tenu de sa fragilité et de son endommagement par phénomène de fatigue. Pestchany *et al* se sont intéressés à la simulation de fissures sur du tungstène en utilisant un accélérateur plasma quasi-stationnaire. Ils ont observé deux types de fissures à 0.9 MJ/m^2 (cf. Figure VI.29), des fissures primaires de grande taille ($\sim 500 \mu\text{m}$) entourées de fissures secondaires de petite taille ($\sim 50 \mu\text{m}$) (Pestchanyi and Linke 2007). K. Wittlich *et al.* ont aussi observé des fissures du même type dans des conditions similaires (Wittlich, Hirai et al. 2009). D'autres auteurs se sont intéressés à la modélisation de ce phénomène (Arakcheev, Huber et al. ; Bazylev, Janeschitz et al. 2005; Pintsuk, Kühnlein et al. 2007; Li, Werner et al. 2014; Zhang and Yan 2014).

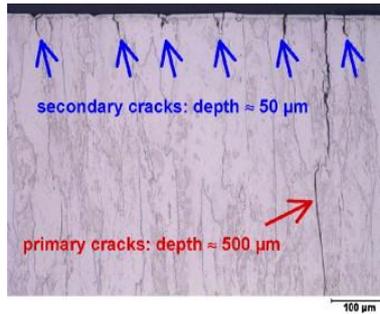


Figure VI.29. Fissures sur un échantillon de tungstène après 100 tirs de 0,5 ms à 0,9 MJ/m²(Pestchanyi and Linke 2007).

- ✓ A plus haute énergie (>1 MJ/m²), la fusion du tungstène commence à s'opérer et freine la progression des fissures dans le matériau. Wittlich *et al.* ont mis en évidence cet effet par des expériences à différentes énergies. A 1 MJ/m², la surface est partiellement recouverte de tungstène fondu et à 1,5 MJ/m², la surface en est totalement recouverte (Wittlich, Hirai et al. 2009).

Il est important de noter que ces mécanismes peuvent être le siège d'éjection de tungstène. En effet, si les fissures se développent parallèlement à la surface, celle-ci peut rompre et relâcher des fragments de tungstène. En parallèle, si le choc thermique est tel que la fusion est opérée en surface, des gouttelettes peuvent être projetées dans le plasma.

1.2. Arcs

Les arcs électriques sont des décharges transitoires de densité de courant élevée ($<10^{11}$ A/m²) et de courte durée (< 1 ms) qui surviennent entre le plasma et le matériau. Ces arcs ont pour conséquence d'évaporer et d'éroder très rapidement la surface en laissant une trace visible à l'œil nu. Des irrégularités de surface peuvent être le point de formation d'un arc (hot point). Ce point chaud est caractérisé par un champ électrique local important. Il réduit la conductivité thermique entraînant un échauffement rapide de la surface et une émission d'électrons. La surface est ensuite chauffée par impact ionique et refroidie par fusion et évaporation, qui sont la source de l'érosion du matériau. En interagissant avec le champ magnétique via la force de Lorentz, l'arc se déplace sur la surface laissant une trace de quelques millimètres de long qui représente sa signature visuelle (cf. Figure VI.30 (b)) (Rohde, Balden et al. 2013). L'arc électrique est donc un autre phénomène susceptible de promouvoir l'érosion et ainsi de participer à la formation de poussières. Un cratère formé sur la surface d'une cible de tungstène est montré sur la Figure VI.30 (a)(Laux, Balden et al. 2014).

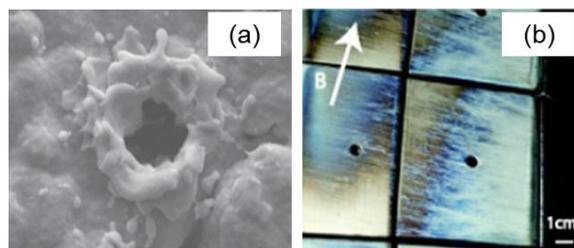


Figure VI.30. (a) Cliché MEB d'un cratère sur une surface de tungstène à la suite d'un arc (Laux, Balden et al. 2014) ; (b) Signature d'arcs sur une tuile du divertor du tokamak AUG (Rohde, Balden et al. 2013; Balden, Endstrasser et al.).

1.3. Formation de poussières à partir des ELM's et des arcs

Même si l'origine de ces événements est différente, ces derniers se rejoignent sur deux points :

- ✓ La forte densité de puissance qu'ils occasionnent.
- ✓ Leur propension à former des poussières (gouttelettes).

Nous avons présenté sur la **Figure VI.31** un schéma des processus menant à la formation de gouttelettes (droplet splashing) lors d'un processus d'arc.

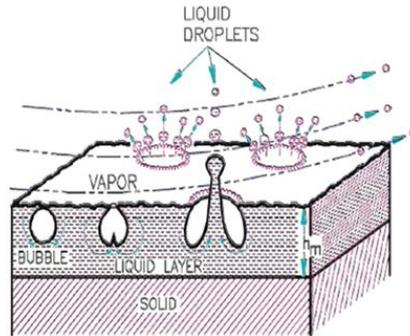


Figure VI.31. Représentation schématique de la formation de gouttelettes lors d'un processus d'arc (Hassanein 2012).

Suite à ces événements, la formation de gouttelettes a été observée dans différents Tokamak. Nous avons présenté sur la **Figure VI.32** quelques exemples de poussières obtenues dans différents Tokamaks.

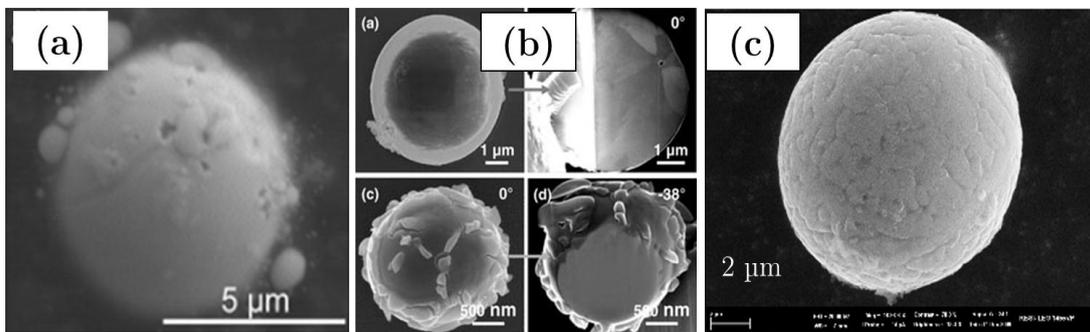


Figure VI.32. Poussières issues d'une expulsion de gouttelettes dans différents Tokamaks : (a) Tungstène dans JET-ILW (Baron-Wiechec, Fortuna-Zalesna et al. 2015); (b) Tungstène dans ASDDEX Upgrade (Balden, Endstrasser et al. 2014) ; (c) Acier dans KSTAR (Hong 2010)

Les poussières obtenues sont généralement micrométriques. Hong et al ont établi une distribution en taille de ces gouttelettes à partir d'un ensemble de poussières récoltées après plusieurs campagnes. Les poussières présentent des tailles allant de 1 à 60 microns, avec une distribution marquée entre 1 et 15 µm (Hong 2010).

