

**Modélisation de la formation de
nanoparticules et des effets *dusty plasma*
dans les décharges radio-fréquence
d'argon-acétylène**

THÈSE DE DOCTORAT
présentée par

Gautier TETARD

LSPM

pour l'obtention du grade de
DOCTEUR EN GÉNIE DES PROCÉDÉS

soutenue le 7 juillet 2022 devant le jury d'examen composé de :

M. HAGELAAR Gerjan, LAPLACE Rapporteur
M. ROCA i CABARROCAS Pere, LPICM Rapporteur
Mme. ARNAS Cécile, PIIM Examinatrice
M. MIKIKIAN Maxime, GREMI Examineur
M. RHALLABI Ahmed, IMN Président
Mme. MICHAU Armelle, LSPM Co-encadrante
M. HASSOUNI Khaled, LSPM Directeur de thèse
M. BRAULT Pascal, GREMI Co-directeur de thèse
M. FARHAT Samir, LSPM Invité

Sommaire

Table des figures	iv
Remerciements	ix
Liste des symboles	xi
Introduction générale	xv
.....	xvi
1 État de l'art	1
1.1 Introduction	2
1.2 Généralités sur les plasmas	2
1.2.1 État de la matière	2
1.2.2 Les plasmas RF	4
1.3 Approches de modélisation	5
1.4 Plasmas poussiéreux	7
1.4.1 Définition	7
1.4.2 Les plasmas poussiéreux interstellaires	8
1.4.3 Les plasmas poussiéreux en laboratoire	8
1.5 Processus élémentaires dans les plasmas poussiéreux	10
1.5.1 Processus de charge et distribution de charge	10
1.5.2 Forces s'exerçant sur une particule	17
1.5.3 Couplage avec le plasma	21
1.5.4 Dynamiques d'aérosol	23
1.5.5 Comment modéliser la dynamique d'aérosol?	25
1.6 Motivations de ce travail de thèse	27
1.6.1 Le projet MONA	27
1.6.2 Montages expérimentaux du GREMI	27
1.6.3 Objectifs de la thèse	29
1.7 Références	30
2 Modélisation 1D fluide et description d'une décharge radiofréquence	37
2.1 Introduction	38
2.2 Modèle fluide	38
2.2.1 Hypothèses	38
2.2.2 Équation de continuité des espèces	39
2.2.3 Équation de Poisson	40
2.2.4 Équation de l'énergie	40
2.2.5 Termes sources de production des espèces	41
2.2.6 Termes sources pour le bilan d'énergie	42
2.3 Coefficients de transport	42
2.3.1 Espèces neutres	42
2.3.2 Espèces ioniques	42

2.3.3	Électrons	43
2.4	Modèle chimique	43
2.4.1	Réactions électroniques	43
2.4.2	Réactions entres lourds	44
2.4.3	Réactions de neutralisation mutuelle	46
2.5	Conditions aux limites	46
2.5.1	Conditions aux limites pour l'équation de Poisson	46
2.5.2	Conditions aux limites pour les espèces neutres	46
2.5.3	Conditions aux limites pour les espèces chargées	47
2.5.4	Conditions aux limites pour l'énergie	48
2.6	Méthode de résolution	49
2.6.1	Géométrie	49
2.6.2	Module de chimie	49
2.6.3	Ions images	50
2.6.4	Schéma de résolution	51
2.7	Illustration par l'exemple d'une décharge d'argon	55
2.7.1	Conditions, espèces et réactions en jeu	55
2.7.2	Profils des espèces	55
2.7.3	Caractéristiques électriques	57
2.7.4	Caractéristiques énergétiques	59
2.8	Conclusion	60
2.9	Références	62
3	Modélisation de l'équilibre des décharges Ar/C₂H₂	65
3.1	Introduction	66
3.2	Alimentation par électrode douche	67
3.3	Réacteur parfaitement agité continu	68
3.4	Schéma cinétique en surface et en volume	71
3.4.1	Schéma cinétique	71
3.4.2	Réactions de surface	75
3.5	Conditions aux limites aux électrodes pour les espèces	76
3.5.1	Bilan des phénomènes surfaciques	77
3.5.2	Condition convective	77
3.5.3	Condition mixte	78
3.6	Bilan de matière	78
3.7	Étude pour la condition aux limites convective idéale	78
3.7.1	Analyse de la décharge	79
3.7.2	Analyse de la chimie de la décharge	82
3.8	simulations avec la condition aux limites mixte et analyse de sensibilité	87
3.8.1	Analyse de la décharge	87
3.8.2	Analyse de la chimie	90
3.9	Étude de la configuration RPAC et comparaison avec l'alimentation douche	94
3.10	Conclusion	97
3.11	Références	99
4	Modélisation de la croissance moléculaire dans les plasmas Ar/C₂H₂	103
4.1	Introduction	104
4.2	Rappels sur le schéma cinétique de croissance et sur les conditions de décharge étudiées	104
4.3	Caractéristiques des décharges obtenues en fonction de la composition du gaz de charge	106
4.3.1	Densité et température des électrons	106
4.3.2	Composition des espèces	110

4.4	Étude de la croissance	116
4.4.1	Cinétique des voies de croissance	116
4.4.2	Distributions en taille de clusters jusqu'à 20 atomes de carbone	118
4.4.3	Interprétation et analyse des processus chimiques	120
4.4.4	Rôle des négatifs à 50% d'acétylène	123
4.5	Sensibilité à la nature des interactions entre les ions et la surface des électrodes	123
4.5.1	influence sur la croissance moléculaire	123
4.5.2	influence sur les dépôts	125
4.6	Conclusion	127
4.7	Références	130
5	Dynamique d'aérosol et couplage avec la décharge	133
5.1	Introduction	134
5.2	Transport d'un nuage de particules monomode	135
5.2.1	Régime d'écoulement et coefficients de transport	135
5.2.2	Équation de transport	136
5.2.3	Retour sur l'expression de la force de traînée ionique	136
5.2.4	Réduction de l'expression de la force de traînée des ions	137
5.2.5	Analyse de la dynamique d'un nuage de particules monomode	139
5.3	Approches de modélisation d'une dynamique d'aérosol	140
5.3.1	Définition de la distribution	141
5.3.2	Réduction du modèle d'aérosol dans le cas d'une distribution bimodale	141
5.3.3	Transposition de la méthode des moments à une distribution bimodale	147
5.3.4	Validation de l'approche bimodale	151
5.4	Dynamique d'aérosol pour des plasmas d'Ar/C ₂ H ₂ , approche non-couplée . .	153
5.4.1	Processus de nucléation et de croissance des nanoparticules	153
5.4.2	Processus de croissance des particules, étude comparative des deux compositions de gaz de charge : C ₂ H ₂ %=10 et C ₂ H ₂ %=50	155
5.4.3	Vers le modèle couplé	161
5.5	Mise en place d'une procédure de résolution auto-cohérente de la dynamique d'un plasma poussiéreux	162
5.5.1	Analyse des couplages	162
5.5.2	Schéma de résolution	162
5.6	Étude de la formation d'un plasma poussiéreux dans des conditions de forte nucléation	164
5.6.1	Analyse de l'évolution de la décharge	164
5.6.2	Dynamique du nuage de particules	167
5.7	Conclusion	171
5.8	Références	174
	Conclusion générale	177

Table des figures

1.1	Oscillation du nuage électronique sous l'effet d'une perturbation	4
1.2	Schéma d'une décharge RF capacitive	5
1.3	Photographie de stries sur l'anneau B de Saturne [29]	9
1.4	Photographie de particules en suspension au-dessus de trois <i>wafers</i> de silicium mises en évidence par diffusion laser [23]	9
1.5	Image MEB de particules obtenues dans un plasma RF de méthane [35]	10
1.6	Schéma de l'interaction entre un électron ou un ion du plasma j et une particule de charge opposée	12
1.7	Temps de charge des particules dans un plasma d'argon en fonction de leurs rayons	14
1.8	Distributions de charges calculées analytiquement et à l'aide d'un algorithme discret de fluctuation de charges pour une particule de 5 nm de rayon	15
1.9	Distribution de charge pour une particule de rayon 0.5 nm calculée sans charge limite puis avec $Z_{lim}=-1$ suivie d'une renormalisation	17
1.10	Schéma d'une particule dans un gaz soumis à un gradient de température	20
1.11	<i>Voids</i> dans un réacteur PKE-Nefedov [82]	23
1.12	Nucléation, croissance des particules et dynamique d'aérosol	23
1.13	Photographie du réacteur du site d'Orléans et détail des électrodes	28
1.14	Photographie du réacteur du site de Bourges et détail des électrodes	28
2.1	Coefficients de mobilité et de diffusion réduits des électrons dans l'argon en fonction de leur énergie moyenne	43
2.2	Schéma des interactions entre les espèces neutres et la surface [19]	47
2.3	Schéma de la géométrie du réacteur	49
2.4	Comparaison des profils axiaux des fractions molaires des ions dans la décharge et de leurs images (à gauche) et comparaison des fractions molaires du C_2H^- obtenues par intégration sur un même nombre de périodes RF dans la décharge uniquement et par la méthode développée (à droite)	51
2.5	Schéma du maillage	52
2.6	Digramme du modèle 1D	54
2.7	Fractions molaires moyennes des espèces	56
2.8	Évolution de la densité électronique au sein d'une période RF	56
2.9	Taux d'ionisation moyen de l'argon dans la décharge de manière directe et par le métastable	57
2.11	mon commentaire	57
2.10	Évolution du potentiel au sein d'une période RF	58
2.12	Évolution du champ électrique au sein d'une période RF	58
2.13	Évolution du champ électrique et du champ effectif d' Ar^+ au bord de l'électrode de gauche en fonction du cycle RF	59
2.14	Évolution du profil axial de la température des électrons au sein d'une période RF	59
2.15	Répartition spatiale des densités de puissances transmises par le champ et perdues par collision	60

3.1	Schéma de l'alimentation par électrode douche, ici sur l'électrode de gauche. Les parties supérieure et inférieure correspondent respectivement à la représentation 1D et 2D de l'écoulement. \vec{u} désigne la vitesse axiale du gaz et \vec{v} la vitesse radiale.	67
3.2	Profils axiaux normalisés par rapport à la vitesse d'alimentation pour la vitesse axiale et la vitesse radiale	68
3.3	Schéma de l'alimentation latérale du RPAC. Les parties supérieure et inférieure correspondent respectivement à la représentation 1D et 2D de l'écoulement. F_s désigne la contribution liée au flux dans l'équation de conservation des espèces. .	69
3.4	Schéma de l'alimentation latérale du RPAC avec l'espace de la décharge contenue entre les deux électrodes en bleu et le volume de l'enceinte du réacteur en rouge .	70
3.5	Densité et température des électrons moyennées sur la période RF dans la décharge pour la condition aux limites idéale	80
3.6	Densité de puissance transmise aux électrons, W_{RF} , et perdue par collision, Q_{col} , pour une conditions aux limites idéale	81
3.7	Fraction molaire de l'argon métastable obtenue dans un plasma d'argon pur et Ar/C ₂ H ₂ avec la condition idéale	82
3.8	Distributions axiales des fractions molaires de H ₂ , C ₂ H, C ₂ H ₂ et des polyynes (x=4, 6, 8) regroupées (a) et de C ₄ H ₂ , C ₆ H ₂ et C ₈ H ₂ (b)	83
3.9	Fractions molaires des électrons, Ar ⁺ , C ₂ H ₂ ⁺ et les cations de grande taille de type C _{2n} >4H _{y=2,6} ⁺ (a), e ⁻ , C ₂ H ⁻ et les anions regroupés de plus grande taille (b)	84
3.10	Profils axiaux des principaux cations (a) et anions (b) hydrocarbonés de plus de deux carbones	85
3.11	Profils axiaux des fractions molaires moyennes des électrons dans le cas de la condition aux limites convective et pour différentes valeurs de la vitesse du gaz de charge dans le cas d'une condition aux limites mixte	88
3.12	Profils axiaux de la température moyenne des électrons dans le cas de la condition convective et pour différentes vitesses du gaz de charge dans le cas mixte	88
3.13	Profils axiaux des fractions molaires moyennes de l'argon métastable dans le cas idéal et pour différentes vitesses du gaz de charge dans le cas d'une condition mixte	89
3.14	Évolution des fréquences de l'ionisation de l'argon et de l'ionisation Penning de l'acétylène en fonction de la vitesse d'alimentation du gaz de charge	90
3.15	Profils axiaux des fractions molaires moyennes de l'acétylène dans le cas de la condition convective et pour différentes vitesses du gaz de charge dans le cas mixte convectif-diffusif (a) et taux de conversion de l'acétylène correspondant en fonction de la vitesse d'injection du gaz (b)	91
3.16	Profils axiaux moyens des principales espèces positives et des électrons pour (a) $u_{alim} = 0.05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et (b) $u_{alim} = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ obtenus avec la condition mixte	92
3.17	Profils axiaux moyens des principales espèces négatives et des électrons pour (a) $u_{alim} = 0.05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et (b) $u_{alim} = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ obtenus avec la condition mixte	93
3.18	Fractions molaires du radical C ₂ H (a) des hydrocarbures C _x >4H _y contenant plus de 2 carbones (b) pour la condition aux limites idéale à l'électrode douche et pour différentes vitesses d'alimentation dans le cas de la condition mixte	94
3.19	Fractions molaires des espèces neutres dans la décharge pour différentes conditions d'alimentation du RPAC	94
3.20	Fractions molaires des espèces positives dans la décharge pour différentes conditions d'alimentation du RPAC	95
3.21	Puissance RF transmise à la décharge pour les cas où $\delta \rightarrow 0$ et $\delta \rightarrow 1$ à 100 sccm	96
3.22	Fractions molaires des espèces négatives dans la décharge pour différentes conditions d'alimentation du RPAC	97
4.1	Profil axial de la densité des électrons moyennée sur une période RF pour différentes compositions du gaz d'alimentation	107

4.2	Taux d'ionisation du C_2H_2 par impact d'électrons (direct) et par ionisation de Penning en fonction de la composition du gaz de charge	107
4.3	Profil axial de la température des électrons moyennée sur une période RF pour différentes compositions du gaz d'alimentation	108
4.4	Profil axial de la densité de puissance RF absorbée moyennée sur la période RF pour différentes compositions du gaz de charge	109
4.5	Puissance RF absorbée en fonction du pourcentage d'acétylène dans le gaz de charge	109
4.6	Fractions molaires du C_2H_2 , C_2H et d'Ar* au centre de la décharge en fonction du pourcentage de C_2H_2 dans le gaz de charge	111
4.7	Rendement et taux de C_2H_2 converti en fonction de la composition en acétylène du gaz de charge	111
4.8	Fractions molaires des ions négatifs au centre de la décharge en fonction du pourcentage de C_2H_2 dans le gaz de charge	112
4.9	Profils axiaux des fractions molaires moyennes des ions négatifs pour 25% de C_2H_2 dans le gaz de charge	112
4.10	Profils axiaux de l'électronégativité du plasma pour différentes composition du gaz de charge	113
4.11	Fractions molaires des principaux ions positifs hydrocarbonés et d'Ar ⁺ au centre de la décharge en fonction du pourcentage de C_2H_2 dans le gaz de charge	114
4.12	Profils axiaux des fractions molaires moyennes des ions $C_2H_2^+$ et $C_6H_4^+$ pour 25% de C_2H_2 dans le gaz de charge	115
4.13	Fractions molaires des polyynes au centre de la décharge en fonction du pourcentage de C_2H_2 dans le gaz de charge	115
4.14	Évolution des taux de nucléation moyen pour les différentes voies en fonction du pourcentage d'acétylène dans l'alimentation	117
4.15	Taux de production des espèces C_8 à partir des espèces C_6 pour les différentes voies de croissance pour 10% (a) et 50% (b) d'acétylène dans le gaz de charge . .	117
4.16	Fractions molaires au centre du plasma pour les espèces neutres, négatives et positives en fonction de leur nombre de carbone 10% (a) et 50% (b) d'acétylène dans le gaz de charge	119
4.17	Cinétique des neutres du $C_{12}H_2$ au $C_{14}H_2$ à 50% d'acétylène, les chiffres représentent la fraction de pertes de l'espèce. L'insert indique la fraction de $C_{12}H_2$ qui contribue à la croissance et qui est perdue à la surface.	121
4.18	Cinétique des ions positifs du $C_{12}H_6^+$ au $C_{14}H_6^+$ à 50% d'acétylène, les chiffres représentent la fraction de pertes de l'espèce	121
4.19	Cinétique des ions négatifs du $C_{10}H^-$ au $C_{14}H^-$ à 50% d'acétylène, les chiffres représentent la fraction de pertes de l'espèce	122
4.20	Récapitulatif de la compétition entre les différents processus impliqués dans la cinétique des C_{12} à 50% d'acétylène	122
4.21	Fractions molaires cumulées des ions positifs et négatifs obtenues à 50% de C_2H_2 dans le gaz de charge	123
4.22	Fractions molaires au centre du plasma pour les espèces neutres, négatives et positives en fonction de leur nombre d'atomes de carbone 10% (a) et 50% (b) d'acétylène dans le gaz de charge dans le cas où les ions collent à la paroi	125
4.23	Flux de matière déposée à la surface des électrodes pour les deux cas de conditions aux limites à 10 et 50% de C_2H_2 dans le mélange (Col : collage total, Rec : Recombinaison totale)	126
4.24	Récapitulatif des trois régimes de décharges observés dans un plasma RF d'argon-acétylène en fonction du pourcentage de C_2H_2 dans le gaz de charge et du temps de séjour	128

5.1	Norme de la fore électrique et de la force de traînée ionique selon la forme classique et modifiée estimée par simulation dans un plasma Ar/C ₂ H ₂ à 50% d'acétylène pour un diamètre de particule de 100 nm	138
5.2	Distribution spatiale de particules pour différentes tailles et pour différentes expressions de la force de traînée des ions dans un plasma Ar/C ₂ H ₂ à 50% d'acétylène	138
5.3	Norme de la force de traînée ionique estimée par simulation dans un plasma Ar/C ₂ H ₂ à 50% d'acétylène pour différentes tailles et fonction puissance obtenue par régression	139
5.4	Distribution spatiale de particules pour différentes tailles dans un plasma Ar/C ₂ H ₂ à 50% d'acétylène	140
5.5	Exemple de distribution log-normale	142
5.6	Schéma pas à pas de croissance moléculaire par addition de C ₂ H ₂ vers la nucléation de particule contenant N_c atomes de carbone	144
5.7	Exemple d'une distribution bimodale	148
5.8	Schéma des phénomènes de coagulation et de collage moléculaire sur les particules du mode 1 (bleue) et du mode 2 (rouge)	149
5.9	Comparaison des distributions en taille obtenues pour un modèle bimodal et un modèle sectionnel dans le cas où seul le transport est considéré au (a) centre à $x=1.27$ cm et (b) proche des gaines en $x=1$ cm	152
5.10	Comparaison des distributions en taille obtenues pour un modèle bimodal et un modèle sectionnel dans le cas où seule la coagulation est considérée	152
5.11	Comparaison des distributions en taille obtenues pour un modèle bimodal et un modèle sectionnel dans le cas où seul le collage est considéré	153
5.12	Comparaisons des densités totales théoriques de particules obtenue par nucléation seule à 10% et 50% de C ₂ H ₂	154
5.13	Profil axial du taux de gain en volume sur les particules par coagulation pour (a) 10% et (b) 50% de C ₂ H ₂ dans le gaz de charge	155
5.14	Profils axiaux des gains en volume par coagulation intramodale et intermodale à 50% de C ₂ H ₂ à 10 s de simulation	156
5.15	Profil axial du taux de gain en volume sur les particules par collage moléculaire pour (a) 10% et (b) 50% de C ₂ H ₂ dans le gaz de charge (les taux correspondant à des densités inférieures à 10^{-3} m ⁻³ ne sont pas représentés)	157
5.16	Nombre moyen de charges négatives portées par les particules	157
5.17	Détail à 10 s des taux de gains en volume sur les particules par collage moléculaire en fonction du mode et de la charge de l'espèce déposée pour (a) 10% et (b) 50% de C ₂ H ₂ dans le gaz de charge	158
5.18	Distribution en taille dans l'espace pour 10 et 50% de C ₂ H ₂	160
5.19	Profil axial du paramètre de Havnes obtenue après 5.3 secondes de simulation pour le cas à 50% de C ₂ H ₂ dans le gaz de charge	161
5.20	Digramme du modèle couplé décharge-chimie-aérosol	163
5.21	Profils axiaux de la densité moyenne des électrons (a) et de leur température (b) pour différents temps de simulation	165
5.22	Profil axial du taux d'ionisation par impact d'électron du C ₂ H ₂ ⁺ aux temps initial et final	165
5.23	Profils axiaux au temps initial et final des densités de l'ion (a) c ₂ h ₂ ⁺ et (b) du C ₈ H ₆ ⁺	166
5.24	Profil axial des densités cumulées des ions négatifs aux temps initial et final	166
5.25	Profil axial du champ électrique moyen	167
5.26	Profil axial du taux de nucléation (a) et de la densité des nucléi (b) en fonction du temps	167
5.27	Profils axiaux des fréquences de coagulation (a) et de collage sur les nucléi (b) pour différents temps de simulation	168

5.28 Profil axial de (a) la charge portée par les nucléi et (b) de la charge moyenne . . .	169
5.29 Profil axial du paramètre de Havnes obtenue pour différents temps	169
5.30 Distribution en taille dans l'espace à différents temps pour le cas couplé à 50% de C ₂ H ₂	170

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Khaled Hassouni, pour sa rigueur, la volonté de faire de la belle science et l'ensemble du savoir qu'il m'a transmis, ainsi que Pascal Brault qui m'ont fait confiance lors de cette thèse qu'ils ont dirigé.

Un grand merci à Armelle Michau qui a encadré ce projet et m'a accompagné au quotidien dans l'accomplissement de ce travail, pour toute son aide précieuse et ses bons conseils, tant en programmation et en physique qu'en expositions à aller voir. À Prasanna Swaminathan et ses bonnes astuces pour FORTRAN et L^AT_EX.

Merci à l'ensemble des membres du LSPM pour leur accueil, notamment Chrystel, Nathalie, Ovidiu, ALex, Greg, qui m'a sauvé tellement de fois de problèmes informatiques, et, gardons le pire pour la fin, Virgile.

Merci à mes camarades de thèse pour la bonne humeur, les sorties et le soutien mutuel, en particulier Son, Fatma et Hugo, Enrico, Rémi, Lino et ses bonnes adresses, Marie-Charlotte ma partenaire de Rock et Ben avec une mention spéciale pour notre mémorable soirée karaoké en duo.

Que des numéros 10 dans ma team. Je remercie mes amis pour leur précieuse présence.