2. Résultats préliminaires

Nous avons effectué cette expérience dans la décharge MO combinée avec le système HT. Les conditions de la décharge MO sont fixées : $P=0,5$ mbar, $Q= 3$ sccm (100 % Ar), $P_p= 180$ W. Les conditions de la décharge DC pulsée sont les suivantes :

Paramètres	Valeurs
U_{cible}	-725 V
U_{arc}	~ 500 V
I_{cible}	~ 50 mA
I_{arc}	1 A
f	5 kHz
t_p	100 μ s
Durée expérience	360 s

Tableau VI.3. Conditions expérimentales investiguées

Nous avons considéré que durant un arc, le courant est I_{arc} et la tension est U_{arc} (cf. **Chapitre 3**). Pour estimer la densité de puissance, nous avons considéré la taille de la signature d'arc. La **Figure VI.33** montre les clichés MEB de la cible (non polie) avant et après exposition. Les tailles typiques sont de l'ordre de 50 μ m. On obtient ainsi une densité de puissance de l'ordre de 10 MW/m². Ces valeurs sont semblables à celles que l'on peut retrouver durant des évènements transitoires.

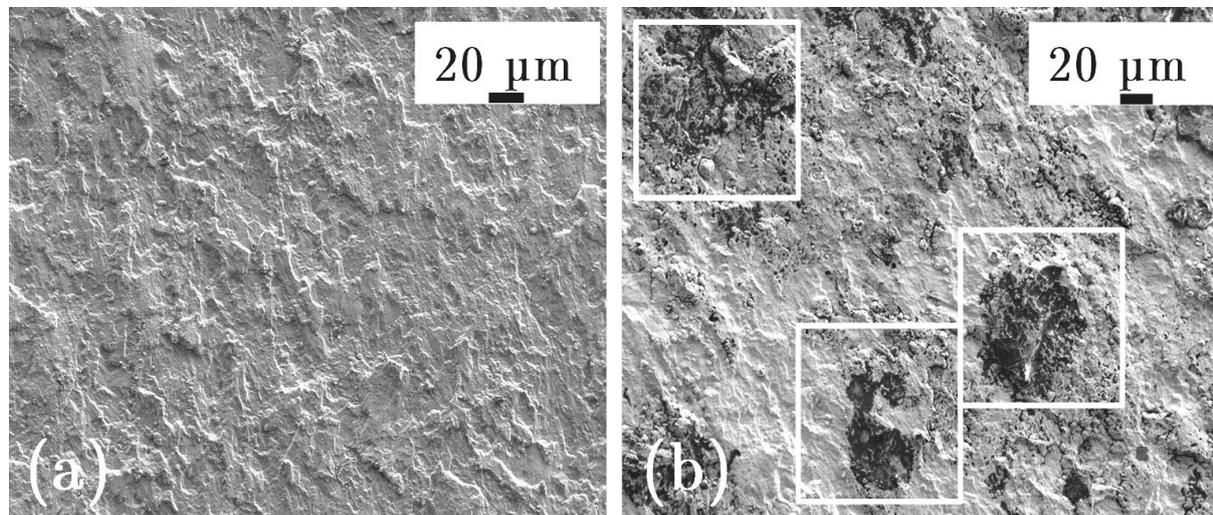


Figure VI.33. Clichés MEB de la surface avant (a) et après exposition (b). On peut voir les signatures d'arc sur la surface après exposition au plasma

Nous avons suivi le signal d'extinction durant cette expérience, ce dernier est présenté sur la **Figure VI.34**.

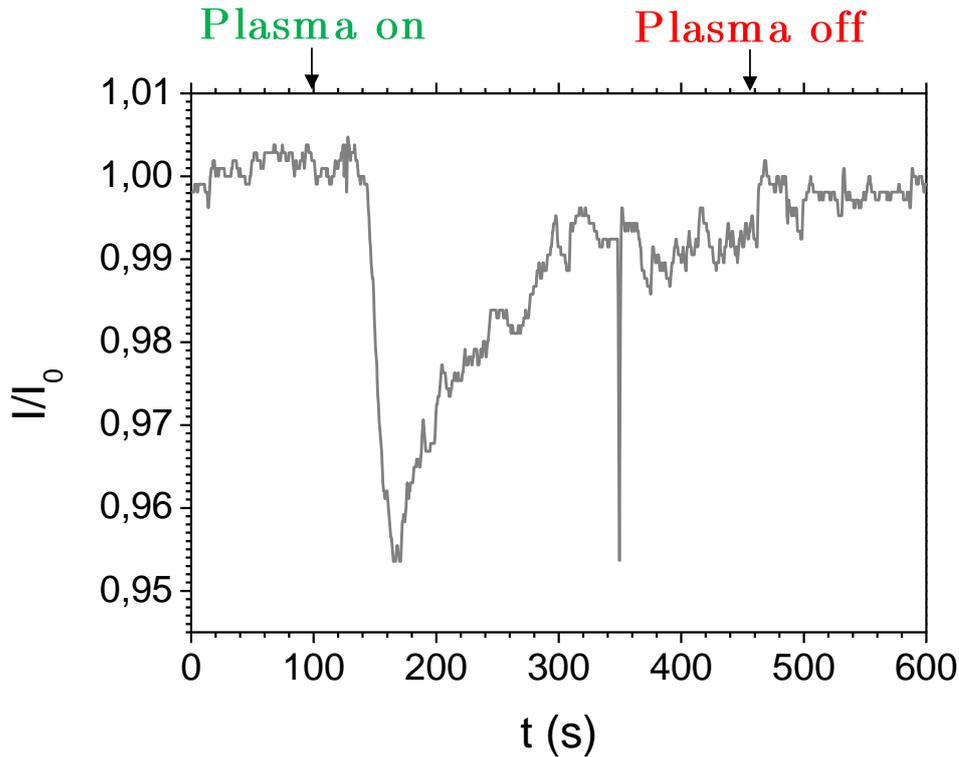


Figure VI.34. Signal d'extinction obtenu dans la décharge MO/DC pulsée en régime d'arc en plasma Ar à $P=0,5$ mbar et $U_{\text{cible}} = -750$ V

On observe un signal qui rappelle celui obtenu en plasma Ar:C₂H₂, tant sur la forme que sur l'extinction maximale (5%). L'extinction ne débute qu'environ 40 secondes après l'allumage de la décharge. La croissance est rapide. Le maximum d'extinction est atteint après seulement 40 secondes. La remontée du signal est plus lente. Ce cycle de formation s'effectue en l'espace de 180 secondes. A $t \sim 350$ s, on observe un pic intense et prompt (< 5 secondes) qui atteint le maximum d'extinction.

Nous avons effectué une mesure temporelle de la densité électronique par IMO. Les résultats sont présentés sur la **Figure VI.35**. Cette mesure a été réalisée durant les 60 premières secondes de la décharge.

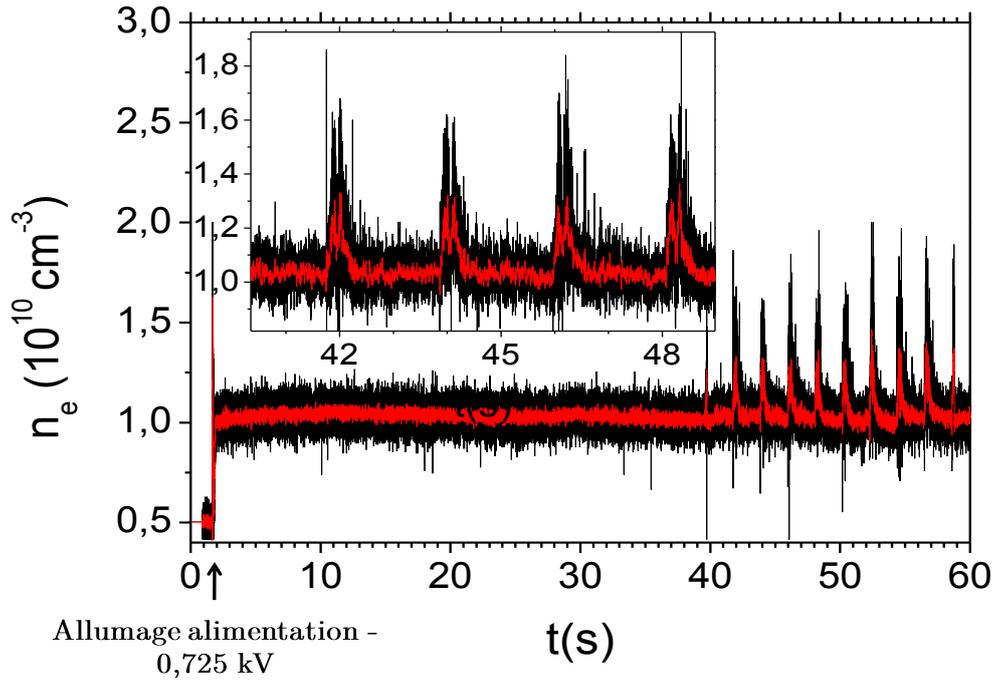


Figure VI.35. Mesure temporelle de la n_e dans la décharge MO/DC pulsée en régime d'arc en plasma Ar à $P=0,5$ mbar et $U_{\text{cible}} = -750$ V. Nous avons présenté un zoom de la zone correspondant aux pics de n_e entre 40 et 49 secondes. La courbe en rouge correspond à un lissage du signal bruité (Ito, Takayama et al.)

Après allumage de l'alimentation, on observe une augmentation conséquente de la n_e (facteur 2). Pendant les 40 secondes qui suivent, le profil de n_e est plat. Après 40 secondes, on observe des pics de croissance intenses espacés d'environ 2 secondes. Chaque pic est dédoublé comme on peut le voir sur le zoom de la **Figure VI.35**. Ces pics atteignent des densités de l'ordre de $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Pour rappel, ces mesures sont moyennées et ne reflètent pas les gradients de densité dans la décharge. Ces pics correspondent aux arcs ponctuels que l'on observe dans ce régime. On peut ainsi considérer que ces arcs sont à la source d'une forte ionisation de la vapeur de tungstène. Le pic de 5 secondes de largeur observé en extinction laser peut être dû à la détection d'une gouttelette. On remarque en effet que la durée de ces pics est du même ordre de grandeur. On peut ainsi attribuer l'augmentation de la densité des poussières à la présence importante des ions. Nous avons analysé les clichés MEB disposés dans les différentes régions de l'enceinte et regroupé les clichés dans la **Figure VI.36**.

On peut voir dans l'ensemble que les nanoparticules sont formées dans tous les endroits de la décharge en densité plus importante dans les zones habituelles (proche du plasma). Les poussières formées dans la zone proche de la source (cf. **Figure VI.36 (b)**) sont toujours plus grosses (~ 200 nm) que celles obtenues dans la zone proche de la cible (<100 nm) (cf. **Figure VI.36 (c)**). Néanmoins, dans cette zone, on observe des agglomérats sphériques composés de ces mêmes nanoparticules. Ceci est dû à la forte densité de poussières dans ces conditions. Le signal d'extinction est donc sûrement en partie gouverné par cette population de particules.

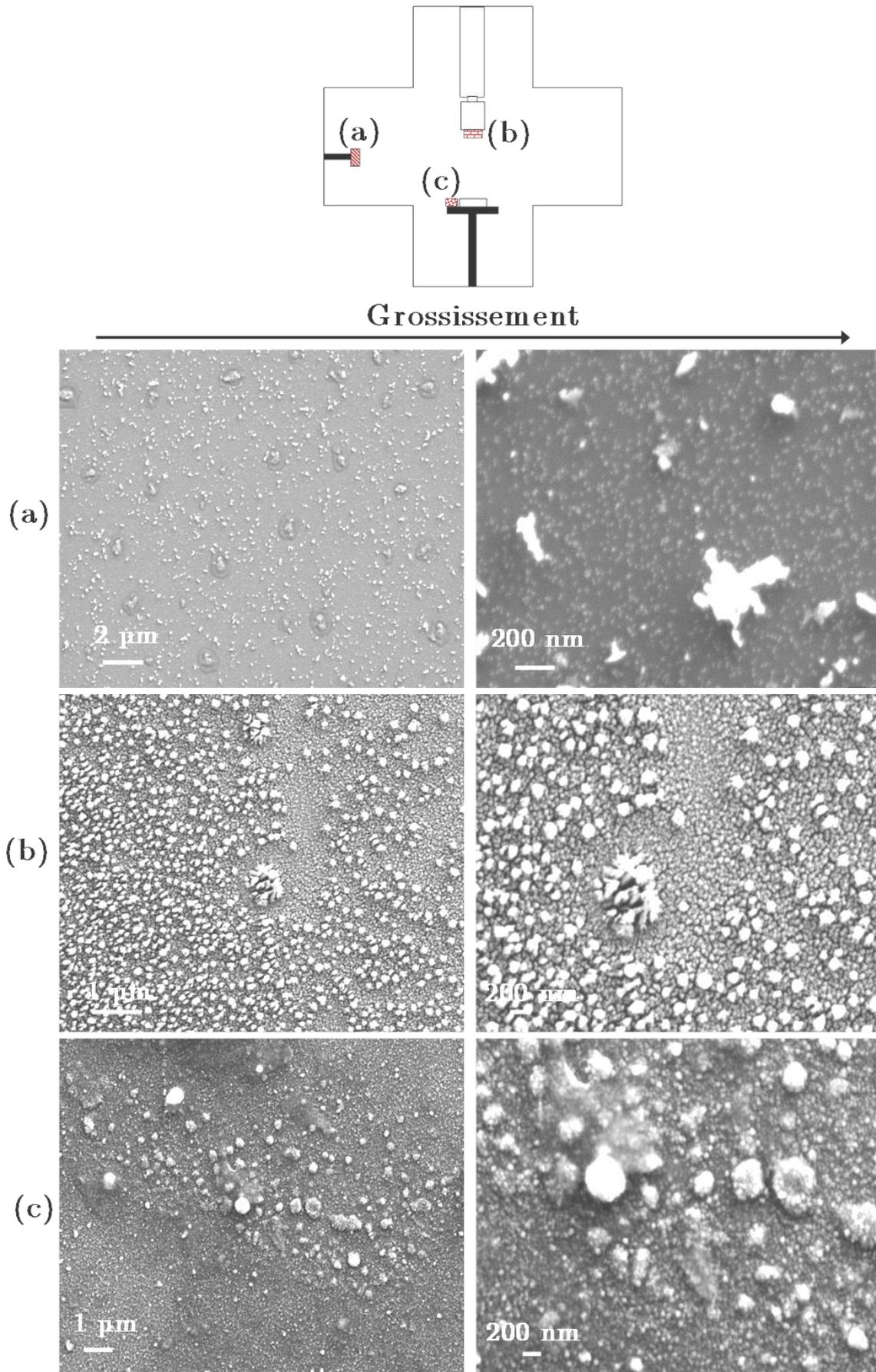


Figure VI.36. Images MEB obtenues en régime d'arc dans les différentes zones de la décharge.