Je remercie de tout cœur ma famille pour son soutien et son aide lors de ses longues études et de mes projets.

Enfin je remercie tout particulièrement mon épouse Camille pour son soutien sans faille à chaque instant ainsi que la joie qu'elle m'apporte tous les jours.

Liste des symboles

Symbole		Unité
A_e	Affinité électronique	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
b_c	Paramètre de collection	m
$b_{\pi/2}$	Paramètre d'impact	m
c_k	Moment d'ordre k du coefficient de convection	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
D	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
d_p	Diamètre d'une particule	nm
\bar{d}_p	Diamètre moyen de la distribution de particules	nm
D_{red}	Coefficient de diffusion réduit	$\text{m}^4\cdot\text{s}^{-1}$
\vec{E}	Champ électrique	$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$
E_a	Énergie d'activation	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
\vec{E}_{eff}	Champ électrique effectif	$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$
f	Coefficient de friction	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$
F	Débit de gaz	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
F_e	Force électrostatique	N
F_{dn}	Force de traînée neutre	N
F_g	Force de gravité	N
F_{id}	Force de traînée des ions	N
f_M	Efficacité de l'espèce M	
f_{red}	Coefficient de friction réduit	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
f_{RF}	Fréquence RF	Hz
F_{th}	Force de thermophorèse	N
h_s	Coefficient de transfert	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
I	Courant	A
k	Constante de réaction	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
K_{eq}	Constant à l'équilibre	
K_n	Nombre de Knudsen	
K_{step}	Part d'une taille donnée de molécules passant à la taille suivante	
L	Distance inter-électrode	m
l_p	Libre parcours moyen du gaz autour d'une particule	m
m	Masse	kg
M	Masse molaire	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
M_k	Moment d'ordre k	m^{3k}/m^3
$[M]$	Concentration de l'espèce M	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
N	Densité du gaz	m^{-3}
N_c	Nombre de carbones de la première particule	
N_p	Densité totale des particules	m^{-3}
n_s	Densité de l'espèce s	m^{-3}
P	Pression	Pa
P_{atm}	Pression atmosphérique	Pa
P_H	Paramètre de Havnes	

Symbole		Unité
P_e	Nombre de Peclet	
P_{RF}	Puissance RF	W
P_{tot}	Pression totale	Pa
P_s	Pression partielle de l'espèce s	Pa
Q_m	Débit massique	kg·s ⁻¹
Q_p	Charge d'une particule	C
Q_p	Charge réduite d'une particule	·m ⁻¹
r_p	Rayon d'une particule	m
S_s	Terme source de l'espèce s	kg·m ⁻³ ·s ⁻¹
T_e	Température électronique	eV
T_g	Température du gaz	K
u	Vitesse axiale	m·s ⁻¹
u_{alim}	Vitesse d'alimentation	m·s ⁻¹
u_s	Vitesse de dérive de l'ion s	m·s ⁻¹
v	Vitesse radiale	m·s ⁻¹
V	Potentiel	V
V	Vitesse radiale sur r	s ⁻¹
v_p	Volume d'une particule	nm ³
V_P	Volume du plasma	m ⁻³
V_R	Volume du réacteur	m ⁻³
V_{RF}	Potentiel RF	V
\bar{v}_s	Vitesse moyenne quadratique des ions	m·s ⁻¹
v^*	Vitesse thermique	m·s ⁻¹
W_{coll}	Vitesse de croissance des particules par collage	m·s ⁻¹
\dot{w}_s	Vitesse de réaction	kg·m ⁻³ ·s ⁻¹
Y_s	Fraction massique de s	
z	Nombre de charges	
α	Polarisabilité	Å ³
α_{ac}	Coefficient d'accommodation	
α_{ion}	Degré d'ionisation	
$\beta(d_{p1}, d_{p2})$	Coefficient de coagulation entre deux particules	nm ⁻³ ·s ⁻¹
β_{s-j}	nombre d'espèce s créée par réaction de j	
Γ_c	Logarithme coulombien	
γ_e	Coefficient d'émission secondaire	
γ_r	Coefficient de réaction de surface	
Γ_s	Flux de matière de l'espèce s	kg·m ⁻² ·s ⁻¹
Γ_{ee}	Flux d'énergie des électrons s	W·m ⁻² ·s ⁻¹
δ	Ratio volume décharge sur volume réacteur	
δ_x	Demi-maille	m
η	Viscosité dynamique	Pa·s
λ_m	Libre parcours moyen	m
Λ	Gradient de pression	Pa·m ⁻¹
λ_D	Longueur de Debye	m
μ	Coefficient de mobilité	m ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹
μ_g	Viscosité du gaz	Pa·s ⁻¹
m_{red}	Coefficient de mobilité réduit	m ⁴ ·V ⁻¹ ·s ⁻¹
ρ	Densité	kg·m ⁻³
σ	Écart type de la distribution de particule	
$\sigma_{i,j}$	Diamètre de collision binaire	Å
σ_m	Section efficace de transfert de quantité de mouvement	Å ²
ϕ_p	Potentiel de la particule	V

Symbole		Unité
$\Omega_{i,j}$	Intégrale de collision réduite	
ω_{ps}	Pulsation plasma de l'espèce s	Hz
Symbole	Constantes	Unité
e	Charge élémentaire	C
g	Accélération de la pesanteur	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
\mathcal{N}_A	Nombre d'Avogadro	mol^{-1}
ϵ_0	Permittivité du vide	$\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$

Introduction générale

Les plasmas poussiéreux, également appelés plasmas complexes, sont des décharges électriques dans lesquelles des particules de taille nanométrique à micrométrique sont formées par des processus réactionnels homogènes ou hétérogènes. Ces particules en se chargeant par collisions avec les espèces du plasma jouent un rôle important dans l'équilibre de la décharge. Les plasmas poussiéreux présentent donc une dynamique très riche comprenant des couplages entre phénomènes de transport, chimie en volume et à la surface des électrodes et dynamique d'aérosol. Cette richesse en fait un objet de recherche attractif depuis de nombreuses années. Historiquement, la recherche sur ces plasmas a débuté par l'analyse des plasmas de silane dans des décharges RF et de nombreuses études tant expérimentales que théoriques ont amené à une compréhension des mécanismes de nucléation et de dynamique d'aérosol dans ces décharges [1, 2].

Les décharges d'hydrocarbures sont aujourd'hui largement utilisées pour la conception de matériaux carbonés ou de nanostructures avec une large gamme d'utilisation [3–5]. Ces matériaux se retrouvent dans des applications aussi variées que l'opto-électronique [6], l'électronique [7], le traitement d'effluents gazeux [8] ou encore le stockage d'énergie [9]. Cependant, la compréhension de ces décharges et en particulier des mécanismes responsables de la formation des nanoparticules restent un domaine d'étude à explorer [10, 11]. C'est l'objectif du projet MONA (de la MOlécule à la NANoparticule) : couplage expériences/modèles pour révéler la physico-chimie complexe des plasmas hydrocarbonés, dans le cadre duquel se déroule ce travail de thèse. En effet, expérimentalement il est très difficile, voire impossible, à ce jour d'accéder à l'évolution spatio-temporelle détaillée de l'ensemble des paramètres d'une décharge contenant une population significative de poussières. Il est donc nécessaire de compléter les mesures expérimentales par des modélisations de ces décharges qui permettent d'accéder à une compréhension fine des mécanismes mis en jeu. Le développement de modèles de plasmas poussiéreux représente cependant encore aujourd'hui un défi tant sur la compréhension et la modélisation pertinente des phénomènes physiques qui entrent en jeu que sur la levée de verrous numériques liés à la résolution de problèmes raides associant des phénomènes fortement couplés avec des temps caractéristiques qui diffèrent de plusieurs ordres de grandeur [12].

L'objectif de ma thèse est d'apporter une contribution à la compréhension des processus qui gouvernent la formation et la dynamique des poussières, leurs couplages avec la décharge électrique et le transport réactif dans un plasma de mélange argon-acétylène de décharge radiofréquence. Pour ce faire, nous avons développé un modèle numérique capable de simuler et prédire les caractéristiques physico-chimiques des plasmas d'hydrocarbures et des particules produites. Nous avons ensuite appliqué ce modèle à l'étude de situations expérimentales permettant de mettre en exergue le rôle des paramètres clés du procédé tels que l'alimentation en gaz de charge ou encore le rôle de la surface. Nous nous sommes particulièrement attachés à confronter nos résultats d'une part aux mesures expérimentales disponibles dans la littérature et d'autre part aux schémas historiquement établis pour les décharges en silane qui servent largement encore aujourd'hui de référence pour l'analyse de tous les types de plasmas poussiéreux quel que soit le milieu et la décharge étudiés. Nous avons donc choisi de décrire précisément la dynamique de la décharge, les voies de nucléation, les modes de croissance

et la dynamique des particules, ainsi que leur couplage avec la décharge. Nous avons pour cela développé un unique outil de simulation pour prendre en charge simultanément tous ces phénomènes physiques fortement couplés depuis l'excitation des électrons par le champ RF jusqu'à la dynamique des particules massives et leurs interactions réciproques. Ce couplage multi-échelle constitue, à notre connaissance, la spécificité de ce travail.

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

- Le **chapitre 1**, essentiellement bibliographique, décrit les plasmas en général et les plasmas poussiéreux en particulier, ainsi que leur modélisation. Il décrit également les décharges RF du laboratoire GREMI qui font l'objet des modèles développés dans ce travail.
- Le **chapitre 2**, est dédié à la modélisation par une approche fluide des décharges RF, Nous négligeons dans cette partie l'impact des particules sur l'équilibre de la décharge. Nous y présentons une nouvelle approche de résolution couplant deux modules, l'un dédié à la décharge, l'autre à la cinétique tenant compte de processus ayant des temps caractéristiques importants.
- Le **chapitre 3** est dédié à l'analyse des décharges réactives d'argon/acétylène en l'absence de particules. Nous y développons un modèle d'écoulement capable de prendre en charge, de manière conservative, le dépôt d'espèces moléculaires à la surface des électrodes. Ce modèle a été appliqué pour l'étude de différentes configurations d'alimentation des décharges d'argon/acétylène.
- Le **chapitre 4** porte sur l'étude des différentes voies de croissance moléculaire des précurseurs hydrocarbonés en vue de comprendre la nucléation des nanoparticules dans les premiers instants de la décharge. Nous négligeons, dans ce chapitre, l'impact de l'aérosol sur la décharge, la croissance moléculaire et la nucléation.
- Le **chapitre 5** est consacré à la dynamique d'aérosol. Nous y présentons un module de résolution de la dynamique des particules par une approche bimodale qui facilite le couplage de ce module à ceux de décharge et de chimie à long temps caractéristiques. Nous étudierons deux situations expérimentales présentant deux cas asymptotiques de cinétique de nucléation et de croissance des nanoparticules. Nous analyserons leurs couplages avec la décharge.

- [1] A Bouchoule and L Boufendi. Particulate formation and dusty plasma behaviour in argon-silane rf discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 2(3) :204, 1993.
- [2] Pulkit Agarwal and Steven L Girshick. Numerical modeling of an rf argon-silane plasma with dust particle nucleation and growth. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 34(3) :489-503, 2014.
- [3] Kostya Ken Ostrikov, Uros Cvelbar, and Anthony B Murphy. Plasma nanoscience : setting directions, tackling grand challenges. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(17) :174001, 2011.
- [4] Igor Levchenko, Michael Keidar, Shuyan Xu, Holger Kersten, and Kostya Ostrikov. Low-temperature plasmas in carbon nanostructure synthesis. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 31(5) :050801, 2013.

- [5] Yoshiyuki Suda, Hirofumi Takikawa, and Hideto Tanoue. Plasma processing for carbon nanomaterials. syntheses of nanostructures and their process control by numerical simulation of plasma. *Electronics and Communications in Japan*, 96(6) :1–8, 2013.
- [6] Yue-Yu Zhang, Shiyou Chen, Hongjun Xiang, and Xin-Gao Gong. Hybrid crystalline sp²sp³ carbon as a high-efficiency solar cell absorber. *Carbon*, 109 :246–252, 2016.
- [7] Lei Liu, Arindam Das, and Constantine M Megaridis. Terahertz shielding of carbon nanomaterials and their composites—a review and applications. *Carbon*, 69 :1–16, 2014.
- [8] E Tatarova, N Bundaleska, J Ph Sarrette, and CM Ferreira. Plasmas for environmental issues : From hydrogen production to 2d materials assembly. *Plasma Sources Science and Technology*, 23(6) :063002, 2014.
- [9] Yiran Wang, Huige Wei, Yang Lu, Suying Wei, Evan K Wujcik, and Zhanhu Guo. Multifunctional carbon nanostructures for advanced energy storage applications. *Nanomaterials*, 5(2) :755–777, 2015.
- [10] Ming Mao and Annemie Bogaerts. Investigating the plasma chemistry for the synthesis of carbon nanotubes/nanofibres in an inductively coupled plasma enhanced cvd system : the effect of different gas mixtures. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(20) :205201, 2010.
- [11] K Ouaras, G Lombardi, and K Hassouni. Study of dust formation routes by time-resolved in situ multi-pass laser extinction method and laser scattering imaging in microwave magnetized plasma. *Plasma Sources Science and Technology*, 28(6) :065007, 2019.
- [12] Igor Adamovich, SD Baalrud, Anemie Bogaerts, PJ Bruggeman, M Cappelli, Vittorio Colombo, Uwe Czarnetzki, Ute Ebert, JG Eden, Pietro Favia, et al. The 2017 plasma roadmap : Low temperature plasma science and technology. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 50(32) :323001, 2017.

Chapitre 1

État de l'art

1.1 Introduction

Nous introduirons dans ce chapitre quelques concepts clefs des plasmas froids poussiéreux. Tout d'abord nous introduirons les phénomènes et grandeurs caractéristiques liés aux plasmas froids et, en particulier, ceux s'appliquant aux décharges radio-fréquence capacitives qui font l'objet de ce travail. Nous présenterons différentes approches de modélisation des plasmas avec leurs avantages, leurs inconvénients et les informations pertinentes qu'elles peuvent apporter. Un aperçu général des domaines d'études des plasmas poussiéreux sera donné. Nous discuterons ensuite les processus élémentaires ayant lieu dans les décharges poussiéreuses et particulièrement ceux liés à l'interaction entre décharges et particules, en particulier les processus de charge. Nous présenterons les différentes forces s'exerçant sur les particules et intervenant d'une part dans la dynamique et le transport de ces dernières et, d'autre part, dans les couplages entre particules et plasma. La dynamique globale de particules plongées dans un plasma sera présentée. Les processus permettant la production de particules et leur croissance en taille à partir de précurseurs moléculaires ou ioniques formés dans la phase plasma seront également analysés. Nous présenterons de manière critique différentes approches de modélisation de la dynamique d'aérosols. Nous terminerons par la présentation du projet dans lequel s'inscrit ce travail de thèse en discutant plus particulièrement ses principaux enjeux et objectifs. Ces derniers visent le développement d'un modèle de décharge poussiéreuse dans un plasma radio-fréquence qui soit auto-cohérent et qui couple l'ensemble des phénomènes intervenant dans ce type de milieu : de l'ionisation et la formation des premiers précurseurs à la dynamique d'aérosols et son interaction avec la décharge. Les étapes clés du travail de thèse qui ont permis d'atteindre cet objectif seront également soulignées.

1.2 Généralités sur les plasmas

1.2.1 État de la matière

Un plasma est un gaz comportant une densité d'atomes ou de molécules ionisés, chargés positivement ou négativement, et d'électrons, ce gaz restant globalement neutre. Les plasmas les plus répandus en laboratoire sont des plasmas fonctionnant proche de la température ambiante, typiquement entre 300 et 500 K. Ils sont nommés *plasmas froids* et possèdent un faible degré d'ionisation. Ce dernier, que nous noterons α_{ion} , caractérise l'état d'ionisation d'un plasma et se définit de la manière suivante [1] :

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

où n_i et n_n représentent la densité des espèces ionisées et neutres du gaz, respectivement. Ainsi, un plasma est faiblement ionisé lorsque $\alpha_{ion} \ll 1$. Ce type de plasma est également appelé *plasma hors équilibre* car les électrons ne sont pas en équilibre thermodynamique avec les molécules et les ions du plasma, la température des premiers étant bien plus élevée que celle des seconds et typiquement de l'ordre de 10^3 à 10^4 K. Cette température, T_e des électrons est directement liée à leur énergie moyenne $\langle \epsilon_e \rangle$:

$$T_e = \frac{2}{3} \frac{\langle \epsilon_e \rangle}{k_B} \quad (1.2)$$

k_B représente la constante de Boltzmann. Par analogie avec l'énergie, la température des électrons d'un plasma est communément exprimée en électron-volt. Ainsi, un plasma froid a une température des électrons de l'ordre de 1 à 10 eV.

Les espèces ioniques formées dans un plasma peuvent être de charge positive ou négative, les anions sont formés par attachement d'un électron sur un atome ou une molécule du gaz. Un plasma contenant un nombre d'ions négatifs plus important que le nombre d'électrons

est qualifié d'électronégatif. L'électronégativité d'un plasma peut être caractérisée par un coefficient d'électronégativité α [1] :

$$\alpha = \frac{n_{i^-}}{n_e} \quad (1.3)$$

où n_{i^-} est la densité d'ions négatifs. Les décharges dans le chlore, l'iode ou l'acétylène sont des exemples typiques de plasmas électronégatifs.

Longueur de Debye

Le plasma n'est macroscopiquement neutre, c'est à dire que les charges des ions et des électrons se compensent, que sur des longueurs bien plus grandes qu'une longueur caractéristique appelée longueur de Debye. Il existe en réalité au moins deux longueurs de Debye, l'une pour les électrons notée λ_e et l'autre pour les ions notée λ_i . Ces longueurs sont définies par l'équation suivante :

$$\lambda_{Ds} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_s}{n_s e^2}}, \quad s = e \text{ ou } i \quad (1.4)$$

où e est la charge élémentaire et ϵ_0 la permittivité du vide. Cette formule fait également apparaître la température des ions T_i , égale à celle du gaz T_g dans le cas d'un plasma froid.

Typiquement, $\lambda_{De} = 4 \cdot 10^{-4}$ m et $\lambda_{Di} = 4 \cdot 10^{-5}$ m pour une densité d'électrons de 10^{15} m⁻³ de température de 3 eV plongés dans un gaz à 300 K.

Physiquement, cette longueur représente la longueur à partir de laquelle le champ électrostatique est écranté dans le plasma, ou encore la portée d'une perturbation de potentiel dans le plasma. Dans les faits, c'est la longueur de Debye des électrons qui détermine la distance caractéristique au-delà de laquelle nous pouvons considérer que le plasma est neutre.

Effet de gaine

Un effet physique typique que l'on peut caractériser par la longueur de Debye est l'effet de gaine. Cet effet est lié à une perturbation engendrée par une surface solide dans le plasma telle que la surface d'une électrode ou d'une sonde de Langmuir servant à déterminer les paramètres du plasma. Du fait de leur petite masse et de leur plus grande agitation thermique, ce sont les électrons qui vont réagir à la perturbation engendrée afin d'adapter le potentiel électrique à cette perturbation. Par exemple, supposons le cas d'une électrode introduite dans le plasma et dont le potentiel est négatif. Les électrons vont être rapidement repoussés et leur densité sera plus faible que celle des ions près de la surface rompant ainsi localement la quasi-neutralité. La longueur de cette perturbation est appelée longueur de gaine et est de l'ordre de quelques longueurs de Debye. La quasi-neutralité étant rompue localement, le potentiel plasma va fortement chuter dans les gaines. Le champ électrique est quant à lui proche de zéro dans les zones où l'électroneutralité est préservée mais augmente fortement dans les gaines. Ces effets sur le potentiel V sont régis par l'équation de Poisson :

$$\Delta V = -\frac{e}{\epsilon_0}(n_i - n_e) \quad (1.5)$$

Tandis que ceux sur le champ électrique E engendré sont gouvernés par l'équation de Maxwell-Gauss :

$$\text{div } \vec{E} = \frac{e(n_i - n_e)}{\epsilon_0} \quad (1.6)$$

Fréquences plasma

L'application d'un champ électrique extérieur pendant un court instant sur le plasma va provoquer un déplacement du nuage d'électrons qui sont beaucoup plus légers. Les ions quant à eux vont rester quasiment immobiles à cause de leur masse importante et inertie. Ainsi, cette perturbation va engendrer une oscillation du nuage des électrons telle que représentée schématiquement figure 1.1.

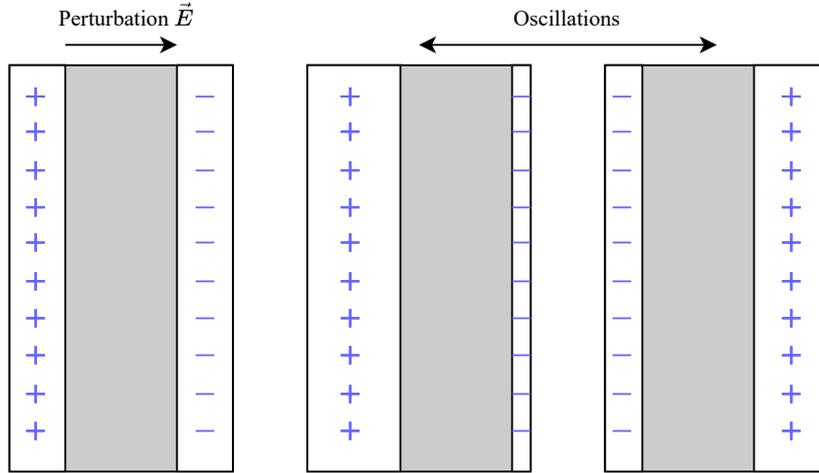


FIGURE 1.1 – Oscillation du nuage électronique sous l'effet d'une perturbation

Nous pouvons définir une fréquence propre d'oscillation du nuage électronique ω_{pe} [1] :

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

De la même manière nous pouvons définir une fréquence pour les ions :

$$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{e^2 n_i}{m_i \epsilon_0}} \quad (1.8)$$

Du fait notamment que la masse m_i des ions bien plus élevée que celle des électrons m_e , la fréquence propre d'oscillation des ions est bien plus faible. Ainsi, pour un ion Ar^+ et une densité $n_e = n_i$ de 10^{15} m^{-3} , nous obtenons les fréquences suivantes : $\omega_{pe} = 2 \text{ GHz}$ et $\omega_{pi} = 2 \text{ MHz}$. $\omega_{pe} \gg \omega_{pi}$ ce qui montre que les électrons vont réagir beaucoup plus rapidement que les ions aux perturbations de champ électrique.