Cette condition expérimentale a surtout mis en avant la formation de gouttelettes de tungstène de différentes tailles (entre 200 et 3 μm). Nous avons exposé certaines de ces poussières dans la **Figure VI.37**. Elles sont retrouvées sur tous les échantillons disposés à différents endroits du réacteur. Dans les zones éloignées de la décharge, on obtient les poussières les plus petites correspondant aux images (a) et (b) de la **Figure VI.37**. Les plus grosses sont retrouvées dans les zones proches du plasma central (c) et (d).

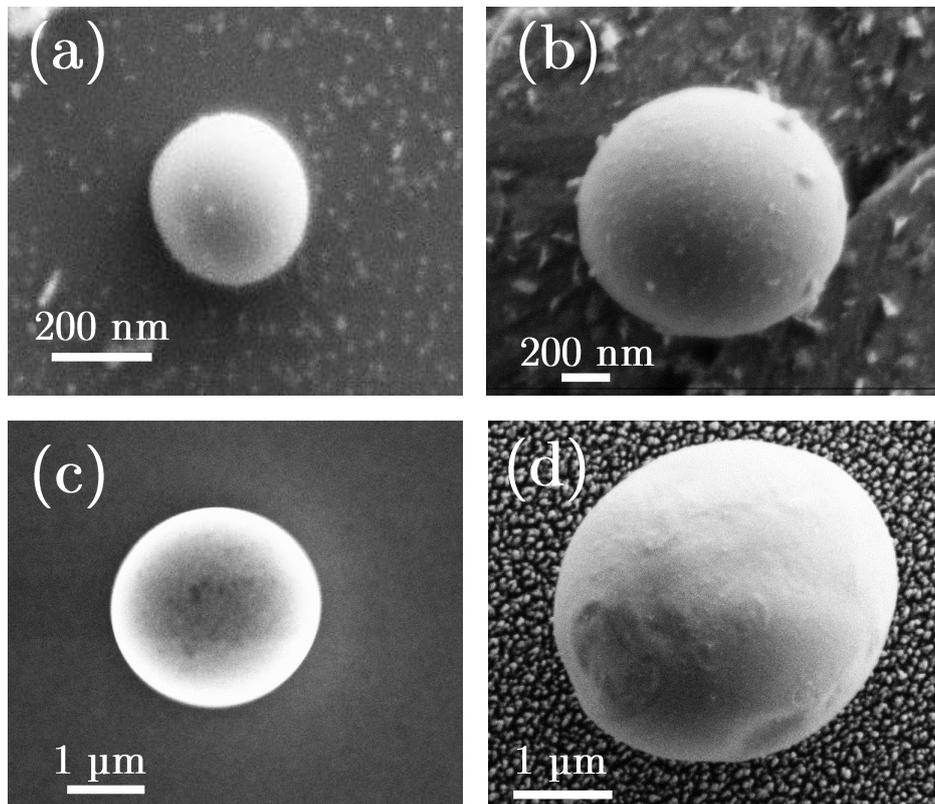


Figure VI.37. Gouttelettes de tungstènes formées dans la décharge en régime d'arc

La présence de ces poussières indique que la température de surface a atteint ponctuellement des valeurs de températures supérieures à 3000 K. Les gouttelettes une fois éjectées se condensent et se déposent dans diverses régions du réacteur.

Les poussières de plus petites tailles sont formées à partir du même mécanisme qu'en pulvérisation. Le degré d'ionisation est ici plus important. Ainsi, une partie surement importante de la vapeur de tungstène est ionisée. Les ions W formés peuvent participer aux réactions de nucléation des poussières. Ils peuvent également contribuer aux processus d'auto-pulvérisation. La vapeur de tungstène neutre peut également participer aux réactions de nucléation de poussières.

3. Estimation de la densité de poussières

Dans ces conditions, nous avons utilisé une taille moyenne de 100 nm pour correspondre aux parties où l'on observe la plus grande quantité de poussières. Nous ne considérons pas l'influence des gouttelettes car celles-ci ne participent pas de manière globale au signal d'extinction. On les observe ponctuellement lorsqu'elles traversent le volume du faisceau laser.

Nous avons obtenu une densité moyenne de poussières évaluée à 9.10^8 cm^{-3} . Cette densité est très importante. Elle est aussi importante voir supérieure à celle que l'on obtient en utilisant le mélange acétylène argon.

E. CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence les sources possibles de production de poussières de tungstène à partir d'une cible massive en plasma d'argon mais également en hydrogène.

Nous avons mis en évidence que la formation de blisters à la surface du tungstène puis leur éclatement pouvaient donner naissance à la formation de nanoparticules de faibles tailles ($<50 \text{ nm}$). Les mécanismes sont difficiles à déterminer mais la pression interne des blisters paraît être la voie la plus plausible.

Les poussières obtenues sont généralement de faibles tailles. Elles sont comprises entre moins de 50 et 100 nm . A partir d'un taux de W pulvérisé du même ordre de grandeur, la densité de poussières peut varier entre 2.10^7 et 9.10^8 cm^{-3} selon le type de double décharge utilisé. En double plasma MO/DC pulsé, on obtient les plus faibles densités. En double plasma MO-ECR/DC pulsé auto-entretenu, la densité obtenue est supérieure. Enfin, on obtient une augmentation d'un facteur 10 lorsque l'on utilise la décharge MO/DC en régime d'arc. Cette augmentation croissante de la densité est étroitement liée au degré d'ionisation de la vapeur de tungstène émanant de la cible. Nous avons en effet montré par interférométrie micro-onde que la densité électronique subissait de fortes augmentations durant les expériences en MO-ECR/DC pulsé auto-entretenu et en régime d'arc. Ceci a été confirmé par une analyse spectroscopique qui a permis de mettre en évidence l'apparition progressive de raies d'émission de W^+ . Nous avons ainsi mis en évidence que la formation de poussières était fortement promue lorsque la vapeur de tungstène est ionisée. Cela nous permet d'avancer l'hypothèse que les ions positifs autant que les neutres peuvent participer aux réactions de nucléation des poussières.

En outre, cette augmentation du taux d'ionisation peut également faire basculer le simple régime de pulvérisation vers le régime d'auto-pulvérisation. Cela permet d'augmenter le taux de tungstène dans la phase gaz. Cet effet promeut la formation d'une phase de dépôt en parallèle de la formation de poussières.