1.2.2 Les plasmas RF

Principes

Les plasmas radio-fréquences à couplage capacitif représentent un type de plasmas froids largement utilisés en laboratoire ou dans l'industrie. Dans cette configuration, le gaz est plongé dans une enceinte entre deux électrodes à une pression typiquement comprise entre 1 mTorr et 1 Torr. L'une des électrodes est reliée à un générateur RF tandis que l'autre est mise à la masse. Ces électrodes ont un diamètre D , allant de la dizaine de centimètres au mètre pour des applications industrielles. Elles sont séparées par une distance L de quelques centimètres. La configuration est représentée par le schéma de la figure 1.2. Une tension RF, généralement entre 50 et 1000 V, est appliquée par le générateur à une fréquence f_{RF} de 13.56 MHz. La densité des électrons est typiquement de l'ordre de 10^{15} - 10^{16} m^{-3} , et leur température comprise entre 1 et 10 eV [2].

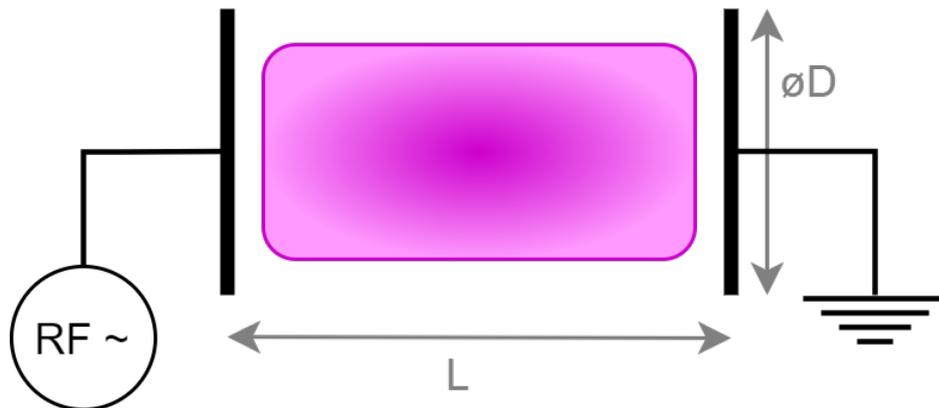


FIGURE 1.2 – Schéma d'une décharge RF capacitive

L'application de cette tension sinusoïdale va générer un champ électrique qui va mettre en mouvement les ions et les électrons. En comparant les temps caractéristiques τ_{pe} et τ_{pi} de réponse des espèces aux variations du champ électrique, issus de leurs fréquences d'oscillations respectives, avec celui d'une période RF τ_{RF} , nous obtenons : $\tau_{pe} \ll \tau_{RF} \ll \tau_{pi}$. Ainsi, les électrons vont instantanément réagir aux variations du potentiel et du champ au cours d'une période RF tandis que les ions vont avoir une réponse plus lente avec des amplitudes d'oscillations beaucoup plus faibles. Les électrons mis en mouvement par le champ électrique vont voir leur énergie augmenter par chauffage ohmique. Cette énergie est échangée ou dissipée par collisions avec les atomes ou molécules du gaz via des processus d'ionisation, de dissociation ou d'excitation par exemple. Du fait de la présence des électrodes, nous pouvons distinguer le cœur du plasma des gaines qui se forment près des électrodes et dont l'épaisseur varie en fonction du temps. Comme nous l'avons vu précédemment, le champ électrique est plus élevé dans les gaines, c'est donc dans ces régions que les électrons acquièrent le plus d'énergie et peuvent atteindre localement plusieurs dizaines d'électronvolts.

Les décharges RF sont par exemple utilisées dans des domaines tels que la microélectronique ou le photovoltaïque [3–6].

1.3 Approches de modélisation

Plusieurs types de modèles existent pour décrire et simuler un plasma de décharge électrique. Ils n'ont cependant pas les mêmes qualités et leur utilisation dépend des phénomènes que l'on cherche à étudier : chimie détaillée, transport des particules, dépôt en surface du réacteur, ... D'un point de vue numérique, ces modèles n'ont pas la même complexité ni ne mettent en jeu les mêmes méthodes (résolution d'équations différentielles, méthodes statistiques ou probabilistes, etc.). Le choix d'un modèle résulte donc d'une réflexion portant sur le type de problème à simuler, la précision recherchée et la rapidité d'exécution. Le tableau 1.1 liste les avantages et les inconvénients de chacune des méthodes discutées ci-dessous.

Équation de Boltzmann

L'équation de Boltzmann est une équation bilan dans l'espace des phases (position et vitesse). Elle est souvent utilisée dans le plasma pour remonter à la fonction de distribution de la vitesse des électrons qui est directement corrélée à la fonction de distribution en énergie des électrons (fdee). La résolution de cette équation est très complexe mais il existe toutefois des cas permettant d'avoir accès facilement à la fonction de distribution. Par exemple, dans le cas de plasmas de densité électronique suffisante, typiquement supérieure à 10^{12} cm^{-3} , dans un gaz au repos, la fonction de distribution en vitesse à l'équilibre peut être considérée comme Maxwellienne. Si la décharge peut être considérée comme homogène fortement collisionnelle

et que les électrons peuvent y être supposés en équilibre avec le champ local, la fonction de distribution peut être bien approchée par sa composante isotrope dans un développement en harmoniques sphériques [7, 8]. Cette composante isotrope peut être facilement déterminée à partir d'une équation de transport dans l'espace de l'énergie qui prend en compte le chauffage ohmique, la relaxation de l'énergie des électrons dans différents types de collisions : élastiques, inélastiques, superélastiques, ionisation, attachement ... sources de transfert d'énergie voire de variation de la quantité d'électrons lors de processus d'ionisation ou d'attachement. Afin de résoudre l'équation gouvernant la composante isotrope de la fdee, il faut connaître le jeu de sections efficaces des collisions entre les électrons et les espèces du plasma. La connaissance de la fdee permet de remonter aux données utiles concernant les électrons : des paramètres de transport ou des taux de réactions par exemple [9]. Nous pouvons citer certains projets en accès libre telle que la base de données LXCat [10] et le solveur d'équation de Boltzmann en ligne associé BOLSIG+ [11] qui permettent de déterminer la fdee, les coefficients de transport des électrons et les constantes de vitesse de réactions électron-lourds. La détermination de la fonction de distributions et l'obtention de propriétés utiles permet de fournir des données de base à d'autres modèles. Il est également possible d'utiliser cette approche en hybride, en intégrant par exemple l'équation régissant la composante isotrope de la fdee dans un modèle fluide pour pouvoir tenir compte de la fdee « réelle » de manière autocohérente.

Modèle global

Les modèles globaux, ou modèles 0D, consistent en un bilan ne prenant en compte que les taux de production et de perte dus aux réactions chimiques pour chaque espèce. Ces modèles décrivent le plasma en un point de l'espace ou déterminent les caractéristiques moyennes du plasma sur un espace donné, d'où leur nom. Le transport et les effets spatiaux ne sont pas résolus bien que certains modèles incluent des termes de pertes macroscopiques par transport vers les parois environnant le plasma dans le bilan des espèces. L'avantage de ces modèles est d'être simples et rapides. Ils permettent ainsi de prendre en compte un grand nombre d'espèces et d'analyser des schémas cinétiques détaillés incluant un grand nombre de réactions chimiques [12]. L'étude rapide de schémas cinétiques à l'aide de ce type de modèle peut-être utile en vue de réduire ces schémas pour obtenir des modèles chimiques simples utilisables dans des modèles fluides plus complexes. Outre l'approximation spatiale, le principal problème de l'approche 0D réside dans l'accroissement des incertitudes sur les données de réactions avec la taille du schéma. Ceci peut limiter la précision et l'intérêt de l'utilisation de ce type d'approche. Un soin particulier doit-être apporté au choix des données cinétiques.

Modèle fluide

Dans un modèle fluide, le plasma est traité d'un point de vue macroscopique comme un système de plusieurs fluides : les électrons, les ions et les neutres, transportés dans un gaz. On les décrit à l'aide d'équations hydrodynamiques en ajoutant un terme de transport induit par le champ électrique pour les espèces chargées. Le couplage de ces équations avec l'équation de Poisson pour résoudre la charge d'espace permet d'obtenir un modèle auto-cohérent [9]. Les équations de continuité des espèces, de transport de quantité de mouvement et de l'énergie sont obtenues à partir des moments de l'équation de Boltzmann [13]. Les ions et les neutres sont supposés à l'équilibre thermodynamique avec le gaz. Ils ont donc la même température que celui-ci. Ce n'est pas le cas des électrons dont on résout l'équation de conservation d'énergie pour déterminer la température qui est bien plus importante (typiquement 100 fois plus élevée). Le transport des espèces neutres est assuré par la diffusion. Le transport des électrons est souvent décrit par un modèle de dérive-diffusion. Le terme de dérive correspond à l'entraînement des électrons par le champ électrique en considérant qu'ils réagissent instantanément à ses variations. Puisque les ions sont bien plus lourds que les électrons, nous devons en principe prendre en compte leur inertie dans le terme de transport lié au champ

électrique. Le traitement peut cependant être simplifié en considérant que les ions voient un champ électrique effectif retardé par rapport au champ électrique de la décharge [14]. Le transport des ions peut alors être décrit par un modèle de dérive-diffusion avec le champ électrique effectif ressenti par les ions. Dans ce type de modèle, le plasma est considéré comme un milieu réactif : des espèces vont être créées en volume essentiellement, mais pas toujours, par impact électronique de sorte que ces taux de réaction doivent compenser les pertes à la paroi. Ce modèle de dérive-diffusion tient compte de la séparation de charge, c'est à dire de la possibilité d'avoir des régions non neutres, typiquement dans les gaines cathodiques où les ions sont majoritaires [1].

Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire permet d'étudier en détail les interactions entre le plasma et la surface, comme par exemple la gravure ou le dépôt de couche formée par les espèces du plasma [15, 16]. La description des phénomènes surfaciques est un problème multi-échelle, l'échelle de temps associé aux modes de vibration d'une espèce moléculaire est de l'ordre de la femtoseconde tandis que les temps associés au mécanisme d'adsorption ou de diffusion vont de la nanoseconde à la milliseconde [9]. La dynamique moléculaire consiste à résoudre le mouvement des atomes constitutifs du système en utilisant le principe fondamental de la dynamique avec des forces dérivant de potentiels obtenus de manière empirique, semi-empirique ou à partir de la théorie fonctionnelle de la densité [17, 18].

PIC-Monte Carlo

La méthode PIC-Monte carlo est une méthode particulière [19, 20]. Le gaz étudié est décrit par un ensemble de particules numériques également appelées « super particules ». Chaque particule numérique représente un grand nombre de particules physiques. Dans le cas des plasmas étudiés ici on s'intéresse aux espèces chargées pour chacune desquelles on définit un type de super particules représentatives. Les espaces physique et de vitesse (l'espace des phases) sont divisés en cellules où l'on calcule le nombre de super particules de chaque espèce. Une simulation PIC visant à déterminer les variations spatio-temporelles des fonctions de distributions des électrons et des ions se déroule en quatre étapes : 1. On initialise à $t=0$ la distribution spatiale des super particules dans l'espace inter-électrodes. 2. On calcule la densité de charges résultant des distributions de super particules aux points de maillage physique. 3. On résout l'équation de Poisson. Ceci permet de remonter au potentiel électrique et au champ de charge d'espace. 4. On résout l'équation de mouvement pour déterminer la vitesse de chaque super particule. Les vitesses sont utilisées pour calculer les trajectoires des super particules et leurs positions au temps $t + \delta t$. La prise en compte des collisions se fait par une technique de Monte-Carlo en utilisant le concept de collision nulle. On déduit le temps de vol entre deux collisions à partir d'une variable aléatoire.

Comparaison

Le tableau 1.1 récapitule les différentes techniques permettant de modéliser un plasma et liste leurs avantages et inconvénients respectifs.

1.4 Plasmas poussiéreux

1.4.1 Définition

De même qu'un plasma standard, un plasma poussiéreux est un gaz ionisé macroscopiquement neutre composé d'ions, d'électrons auxquels s'ajoutent des particules, ou poussières, électriquement chargées d'une taille comprise entre le nanomètre et le micromètre et donc bien plus massives que les autres espèces présentes classiquement dans les plasmas. Les poussières

TABLEAU 1.1 – Comparaisons des différents modèles de plasmas

Modèle	Avantages	Inconvénients	Usages typiques
Équation de Boltzmann	Très précis	Mathématiquement complexe Surtout utilisée pour le comportement des électrons	Données de base : fdee, constantes de réaction, transport...
Modèle global	Simple Rapide Chimie détaillée	Pas de transport Pas auto-cohérent	Études cinétiques très détaillées
PIC-MC	Précis auto-cohérente	Coûteux	Décharge faiblement collisionnelles
Fluide	Simple Rapide Auto-cohérent	Approximations nécessaires	Simulations en 1D, 2D Chimie détaillée
Dynamique moléculaire	Très précis Déterministe	Calculs très coûteux	Interactions plasma-surface Données sur le dépôt et les espèces qui interagissent

vont croître au cours du temps. Leur charge et leur taille vont évoluer. Elles interagissent avec le plasma en consommant des espèces, modifiant le bilan de charges global et donc le comportement de la décharge. Le premier à avoir observé et décrit l'apparition de poussières et leur comportement vis-à-vis du champ électrique fut Irving Langmuir lors de l'étude de la pulvérisation d'une cathode en tungstène dans un plasma d'arc [21]. Les plasmas poussiéreux font aujourd'hui l'objet de nombreuses études avec des applications dans des domaines variés tels que l'astrophysique, l'étude de l'atmosphère terrestre [22], l'industrie de la microélectronique [23] ou encore les plasmas de fusion et leurs interactions avec les parois des tokamaks [24, 25].

1.4.2 Les plasmas poussiéreux interstellaires

L'astrophysique est l'un des domaines majeur de l'étude des plasmas poussiéreux étant donnée leur prépondérance dans l'Univers. Certains auteurs avancent que plus de 99% de la matière observable est à l'état plasma [26, 27]. Les comètes, l'atmosphère de certaines planètes ou satellites, ou encore les nuages de poussières sont des exemples typiques de plasmas poussiéreux interstellaires. Ainsi, Alfvén [28] a décrit les processus pouvant être à l'origine des planètes ou des comètes comme résultant de la coagulation de particules au sein des nébuleuses.

Les anneaux de Saturne sont un autre exemple de plasma poussiéreux. En effet, des photographies prises par la sonde *Voyager 1* dans les années 80 montrent la présence de stries dans l'anneau B de la planète comme nous pouvons le voir figure 1.3.

Des observations menées par la sonde *Cassini* [29, 30] ont montré que ces stries sont dues aux interactions électromagnétiques entre les poussières chargées constituant les anneaux et la magnétosphère de la géante gazeuse.

Les poussières à la surface de la Lune [31] ou l'atmosphère du satellite Titan, reproduite expérimentalement pour comprendre les mécanismes de formations des poussières [32], sont d'autres exemples de plasmas poussiéreux naturels.

1.4.3 Les plasmas poussiéreux en laboratoire

L'essor de la microélectronique a conduit, vers la fin des années 80, à l'étude des poussières formées dans les plasmas de dépôt pour l'élaboration de silicium semi-conducteur. La figure 1.4 montre un exemple de poussières en lévitation au-dessus de *wafers* de silicium dans un réacteur à plasma RF capacitif. Ces particules perturbent le procédé de croissance et polluent

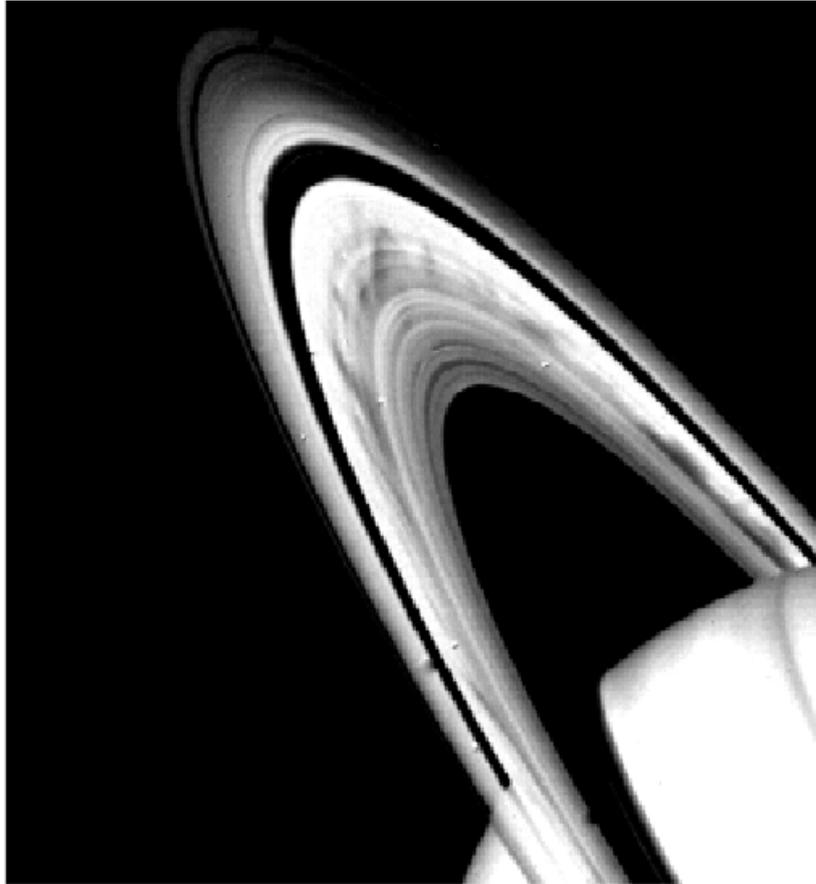
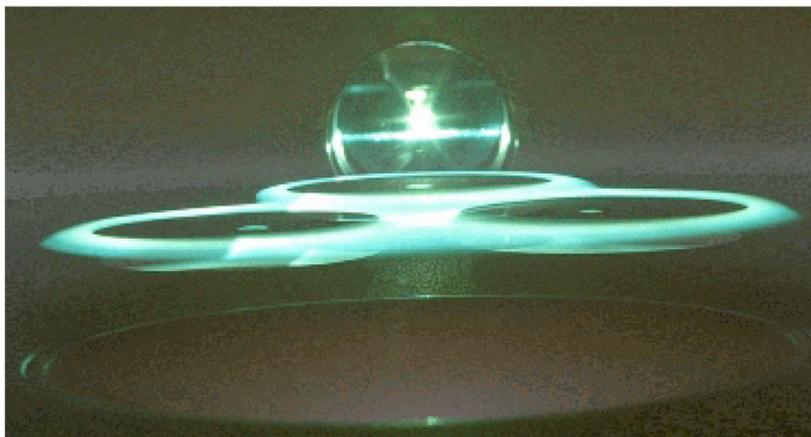


FIGURE 1.3 – Photographie de stries sur l'anneau B de Saturne [29]

ou endommagent les semi-conducteurs [33]. Un effort de recherche conséquent a été fourni pour comprendre les mécanismes de formation et d'évolution des poussières dans ce type de plasma. Ainsi, Boufendi et Bouchoule ont proposé un processus de formation des poussières dans une décharge d'argon/silane [34]. Selon ce mécanisme, il y a d'abord une formation rapide de clusters cristallins, suivi de la coagulation de ceux-ci jusqu'à une taille d'environ 50 nm, et enfin une augmentation du volume des particules ainsi obtenues par le dépôt à leurs surfaces de radicaux issus du silane.

FIGURE 1.4 – Photographie de particules en suspension au-dessus de trois *wafers* de silicium mises en évidence par diffusion laser [23]

Ces études effectuées dans des décharges de silane ont permis une meilleure compréhension

des phénomènes ayant lieu dans les plasmas poussiéreux et ont ouvert la voie à l'étude de décharges de méthane ou d'acétylène qui sont également le siège de formation de poussières. L'image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) de la figure 1.5 montre à titre d'exemple des poussières obtenues dans une décharge RF de méthane [35].

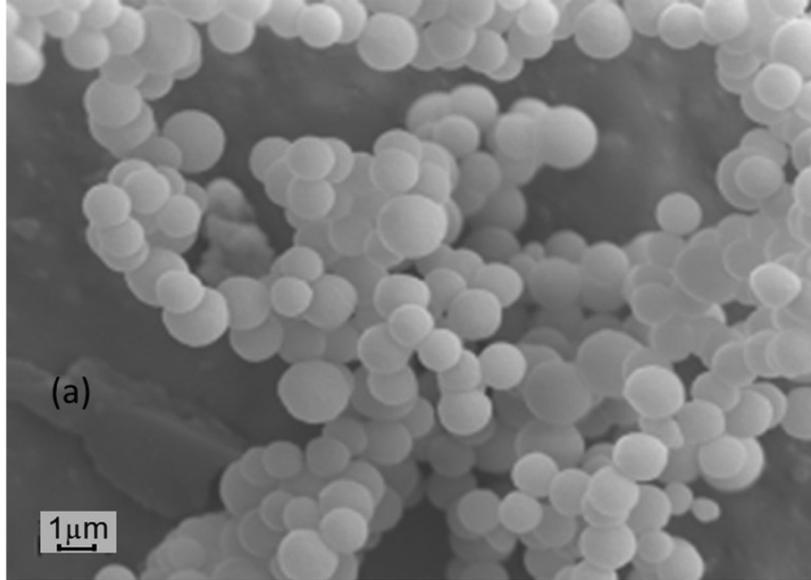


FIGURE 1.5 – Image MEB de particules obtenues dans un plasma RF de méthane [35]

Des études en argon/méthane et en argon/acétylène ont montré que la formation de particules dans un plasma de méthane nécessite plus d'énergie que dans un plasma d'acétylène. Une puissance déposée plus importante étant nécessaire dans le premier cas [36]. Une interprétation possible est que la formation de particules dans un plasma de décharge dans le méthane doit passer par une étape de formation d'acétylène à partir des radicaux carbonés formés dans le plasma. Cette hypothèse est corroborée par l'observation d'acétylène dans des spectres de masse de plasmas de décharge dans le méthane [37], ou l'ajout d'un pulse de C_2H_2 accélère la formation de poussières [38]. Cet effet a été interprété par le fait que les plasmas d'acétylène présentent l'avantage d'être électronégatifs ce qui permettrait la formation de poussières via une croissance d'ions négatifs qui ont une grande durée de vie car confinés par le champ électrique au centre de la décharge. Cependant, d'autres voies de croissances par addition d'acétylène sur des radicaux ou des ions positifs ont également été discutées par différents auteurs comme Stoykov [39] ou Mao [40]. L'ajout d'argon dans ces décharges permet de générer des espèces métastables qui en se désexcitant par collisions avec les atomes ou les molécules du gaz vont leur transférer leur énergie, les ioniser par effet Penning ou les dissocier. Ces mécanismes permettent d'intensifier les processus d'ionisation et de croissance moléculaire mettant en jeu des radicaux hydrocarbonés [41].

1.5 Processus élémentaires dans les plasmas poussiéreux

1.5.1 Processus de charge et distribution de charge

Longueur de Debye

Comme dans le cas des ions et des électrons, nous pouvons définir une longueur de Debye λ_D pour caractériser l'écrantage du plasma dû aux particules chargées. Pour cela nous pouvons calculer la longueur de Debye linéarisée [26, 42] à l'aide des longueurs de Debye des ions et des électrons :

$$\lambda_D = \frac{\lambda_{De}\lambda_{Di}}{\sqrt{\lambda_{De}^2 + \lambda_{Di}^2}} \quad (1.9)$$

En prenant des valeurs typiques de densités et de températures obtenues dans des plasmas froids RF, à savoir $n_e = n_i = 10^{15} \text{ m}^{-3}$, $T_e = 3.5 \text{ eV}$ et $T_i = T_g = 300 \text{ K}$ la température du gaz, la longueur de Debye est de l'ordre de $40 \text{ }\mu\text{m}$.

Dans le cas où $\lambda_{De} \gg \lambda_{Di}$, ce qui est le cas dans les décharges étudiées dans ce travail, la longueur de Debye pour les particules se simplifie en :

$$\lambda_D \simeq \lambda_{Di} \quad (1.10)$$

Charge d'une particule isolée

Une particule plongée dans un plasma va être soumise aux flux des ions et des électrons présents ce qui va la conduire à se charger électriquement à sa surface. Les électrons ayant une vitesse d'agitation thermique bien plus importante que les ions vont être collectés très rapidement, la particule va alors acquérir une charge négative. Le nombre de charges négatives de la particule augmentant, celle-ci va attirer les ions positifs à sa surface tout en repoussant les électrons. Les flux des espèces du plasma vont alors évoluer jusqu'à l'équilibre des courants des électrons et des ions; l'équation régissant cette évolution des courants est donnée ci-dessous.

$$\frac{\partial Q_p}{\partial t} = e(I_e - I_{i+} + I_{i-}) \quad (1.11)$$

Cette équation lie l'évolution temporelle de la charge Q_p , en Coulomb, de la particule aux courants des électrons I_e et des ions positifs et négatifs, respectivement I_{i+} et I_{i-} .

Notons que l'on peut exprimer la charge de la particule en nombre de charges :

$$Z_p = \frac{Q_p}{e} \quad (1.12)$$

où Z_p est un nombre entier de même signe que la charge portée par la particule.

La théorie généralement utilisée pour calculer les courants des espèces est celle de l'*orbital motion limited*, OML, utilisée pour les sondes électriques [42, 43]. Cette théorie a été développée pour des particules isolées. Elle ne peut donc être appliquée que lorsque la densité des particules est assez faible pour permettre de négliger l'influence des autres particules présentes dans le plasma sur la trajectoire des ions ou des électrons au voisinage d'une particule donnée. Cette théorie suppose également que le libre parcours moyen des ions et des électrons est bien plus grand que la longueur caractéristique de la particule. Cette condition doit donc respecter le critère $\lambda_D \gg r_p$ [44].

La théorie OML repose sur deux hypothèses [45].

- Toute espèce du plasma, ion ou électron, située loin de la particule peut l'atteindre et coller à sa surface tant que la conservation du moment est préservée et ce quel que soit le potentiel électrostatique autour de la particule.
- Pour une particule sphérique, le paramètre d'impact d'une collision correspond à la valeur de la distance entre l'espèce projectile et le centre de la cible pour une trajectoire du projectile tangentielle à cette particule.

Considérons une espèce j du plasma de charge q_j et de masse m_j située à l'infini d'une particule sphérique de rayon r_p , de charge Q_p et de masse m_p et s'en approchant à une vitesse v_j comme représenté schématiquement figure 1.6. Si le paramètre d'impact b_j est

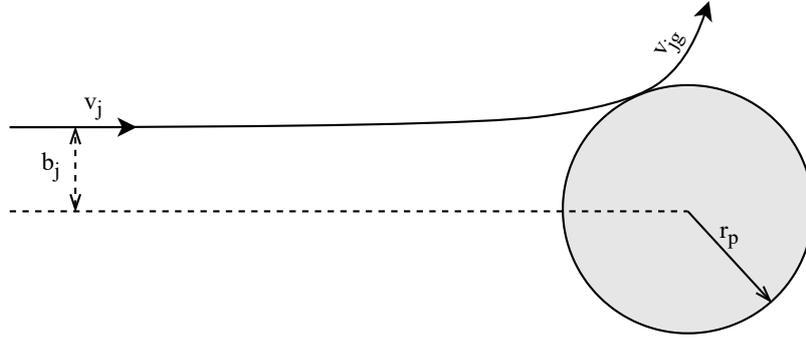


FIGURE 1.6 – Schéma de l'interaction entre un électron ou un ion du plasma j et une particule de charge opposée

suffisamment petit, l'espèce va percuter la particule et sa vitesse après impact vaudra v_{jg} . La section efficace σ_j^p d'impact de j sur la particule vaut :

$$\sigma_j^p = \pi b_j^2 \quad (1.13)$$

La particule étant bien plus massive que les espèces du plasma ($m_p \gg m_i \gg m_e$), la conservation du moment cinétique de l'espèce j impose :

$$m_j b_j v_j = m_j r_p v_{jg} \quad (1.14)$$

De même, la conservation de l'énergie de j s'exprime :

$$\frac{1}{2} m_j v_j^2 = \frac{1}{2} m_j v_{jg}^2 + \frac{q_j Q_p}{4\pi\epsilon_0 r_p} \quad (1.15)$$

En combinant les équations (1.13), (1.14) et (1.15), nous pouvons obtenir une expression de la section efficace d'impact.

$$\sigma_j^p = \pi r_p^2 \left(1 - \frac{2q_j \phi_p}{m_j v_j^2} \right) \quad (1.16)$$

Avec $\phi_p = \frac{Q_p}{4\pi\epsilon_0 r_p}$, le potentiel de la particule [46].

L'élément de courant correspondant au flux d'espèces j arrivant sur la particule s'écrit :

$$dI_j = q_j v_j \sigma_j^p f_j(v_j) dv_j \quad (1.17)$$

Le courant I_j correspondant à une espèce j ayant une distribution de vitesse maxwellienne est obtenu en moyennant le courant déterminé précédemment sur l'ensemble de la distribution, soit :

$$I_j = q_j \int_{v_{jmin}}^{\infty} v_j \sigma_j^p f_j(v_j) dv_j \quad (1.18)$$

v_{jmin} est la vitesse minimale de j permettant d'atteindre la particule. Nous considérons alors deux cas.

- $q_j \phi_p < 0$: l'espèce j et la particule sont attirées l'une par l'autre et $v_{jmin} = 0$.
- $q_j \phi_p > 0$: il y a une répulsion mutuelle et la vitesse de j doit être suffisamment importante pour que la section efficace σ_j^p soit non nulle. Dans ce cas $v_{jmin} = \sqrt{2q_j \phi_p / m_j}$.

En faisant l'hypothèse d'une distribution maxwellienne des vitesses, c'est-à-dire :

$$f_j = n_j \left(\frac{m_j}{2\pi k_B T_j} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_j v_j^2}{2k_B T_j} \right) \quad (1.19)$$

nous pouvons alors facilement intégrer l'équation (1.18).

$$I_j = \pi r_p^2 n_j v_j^* \exp \left(\frac{e\phi(r_p)}{k_B T_j} \right) \text{ pour } q_j \phi_p > 0 \quad (1.20)$$

$$I_j = \pi r_p^2 n_j v_j^* \left(1 - \frac{e\phi(r_p)}{k_B T_j} \right) \text{ pour } q_j \phi_p < 0 \quad (1.21)$$

Le terme v_j^* représente la vitesse d'agitation thermique de l'espèce j .

$$v_j^* = \sqrt{\frac{8k_B T_j}{\pi m_j}} \quad (1.22)$$

Puisque $m_e \gg m_i$ et $T_e \gg T_i$ dans un plasma froid, $v_e^* \gg v_i^*$.

À l'équilibre, l'équation (1.11) exprime l'égalité entre les courants :

$$I_e = I_{i+} - I_{i-} \quad (1.23)$$

Si l'on considère une particule chargée négativement, nous pouvons négliger le courant des ions négatifs I_{i-} par rapport à celui des électrons ou des cations. En effet, si l'on considère l'anion C_2H^- présent dans les plasmas d'acétylène [37], sa vitesse thermique $v_{C_2H^-}^* = 156 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à 300K. Nous pouvons comparer cette vitesse à la vitesse minimale d'impact dans le cas d'une particule de rayon $r_p = 10 \text{ nm}$ et un nombre de charges $Z_p = -40$. Nous obtenons $v_{C_2H^-}^* \simeq 7000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \gg v_{C_2H^-}^*$.

Finalement, nous ne considérons que les ions positifs dans le calcul de la charge. L'égalité des courants (1.23) devient :

$$I_e = I_{i+} \quad (1.24)$$

Nous pouvons déduire la charge à l'équilibre de l'égalité précédente et des expressions du courant (1.20) et (1.21) pour une particule de charge négative.

$$Q_p = \frac{4\pi\epsilon_0 r_p k_b T_e}{e^2} \ln \left(\frac{n_i}{n_e} \sqrt{\frac{m_e T_e}{m_i T_i}} \right) \quad (1.25)$$

À titre d'exemple, dans le cas d'une particule de 10 nm de diamètre plongée dans une décharge d'argon à 300 K, de densité 10^{15} m^{-3} et de température des électrons de 3 eV, nous obtenons une charge $Q_p = -3.86 \cdot 10^{-18} \text{ C}$. Cela correspond à un nombre de charge Z_p égal à 24.

Comme on le constate avec l'équation (1.25), la charge des particules est directement proportionnelle à leur rayon. C'est également une fonction croissante de la température des électrons. Dans le cas où le plasma est surtout constitué d'ions positifs et d'électrons, la quasi-neutralité impose $n_i = n_e$, ce faisant la charge de la particule sera plus élevée si elle est proche de la gaine où la T_e est plus importante.

Temps de charge

En linéarisant l'équation différentielle de la charge (1.11), nous pouvons déterminer le temps de charge τ_Q nécessaire pour atteindre l'état stationnaire et l'égalité des courants des ions positifs et des électrons en fonction des paramètres du plasma et du rayon de la particule [26].

$$\tau_Q = \left(\sqrt{8\pi} r_p n_{e,i} v_i^* \frac{T_e}{k_B} \left(\frac{T_e}{T_i} + \frac{v_e^*}{v_i^*} \exp\left(-\frac{Z_p e^2}{r_p k_B T_e}\right) \right) \right)^{-1} \quad (1.26)$$

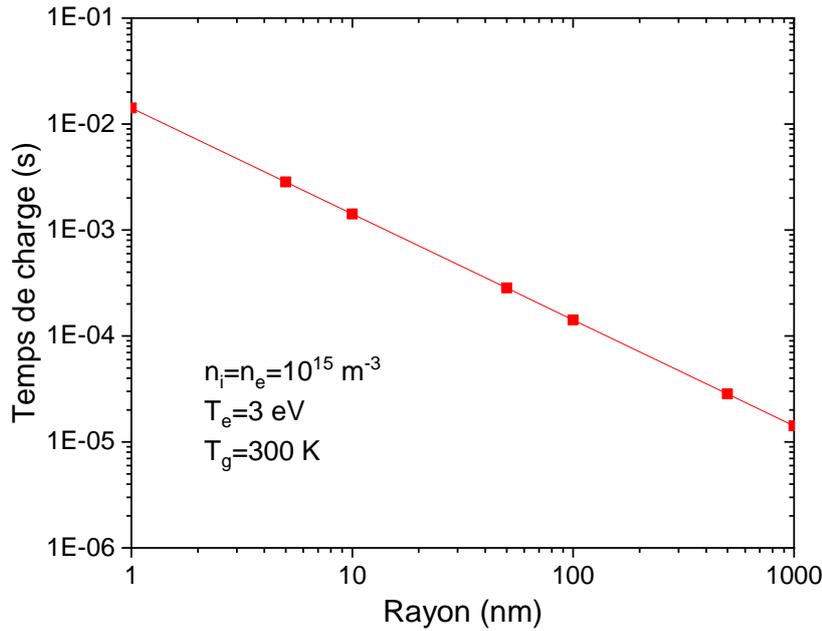


FIGURE 1.7 – Temps de charge des particules dans un plasma d'argon en fonction de leurs rayons

La figure 1.7 représente l'évolution du temps de charge d'une particule négative en fonction du rayon dans le cas d'un plasma RF typique d'argon à $T_g = 300$ K, de densité et de température d'électrons $n_e = n_i = 10^{15} \text{ m}^{-3}$ et $T_e = 3$ eV. Le temps de charge est inversement proportionnel au rayon de la particule. Pour ce type de plasmas, le terme exponentiel dans l'équation (1.26) est négligeable et le temps de charge est indépendant de celui-ci.

Distribution de charge

Le processus de charge décrit dans la section précédente suppose que la charge est une variable continue et l'équation 1.25 suppose un plasma à l'équilibre. Dans les faits, la charge des particules est un processus discret où les ions et les électrons sont capturés de manière aléatoire et discontinue dans le temps. Chaque capture va incrémenter le nombre de charges de -1 ou 1, dans le cas d'un électron ou d'un ion positif respectivement. La charge va ainsi fluctuer autour d'une valeur moyenne à l'équilibre déterminée par l'égalité des courants et donnée par l'équation (1.25). L'étude de la fluctuation de charge d'une particule a été l'objet de nombreuses études théoriques [47–50].

Les fluctuations de charges peuvent être représenté par des processus de Markov de nature ergodique. Ces fluctuations peuvent donc être formulées en termes de distribution de probabilité de charge sur une population de particules gouvernée par de l'équation de Fokker-Planck [51, 52] suivante :

$$\frac{\partial f_{Q_p}}{\partial t} = I_i f|_{Q_p-e} - I_e f|_{Q_p+e} - (I_i - I_e) f|_{Q_p} \quad (1.27)$$

Cette équation représente un bilan de population dans l'espace des charges. f_{Q_p} , la probabilité qu'une particule soit de charge Q_p à un instant t , s'exprime à l'aide des courants des espèces du plasma. En faisant l'hypothèse que la charge d'une particule est une variable continue qui fluctue autour d'une valeur moyenne $\overline{Q_p}$, Matsoukas et Russell [49] ont montré que la distribution de charge liée aux fluctuations peut-être représentée par une gaussienne centrée sur $\overline{Q_p}$ issue de la valeur de la charge à l'état stationnaire :

$$\overline{Q_p} = C \frac{4\pi\epsilon_0 r_p k_b T_e}{e^2} \ln \left(\frac{n_i}{n_e} \sqrt{\frac{m_e T_e}{m_i T_i}} \right) \quad (1.28)$$

La valeur moyenne de la charge est égale à la solution stationnaire (1.25) de l'équation différentielle de charge (1.11) corrigée par une constante C qui dépend de la nature du plasma. Par exemple, $C \approx 0.73$ pour un plasma d'argon [49].

La variance σ^2 de la distribution gaussienne est donnée par l'égalité suivante :

$$\sigma^2 = \frac{4\pi\epsilon_0 k_B T_e r_p}{e^2} \left(1 - \frac{T_e}{T_e + T_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B r_p} \overline{Q_p}} \right) \quad (1.29)$$

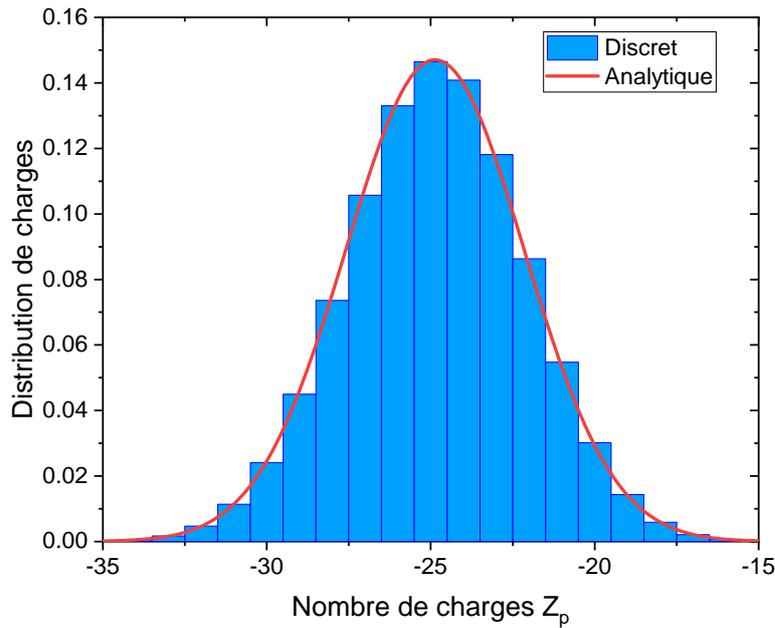


FIGURE 1.8 – Distributions de charges calculées analytiquement et à l'aide d'un algorithme discret de fluctuation de charges pour une particule de 5 nm de rayon

La figure 1.8 représente les distributions de charge d'une particule obtenues par un algorithme de calcul discret de fluctuation de charge [53] et de manière analytique par la représentation gaussienne donnée par Matsoukas [49]. Ces deux distributions ont été calculées pour une particule de 5 nm de rayon dans un plasma d'argon avec $n_e = n_i = 10^{15} \text{ m}^{-3}$, $T_e = 3 \text{ eV}$ et $T_g = 300 \text{ K}$. Nous observons une excellente correspondance entre ces deux représentations.

Dans le cas de particules de petites tailles, de l'ordre du nanomètre, et porteuses en moyenne de quelques charges négatives, il est possible d'obtenir une charge positive ou nulle à cause du processus de fluctuation. La propension de ces petites particules à être chargées positivement est accentuée par l'existence d'une limite physique à la charge qu'elles peuvent porter.

Charge limite

Certains phénomènes vont limiter la charge que peut porter une particule à sa surface [54]. Ces phénomènes ne dépendent pas des paramètres du plasma, comme la densité ou la température des électrons, mais uniquement des propriétés du matériau constitutif et des caractéristiques des particules comme leur rayon ou leur affinité électronique. L'effet de la charge limite va surtout être important sur les particules de petites tailles ($r_p < 5$ nm) pour lesquelles la charge moyenne prévue par l'OML va être de quelques charges élémentaires. Il existe différents modèles de charge limite. On peut notamment citer le modèle analytique de Gallagher [55]. Deux exemples de calculs de charges limites sont présentés ci-dessous.

Le premier exemple tient compte de l'affinité électronique du matériau neutre A_∞ [56] c'est-à-dire de la capacité du matériau à capter des électrons à sa surface. L'affinité électronique impose une limite de charge à la particule qui ne pourra pas être dépassée à cause de la répulsion de Coulomb et agira comme une barrière de potentiel.

$$|Z_A| = \left(\frac{4\pi\epsilon_0 A_\infty}{e^2} \right) r_p + \frac{3}{8} \quad (1.30)$$

Le second exemple [57] prend en compte l'émission d'électron par effet de champ, c'est-à-dire la perte spontanée d'un électron d'une surface négativement chargée sous l'effet du champ électrique généré par la particule si ce dernier dépasse une valeur critique, typiquement de l'ordre de 10^7 V·cm⁻¹. On note cette charge limite Z_E et sa valeur ne dépend que du rayon de la particule.

$$|Z_E| = 1 + 0.7 \left(\frac{r_p}{1nm} \right)^2 \quad (1.31)$$

Une fois la valeur de la charge limite déterminée, on calcule la charge portée par la particule en appliquant l'inégalité suivante :

$$\text{Si } Z \leq |Z_{E,A}| < Z + 1 \text{ alors } Z_{lim} = Z \quad (1.32)$$

Ces phénomènes de limitations de charges agissent comme un terme de courant supplémentaire dans l'équation de charge (1.11) qui limite la quantité d'électrons ou les éjecte dans le cas de l'émission de champ.

Puisque la charge des petites particules est limitée à une ou deux unités et que le processus de charge est de nature stochastique, il peut arriver que des petites particules présentent une charge neutre, voire positive. Cet effet est amplifié en prenant en compte la charge limite qui va tendre à décaler les distribution de charge vers les charges positives. Ceci est illustré figure 1.9 où l'effet de la charge limite sur la distribution est mis en évidence pour une particule de rayon $r_p = 0.5$ nm et une charge limite de -1 obtenue en prenant en compte l'effet d'émission de champ (1.31). Notons qu'il est équivalent de calculer cette distribution en prenant en compte un courant lié à l'émission de champ dans le calcul de la charge ou en tronquant à la charge limite et renormalisant la distribution calculée sans prendre en compte ce courant. En faisant cela, la renormalisation par rapport à une distribution gaussienne va naturellement amplifier le poids des charges positives.

On peut définir la probabilité $\Psi_0(r_p)$ qu'une particule possède une charge neutre ou positive en raison de la nature discrète du processus de charge. Par exemple, dans le cas de la distribution obtenue avec la charge limite présentée dans la figure 1.9, nous obtenons une probabilité $\Psi_0 = 0.1$ de charge nulle ou positive. Le fait que de petites particules puissent posséder une charge positive ou nulle va affecter et accroître le processus de coagulation [58].

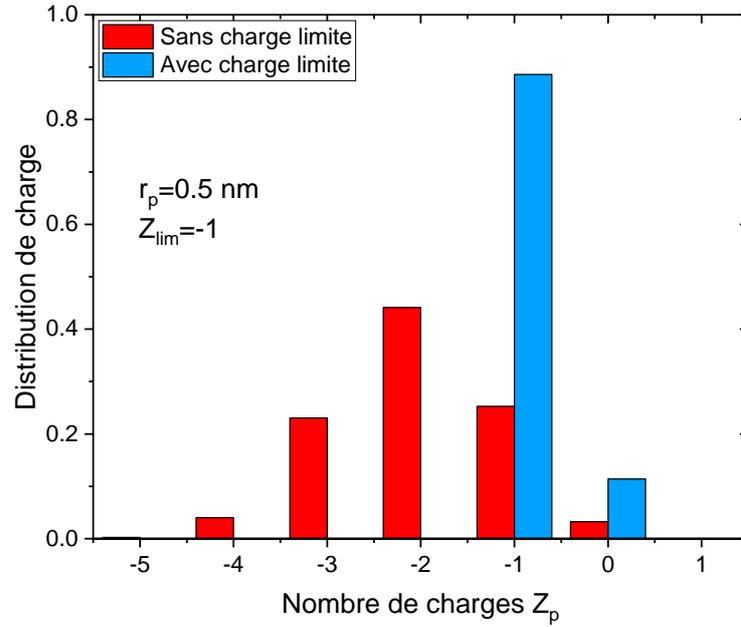


FIGURE 1.9 – Distribution de charge pour une particule de rayon 0.5 nm calculée sans charge limite puis avec $Z_{lim}=-1$ suivie d'une renormalisation

1.5.2 Forces s'exerçant sur une particule

Force électrostatique

Nous avons vu précédemment qu'une particule présente dans un plasma va acquérir une charge électrique, ce qui va la rendre sensible au champ électrique \vec{E} présent dans les décharges RF. Cette force électrostatique s'exprime simplement en fonction de la charge et du champ [59] :

$$\vec{F}_e = Q_p \vec{E} \quad (1.33)$$

Les particules présentes vont être très largement de charge négative, cette force va donc tendre à les confiner au centre du plasma où le potentiel est généralement le plus élevé.