Nous avons ainsi réussi à produire autant de poussières de tungstène à partir d'une cible que de poussières de carbone à partir d'un gaz précurseur. Nous avons également produit des gouttelettes analogues à celles retrouvées dans les Tokamaks. Ce nouveau système a porté ses fruits et rend possible les études pertinentes pour le contexte des machines de fusion. Les tailles des poussières synthétisées dans ces décharges sont pertinentes pour la mise à profit d'études dédiées au chargement des poussières en tritium ou pour des études de toxicité.

F. REFERENCE

- Alimov, V. K., Y. Hatano, et al. (2013). "Deuterium retention in tungsten damaged with W ions to various damage levels." Journal of Nuclear Materials **441**(1-3): 280-285.
- Amano, J. and D. N. Seidman (1984). "Diffusivity of 3He atoms in perfect tungsten crystals." Journal of Applied Physics **56**(4): 983-992.
- Arakcheev, A. S., A. Huber, et al. "Theoretical investigation of crack formation in tungsten after heat loads." Journal of Nuclear Materials(0).
- Arnas, C., C. Dominique, et al. (2005). "Carbonaceous Dust Produced by sputtering in Glow Discharges and in the Tore Supra Tokamak." AIP Conference Proceedings **799**(1): 88-96.
- Balden, M., N. Endrasser, et al. (2014). "Collection strategy, inner morphology, and size distribution of dust particles in ASDEX Upgrade." Nuclear Fusion **54**(7): 073010.
- Balden, M., S. Lindig, et al. (2011). "D2 gas-filled blisters on deuterium-bombarded tungsten." Journal of Nuclear Materials **414**(1): 69-72.
- Balden, M., A. Manhard, et al. (2014). "Deuterium retention and morphological modifications of the surface in five grades of tungsten after deuterium plasma exposure." Journal of Nuclear Materials **452**(1-3): 248-256.
- Balden, M., V. Rohde, et al. (2013). "Blistering and re-deposition on tungsten exposed to ASDEX Upgrade divertor plasma." Journal of Nuclear Materials **438**, **Supplement**(0): S220-S223.
- Baron-Wiechec, A., E. Fortuna-Zaleśna, et al. (2015). "First dust study in JET with the ITER-like wall: sampling, analysis and classification." Nuclear Fusion **55**(11): 113033.
- Bass (2001). Handbook of optics.
- Bazylev, B. N., G. Janeschitz, et al. (2005). "Erosion of macrobrush tungsten armor after multiple intense transient events in ITER." Fusion Engineering and Design **75-79**(0): 407-411.
- Björkas, C., K. Nordlund, et al. (2009). "Modelling radiation effects using the ab-initio based tungsten and vanadium potentials." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **267**(18): 3204-3208.
- Bolt, H., V. Barabash, et al. (2002). "Plasma facing and high heat flux materials – needs for ITER and beyond." Journal of Nuclear Materials **307-311**, **Part 1**(0): 43-52.
- Braams, B. J. and H.-K. Chung (2015). "JNM theme issue on models and data for plasma-material interaction and hydrogen retention in fusion devices." Journal of Nuclear Materials **467**, **Part 1**: 397.
- Broeders, C. H. M. and A. Y. Konobeyev (2004). "Defect production efficiency in metals under neutron irradiation." Journal of Nuclear Materials **328**(2-3): 197-214.
- Chankin, A. V., D. P. Coster, et al. (2014). "Monte Carlo simulations of tungsten redeposition at the divertor target." Plasma Physics and Controlled Fusion **56**(2): 025003.
- Das, S. K., M. Kaminsky, et al. (1978). "The significance of a correlation of blister diameter with skin thickness for Ni and Be for blistering models." Journal of Nuclear Materials **76-77**(0): 215-220.
- Delacqua, L. C. (2012). Thesis, University Sorbonne Paris Cité - Paris 13.
- Dine, S., S. Aid, et al. (2015). "Synthesis of tungsten nanopowders: Comparison of milling, SHS, MASHS and milling-induced chemical processes." Advanced Powder Technology **26**(5): 1300-1305.
- Eckstein, W. and H. Urbassek (2007). Computer Simulation of the Sputtering Process. Sputtering by Particle Bombardment, Springer Berlin Heidelberg. **110**: 21-31.
- El-Kharbachi, A., J. Chêne, et al. (2014). "Tritium absorption/desorption in ITER-like tungsten particles." International Journal of Hydrogen Energy **39**(20): 10525-10536.
- Evans, J. H. (1976). "Surface roughness as a means of suppressing helium ion induced blister formation in metals." Journal of Nuclear Materials **61**(1): 117-119.
- Ezato, K., S. Suzuki, et al. (2015). "Progress of ITER full tungsten divertor technology qualification in Japan." Fusion Engineering and Design **98-99**: 1281-1284.
- Federici, G., C. H. Skinner, et al. (2001). "Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors." Nuclear Fusion **41**(12): 1967.
- Fischer, F. D. and J. Svoboda (2014). "Formation of bubbles by hydrogen attack and elastic-plastic deformation of the matrix." International Journal of Plasticity **63**(0): 110-123.
- Friedlander, S. (2000). Smoke, dust, and haze: fundamentals of aerosol dynamics, Oxford University Press.
- Gorbatkin, S. M., D. B. Poker, et al. (1996). "Cu metallization using a permanent magnet electron cyclotron resonance microwave plasma/sputtering hybrid system." Journal of Vacuum Science & Technology B **14**(3): 1853-1859.
- Gudmundsson, J. T. (2010). "The high power impulse magnetron sputtering discharge as an ionized physical vapor deposition tool." Vacuum **84**(12): 1360-1364.
- Gwon, H., S. Matsuda, et al. "Study on the characteristics of thermal structural response of full tungsten divertor under ELM-like heat pulse." Fusion Engineering and Design.
- Hassanein, A. (2012). Recent advances in modeling and simulation of plasma material interactions. VLT Conference.
- Hechtel, E., H. R. Yang, et al. (1990). "An experimental study of tungsten self sputtering." Journal of Nuclear Materials **176-177**: 874-876.