Force de traînée neutre

Les collisions des atomes ou des molécules neutres du gaz avec les particules vont donner lieu à un transfert de quantité de mouvement entre ces neutres et les particules. En considérant les particules comme des sphères dures et en supposant que les collisions avec les espèces neutres sont élastiques, nous pouvons exprimer la force de traînée due aux neutres comme [60] :

$$F_{dn} = n_n m_n \sigma_{nd} (v_d - v_n)^2 \quad (1.34)$$

n_n , m_n et v_n représentent respectivement la densité, la masse et la vitesse moyenne des neutres du plasma. v_d représente la vitesse moyenne de la particule et σ_{nd} est la section efficace de collision entre la particule et les neutres. Cette section efficace s'exprime en fonction du rayon de la particule :

$$\sigma_{dn} = \frac{4}{3} \pi r_p^2 \left(1 + \alpha_{ac} \frac{\pi}{8} \right) \quad (1.35)$$

α_{ac} est le coefficient d'accommodation d'énergie entre les molécules du gaz et la surface qui représente la probabilité d'une réflexion diffuse. Ce coefficient est compris entre 0, pour une réflexion spéculaire, et 1, pour une réflexion diffuse parfaite. Expérimentalement, en régime moléculaire libre, ce coefficient est mesuré à une valeur proche de 0.9 [61].

Dans le cas où l'on considère un régime moléculaire libre [62], qui est le régime d'écoulement du gaz autour de la particule dans des conditions similaires aux nôtres, et si la vitesse thermique v_n^* des espèces neutres est très supérieure à la vitesse d'écoulement du gaz dans le référentiel de la particule, c'est-à-dire $\frac{|v_d - v_n|}{v_n^*} \ll 1$, nous pouvons obtenir l'expression de F_{dn} suivante : [26, 63] :

$$F_{dn} = -\frac{8}{3}\sqrt{2\pi}r_d^2m_n n_n v_n^* \left(1 + \alpha_{ac}\frac{\pi}{8}\right) (v_d - v_n) \quad (1.36)$$

Cette force est souvent considérée comme une force d'amortissement [64] [65] ou en équilibre avec les autres forces dans la modélisation des plasmas RF poussiéreux [66]. Nous développerons ce point et sa traduction en matière de flux de particules dans le chapitre 5.

Force de traînée ionique

De la même manière que la force de traînée neutre, la force de traînée ionique, F_{id} , décrit le transfert de moment des ions du plasma vers la particule. Cette force est la somme de deux composantes [63, 67]. La première est liée à l'impact direct des ions sur la particule, il s'agit de la force de collection F_{id}^{coll} . Le second terme représente la force liée aux interactions coulombiennes entre les ions et les particules, notée F_{id}^{Coul} . L'expression globale de ces deux forces est donnée ci-dessous.

$$\vec{F}_{id} = \vec{F}_{id}^{Coul} + \vec{F}_{id}^{coll} \quad (1.37)$$

En considérant une particule statique dans un plasma avec des ions positifs, les deux termes peuvent s'écrire de la manière suivante [26] :

$$F_{id}^{coll,Coul} = n_i m_i \sigma^{coll,Coul} \bar{v}_i u_i \quad (1.38)$$

Le terme $\sigma^{coll,Coul}$ représente la section efficace correspondant soit à l'impact direct des ions pour le terme de collection, soit aux collisions électrostatiques de Coulomb. u_i représente la vitesse de dérive de l'ion i , et \bar{v}_i la vitesse moyenne de l'ion tenant compte de la dérive et de la vitesse thermique :

$$\bar{v}_i = \sqrt{v_i^{*2} + u_i^2} \quad (1.39)$$

Dans nos conditions, nous avons par exemple $v_{Ar^+}^* = 300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et u_{Ar^+} négligeable dans le centre de la décharge et de l'ordre de $10^4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans les gaines. Les effets de cette force seront donc plus importants dans les gaines qu'au cœur de la décharge.

Pour la partie collection de la force de traînée ionique, en supposant qu'il n'y a pas d'interaction entre les particules et les ions en dehors de la sphère de Debye et que le libre parcours moyen des ions est bien plus grand que λ_D [67], la section efficace est la même que celle calculée pour la charge OML par l'équation (1.16).

$$\sigma^{coll} = \pi r_p^2 \left(1 - \frac{2q_i \phi_p}{m_i \bar{v}_i^2}\right) = \pi b_c^2 \quad (1.40)$$

Le terme b_c est appelé paramètre de collection. Notons qu'au vu des vitesses thermique et de dérive de l'argon obtenues dans nos conditions, l'hypothèse sur Λ_D est respectée.

La section efficace de la part coulombienne de la force est obtenue en utilisant les lois de conservation de l'énergie et du moment angulaire [68] :

$$\sigma^{Coul} = 4\pi b_{\pi/2}^2 \Gamma_c \quad (1.41)$$

Γ_c représente le logarithme de Coulomb qui s'exprime de la manière suivante :

$$\Gamma_c = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\lambda_D^2 + b_{\pi/2}^2}{b_c^2 + b_{\pi/2}^2} \right) \quad (1.42)$$

$b_{\pi/2}$ représente le paramètre d'impact de déviation à 90°.

$$b_{\pi/2} = r_p \frac{eq_i \phi_p}{m_i v_i^2} \quad (1.43)$$

Cette approche en deux termes de la force n'est valable que pour des régimes non-collisionnels [69]. Elle est en bon accord avec des mesures expérimentales en plasmas RF [70]. Il existe également des modèles plus complets dans la littérature pour décrire cette force [71,72], dans le cas de particules de longueurs caractéristiques plus grandes que la longueur de Debye ou dans des régimes de transport collisionnels autour de la particule. La détermination précise de cette force reste cependant fort compliquée et les modèles semblent donner souvent des valeurs qui sous-estiment les valeurs réelles dans les plasmas RF. Une discussion quant à sa détermination, et notamment sa cohérence vis-à-vis de la théorie OML dans nos conditions, sera menée dans le chapitre 5.

Cette force va entraîner les particules dans le sens du flux des ions positifs, c'est à dire vers les parois. La force de traînée ionique est très importante dans le cas des grosses particules, typiquement d'un diamètre supérieur à 50 nm. Celle-ci peut même vaincre l'effet de la force électrostatique qui tend à les confiner au centre de la décharge. Elle permet notamment de déplacer les particules de grande taille vers la lisière des gaines provoquant ainsi la formation des *voids* observés dans les plasmas [73].

Force de gravité

Les particules sont soumises à leur propre poids. Cette force est proportionnelle à la masse de la particule donc, de fait, à sa masse volumique ρ_p et au cube du rayon.

$$\vec{F}_g = \frac{4}{3} \pi \rho_p r_p^3 \vec{g} \quad (1.44)$$

Cette force est souvent négligeable devant les autres forces pour les tailles inférieures au micromètre (cf. tableau 1.2) mais doit être prise en compte pour des particules plus grandes. Elle devient néanmoins importante en post-décharge même pour de faibles tailles lorsque les forces de traînée ionique et électrostatique ne s'exercent plus.

Force de thermophorèse

Lorsqu'une particule est plongée dans un gaz soumis à un gradient de température ∇T_n comme représenté schématiquement par la figure 1.10, celle-ci va subir une force l'entraînant du côté chaud vers le côté froid. Cette force, appelée thermophorèse, est due au transfert d'énergie cinétique par l'agitation thermique des molécules du gaz à la particule. L'énergie étant proportionnelle à la température locale, elle est plus importante sur les éléments de

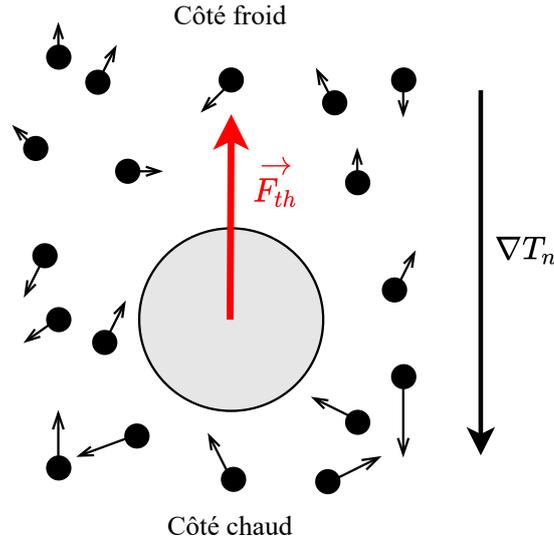


FIGURE 1.10 – Schéma d'une particule dans un gaz soumis à un gradient de température

surface en contact avec le gaz chaud ce qui provoque le déplacement de la particule vers les zones plus froides.

Il existe de nombreuses expressions permettant de décrire cette force selon le régime d'écoulement et donc du nombre de Knudsen [74]. Dans le cas du régime moléculaire libre, qui est le type d'écoulement qui a lieu autour des particules et des conditions de décharge considérées dans ce travail, l'équation de Waldmann [75] est largement utilisée :

$$\vec{F}_{th} = -\frac{32}{15} r_p^2 \frac{k_{tr}}{v_n^*} \vec{\nabla} T_n \quad (1.45)$$

Le terme k_{tr} représente la conductivité du mode translationnel d'énergie qui peut s'exprimer de la manière suivante pour un gaz monoatomique [76] :

$$k_{tr} = \frac{15k_B}{4m_n} \mu_{ref} \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^\nu \quad (1.46)$$

où μ_{ref} est la viscosité à la température de référence $T_{ref} = 273$ K. L'exposant ν est un coefficient d'ajustement expérimental mesuré au voisinage de la température de référence. D'après [76], nous obtenons dans le cas de l'argon, qui est l'élément majoritaire des décharges étudiées ici, la viscosité et le coefficient d'ajustement suivants : $\mu_{ref} = 2.117 \cdot 10^{-5}$ Pa·s et $\nu = 0.81$.

Du fait de la présence du terme en gradient de la température, lié par exemple au chauffage des électrodes, cette force peut induire de fortes dissymétries des densités de poussières [65].

Ordres de grandeurs

Les normes des différentes forces agissant sur une particule sont directement liées à son rayon. Par exemple, la force électrostatique est proportionnelle au rayon r_p de la particule ; cela est dû à la charge, elle-même proportionnelle à r_p . Les forces de traînée ionique et neutre ainsi que la force de thermophorèse sont proportionnelles à r_p^2 et la force gravitationnelle est proportionnelle à r_p^3 .

Ainsi, la force électrostatique \vec{F}_e est dominante pour les particules de petites tailles. Elle entre en compétition avec les forces de traînée pour les particules de taille intermédiaire. La force gravitationnelle prend le dessus pour les grosses particules. Nous pouvons calculer des ordres de grandeurs de ces forces dans un plasma RF d'argon dans les conditions données

par [77]. Pour une pression de 100 mtorr, une densité des espèces $n_e = n_i = 5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$, une température du gaz $T_g = T_i = 500 \text{ K}$, une température des électrons de $T_e = 3 \text{ eV}$, un champ électrique local en lisière de gaine de $30 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, un gradient de température de $\nabla T_n = 10 \text{ K}\cdot\text{cm}^{-1}$ et une densité de poussière de $\rho_p = 2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, les ordres de grandeurs des différentes forces pour deux tailles de particules sont donnés dans le tableau 1.2. Nous remarquons avec ce tableau que les forces les plus importantes sont la force de traînée ionique et la force électrostatique. La force électrostatique tend à ramener les particules au centre, cela signifie que les particules de petite taille, pour lesquelles cette force est largement dominante, vont être confinées dans le cœur du plasma. Lorsque la taille augmente, la force de traînée ionique devient du même ordre de grandeur et entre donc en compétition avec la force électrostatique. Pour les grandes tailles, nous observons un déplacement des particules vers les gaines.

TABLEAU 1.2 – Ordres de grandeurs des différentes forces agissant sur une particule de rayon r_p , d'après [77]

	$r_p = 100\text{nm}$	$r_p = 1\mu\text{m}$
F_g	$\sim 10^{-16} \text{ N}$	$\sim 10^{-13} \text{ N}$
F_e	$\sim 10^{-13} \text{ N}$	$\sim 10^{-12} \text{ N}$
F_{dn}	$\sim 10^{-15} \text{ N}$	$\sim 10^{-13} \text{ N}$
F_{id}	$\sim 5 \cdot 10^{-14} \text{ N}$	$\sim 10^{-12} \text{ N}$
F_{th}	$\sim 10^{-15} \text{ N}$	$\sim 10^{-13} \text{ N}$

1.5.3 Couplage avec le plasma

Nuage de particules

Lorsque la densité de particule augmente, la densité de charges $Z_p n_p$ qu'elles portent devient conséquente et comparable aux densités des charges portées par les autres espèces chargées, électrons et ions. Les particules doivent être prises en compte dans le bilan d'électroneutralité du plasma.

$$n_i = n_e + Z_p n_p \quad (1.47)$$

Paramètre de Havnes

Le paramètre de Havnes P_H [78, 79] est un nombre adimensionnel permettant de mettre en évidence l'influence de la densité de charge des particules sur le potentiel plasma. (1.47). Il lie la densité de charge des poussières à la densité des électrons.

$$P_H = 4\pi\epsilon_0 r_p \frac{k_B T_e}{e^2} \frac{n_p}{n_e} \quad (1.48)$$

Nous pouvons, en particulier, distinguer trois cas pour les valeurs prises par ce paramètre et l'influence sur le plasma.

- $P_H \ll 1$, la densité de charge des poussières est trop faible pour influencer les paramètres du plasma. Le potentiel plasma est similaire à celui d'un plasma non-poussiéreux.
- $P_H \simeq 1$, la densité d'électron libre n'est plus suffisante pour charger les particules jusqu'au potentiel flottant libre et le potentiel plasma chute.
- $P_H \gg 1$, Le potentiel chute jusqu'à devenir équivalent au potentiel des particules et les électrons libres du plasma ne sont plus disponibles pour charger les particules.

Par exemple, des mesures en plasmas RF d'acétylène ont montré qu'il était possible d'atteindre un $P_H \simeq 50$ [79] pour des particules d'un rayon d'environ $1.5 \mu\text{m}$ et de densité de l'ordre de 10^{13} m^{-3} . La densité des ions y est alors proche de $5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ et 100 fois supérieure à celle des électrons.

Pulsation plasma

De la même manière que pour les ions et les électrons, nous pouvons définir une pulsation plasma ω_{pp} pour les particules afin de caractériser leur réponse à une perturbation du champ électrique.

$$\omega_{pp} = \sqrt{\frac{Z_p^2 e^2 n_p}{m_p \epsilon_0}} \quad (1.49)$$

Pour des particules de graphite de 50 nm de rayon et de masse $m_p = 10^{-18}$ kg, de nombre de charges $Z_p = 240$ et de densité n_p de $2 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-3}$, nous obtenons une pulsation d'environ 5 kHz. Dans ces conditions nous avons : $\omega_{pe} \gg \omega_{pi} \gg \omega_{pp}$. Les poussières vont avoir une réponse bien plus lente que les autres espèces chargées présentes dans le plasma, ceci est lié à leur masse, et donc leur inertie, bien plus élevée que celles des ions et des électrons. Elles ne réagiront donc pas aux variations du champ électrique RF et seront entraînées par la force électrostatique correspondant au champ moyen.

Paramètre de couplage coulombien

Le paramètre de couplage coulombien Γ représente le couplage coulombien des particules entre elles [26]. Il se définit comme le rapport de l'énergie potentielle d'interaction entre particules sur leur énergie cinétique. Ce paramètre est représenté par :

$$\Gamma = \frac{Z_p^2 e^2}{k_B T_p a} \exp(-\kappa) \quad (1.50)$$

où T_p est la température des particules et $a = n_p^{-1/3}$ représente la distance moyenne entre particules. Le paramètre κ rend compte de l'écrantage des charges dans le plasma, caractérisé par la longueur de Debye des particules.

$$\kappa = \frac{a}{\lambda_D} \quad (1.51)$$

On considère que le système est fortement couplé lorsque $\Gamma \gg 1$. Pour des systèmes très couplés, notamment pour des grosses particules et à faible température, il est possible d'observer des états d'organisation des particules sous formes de clusters ou cristaux coulombiens [80].

En prenant le cas d'une décharge RF d'argon à 300 K, de densité de 10^{15} et de température des électrons de 3 eV, dans laquelle un nuage de poussière de densité $n_p = 10^{15} \text{ m}^{-3}$, d'un rayon moyen de 50 nm, de nombre de charge moyen 240 et à l'équilibre thermique avec le gaz, nous obtenons un paramètre de Coulomb $\Gamma = 3 \cdot 10^{-8}$. On pourra considérer que les systèmes plasmas/particules étudiés dans la suite de ce travail ne sont pas couplés.

Void

Les particules vont se déplacer dans la décharge sous l'action des différentes forces. Des zones vides de particules observables, ou *void*, peuvent ainsi apparaître notamment au centre de la décharge. Ces *voids* apparaissent en particulier par un équilibre entre les forces de traînées ioniques et électrostatique sur les particules de tailles importantes. Dans certaines configurations, il est possible de voir une oscillation de ces zones de *void* [81], parfois dû à l'effet conjugué d'une croissance de particules au centre qui viennent remplacer les particules les plus grosses qui sont éjectées par l'effet de la force de traînée ionique [73]. Ces zones de *void* ont été observées expérimentalement par M. Mikikian et al. [82] dans le réacteur PKE-Nefedov dédié à l'étude de plasmas poussiéreux en condition de microgravité. La photographie

présentée figure 1.11 illustre également d'autres phénomènes complexes ayant lieu dans les plasmas poussiéreux : un comportement cristallin lié à un fort couplage coulombien ainsi qu'une zone de vortex.

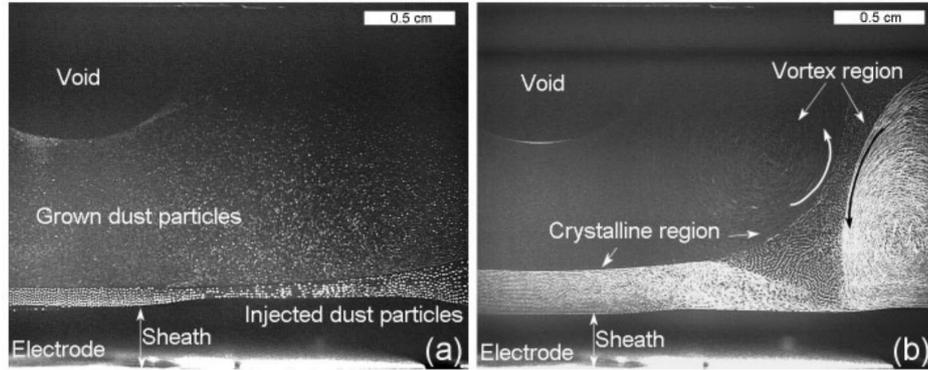


FIGURE 1.11 – *Voids* dans un réacteur PKE-Nefedov [82]

1.5.4 Dynamiques d'aérosol

Équation générale de la dynamique

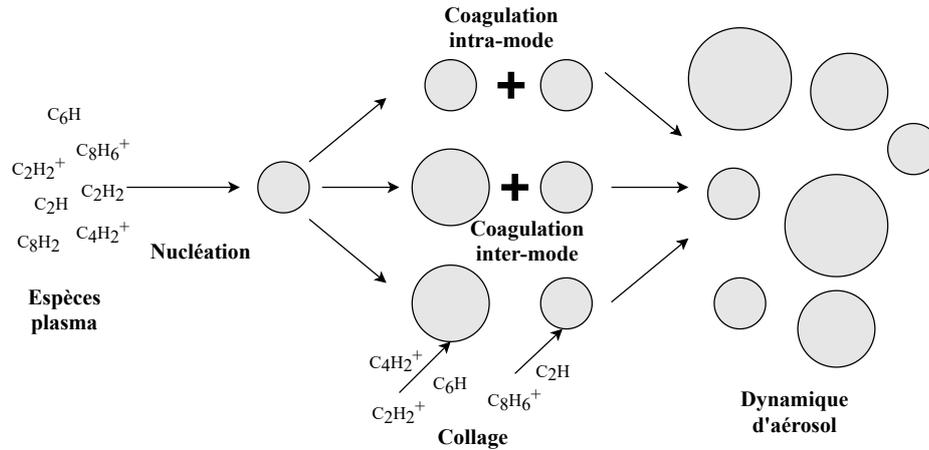


FIGURE 1.12 – Nucléation, croissance des particules et dynamique d'aérosol

Pour décrire l'évolution de la densité de particules n_p , nous utilisons l'équation générale de la dynamique ou GDE [61]. Il s'agit d'une équation bilan sur les particules de volume v_p prenant en compte le transport dans le plasma, la nucléation de nouvelles particules, la coagulation entre particules et le collage d'espèces du plasma, ions ou radicaux carbonés, à la surface des particules. Ces processus sont représentés schématiquement figure 1.12. La GDE prend en compte les phénomènes de transport liés aux forces qui s'appliquent sur les particules ainsi que les processus de croissance mentionnés précédemment.

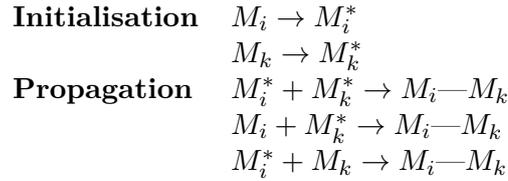
$$\frac{\partial n_p(v_p)}{\partial t} = W_{transport} + W_{nucléation} + W_{coagulation} + W_{collage} \quad (1.52)$$

Dans cette équation bilan, le terme $W_{nucléation}$ est un terme source de production représentant la fréquence de création de nouvelles particules de petites tailles ce qui augmente la densité n_p des particules.

Nucléation

La phase de formation des premières particules est la phase de nucléation. Les particules sont formées à partir de précurseurs, radicaux ou ions, créés dans le plasma par impact électronique puis addition de monomères [83] représentés dans le tableau 1.3. Ceux-ci vont générer des clusters ou macromolécules de plus en plus grosses jusqu'à une taille, de l'ordre du nanomètre, à partir de laquelle on considère souvent que ces clusters/macromolécules peuvent être décrits comme des particules solides.