- Hong (2010). Dust collection in KSTAR. IAEF Dust Meeting. Vienna.
- Hosokawa, N., T. Tsukada, et al. (1977). "Self-sputtering phenomena in high-rate coaxial cylindrical magnetron sputtering." Journal of Vacuum Science & Technology **14**(1): 143-146.
- Huang, F. Y. and M. J. Kushner (1997). "Shapes of agglomerates in plasma etching reactors." Journal of Applied Physics **81**(9): 5960-5965.
- Ito, A. M., A. Takayama, et al. "Hybrid simulation research on formation mechanism of tungsten nanostructure induced by helium plasma irradiation." Journal of Nuclear Materials(0).
- Kolasinski, R. D., D. F. Cowgill, et al. (2013). "Mechanisms of gas precipitation in plasma-exposed tungsten." Journal of Nuclear Materials **438, Supplement**(0): S1019-S1022.
- Laulicht, F., J. Brocato, et al. (2015). "Tungsten-induced carcinogenesis in human bronchial epithelial cells." Toxicology and Applied Pharmacology **288**(1): 33-39.
- Laux, M., M. Balden, et al. (2014). "Modification of arc emitted W particles in a model scrape-off layer plasma." Physica Scripta **2014**(T159): 014026.
- Leonard, A. W., W. Suttrop, et al. (1997). "Divertor heat and particle flux due to ELMs in DIII-D and ASDEX-upgrade." Journal of Nuclear Materials **241-243**: 628-632.
- Li, C., H. Greuner, et al. (2014). "Effects of temperature on surface modification of W exposed to He particles." Journal of Nuclear Materials **455**(1-3): 201-206.
- Li, M., E. Werner, et al. (2014). "Fracture mechanical analysis of tungsten armor failure of a water-cooled divertor target." Fusion Engineering and Design **89**(11): 2716-2725.
- Li, Y., J. Sun, et al. (2014). "Simulation of runaway electron generation and diffusion during major disruptions in the HL-2A tokamak." Fusion Engineering and Design **89**(7-8): 1019-1023.
- Lindig, S., M. Balden, et al. (2009). "Subsurface morphology changes due to deuterium bombardment of tungsten." Physica Scripta **2009**(T138): 014040.
- Luo, G. N., K. Umstadter, et al. (2009). "Behavior of tungsten with exposure to deuterium plasmas." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **267**(18): 3041-3045.
- Manhard, A., U. v. Toussaint, et al. (2011). "Statistical analysis of blister bursts during temperature-programmed desorption of deuterium-implanted polycrystalline tungsten." Physica Scripta **2011**(T145): 014038.
- Navinšek, B., M. Peternel, et al. (1980). "Blistering and deuterium trapping induced by D+ ion bombardment ES metal alloys." Journal of Nuclear Materials **93-94, Part 2**(0): 739-744.
- Ohno, N., S. Kajita, et al. (2007). "Surface modification at tungsten and tungsten coated graphite due to low energy and high fluence plasma and laser pulse irradiation." Journal of Nuclear Materials **363-365**: 1153-1159.
- Ouaras (2015). "Blister investigation on tungsten surface under hydrogen environment : grain orientation dependence and blister bursts." Journal of Nuclear Materials **In press**.
- Ouaras, K., K. Hassouni, et al. (2015). "Tungsten dust nanoparticles generation from blistering bursts under hydrogen environment in microwave ECR discharge." Journal of Nuclear Materials **466**: 65-68.
- Palmero, A., H. Rudolph, et al. (2007). "One-dimensional analysis of the rate of plasma-assisted sputter deposition." Journal of Applied Physics **101**(8): 083307.
- Pestchanyi, S. E. and J. Linke (2007). "Simulation of cracks in tungsten under ITER specific transient heat loads." Fusion Engineering and Design **82**(15-24): 1657-1663.
- Pintsuk, G., W. Kühnlein, et al. (2007). "Investigation of tungsten and beryllium behaviour under short transient events." Fusion Engineering and Design **82**(15-24): 1720-1729.
- Rohde, V., M. Balden, et al. (2013). "Arc erosion on W plasma facing components in ASDEX Upgrade." Journal of Nuclear Materials **438, Supplement**(0): S800-S804.
- Rosanvallon, S., C. Grisolia, et al. (2008). "Dust control in tokamak environment." Fusion Engineering and Design **83**(10-12): 1701-1705.
- Shimada, M., R. A. Pitts, et al. (2013). "In-vessel dust and tritium control strategy in ITER." Journal of Nuclear Materials **438, Supplement**: S996-S1000.
- Shu, W. M., A. Kawasuso, et al. (2007). "Microstructure dependence of deuterium retention and blistering in the near-surface region of tungsten exposed to high flux deuterium plasmas of 38eV at 315K." Physica Scripta **2007**(T128): 96.
- Shu, W. M., G. N. Luo, et al. (2007). "Mechanisms of retention and blistering in near-surface region of tungsten exposed to high flux deuterium plasmas of tens of eV." Journal of Nuclear Materials **367-370, Part B**(0): 1463-1467.
- Shu, W. M., E. Wakai, et al. (2007). "Blister bursting and deuterium bursting release from tungsten exposed to high fluences of high flux and low energy deuterium plasma." Nuclear Fusion **47**(3): 201.
- Solovioff, G., E. Abramov, et al. (1994). "The formation of hydrogen induced blisters and their growth in nickel pre-implanted with helium." Journal of Nuclear Materials **217**(3): 287-293.
- Thompson, M. W. (1986). "The velocity distribution of sputtered atoms." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **18**(1-6): 411-429.
- Tokunaga, K., M. J. Baldwin, et al. (2005). "Blister formation and deuterium retention on tungsten exposed to low energy and high flux deuterium plasma." Journal of Nuclear Materials **337-339**(0): 887-891.
- Tokunaga, K., R. P. Doerner, et al. (2003). "Surface morphology and helium retention on tungsten exposed to low energy and high flux helium plasma." Journal of Nuclear Materials **313-316**(0): 92-96.

- Ueda, Y., J. W. Coenen, et al. (2014). "Research status and issues of tungsten plasma facing materials for ITER and beyond." Fusion Engineering and Design **89**(7-8): 901-906.
- Venhaus, T., R. Causey, et al. (2001). "Behavior of tungsten exposed to high fluences of low energy hydrogen isotopes." Journal of Nuclear Materials **290-293**(0): 505-508.
- Vladimirov, B. G., M. I. Guseva, et al. (1980). "The blistering of stainless steel (0Cr16Ni15Mo3Nb) under simultaneous D+ and He+ ions irradiation." Journal of Nuclear Materials **93-94, Part 2**(0): 734-738.
- Wagner, F. e. a. (1982). "Recent results of H-mode studies on ASDEX." Proceedings of the Thirteenth Conference on Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research (IAEA, Vienna) **1**: 250.
- Wang, W., J. Roth, et al. (2001). "Blister formation of tungsten due to ion bombardment." Journal of Nuclear Materials **299**(2): 124-131.
- Westwood, W. D. (1978). "Calculation of deposition rates in diode sputtering systems." Journal of Vacuum Science & Technology **15**(1): 1-9.
- Wittlich, K., T. Hirai, et al. (2009). "Damage structure in divertor armor materials exposed to multiple ITER relevant ELM loads." Fusion Engineering and Design **84**(7-11): 1982-1986.
- Yang, X. and A. Hassanein (2014). "Atomic scale calculations of tungsten surface binding energy and beryllium-induced tungsten sputtering." Applied Surface Science **293**: 187-190.
- Ye, M. Y., H. Kanchara, et al. (2003). "Blister formation on tungsten surface under low energy and high flux hydrogen plasma irradiation in NAGDIS-I." Journal of Nuclear Materials **313-316**(0): 72-76.
- Zhang, X. and Q. Yan (2014). "The thermal crack characteristics of rolled tungsten in different orientations." Journal of Nuclear Materials **444**(1-3): 428-434.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Mon travail de thèse s'inscrit dans la thématique des plasmas poussiéreux spécifiquement pour des applications dans le contexte des machines de fusion thermonucléaire (poussières de tungstène) ou dans le domaine de l'astrophysique (poussières de carbone).

Ces travaux ont principalement porté sur :

- ✓ la mise en place de diagnostics et d'outils nécessaires à l'étude des poussières
- ✓ l'analyse de ces poussières en plasma micro-onde magnétisé ou non et ce pour des poussières de carbone et de tungstène

Nous avons ainsi mis en place une démarche de manière à élucider les mécanismes de formation, de la dynamique du transport des poussières dans un type de décharge différent de celui utilisé habituellement pour la synthèse de poussières (décharge RF).