TABLEAU 1.3 – Mécanisme général de la polymérisation en phase plasma pour deux monomères M_i et M_k



Ces mécanismes de croissance moléculaire vers la nucléation sont des mécanismes complexes. Dans les plasmas poussiéreux RF, il est communément admis qu'ils impliquent des ions négatifs car ceux-ci sont confinés au centre du plasma par le champ électrique [84]. De plus, des spectres de masse en plasmas de silane montre une accumulation d'ions négatifs lourds [85]. La nucléation et les voies de croissance seront abordées au chapitre 4.

La nucléation est un phénomène complexe et encore mal connu. Il a été montré que la cristallisation de nano-gouttes est un phénomène stochastique [86]

Différents changements de phases avec notamment le passage par une phase liquide lors de la formation de clusters de silicium hydrogénés comprenant entre 15 et 30 Si en plasma de silane. Ces changements de phase sont notamment le fait d'une addition d'hydrogène sur ces clusters [87]. Les mêmes changements de phase peuvent intervenir lors de dépôt de clusters pour une croissance épitaxiale de films minces [88].

Coagulation

La coagulation est la création d'une particule issue de la collision de deux particules plus petites qui vont s'agglomérer. Le terme source $W_{coagulation}$, qui donne la fréquence de coagulation correspondante, s'exprime en fonction du coefficient de coagulation β de deux particules [61] :

$$W_{coagulation} = \frac{1}{2} \int_0^\infty \beta(\tilde{v}_p, v_p - \tilde{v}_p) n_p(\tilde{v}_p) n_p(v_p - \tilde{v}_p) d\tilde{v}_p - \int_0^\infty \beta(\tilde{v}_p, v_p) n_p(\tilde{v}_p) n_p(v_p) d\tilde{v}_p \quad (1.53)$$

Le premier terme de droite dans cette expression représente le gain en particules de volume v_p par la coagulation d'une particule de volume \tilde{v}_p avec une particule de volume $v_p - \tilde{v}_p$. Le second terme de droite donne la perte d'une particule de volume v_p par coagulation avec une particule d'un volume quelconque.

En régime moléculaire libre, en considérant que la particule est sphérique et en négligeant les interactions de van der Waals, le coefficient de coagulation entre deux particules neutres de volume v_i et v_j s'exprime de la manière suivante [61, 89] :

$$\beta_0(v_i, v_j) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \left[\frac{6k_B T_g}{\rho_p} \left(\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_j} \right) \right]^{1/2} \left(v_i^{1/3} + v_j^{1/3} \right)^2 \quad (1.54)$$

Kortshagen et Bhandarkar ont montré l'importance de tenir compte de la charge des particules dans le calcul du coefficient de coagulation $\beta = \beta_0 \cdot f(Q_{p1}, Q_{p2})$ et en ont proposé une expression qui tient compte de ces effets de charges en régime moléculaire libre [90]. En effet, la charge des particules va jouer sur le coefficient de coagulation et une particule de charge positive ou neutre aura plus de chance de coaguler avec une particule négative en raison des effets d'attraction électrostatiques simples ou dipolaires. Ainsi, la coagulation est jusqu'à deux ordres de grandeur plus efficace entre deux particules de charges opposées ou neutre et négative qu'entre deux particules neutres. Par exemple, le coefficient de coagulation entre une particule de 1 nm de diamètre et une autre de 20 nm à 300 K et sous une pression d'un Torr est de l'ordre de $10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ si ces deux particules sont neutres, il est de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ si l'une est négative et l'autre neutre ou si elles sont de charges opposées [91].

Collage moléculaire

Le collage moléculaire, aussi appelé dépôt moléculaire surfacique, désigne la croissance des particules par le collage d'espèces radicalaires ou d'ions positifs à leur surface, ou, plus rarement, des ions négatifs si la particule est chargée positivement [73]. Puisqu'il s'agit d'un phénomène surfacique, le dépôt sera surtout efficace pour les grosses particules. Notons que ce processus augmente la taille des particules en captant des espèces produites par le plasma mais n'affecte pas la densité de particules présentes.

1.5.5 Comment modéliser la dynamique d'aérosol ?

Différentes approches ont été développées afin de résoudre l'équation générale de la dynamique d'aérosol [92–94]. L'estimation du terme de coagulation est le point le plus difficile de la résolution de la GDE en raison de la nécessité de calculer des intégrales sur des distributions en tailles des particules. Le choix du modèle repose donc sur un compromis entre le degré de précision recherché et le coût du calcul. Un récapitulatif de ces méthodes et de leurs avantages et inconvénients est donné par le tableau 1.4. Nous les présentons par ordre de complexité décroissante.

Représentation Discrète

La représentation discrète permet une description très précise de la distribution des particules. Cette méthode consiste à résoudre la GDE pour chaque taille de cluster en basant la discrétisation sur la taille de la plus petite molécule, ou édifice de base, qui permet la croissance. Elle peut être comparée à une étude de cinétique chimique par addition de molécules élémentaires dans un mécanisme de polymérisation. Étant donnée la finesse de cette discrétisation, cette représentation est très utile pour décrire les processus de nucléation où les particules sont de petite taille. Son coût devient cependant prohibitif lorsque la taille des particules augmente. Elle est dans ce cas souvent couplée à d'autre représentation pour limiter le coût de calcul. Elle est par exemple utilisée en association avec des modèles sectionnels [95,96] où des modèles continus [97].

Représentation sectionnelle

Le principe est de subdiviser la distribution de taille en un nombre fini de sections au sein desquelles les particules sont considérées de même taille et de propriétés similaires [98]. Cette méthode, largement utilisée, permet de modéliser efficacement les processus de coagulation, de nucléation ou de collage sur les particules, en résolvant la GDE soit sur le volume total, soit sur la surface totale soit encore sur la densité des particules de chaque section [99]. La précision de cette méthode dépend toutefois du nombre de sections choisi dont dépendra également le temps de calcul. Un compromis est donc à trouver. Une solution est de diviser le domaine de la distribution de manière logarithmique [65,100] afin de résoudre finement les

petites tailles qui jouent un rôle prépondérant dans la coagulation de part leur distribution de charges [101]. Cette division logarithmique permet également de traiter un domaine de très large taille, typiquement 100 fois la taille des plus petites particules.

Représentation continue

Cette représentation est une amélioration du modèle sectionnel où chaque section subdivisant l'espace des tailles est représentée par une spline cubique [92]. Nous pouvons citer les travaux de Tsang à titre d'exemple [102, 103]. Cette méthode est très précise mais présente certains inconvénients. Le premier est le coût de calcul lié à la détermination des paramètres cubiques du lissage en spline. Le second est lié au caractère non linéaire de cette approximation qui mène parfois à des distributions sans sens physique, comme par exemple des densités négatives de particules [104].

Représentation modale

La distribution de particules est divisée en un ou plusieurs intervalles, appelés modes, chacun représenté par une fonction de distribution continue ; nous pouvons citer la fonction log-normale ou la fonction Gamma à titre d'exemples. Cette méthode permet une représentation plus simple et donc bien moins coûteuse d'un point de vue numérique que les représentations précédentes. Une représentation modale basée sur une distribution log-normale en utilisant des moments de la GDE a été développée par Whitby [94] et utilisée par d'autres auteurs [105, 106]. Un des problèmes de la représentation modale est lié au choix de la fonction de distribution. Il faut que celle-ci soit choisie judicieusement pour qu'elle s'accorde avec un résultat expérimental ou à des modèles de référence plus précis. De plus, il est très souvent nécessaire d'avoir plusieurs modes. Un modèle bimodal développé par Megaridis et Dobbin [107] composé d'un mode de petites tailles (mode de nucléation) et d'un mode de grandes tailles (mode d'accumulation), tous deux représentés par une fonction log-normale, permet de suivre de manière plus détaillée la nucléation et les phénomènes de coagulation intra-mode. Des modèles bimodaux dont le mode d'accumulation est une distribution log-normale et le mode de nucléation une simple valeur discrète [105, 106] donnent des résultats comparables à des modèles sectionnels de référence.

Valeurs moyennes

Il s'agit d'une variante mono-mode dont le but est de résoudre la GDE pour une ou quelques valeurs discrètes représentant une taille moyenne des particules. Contrairement à la méthode sectionnelle, où chaque section représente une taille fixe, celle-ci peut évoluer au cours du temps en prenant en compte des phénomènes de croissance et de coagulation. Akdim [64, 108], par exemple, utilise cette méthode pour intégrer la résolution des particules dans un code fluide. Cette technique permet une résolution très rapide de la GDE, donne des résultats satisfaisants si les interactions entre particules sont négligées dans la croissance. Si elle permet une détermination rapide des processus de transport ou de charge, cette modélisation n'assure pas une description précise des phénomènes de coagulation du fait du petit nombre de tailles pris en compte.

Comparaison

Le tableau suivant récapitule les différentes techniques de représentation des distributions de poussières et liste leurs avantages et inconvénients respectifs.

TABLEAU 1.4 – Comparaisons des différents modèles d'aérosol

Modèle	Avantages	Inconvénients
Discret	Très précis Nucléation détaillée	Calculs très coûteux Nécessite souvent des modèles hybrides
Continu	Précis	Calculs très coûteux Risque de résultats aberrants
Sectionnel	Précis Flexible	Coûteux Dépend du nombre de sections
Modal	Calculs rapides Flexible	Précision dépendant de la fonction de distribution
Valeurs moyennes	Calculs rapides	Peu précis

1.6 Motivations de ce travail de thèse

1.6.1 Le projet MONA

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR MONA : *de la MOlécule à la NANoparticule : couplage expériences/modèles pour révéler la physico-chimie complexe des plasmas hydrocarbonés*. Le but de ce projet est de développer un modèle multiphysique validé expérimentalement capable de simuler et de prédire la physico-chimie des plasmas d'hydrocarbures et les particules produites. Pour ce faire, il est nécessaire de 1. décrire la dynamique du plasma en résolvant les équations de transport des ions et des électrons au sein de la période RF, 2. analyser les voies de croissance des précurseurs hydrocarbonés (ions, radicaux, polyynes) et les cinétiques qui vont mener à la nucléation et 3. comprendre la formation des particules, leurs caractéristiques (charges, tailles, densité, ...) et l'interaction entre la dynamique d'aérosols et le plasma. Ce projet regroupe quatre laboratoires du CNRS aux domaines d'expertises complémentaires. L'ITODYS et le LOMC fourniront des données de bases pour les modèles de cinétique de réactions obtenues par simulations quantiques : respectivement des réactions de croissance moléculaire et d'interaction électronique avec des radicaux. Le GREMI est en charge du volet expérimental, qui sera détaillé ensuite, et de l'étude des interactions plasma-surfaces par des simulations de dynamique moléculaire. Dans ce cadre, le rôle de LSPM, laboratoire au sein duquel cette thèse a été effectuée, est transverse. Il s'agit de développer des modèles muliphysiques permettant de décrire la formation de poussières et le comportement du plasma poussiéreux en résultant. Ces modèles sont alimentés par les données théoriques des autres partenaires : des sections efficaces d'interaction lourd-électron, des taux de réactions chimiques et de croissance ainsi que des coefficients d'interaction plasma-surface. Les expériences vont à la fois permettre une validation expérimentale de ces modèles mais également d'obtenir des données expérimentales sur des distributions de tailles de particules, des cinétiques de croissance ou encore des paramètres plasmas classiques tels que la température ou la densité des électrons.

1.6.2 Montages expérimentaux du GREMI

Les expériences menées par l'équipe du GREMI sont localisées sur deux sites (Bourges et Orléans) possédant chacun un réacteur RF aux propriétés et aux conditions de fonctionnement différentes et répertoriées dans le tableau 1.5.

Le montage du site d'Orléans est illustré sur la figure 1.13. Le réacteur est constitué de deux électrodes de même dimension espacées d'environ 7 cm. Ce réacteur peut être alimenté en argon, acétylène ou méthane. Celui du site de Bourges, représenté figure 1.14, possède des électrodes de tailles différentes avec une électrode de masse plus grande. L'espace inter-électrode est plus petit, ce qui va favoriser les interactions avec la surface par rapport aux réactions en volume. Il fonctionne avec un mélange d'argon-méthane ou en méthane seul.

TABLEAU 1.5 – Comparaison des montages expérimentaux du GREMI

Paramètres	Orléans	Bourges
D (cm)	20	13.5 et 20 (masse)
L (cm)	6-8	2.5-5.5
Gaz	Ar-C ₂ H ₂ -CH ₄	Ar-CH ₄
Pression (Pa)	10-70	13-133
Puissance RF (W)	10-30	60-120

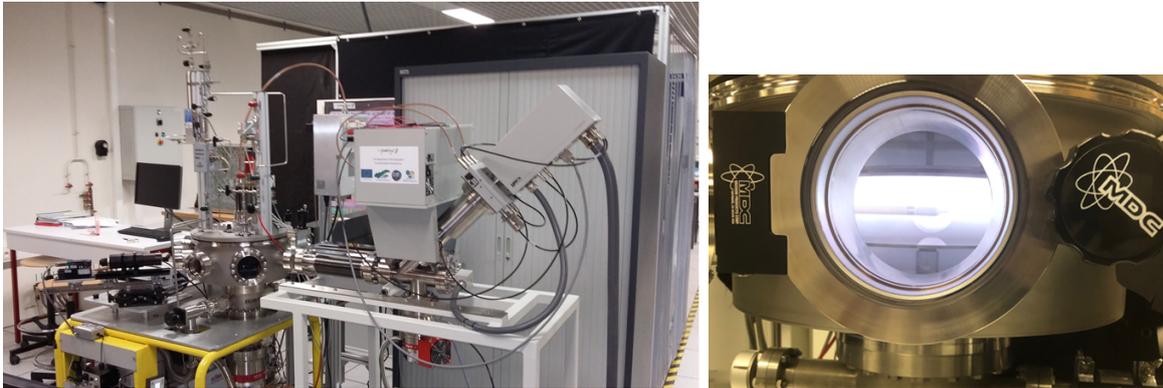


FIGURE 1.13 – Photographie du réacteur du site d'Orléans et détail des électrodes

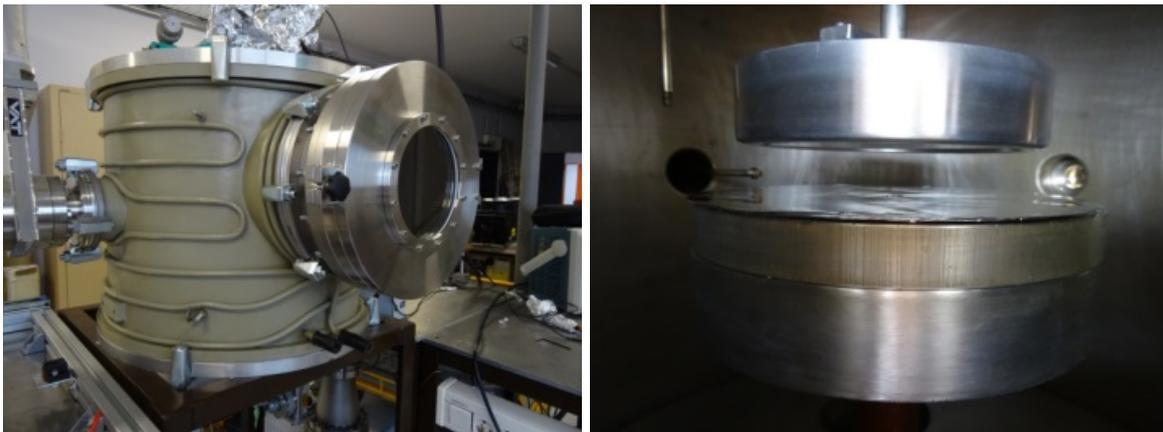


FIGURE 1.14 – Photographie du réacteur du site de Bourges et détail des électrodes

Afin d'analyser les décharges produites et les poussières ou les dépôts qui y sont formés, les sites du GREMI sont équipés de différents outils de diagnostics in-situ et ex-situ.

- Les sondes de Langmuir permettent d'obtenir la densité, n_e , et température, T_e , des électrons, ainsi que le potentiel plasma. Le site d'Orléans est notamment équipé d'une sonde permettant un balayage spatial, nous pouvons l'apercevoir au centre de l'espace inter-électrode sur la figure 1.13.
- Un spectromètre de masse permet d'identifier les éléments neutres du gaz, atomes, molécules ou radicaux, ainsi que les ions en présence. Les spectres obtenus donnent également les abondances relatives des éléments.
- La spectroscopie optique d'émission sert à identifier les espèces excitées ainsi que leur température d'excitation.
- La diffusion laser permet de mettre en évidence la taille des particules pendant l'expérience.
- La distribution de tailles ainsi que la morphologie des particules peuvent être analysées a posteriori par microscopie électronique à balayage.
- L'absorption infrarouge permet de détecter certains groupements ou liaisons chimiques

présents dans les films de dépôt ou les particules.

1.6.3 Objectifs de la thèse

Ce travail de thèse s'inscrit dans un axe de recherche du LSPM sur la formation de nanoparticules et les plasmas poussiéreux obtenus par décharges électriques dans des gaz contenant des hydrocarbures. Le premier objectif est d'adapter un code fluide RF existant aux décharges Ar/CH₄ et Ar/C₂H₂ et de développer un modèle cinétique simple, décrivant des espèces contenant jusqu'à deux atomes de carbone, afin de déterminer les premiers pré-curseurs et d'analyser les caractéristiques de ces décharges. Cette première approche permet également d'apporter des informations sur les espèces en présence pour des calculs de dynamique moléculaire.

Le second objectif est d'implémenter un modèle prenant en compte l'écoulement du plasma de manière à avoir une approche conservative permettant de décrire une chimie complexe associant plusieurs éléments et incluant des processus de surface prenant en compte le dépôt des radicaux sur les électrodes. Ceci est particulièrement nécessaire lorsqu'il s'agit de mener des études sur l'effet du débit et de la composition du gaz de charge.

Le troisième objectif est d'étudier à l'aide de ce modèle la croissance moléculaire menant à la nucléation de particules solides. Il s'agit plus particulièrement d'adopter une approche auto-cohérente prenant en compte les couplages entre la dynamique de la décharge, les effets d'écoulement, la chimie des petits radicaux et la croissance moléculaire. Il s'agit également d'analyser trois grandes voies de croissance : polymérisation neutre, croissance des ions positifs et négatifs afin de déterminer les cinétiques prépondérantes en fonction de la composition du gaz de charge. Cette étude de la croissance permet également d'obtenir des informations sur la cinétique de nucléation des particules. Le dernier objectif est d'obtenir un outil de simulation auto-cohérente combinant les différentes physiques : la dynamique de la décharge, l'écoulement réactif prenant en compte la croissance moléculaire et la dynamique d'aérosols. L'objectif dans cette partie est d'étudier les couplages dynamique d'aérosol-dynamique de la décharge, croissance moléculaire-dynamique d'aérosol et enfin dynamique d'aérosol-croissance moléculaire-dynamique de la décharge. Le traitement auto-cohérent d'un tel système représente un réel défi du fait de nombreux forts couplages entre les différents phénomènes et processus, de la raideur temporelle de ce système qui implique des dynamiques ayant des temps caractéristiques sur une dizaine d'ordres de grandeur et une raideur spatiale avec des gradients importants à différentes positions de la décharge et pour différentes grandeurs physiques du système. Ainsi, à titre d'exemple, le temps caractéristique de la décharge correspondant à celui de la réponse des électrons est de l'ordre de 10^{-11} s. La chimie ainsi que le transport par écoulement possède un temps caractéristique de l'ordre de la milliseconde. Celui des particules s'échelonne entre la milliseconde pour la nucléation et la seconde pour la coagulation et le transport.

1.7 Références

- [1] Michael A Lieberman and Alan J Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley & Sons, 2005.
- [2] Pascal Chabert, Tsanko Vaskov Tsankov, and Uwe Czarnetzki. Foundations of capacitive and inductive radio-frequency discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 30(2) :024001, 2021.
- [3] E Amanatides, A Hammad, E Katsia, and D Mataras. High pressure regime of plasma enhanced deposition of microcrystalline silicon. *Journal of applied physics*, 97(7) :073303, 2005.
- [4] G Viera, S Huet, E Bertran, and L Boufendi. Polymorphous si thin films from radio frequency plasmas of sih 4 diluted in ar : A study by transmission electron microscopy and raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 90(8) :4272–4280, 2001.
- [5] Shashank C Deshmukh and Eray S Aydil. Investigation of low temperature sio₂ plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 14(2) :738–743, 1996.
- [6] X Peng, Z Wang, D Dimitrov, T Boonstra, and S Xue. Study of si o x n y as a bottom antireflective coating and its pattern transferring capability. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 25(4) :1078–1083, 2007.
- [7] Ronald Douglas White, RE Robson, Saa Dujko, Pierre Nicoletopoulos, and Bo Li. Recent advances in the application of boltzmann equation and fluid equation methods to charged particle transport in non-equilibrium plasmas. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(19) :194001, 2009.
- [8] R Winkler, D Loffhagen, and F Sigener. Temporal and spatial relaxation of electrons in low temperature plasmas. *Applied surface science*, 192(1-4) :50–71, 2002.
- [9] LL Alves, A Bogaerts, V Guerra, and MM Turner. Foundations of modelling of nonequilibrium low-temperature plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 27(2) :023002, 2018.
- [10] S Pancheshnyi, S Biagi, MC Bordage, GJM Hagelaar, WL Morgan, AV Phelps, and LC Pitchford. The lxcat project : Electron scattering cross sections and swarm parameters for low temperature plasma modeling. *Chemical Physics*, 398 :148–153, 2012.
- [11] GJM Hagelaar and L C Pitchford. Solving the boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models. *Plasma sources science and technology*, 14(4) :722, 2005.
- [12] Andrew Hurlbatt, Andrew Robert Gibson, Sandra Schröter, Jérôme Bredin, Alexander Paul Stuart Foote, Pascaline Grondein, Deborah O'Connell, and Timo Gans. Concepts, capabilities, and limitations of global models : a review. *Plasma Processes and Polymers*, 14(1-2) :1600138, 2017.
- [13] Luís L Alves. Fluid modelling of the positive column of direct-current glow discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 16(3) :557, 2007.
- [14] Evangelos Gogolides and Herbert H Sawin. Continuum modeling of radio-frequency glow discharges. i. theory and results for electropositive and electronegative gases. *Journal of applied physics*, 72(9) :3971–3987, 1992.
- [15] V Hody, T Belmonte, CD Pintassilgo, F Poncin-Epaillard, T Czerwiec, G Henrion, Y Segui, and J Loureiro. Modification of hexatriacontane by o₂-n₂ microwave post-discharges. *Plasma chemistry and plasma processing*, 26(3) :251–266, 2006.

- [16] Pascal Brault, Marisol Ji, Dario Sciacqua, Fabienne Poncin-Epaillard, Johannes Berndt, and Eva Kovacevic. Insight into acetylene plasma deposition using molecular dynamics simulations. *Plasma Processes and Polymers*, 19(1) :2100103, 2022.
- [17] David B Graves and Pascal Brault. Molecular dynamics for low temperature plasma–surface interaction studies. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(19) :194011, 2009.
- [18] E Despiau-Pujo, A Davydova, G Cunge, Laure Delfour, Laurence Magaud, and DB Graves. Elementary processes of h2 plasma-graphene interaction : A combined molecular dynamics and density functional theory study. *Journal of Applied Physics*, 113(11) :114302, 2013.
- [19] Charles K Birdsall. Particle-in-cell charged-particle simulations, plus monte carlo collisions with neutral atoms, pic-mcc. *IEEE Transactions on plasma science*, 19(2) :65–85, 1991.
- [20] S Longo. Monte carlo simulation of charged species kinetics in weakly ionized gases. *Plasma Sources Science and Technology*, 15(4) :S181, 2006.
- [21] Irving Langmuir, CG Found, and AF Dittmer. A new type of electric discharge : the streamer discharge. *Science*, 60(1557) :392–394, 1924.
- [22] SV Anisimov, EA Mareev, NM Shikhova, AE Sorokin, and EM Dmitriev. On the electro–dynamical characteristics of the fog. *Atmospheric Research*, 76(1-4) :16–28, 2005.
- [23] Gary S Selwyn. Optical characterization of particle traps. *Plasma Sources Science and Technology*, 3(3) :340, 1994.
- [24] A Yu Pigarov, RD Smirnov, SI Krasheninnikov, TD Rognlien, M Rosenberg, and TK Soboleva. Transport of dust particles in tokamak devices. *Journal of nuclear materials*, 363 :216–221, 2007.
- [25] Karim Ouaras, L Colina Delacqua, C Quirós, G Lombardi, M Redolfi, D Vrel, K Hassouni, and X Bonnin. Experimental studies of the interactions between a hydrogen plasma and a carbon or tungsten wall. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 591, pages 12–29. IOP Publishing, 2015.
- [26] Padma K Shukla and AA Mamun. *Introduction to dusty plasma physics*. CRC press, 2015.
- [27] Francis F Chen et al. *Introduction to plasma physics and controlled fusion*, volume 1. Springer, 1984.
- [28] Hannes Alfvén. On the origin of the solar system. In *SPACE SCI. LAB. COLLOQ.*, number AD-664238, 1967.
- [29] M Horányi, TW Hartquist, O Havnes, DA Mendis, and GE Morfill. Dusty plasma effects in saturn’s magnetosphere. *Reviews of Geophysics*, 42(4), 2004.
- [30] TW Hartquist, O Havnes, and GE Morfill. The effects of charged dust on saturn’s rings. *Astronomy & Geophysics*, 44(5) :5–26, 2003.
- [31] SI Popel, SI Kopnin, AP Golub, GG Dol’nikov, AV Zakharov, LM Zelenyi, and Yu N Izvekova. Dusty plasma at the surface of the moon. *Solar System Research*, 47(6) :419–429, 2013.
- [32] Cyril Szopa, Guy Cernogora, Laifa Boufendi, Jean J Correia, and Patrice Coll. Pampre : A dusty plasma experiment for titan’s tholins production and study. *Planetary and space Science*, 54(4) :394–404, 2006.

- [33] A Bouchoule and L Boufendi. Particulate formation and dusty plasma behaviour in argon-silane rf discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 2(3) :204, 1993.
- [34] L Boufendi and A Bouchoule. Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 3(3) :262, 1994.
- [35] Isabelle Géraud-Grenier, Maxime Mikikian, Francois Faubert, and Véronique Massereau-Guilbaud. Plasma chemistry and dust-particle generation in pure methane plasma : Influence of the rf electrode cleanliness. *Journal of Applied Physics*, 126(6) :063301, 2019.
- [36] S Hong, J Berndt, and J Winter. Growth precursors and dynamics of dust particle formation in the ar/ch4 and ar/c2h2 plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 12(1) :46, 2002.
- [37] Ch Deschenaux, A Affolter, D Magni, Ch Hollenstein, and P Fayet. Investigations of ch4, c2h2 and c2h4 dusty rf plasmas by means of ftir absorption spectroscopy and mass spectrometry. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 32(15) :1876, 1999.
- [38] Jörg Winter, Johannes Berndt, Suk Ho Hong, E Kovačević, I Stefanović, and O Stepanović. Dust formation in ar/ch4 and ar/c2h2 plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 18(3) :034010, 2009.
- [39] S Stoykov, C Eggs, and U Kortshagen. Plasma chemistry and growth of nanosized particles in a c2h2 rf discharge. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 34(14) :2160, 2001.
- [40] Ming Mao, Jan Benedikt, Angelo Consoli, and Annemie Bogaerts. 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, 2008.
- [41] I Stefanović, N Sadeghi, J Winter, and B Sikimić. Influence of nanoparticle formation on the time and the space resolved metastable density in argon-acetylene plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 26(6) :065014, 2017.
- [42] JE Allen, BM Annaratone, and U De Angelis. On the orbital motion limited theory for a small body at floating potential in a maxwellian plasma. *Journal of plasma physics*, 63(4) :299–309, 2000.
- [43] JE Allen. Probe theory-the orbital motion approach. *Physica Scripta*, 45(5) :497, 1992.
- [44] Martin Lampe. Limits of validity for orbital-motion-limited theory for a small floating collector. *Journal of plasma physics*, 65(3) :171–180, 2001.
- [45] Sergey V Vladimirov, Kostya Ostrikov, and Alex A Samarian. *Physics and applications of complex plasmas*. World Scientific, 2005.
- [46] CMC Nairn, BM Annaratone, and JE Allen. On the theory of spherical probes and dust grains. *Plasma Sources Science and Technology*, 7(4) :478, 1998.
- [47] Chunshi Cui and John Goree. Fluctuations of the charge on a dust grain in a plasma. *IEEE Transactions on plasma science*, 22(2) :151–158, 1994.
- [48] SA Khrapak, AP Nefedov, OF Petrov, and OS Vaulina. Dynamical properties of random charge fluctuations in a dusty plasma with different charging mechanisms. *Physical Review E*, 59(5) :6017, 1999.
- [49] Themis Matsoukas and Marc Russell. Particle charging in low-pressure plasmas. *Journal of applied physics*, 77(9) :4285–4292, 1995.

- [50] Themis Matsoukas, Marc Russell, and Matthew Smith. Stochastic charge fluctuations in dusty plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(2) :624–630, 1996.
- [51] Themis Matsoukas and Marc Russell. Fokker-planck description of particle charging in ionized gases. *Physical Review E*, 55(1) :991, 1997.
- [52] GE Morfill, VN Tsyтовich, and H Thomas. Complex plasmas : Ii. elementary processes in complex plasmas. *Plasma Physics Reports*, 29(1) :1–30, 2003.
- [53] S Prasanna, A Michau, K Hassouni, and S Longo. Effect of charge fluctuation on nanoparticle heating in dusty plasma. *Plasma Sources Science and Technology*, 28(3) :03LT03, 2019.
- [54] Romain Le Picard and Steven L Girshick. The effect of single-particle charge limits on charge distributions in dusty plasmas. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 49(9) :095201, 2016.
- [55] Alan Gallagher. Model of particle growth in silane discharges. *Physical Review E*, 62(2) :2690, 2000.
- [56] L Boufendi, W Stoffels, and E Stoffels. Diagnostics of a dusty plasma, 1999.
- [57] BT Draine and Brian Sutin. Collisional charging of interstellar grains. *The Astrophysical Journal*, 320 :803–817, 1987.
- [58] A Michau, C Arnas, and K Hassouni. Aerosol dynamics in a sputtering dc discharge. *Journal of Applied Physics*, 121(16) :163301, 2017.
- [59] JE Daugherty, RK Porteous, and DB Graves. Electrostatic forces on small particles in low-pressure discharges. *Journal of applied physics*, 73(4) :1617–1620, 1993.
- [60] Sergej V Vladimirov and Kostya Ostrikov. Dynamic self-organization phenomena in complex ionized gas systems : new paradigms and technological aspects. *Physics Reports*, 393(3-6) :175–380, 2004.
- [61] Sheldon Kay Friedlander. Smoke, dust and haze : Fundamentals of aerosol behavior. *New York*, 1977.
- [62] Paul S Epstein. On the resistance experienced by spheres in their motion through gases. *Physical Review*, 23(6) :710, 1924.
- [63] J Perrin, P Molinas-Mata, and Ph Belenguer. Ion drag and plasma-induced thermophoresis on particles in radiofrequency glow discharges. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 27(12) :2499, 1994.
- [64] MR Akdim and WJ Goedheer. Modeling of voids in colloidal plasmas. *Physical Review E*, 65(1) :015401, 2001.
- [65] Kathleen De Bleecker, Annemie Bogaerts, and Wim Goedheer. Modelling of nanoparticle coagulation and transport dynamics in dusty silane discharges. *New Journal of Physics*, 8(9) :178, 2006.
- [66] V Land and WJ Goedheer. Effect of large-angle scattering, ion flow speed and ion-neutral collisions on dust transport under microgravity conditions. *New Journal of Physics*, 8(1) :8, 2006.
- [67] Michael S Barnes, John H Keller, John C Forster, James A O’Neill, and D Keith Coultas. Transport of dust particles in glow-discharge plasmas. *Physical review letters*, 68(3) :313, 1992.
- [68] T Nitter. Levitation of dust in rf and dc glow discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 5(1) :93, 1996.

- [69] Sergey Khrapak and Gregor Morfill. Basic processes in complex (dusty) plasmas : Charging, interactions, and ion drag force. *Contributions to Plasma Physics*, 49(3) :148–168, 2009.
- [70] C Zafiu, A Melzer, and A Piel. Ion drag and thermophoretic forces acting on free falling charged particles in an rf-driven complex plasma. *Physics of plasmas*, 9(11) :4794–4803, 2002.
- [71] SA Khrapak, AV Ivlev, GE Morfill, and HM Thomas. Ion drag force in complex plasmas. *Physical review E*, 66(4) :046414, 2002.
- [72] SA Khrapak, AV Ivlev, SK Zhdanov, and GE Morfill. Hybrid approach to the ion drag force. *Physics of plasmas*, 12(4) :042308, 2005.
- [73] Johannes Berndt, Eva Kovačević, I Stefanović, O Stepanović, Suk Ho Hong, Laifa Boufendi, and Jörg Winter. Some aspects of reactive complex plasmas. *Contributions to Plasma Physics*, 49(3) :107–133, 2009.
- [74] F Zheng. Thermophoresis of spherical and non-spherical particles : a review of theories and experiments. *Advances in colloid and interface science*, 97(1-3) :255–278, 2002.
- [75] L Waldmann. Über die kraft eines inhomogenen gases auf kleine suspendierte kugeln. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 14(7) :589–599, 1959.
- [76] MA Gallis, DJ Rader, and JR Torczynski. Thermophoresis in rarefied gas flows. *Aerosol Science & Technology*, 36(12) :1099–1117, 2002.
- [77] Dusty Plasmas. Physics, chemistry, and technological impacts in plasma processing, edited by a. bouchoule, 1999.
- [78] O Havnes, CK Goertz, GE Morfill, E Grün, and W Ip. Dust charges, cloud potential, and instabilities in a dust cloud embedded in a plasma. *Journal of Geophysical Research : Space Physics*, 92(A3) :2281–2287, 1987.
- [79] Franko Greiner, André Melzer, Benjamin Tadsen, Sebastian Groth, Carsten Killer, Florian Kirchschrager, Frank Wieben, Iris Pilch, Harald Krüger, Dietmar Block, et al. Diagnostics and characterization of nanodust and nanodusty plasmas. *European Physical Journal D : Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 72(5), 2018.
- [80] Wen-Tau Juan, Zen-Hong Huang, Ju-Wang Hsu, Yin-Ju Lai, and I Lin. Observation of dust coulomb clusters in a plasma trap. *Physical Review E*, 58(6) :R6947, 1998.
- [81] J Goree, GE Morfill, VN Tsytovich, and SV Vladimirov. Theory of dust voids in plasmas. *Physical Review E*, 59(6) :7055, 1999.
- [82] Maxime Mikikian, Laifa Boufendi, André Bouchoule, HM Thomas, GE Morfill, AP Nefedov, VE Fortov, et al. 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, 2003.
- [83] H Yasuda and T Hsu. Some aspects of plasma polymerization investigated by pulsed rf discharge. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 15(1) :81–97, 1977.
- [84] Ch Hollenstein. The physics and chemistry of dusty plasmas. *Plasma physics and controlled fusion*, 42(10) :R93, 2000.
- [85] Ch Hollenstein, AA Howling, C Courteille, D Magni, SM Scholz, GMW Kroesen, N Simons, W de Zeeuw, and W Schwarzenbach. Silicon oxide particle formation in rf plasmas investigated by infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 31(1) :74, 1998.

- [86] Eve Revalor, Zoubida Hammadi, Jean-Pierre Astier, Romain Grossier, Eric Garcia, Christian Hoff, Kenji Furuta, Tetsuo Okustu, Roger Morin, and Stephane Veessler. Usual and unusual crystallization from solution. *Journal of Crystal Growth*, 312(7) :939–946, 2010.
- [87] Ha-Linh Thi Le, Nancy C Forero-Martinez, and Holger Vach. Heating and melting of plasmaborn hydrogenated silicon clusters by reactions with atomic hydrogen. *Phys. Status Solidi a*, 211 :294–300, 2014.
- [88] Ha-Linh Thi Le, Fatme Jardali, and Holger Vach. Deposition of hydrogenated silicon clusters for efficient epitaxial growth. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(23) :15626–15634, 2018.
- [89] KW Lee, J Chen, and JA Gieseke. Log-normally preserving size distribution for brownian coagulation in the free-molecule regime. *Aerosol Science and Technology*, 3(1) :53–62, 1984.
- [90] U Kortshagen and U Bhandarkar. Modeling of particulate coagulation in low pressure plasmas. *Physical Review E*, 60(1) :887, 1999.
- [91] Lavanya Ravi and Steven L Girshick. Coagulation of nanoparticles in a plasma. *Physical Review E*, 79(2) :026408, 2009.
- [92] Christian Seigneur, A Belle Hudischewskyj, John H Seinfeld, Kenneth T Whitby, Evan R Whitby, James R Brock, and Harold M Barnes. Simulation of aerosol dynamics : A comparative review of mathematical models. *Aerosol Science and Technology*, 5(2) :205–222, 1986.
- [93] Yang Zhang, Christian Seigneur, John H Seinfeld, Mark Z Jacobson, and Francis S Binkowski. Simulation of aerosol dynamics : A comparative review of algorithms used in air quality models. *Aerosol Science & Technology*, 31(6) :487–514, 1999.
- [94] Evan R Whitby and Peter H McMurry. Modal aerosol dynamics modeling. *Aerosol Science and Technology*, 27(6) :673–688, 1997.
- [95] Jin Jwang Wu and Richard C Flagan. A discrete-sectional solution to the aerosol dynamic equation. *Journal of Colloid and interface Science*, 123(2) :339–352, 1988.
- [96] NP Rao and Peter H McMurry. Nucleation and growth of aerosol in chemically reacting systems : A theoretical study of the near-collision-controlled regime. *Aerosol science and technology*, 11(2) :120–132, 1989.
- [97] Fred Gelbard and John H Seinfeld. The general dynamic equation for aerosols. theory and application to aerosol formation and growth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 68(2) :363–382, 1979.
- [98] Fred Gelbard, Yoram Tambour, and John H Seinfeld. Sectional representations for simulating aerosol dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 76(2) :541–556, 1980.
- [99] Dale R Warren and John H Seinfeld. Simulation of aerosol size distribution evolution in systems with simultaneous nucleation, condensation, and coagulation. *Aerosol science and technology*, 4(1) :31–43, 1985.
- [100] SJ Warthesen and SL Girshick. Numerical simulation of the spatiotemporal evolution of a nanoparticle–plasma system. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 27(3) :292–310, 2007.
- [101] Upendra Bhandarkar, Uwe Kortshagen, and Steven L Girshick. Numerical study of the effect of gas temperature on the time for onset of particle nucleation in argon–silane low-pressure plasmas. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 36(12) :1399, 2003.

- [102] TH Tsang and JR Brock. Dynamics of ostwald ripening with coalescence for aerosols with continuum diffusive growth laws. *Aerosol science and technology*, 5(3) :385–388, 1986.
- [103] TH Tsang and LK Huang. On a petrov-galerkin finite element method for evaporation of polydisperse aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 12(3) :578–597, 1990.
- [104] Evan Ross Whitby. Modal aerosol dynamics modeling. 1991.
- [105] A Michau, P Swaminathan, S Longo, and K Hassouni. Particle charge fluctuation and its consequences on aerosol dynamics in dusty plasmas : from continuous to discrete statistical models. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 62(1) :014002, 2019.
- [106] Jae In Jeong and Mansoo Choi. A bimodal moment model for the simulation of particle growth. *Journal of aerosol science*, 35(9) :1071–1090, 2004.
- [107] Constantine M Megaridis and Richard A Dobbins. A bimodal integral solution of the dynamic equation for an aerosol undergoing simultaneous particle inception and coagulation. *Aerosol science and technology*, 12(2) :240–255, 1990.
- [108] MR Akdim and WJ Goedheer. Modeling the effect of dust on the plasma parameters in a dusty argon discharge under microgravity. *Physical Review E*, 67(6) :066407, 2003.

Chapitre 2

Modélisation 1D fluide et description d'une décharge radiofréquence

2.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à la description du modèle fluide auto-cohérent développé pour déterminer les distributions spatiales et temporelles des différentes grandeurs caractéristiques de la décharge. Ce modèle distingue un module de décharge visant la description des paramètres de celle-ci et un module de chimie nous permettant de suivre le transport et la chimie des espèces lourdes sur des temps longs.

Dans un premier temps nous rappellerons et vérifierons les hypothèses d'application du modèle fluide, puis nous expliciterons les différentes équations régissant la continuité des espèces, la conservations de l'énergie et l'équation de Poisson pour le champ électrique. Les termes sources permettant de décrire les processus de création ou de consommation des espèces ou d'échange d'énergie seront également explicités.

Nous nous intéresserons ensuite aux coefficients de transport et leur estimation pour les différentes espèces présentes dans la décharge.

Les constantes cinétiques des réactions et la manière dont elles sont calculées seront présentées. En particulier, nous expliciterons les différents cas en fonction des types de réactions considérées : impact d'électrons, réactions entre ions, chimie entre espèces neutres et radicalaires, ...

Nous expliquerons ensuite les conditions aux limites utilisées pour chaque équation et chaque type d'espèces présentes dans la décharge.

La méthode de résolution, séparée en deux modules, sera présentée. Nous détaillerons les hypothèses simplificatrices sur la géométrie ainsi que les techniques mises en œuvre. Une approche par des « ions images » que nous avons développée sera explicitée.

Enfin la dernière partie sera dédiée à la description d'une décharge simple d'argon à titre d'illustration. Cela nous permettra d'explicitier la physique particulière des plasmas RF dans un cas typique.

2.2 Modèle fluide

2.2.1 Hypothèses

Les modèles fluides sont des modèles offrant une description macroscopique des espèces du plasma. Les équations de ces modèles (continuité des espèces, énergie, ...) sont issues des moments de l'équation de Boltzmann. Il convient de respecter l'hypothèse continue ou fluide du plasma, c'est à dire de vérifier que le parcours moyen des espèces est plus petit que la longueur de la décharge. Cela se traduit par un nombre de Knudsen plus petit que 1, ce qui caractérise un régime d'écoulement continu du gaz [1, 2] :

Pour vérifier cette condition, nous pouvons définir λ_{m_s} le libre parcours moyen de l'espèce s comme [2] :

$$\lambda_{m_s} = \frac{1}{N\sigma_{m_s}} \quad (2.1)$$

avec N la densité du gaz et σ_{m_s} la section efficace de transfert de quantité de mouvement de l'espèce s . Dans les décharges considérées $\lambda_e \gg \lambda_{ion}$. Le nombre de Knudsen est alors calculé de la manière suivante :

$$K_n = \frac{\max(\lambda_s)}{L} \quad (2.2)$$

En prenant une section efficace de transfert de quantité de mouvement moyenne de 10^{-20} m² pour les électrons, nous obtenons $K_n \simeq 1$ pour une pression de 10 Pa et plus petit que l'unité lorsque la pression augmente. Nous sommes donc dans un cas limite si la pression du gaz considéré est de 10 Pa ; de nombreuses études ont cependant montré qu'il était possible d'appliquer une approche fluide pour des valeurs de pression similaires et un K_n proche de l'unité [3–5].

2.2.2 Équation de continuité des espèces

La densité ρ_s de chaque espèce s est gouvernée par l'équation de conservation suivante :

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{\Gamma}_s + S_s + F_s \quad (2.3)$$

Cette équation prend en compte la divergence du flux de matière $\vec{\Gamma}_s$ ainsi que le bilan net S_s des termes de production et de consommation de l'espèce considérée. Le dernier terme de droite est un terme d'advection permettant de prendre en compte l'influence d'une alimentation en gaz du plasma. Ce terme sera détaillé dans le chapitre 3 lorsque l'ajout d'un flux d'entrée sera discuté.

La forme du terme de flux Γ_s dépend du type de l'espèce considérée. En ce qui concerne les électrons, leur flux Γ_e est calculé en supposant que le transport a lieu par dérive et diffusion, c'est-à-dire que la quantité de mouvement est supposée quasi-stationnaire et la contribution du terme inertiel est supposée négligeable. Le flux s'exprime alors :

$$\vec{\Gamma}_e = \underbrace{\mu_e \rho_e \vec{E}}_{\text{dérive}} - \underbrace{D_e \operatorname{grad}(\rho_e)}_{\text{diffusion}} \quad (2.4)$$

La vitesse de dérive correspond à la valeur stationnaire de vitesse atteinte par un électron, possédant une mobilité μ_e , soumis à un champ électrique \vec{E} et une force de friction due aux collisions, essentiellement élastiques, avec les espèces lourdes du gaz plasmagène. Puisque l'électron a une masse négligeable et possède une fréquence de pulsation plasma bien plus grande que la fréquence RF, celui-ci va instantanément suivre les oscillations du champ électrique [6]. Le deuxième terme dans le flux de dérive-diffusion correspond à la diffusion de l'espèce au sein du gaz caractérisée par son coefficient de diffusion D_e . Les coefficients de transport D_e et μ_e des électrons dépendent de leur température, ils seront déterminés à partir de la fdee.