Pour ce faire, nous avons mis en place une plateforme de spectroscopie d'absorption IR (QCL) afin de pouvoir étudier la cinétique de fragmentation des précurseurs de poussières de carbone. En parallèle, nous avons développé un banc d'extinction/diffusion laser pour détecter et analyser la dynamique des poussières dans la décharge. Enfin, nous avons dimensionné et mis au point un système d'alimentation HT impulsif dans le but de former des poussières à partir d'une cible de tungstène.

Ces deux premiers outils nous ont permis à la fois d'appréhender les mécanismes de formation des poussières mais également de suivre leur évolution dans la décharge (densité et dynamique).

Le système de polarisation HT a permis quant à lui d'apporter une dimension totalement différente à nos deux décharges. Nous avons pu grâce à ce système non seulement produire de grande densité de poussières de tungstène mais cela nous a aussi permis d'entretenir un plasma secondaire, source d'ionisation supplémentaire. De plus, l'utilisation des deux sources MO et MO-ECR permettent d'élargir des études sur des gammes de pression importantes (1.10^{-3} à 1 mbar).

Une fois ces outils mis en place et caractérisés, le QCL et l'extinction/diffusion ont été déployés pour l'étude de la formation de poussières de carbone en décharge MO à partir de gaz précurseurs. L'étude a principalement porté sur une condition de référence déterminée comme reproductible et permettant d'obtenir des densités de poussières assez importantes pour faciliter leur étude. Cette condition est un mélange équitable entre l'argon et l'acétylène à une pression optimale de 0,5 mbar.

Cette première étude exploratoire a mis en évidence un point marquant : la formation de poussières n'est pas opérée à moins de 0,5 mbar quelque soit le mélange gazeux utilisé.

Nous avons ensuite à partir de cette condition analysé en détail la cinétique de formation des poussières. Nous avons établi que la formation de poussières se fait de manière cyclique comme

dans le cas des décharges RF CCP. Nous avons obtenu de fortes densités de poussières, ~ jusqu'à 10^8 cm^{-3} . Ces densités sont importantes. Ces fortes concentrations de particules ont induit une forte agglomération en phase gaz. Cette décharge permet ainsi, en une seule génération, de générer des poussières dans une large gamme de taille.

Nous avons également mis en avant l'influence prépondérante de la force de thermophorèse sur la dynamique des particules et spécifiquement sur la dynamique du void. Lorsque les poussières atteignent des tailles comprises entre 50 et 90 nm, celles-ci sont expulsées de la décharge avec des vitesses proches de $0,5 \text{ m.s}^{-1}$. Ce comportement est déterminé par les forts gradients de température qui existent dans cette décharge fortement inhomogène.

Nous avons mis en évidence l'occurrence de perturbations cycliques durant la phase de croissance des poussières. Elles correspondent à des instabilités dues aux forts gradients de densité de poussières qui induisent le mouvement des nuages de poussières. Cela se répercute sur la densité électronique qui impacte directement la cinétique de conversion de l'acétylène.

Nous avons ensuite effectué une analyse spectroscopique de la décharge pour des mélanges de méthane dilué dans l'argon ou l'hydrogène. Nous avons également analysé la formation de poussières en mélange acétylène/hydrogène.

Nous avons observé l'effet inhibiteur de l'hydrogène sur la formation de poussières en accord avec ce qui a été montré dans la littérature pour d'autres types de plasmas.

Nous avons quantifié de manière absolue la quantité d'acétylène formée à partir du méthane dans les plasmas Ar/CH₄. Cette densité critique d'acétylène gouverne la formation de poussières à partir d'un plasma de méthane. Elle a été estimée autour de $1.10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Enfin, nous avons mis en évidence la formation probable de poussières à partir de réactions de polymérisation des neutres. Le C₂H est l'espèce majoritaire qui gouverne la croissance des clusters neutres dans les plasmas d'Ar/C₂H₂. Les espèces lourdes ont également été identifiées de par leur évolution relativement proche de celle des signaux d'extinction (cinétique des poussières).

Nous avons ensuite exporté la démarche expérimentale de détection (extinction/diffusion) et de cinétique de formation des poussières (MEB) à partir du même mélange gazeux mais en décharge MO-ECR. De ce fait, la pression est d'au moins un ou deux ordres de grandeurs inférieure aux conditions investiguées auparavant.

Nous avons malgré ces basses pressions mis en évidence la formation de poussières. Les expériences réalisées en extinction laser ont permis de statuer sur la croissance cyclique des poussières. Les clichés MEB ont confirmé ces résultats par la présence de deux populations bien distinctes. Ces poussières ont été récoltées uniquement dans les zones éloignées de la décharge alors que les signaux d'extinction ont été obtenus au centre de la décharge. Cela témoigne de la croissance des processus dans les zones du plasma central où les champs magnétiques sont intenses. Ces poussières une fois formées sont alors éjectées vers les parois du réacteur par les forces de thermophorèse qui sont dominantes face aux autres forces. Ceci a été confirmé par les expériences d'imagerie par diffusion laser qui ont permis l'observation de poussières animées d'un mouvement latéral partant du centre vers les zones latérales de la décharge. Ce résultat a

été appuyé par un modèle dynamique des poussières qui a donné des vitesses et des trajectoires analogues à celles observées expérimentalement.

La formation des poussières au centre de la décharge a été confirmée par un modèle de transport réactif du plasma qui montre que la densité des espèces résultant de la croissance moléculaire est très importante dans la zone centrale de la décharge. Ces espèces sont les ions positifs et les neutres provenant de la recombinaison dissociative ou la neutralisation mutuelle de ces ions. Dans ces décharges magnétisées fonctionnant avec un aimant permanent le transport radial est fortement réduit. Il en découle de forts gradients de densités en s'éloignant de la décharge. La zone la plus réactive et la plus propice à la formation de poussières est le donc le centre de la décharge.

Cette zone très réactive mène à un autre phénomène qui survient en parallèle de la formation de poussières. Il s'agit de la formation de dépôt sur l'aimant de la source MO-ECR. Ce dépôt en croissance finit par s'écailler et produit alors des fragments de poussières analogues à celles retrouvées dans les plasmas de fusion. Ces poussières se distinguent par leur régime balistique qui les envoie directement dans les zones basses de la décharge du fait de la force de gravité s'appliquant sur ces fragments de taille micrométrique.

Enfin, nous avons mis en évidence les sources possibles de production de poussières de tungstène à partir d'une cible massive grâce aux systèmes de double plasma développés.

Nous avons mis en évidence que la formation de blisters à la surface du tungstène puis leur éclatement pouvait donner naissance à la formation de nanoparticules de faibles tailles (<50 nm). Les mécanismes sont difficiles à déterminer mais la pression interne des blisters paraît être la voie la plus plausible.

Avec les décharges double plasma en argon mais également en hydrogène, nous avons obtenus des poussières de tungstène. Elles sont d'une manière générale de faibles tailles. Elles sont comprises entre moins de 50 et 100 nm.

Nous avons observé qu'à partir d'un taux de W pulvérisé du même ordre de grandeur, la densité de poussières pouvait varier entre 2.10^7 et 9.10^8 cm^{-3} selon le type de double décharge utilisé. En double plasma MO/DC pulsé, on obtient les plus faibles densités.

En double plasma MO-ECR/DC pulsé auto-entretenu, la densité obtenue est supérieure. Enfin, on obtient une augmentation d'un facteur 10 lorsque l'on utilise la décharge MO/DC en régime d'arc. Cette augmentation croissante de la densité est étroitement liée au degré d'ionisation de la vapeur de tungstène émanant de la cible.

Nous avons en effet montré par interférométrie micro-onde que la densité électronique subissait de fortes augmentations durant les expériences en MO-ECR/DC pulsé auto-entretenu et en régime d'arc. Ceci a été confirmé par une analyse spectroscopique qui a permis de mettre en évidence l'apparition progressive de raies d'émission de W^+ . Nous avons ainsi mis en évidence que la formation de poussières était fortement promue lorsque la vapeur de tungstène est ionisée. Cela nous permet d'avancer l'hypothèse que les ions positifs autant que les neutres peuvent participer aux réactions de nucléation des poussières.

En outre, cette augmentation du taux d'ionisation peut également faire basculer le simple régime de pulvérisation vers le régime d'auto-pulvérisation. Cela permet d'augmenter le taux de tungstène dans la phase gaz. Cet effet prône la formation d'une phase de dépôt en parallèle de la formation de poussières.

Nous avons ainsi réussi à produire autant de poussières de tungstène à partir d'une cible que de poussières de carbone à partir d'un gaz précurseur. Nous avons également produit des gouttelettes analogues à celles retrouvées dans les Tokamaks. Ce nouveau système a porté ses fruits et rend possible les études pertinentes pour le contexte des machines de fusion. Les tailles des poussières synthétisées dans ces décharges sont pertinentes pour la mise à profit d'études dédiées au chargement des poussières en tritium ou pour des études de toxicité.

Nous avons ainsi pu pour la première fois éclaircir les mécanismes et la dynamique des poussières dans les décharges micro-onde fonctionnant avec une source ponctuelle assurant un plasma magnétisé ou non magnétisé. Nous avons ainsi pu produire de grandes quantités de poussières de carbone à partir d'un gaz dans ces décharges.

En couplant ces deux décharges à un plasma secondaire, nous avons pu former de grandes quantités de poussières de tungstène.

Perspectives

Au vu des résultats de cette thèse, plusieurs perspectives peuvent être envisagées :

- ✓ Utiliser la décharge MO pour des applications « nano » au vu des quantités importantes de poussières. Il serait par exemple intéressant de réaliser des expériences avec le silane.
- ✓ Dans le contexte de la fusion, il serait intéressant de parcourir plus en détails les conditions expérimentales favorisant la formation de poussières de tungstène.
- ✓ Toujours dans ce contexte, il serait intéressant d'utiliser d'autres matériaux. L'aluminium est actuellement étudié dans l'équipe comme Be-like. Il convient d'étudier la réponse autant structurelle que sa réponse à la formation de poussières dans les doubles décharges.
- ✓ Ces systèmes de doubles décharges peuvent également être utilisés comme implanteurs pour doper des matériaux. Cela a d'ailleurs fait l'objet d'une campagne d'expériences fructueuse effectuée sur des échantillons de silicium sur lesquels ont été implanté de l'argon (LPICM et CSNSM)

Résumé

Ce travail de thèse traite de l'application d'outils de diagnostics optiques et électriques aux poussières formées dans des plasmas micro-ondes, magnétisé ou non, en vue d'élucider à la fois leur cinétique de formation, et leur dynamique dans ces milieux. Après des premiers chapitres (1 à 3) introductifs qui ont vocation à décrire l'état de l'art récent concernant les plasmas poussiéreux, la démarche de ce travail ainsi que les principaux outils diagnostics utilisés ou mis en place durant cette thèse (spectroscopie d'absorption infrarouge, extinction/diffusion laser entre autres), ce manuscrit peut être scindé en deux parties. La première traite de l'étude fondamentale de poussières de carbone formées à partir de gaz hydrocarbonés tels que CH_4 et C_2H_2 (Chap.4/5), et la seconde d'une étude orientée sur la formation de poussières de tungstène par pulvérisation d'une cible massive exposée à des plasmas d'hydrogène et d'argon (Chap.6). Cette dernière partie vise à appréhender certains processus menant à la formation de poussières dans des conditions proches des machines de fusion thermonucléaire. De l'ensemble de ces travaux ressortent certains résultats importants liés au caractère magnétisé de la décharge, mais également aux types de source plasma utilisées. En effet, il a été montré que l'utilisation de source micro-onde ponctuelle induit de fort gradient de température au sein du milieu conduisant à une prépondérance de la force de thermophorèse sur la dynamique des poussières par rapport aux autres forces (électrique, ionique) considérées habituellement comme les forces dominantes dans les plasmas poussiéreux usuels (RF, DC). De plus, il a été montré que la formation de poussières était possible dans des conditions peu propice à leur création (très basse pression) grâce à l'action du champ magnétique qui permet aux ions d'être confinés dans la décharge sur des temps assez long pour être à même d'amorcer des processus de nucléation. Ainsi, les ions positifs joueraient un rôle clé dans la formation de précurseurs de poussières dans des plasmas magnétisés (très basse pression). Enfin, il a été montré que l'interaction d'un plasma d'hydrogène avec une cible massive de tungstène pouvait non seulement conduire à la formation de poussières par processus de pulvérisation mais également par des processus d'explosion de cloques formées à la surface du tungstène après diffusion de l'hydrogène dans la surface.

Abstract

This work deals with the application of diagnostics tools to study dust formed in magnetized and non-magnetized microwave plasma in order to elucidate kinetics processes, and dynamic in these medium. After first chapters (1-3) that are introductory and are intended to describe: (i) the state of the art regarding recent dusty plasmas work; (ii) the approach of this work and (iii) the main diagnostic tools used or developed during this thesis (infrared absorption spectroscopy, extinction/scattering laser method and others), the manuscript can be divided into two parts. The first one deals with the fundamental study of carbon dust created by the use of hydrocarbon gases such as CH_4 and C_2H_2 (chapter 4 and 5) and the second deals with the study of tungsten dusts formed by the interaction of a solid target exposed to H_2 and Ar plasmas thanks to physical sputtering process (Chapter 6). The latter seeks to understand some of the processes leading to the formation of dust in close conditions of edge fusion plasmas of thermonuclear machines. This work stand out some important results related to the magnetized character of the discharge but also to the plasma source types used. Indeed, it was shown that the use of a local microwave source induces strong temperature gradient in the medium resulting in a preponderance of thermophoresis force on the dynamics of dust compared to other forces (electric, ion drag) usually considered as dominant forces in well studied dusty plasmas (RF, DC). In addition, it was shown that dust formation was possible in less suitable creation conditions (very low pressure) through the action of the magnetic field which allows ions to be confined longtime enough in the discharge to be able to initiate nucleation processes. Thus, positive ions play a key role in the formation of dust precursors in magnetized plasmas (very low pressure). Finally, it has been shown that the interaction of a hydrogen plasma tungsten target could not only lead to dust formation by sputtering process but also by blistering burst process.