Dans les conditions des plasmas RF étudiés ici, l'hypothèse de dérive-diffusion ne s'applique qu'aux électrons. Elle n'est pas vérifiée dans le cas des ions de masse, et donc d'inertie, bien plus importante. La fréquence propre des ions égale à la fréquence plasma ionique, de quelques kHz, est en effet beaucoup plus faible que la fréquence RF. Il en découle que les ions ne peuvent pas réagir aux perturbations de potentiel induites par le champ électrique d'une décharge RF. Par ailleurs, l'équation de mouvement d'un ion plongé dans un champ électrique et soumise à des forces de friction s'écrit :

$$m \frac{dv}{dt} = eE - \nu_m v \quad (2.5)$$

Les forces de frictions sont représentées par le second terme de droite avec la fréquence de collision ν_m . Si l'on considère un champ électrique sinusoïdal : $E = E_0 \exp j\omega t$, l'équation de quantité de mouvement 2.5 possède une solution harmonique particulière de la forme suivante :

$$v_s = \frac{z_s e}{m_s} \frac{E_0}{\sqrt{\nu_m^2 + \omega^2}} \exp j(\omega t + \phi) \quad (2.6)$$

Où $\phi = \arctan(-\frac{\omega}{\nu_m})$ est un terme de décalage de phase.

Dans un plasma RF, la fréquence d'oscillation est celle de la période et donc : $\omega = \omega_{RF}$. Dans le cas où la fréquence ν_m liée aux frottements est bien supérieure à ω_{RF} , le terme en arctangente s'annule et la vitesse est en phase avec le champ électrique. A contrario, la réponse des ions va être amortie et avoir un déphasage avec le champ pouvant aller jusqu'à $\pi/2$. Pour prendre en compte cet effet d'amortissement, nous considérons un champ effectif \vec{E}_{eff}^s pour chaque espèce [7].

$$\frac{\partial \vec{E}_{eff}^s}{\partial t} = -\nu_{ms} (\vec{E}_{eff}^s - \vec{E}) \quad (2.7)$$

Le terme ν_{ms} est la fréquence de collisions élastiques de l'ion.

$$\nu_{ms} = \frac{e\mathcal{N}_A}{\mu_s M_s} \quad (2.8)$$

Où \mathcal{N}_A est la constante d'Avogadro. En prenant en compte l'amortissement à l'aide du champ effectif, nous pouvons écrire le flux des ions selon la forme de dérive diffusion :

$$\vec{\Gamma}_s = \mu_s \rho_s \vec{E}_{eff}^s - D_s \overrightarrow{\text{grad}}(\rho_s) \quad (2.9)$$

2.2.3 Équation de Poisson

Pour une fréquence de 13.56 MHz, la longueur d'onde de l'onde excitatrice est de l'ordre de 20 m et est donc bien plus grande que les dimensions du système étudié de distance inter électrode de 2.54 cm. Cette différence nous permet de considérer que, selon l'hypothèse quasi-stationnaire, la composante de variation temporelle du champ magnétique des équations de Maxwell comme négligeable par rapport aux variations spatiales dues à la charge d'espace et le champ électrique est alors gouverné par une équation de Poisson. Le champ électrique \vec{E} est donc lié à la densité de charge par l'équation de Maxwell-Gauss :

$$\text{div } \vec{E} = -\frac{e}{\epsilon_0} \left(n_e - \sum_i z_i n_i \right) \quad (2.10)$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, e est la charge élémentaire, n_e est la densité des électrons et n_i celle de l'ion 'i' possédant un nombre de charges z_i .

Le champ électrique dérive d'un potentiel V :

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}(V) \quad (2.11)$$

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

2.2.4 Équation de l'énergie

La température du gaz T_g est supposée uniforme dans l'ensemble du plasma et les espèces lourdes sont supposées en équilibre thermique. Cette hypothèse permet de ne pas avoir à résoudre les équations d'énergie pour ces espèces. De cette manière, il n'y a qu'une seule équation de conservation de l'énergie à considérer, celle du mode cinétique des électrons qui ne sont pas en équilibre avec le gaz. Les électrons vont en effet acquérir de l'énergie par effet ohmique et des processus de relaxation d'énergie vont avoir lieu via les processus collisionnels avec les autres espèces du plasma. L'énergie ϵ_e des électrons est déterminée par l'équation de conservation suivante :

$$\underbrace{\frac{\partial(n_e \epsilon_e)}{\partial t}}_i = \underbrace{-\nabla \vec{\Gamma}_{ee}}_{ii} - \underbrace{e \vec{E} \cdot \vec{\Gamma}_e}_{iii} + \underbrace{S_\epsilon}_{iv} \quad (2.12)$$

Cette équation est composée des termes suivants :

i : Variation de la densité d'énergie des électrons $n_e \epsilon_e$;

ii : divergence du flux d'enthalpie $\vec{\Gamma}_{ee}$;

iii : chauffage des électrons par dépôt de puissance RF transmise par le champ électrique ;

iv : terme de perte ou d'apport d'énergie lié aux processus collisionnels.

L'énergie moyenne des électrons est directement liée à leur température :

$$\langle \epsilon_e \rangle = \frac{3}{2} k_B T_e \quad (2.13)$$

Nous pouvons détailler l'expression du flux d'enthalpie :

$$\vec{\Gamma}_{ee} = \frac{5}{3} \mu_e (T_e) n_e \epsilon_e \vec{E} - \frac{5}{3} D_e (T_e) \overrightarrow{\text{grad}}(n_e \epsilon_e) \quad (2.14)$$

Bilan de puissance

L'intégration en volume de l'équation (2.12) moyennée temporellement sur une période RF, de durée T_{RF} , permet de dresser un bilan de puissance pour les électrons :

$$W_{RF} = Q_{col} + P_{surf} \quad (2.15)$$

Le terme de gauche, W_{RF} , représente la puissance fournie par la source RF aux électrons de la décharge par chauffage ohmique, le bilan est complété à droite par Q_{col} , la puissance nette gagnée ou perdue lors des collisions entre les électrons et les autres espèces de plasma ainsi que P_{surf} , la puissance perdue à la surface par le flux d'électrons incident. Nous négligeons dans ce bilan l'effet du rayonnement. La puissance fournie par la source est obtenue par intégration de la moyenne sur la période du terme *iii* de l'équation 2.12.

$$W_{RF} = \iiint_V e \langle \vec{\Gamma}_e \cdot \vec{E} \rangle_{T_{RF}} dV \quad (2.16)$$

Puisque nous supposons le plasma radialement uniforme, nous pouvons intégrer sur la surface des électrodes.

$$W_{RF} = \frac{\pi D^2}{4} \int_0^L e \langle \vec{\Gamma}_e \cdot \vec{E} \rangle_{T_{RF}} dx \quad (2.17)$$

De la même manière, nous obtenons la puissance moyenne issue des processus collisionnels à l'aide du terme *iv* :

$$Q_{col} = \frac{\pi D^2}{4} \int_0^L \langle S_\epsilon \rangle_{T_{RF}} dx \quad (2.18)$$

Enfin, l'intégration du terme *ii* lié au flux d'enthalpie nous donne :

$$P_{surf} = \frac{\pi D^2}{4} \int_0^L \langle \nabla \vec{\Gamma}_{ee} \rangle_{T_{RF}} dx \quad (2.19)$$

Cette dernière intégrale se simplifie pour faire apparaître uniquement les flux d'énergie des électrons perdue aux électrodes :

$$P_{surf} = \frac{\pi D^2}{4} \left(\langle \Gamma_{ee}(0) \rangle_{T_{RF}} + \langle \Gamma_{ee}(L) \rangle_{T_{RF}} \right) \quad (2.20)$$

2.2.5 Termes sources de production des espèces

Le terme source S_s de l'espèce s représente son taux de production net. Celui-ci dépend des k_r , constantes de vitesse des différentes réactions r mettant en jeu l'espèce s réagissant avec un ensemble des espèces j de la décharge. De manière très générale, ce terme source s'écrit de la manière suivante :

$$S_s = \sum_r \left(k_r \prod_{j \neq s} \left[n_j^{\alpha_{j-r}^{(c)}} \right] \left(\alpha_{s-r}^{(p)} - \alpha_{s-r}^{(c)} \right) n_s \right) \quad (2.21)$$

Le terme n_j représente la densité des espèces j intervenant dans la réaction r . Les termes $\alpha_{s-r}^{(c)}$ et $\alpha_{s-r}^{(p)}$ correspondent aux coefficients stoechiométriques de l'espèce s dans la réaction r selon qu'elle soit un produit (p) ou un réactif consommé (c).

La détermination des constantes k_r de vitesse de réaction dépend du type de réaction considérée : impact électronique, recombinaison ionique, polymérisation, ... Dans la suite, nous ferons la distinction entre les termes sources liés aux réactions correspondant à des collisions mettant en jeu les électrons : S_{s-e} et ceux qui ne concernent que des espèces lourdes du plasma, notés S_{s-l} .

2.2.6 Termes sources pour le bilan d'énergie

Le terme source S_ϵ de l'équation d'énergie (2.12) est lié à l'énergie échangée au cours des collisions entre les électrons et les autres espèces. Nous ne prenons pas en compte les collisions élastiques dans notre modèle, pour les collisions inélastiques, le terme source s'exprime :

$$S_\epsilon = \sum_r \left(\Delta E_r k_r \left[\prod_{j \neq s} n_j^{\alpha_{j-r}^{(c)}} \right] \left(\alpha_{s-r}^{(p)} - \alpha_{s-r}^{(c)} \right) n_s \right) \quad (2.22)$$

ΔE_r est l'énergie nette perdue ou gagnée par l'électron lors de la collision r .

2.3 Coefficients de transport

2.3.1 Espèces neutres

Puisque le gaz contenu dans la décharge est considéré comme parfait et qu'il est à basse pression, P_{tot} , le coefficient de diffusion binaire de l'espèce neutre i dans l'espèce j s'exprime grâce à la relation de Hirschfelder [8] :

$$D_{i,j} = \frac{1.8583 \cdot 10^{-3}}{P_{tot} \sigma_{i,j}^2 \Omega_{i,j}} \sqrt{T_g^3 \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right)} \cdot 10^{-4} \quad (2.23)$$

$\sigma_{i,j}$ représente le diamètre de collision binaire et $\Omega_{i,j}$ est l'intégrale de collision réduite. Ces derniers sont calculés à l'aide des paramètres de Lennard-Jones de i et j [9].

Le coefficient binaire $D_{i,j}$ représente le coefficient de diffusion de l'espèce i dans l'espèce j (ou de j dans i car $D_{i,j} = D_{j,i}$). Il ne prend en compte que l'interaction entre ces deux espèces. Il est nécessaire de définir un coefficient de diffusion D_i pour l'espèce i qui sera relatif au mélange gazeux étudié. Puisque nous considérons un gaz parfait à température ambiante, et donc un mélange idéal, nous utilisons la loi de mélange de Blanc, fonction de la pression partielle P_i de l'espèce i [10].

$$\frac{P_{tot}}{D_i} = \sum_{j \in \text{mélange}} \frac{P_j}{D_{ij}} \quad (2.24)$$

2.3.2 Espèces ioniques

Les coefficients de mobilité μ_j ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) des ions dans le mélange sont obtenus à l'aide de l'expression de Langevin [11] pour la mobilité. Un coefficient de mobilité $\mu_{i,j}$ d'un ion j dans un mélange i est d'abord calculé pour chaque espèce ionique dans chaque constituant du mélange.

$$\mu_{i,j} = 0.514 \frac{T_g}{P_{tot} \sqrt{m_{ij} \alpha_i}} \quad (2.25)$$

Cette formule dépend de la masse réduite $m_{ij} = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}$ qui s'exprime en unité de masse atomique. La polarisabilité du constituant neutre du gaz de charge i est représentée par α_i en \AA^3 .

Le coefficient de mobilité de l'ion est ensuite obtenu à l'aide d'une loi de mélange similaire à (2.24).

Le coefficient de diffusion D_j de l'ion j est calculé grâce à la relation d'Einstein. Cette relation dépend de la température de l'ion T_{ion} qui est, dans ce cas, égale à la température du gaz.

$$D_j = \frac{k_b T_{ion}}{e} \mu_j \quad (2.26)$$

TABLEAU 2.1 – Polarisabilité des gaz considérés

Gaz	Polarisabilité(\AA^3)	Réf.
Ar	1.65	[12]
H ₂	0.819	[11]
CH ₄	2.6	[11]
C ₂ H ₂	3.49	[11]
C ₂ H ₄	4.22	[11]
C ₂ H ₆	4.47	[11]

2.3.3 Électrons

Les coefficients de mobilité et de diffusion des électrons sont calculés à l'aide d'un solveur de l'équation de Boltzmann [13] en fonction de la composition du mélange gazeux étudié. Le solveur fournit ces données en fonction de l'énergie des électrons. La figure 2.1 représente les coefficients de mobilité et de diffusion réduits (c'est-à-dire multipliés par la densité N du gaz) obtenus pour un plasma d'argon pur [14]. Lors des simulations RF, ces coefficients sont réactualisés à chaque période en fonction de la température moyenne des électrons obtenue à la période précédente.

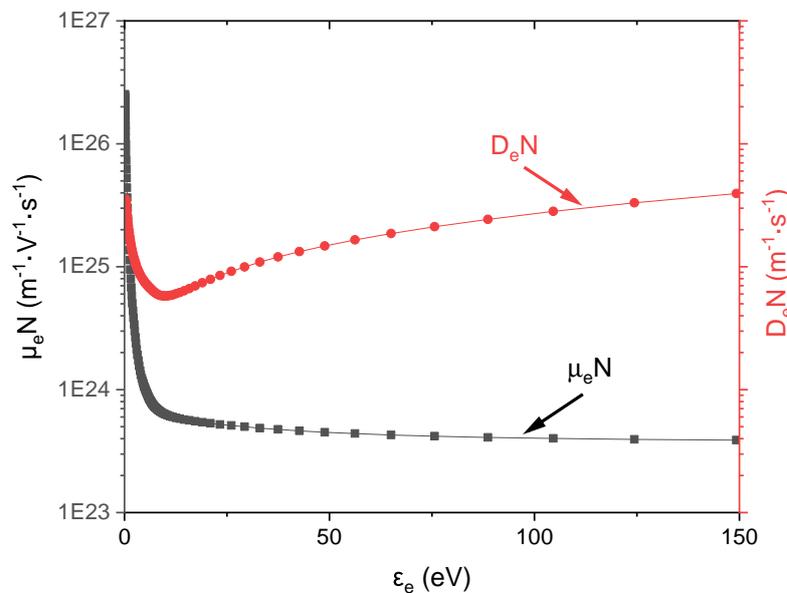


FIGURE 2.1 – Coefficients de mobilité et de diffusion réduits des électrons dans l'argon en fonction de leur énergie moyenne

2.4 Modèle chimique

2.4.1 Réactions électroniques

Les électrons vont être accélérés au sein de la décharge grâce à l'application du potentiel et au champ électrique qui en dérive. Les électrons vont donc gagner de l'énergie leur permettant de réagir avec les autres espèces du gaz par collision. Les constantes de réactions sont calculées à partir des sections efficaces des réactions et de la fonction de distribution de l'énergie des électrons (fdee) déterminée par la résolution de l'équation de Boltzmann. Nous utilisons plus particulièrement l'équation dérivant de l'équation de Boltzmann qui gouverne la composante isotrope du développement en harmoniques sphériques de la fdee. Cette composante détermine les coefficients de réactions par impacts d'électrons. Les collisions électron-lourd vont être

également l'occasion de transferts d'énergie entre les électrons et les espèces lourdes qui peuvent être ionisées ou excitées. Nous pouvons classer ces collisions en différentes catégories :

- Excitation rotationnelle : $e^- + A \longrightarrow A^{(r)} + e^-$
- Excitation vibrationnelle : $e^- + A \longrightarrow A^{(v)} + e^-$
- Excitation métastable : $e^- + A \longrightarrow A^* + e^-$
- Ionisation : $e^- + A \longrightarrow A^+ + 2e^-$
- Ionisation dissociative : $e^- + AB \longrightarrow A^+ + B + 2e^-$
- Ionisation à partir du métastable : $e^- + A^* \longrightarrow A^+ + 2e^-$
- Dissociation : $e^- + AB \longrightarrow A + B + e^-$
- Attachement : $e^- + B \longrightarrow B^-$
- Attachement dissociatif : $e^- + AB \longrightarrow A + B^-$
- Recombinaison : $e^- + A^+ \longrightarrow A$

Ces réactions peuvent consommer ou créer des électrons. Certaines réactions ont une énergie de seuil correspondant à l'énergie nécessaire à l'électron incident pour les activer et qui sera perdue par l'électron pendant l'impact. De l'énergie peut être stockée ou dissipée par l'excitation de certaines espèces, modifiant ainsi le bilan énergétique sans modifier le bilan d'ionisation par ajout ou consommation d'espèces chargées. Il est important de bien prendre en compte ces effets dans les termes sources des électrons qui vont non seulement influencer la décharge et le bilan d'énergie, mais également mener à la production des premiers précurseurs, radicaux ou ions, et à la chimie complexe des plasmas réactifs tels que ceux étudiés dans ce travail de thèse.

2.4.2 Réactions entres lourds

Les réactions entre espèces lourdes (i.e. atomes ou ions) considérées dans le modèle peuvent être classées en plusieurs catégories :

- Les réactions neutre-neutre du type $A + B \rightleftharpoons C + D$;
- les réactions à trois corps $A + B + M \rightleftharpoons C + M$;
- les échanges de charges $A^+ + B \rightarrow A + B^+$;
- les neutralisations mutuelles $A^+ + B^- \rightarrow C + D$.

Leurs constantes de vitesse sont calculées en utilisant une loi d'Arrhenius.

$$k(T_g) = k_0 T_g^\beta \exp\left(\frac{-E_a}{RT_g}\right) \quad (2.27)$$

La constante de vitesse k ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) dépend de la température du gaz. Le coefficient k_0 est le facteur pré-exponentiel, il s'exprime en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-\beta} \cdot \text{s}^{-1}$ ou en $\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-\beta} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas de réactions à trois corps. Le terme E_a ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) est l'énergie d'activation d'Arrhenius qu'il est nécessaire d'apporter pour que la réaction ait lieu.

Réactions réversibles

Les réactions du type neutre-neutre sont réversibles, la constante de réaction inverse k_{inv} est calculée comme suit :

$$k_{inv} = \frac{k}{K_{eq}} \quad (2.28)$$

où K_{eq} est la constante thermodynamique à l'équilibre. Cette constante est calculée à partir de l'enthalpie libre standard de réaction à la température T_g , $\Delta_r G^0(T_g)$.

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0(T_g)}{RT_g}\right) \quad (2.29)$$

Par définition, l'enthalpie libre standard est égale à :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T) \quad (2.30)$$

Par généralisation de la loi de Hess, les grandeurs standards de réactions $\Delta_r X^0(T)$ sont égales à la somme des grandeurs standards de formation $\Delta_f X^0(T)$ des éléments i de la réaction pondérées par leurs coefficients stœchiométriques ν_i . Il est ensuite nécessaire de calculer les valeurs des enthalpies et entropies standards de formation des différents éléments des réactions à l'aide de la loi de Kirchhoff à partir de leurs valeurs à l'état standard à la température T_0 égale à 298K.

Pour l'enthalpie standard de formation :

$$\Delta_f H^0(T_g) = \Delta_f H^0(T_0) + \int_{T_0}^{T_g} \Delta_f C_p^0(T) dT \quad (2.31)$$

Pour l'entropie standard de formation :

$$\Delta_f S^0(T_g) = \Delta_f S^0(T_0) + \int_{T_0}^{T_g} \frac{\Delta_f C_p^0(T)}{T} dT \quad (2.32)$$

où $\Delta_f C_p^0(T)$ est la capacité calorifique standard de formation à la température T de l'élément considéré.

Les polynômes NASA [15] permettent de calculer ces grandeurs.

Réactions à trois corps

Dans certains cas, la présence d'un troisième corps M est nécessaire pour que les réactions aient lieu. Il s'agit principalement de réactions de recombinaison telles que :

$\text{H} + \text{CH}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{M}$. Puisque l'élément majoritaire de la décharge est l'argon celui-ci jouera le rôle de « troisième corps ».

Ces réactions mettant en jeu des nombres de moles différents entre produits et réactifs, leurs constantes dépendent à la fois de la température et de la pression. La dépendance en pression est déterminée à l'aide de la correction de Troe [16]. Afin d'obtenir la correction, deux constantes sont définies : l'une à pression infinie, l'autre à pression nulle ; respectivement K_∞ et K_0 . Une pression réduite P_r est définie à l'aide de ces deux constantes :

$$P_r = \frac{K_0}{K_\infty} [M] f_M \quad (2.33)$$

f_M est un facteur d'efficacité propre à l'espèce M , il est égal à 0.7 pour l'argon. Le facteur de Troe, F , est ensuite calculé par l'équation suivante :

$$\log F = \left[1 + \left[\frac{\log P_r + c}{n - d(\log P_r + c)} \right]^2 \right]^{-1} \log F_{cent} \quad (2.34)$$

où

$$c = -0.4 - 0.67 \log C_{cent}, \quad (2.35)$$

$$n = 0.75 - 1.27 \log F_{cent}, \quad (2.36)$$

$$d = 0.14, \quad (2.37)$$

et

$$F_{cent} = (1 - \alpha) \exp\left(\frac{-T_g}{T^{***}}\right) + \alpha \exp\left(\frac{-T_g}{T^*}\right) + \exp\left(\frac{-T^{**}}{T_g}\right) \quad (2.38)$$

Les quatre paramètres α , T^* , T^{**} et T^{***} dépendent de la réaction et sont disponibles sur la base de données GRI_Mech [17].

La constante de vitesse k est finalement calculée à l'aide de la pression réduite et du facteur de Troe :

$$k(T_g, P) = K_\infty \frac{P_r}{1 + P_r} F \quad (2.39)$$

2.4.3 Réactions de neutralisation mutuelle

Il est compliqué d'obtenir des valeurs précises de constantes de vitesse pour les réactions de neutralisations mutuelles du type $A^+ + B^- \rightarrow C + D$. Cependant, il est possible d'en calculer une valeur approchée à l'aide de l'approximation données par Hickman [18]. La constante de réaction entre les ions de signes opposés va dépendre de la masse réduite m_{AB} des réactifs. La constante de vitesse s'exprime alors :

$$k(T_g) = \frac{\mathcal{N}_A}{C} \sqrt{\frac{1}{m_{AB}} \frac{300}{T_g}} A_e^{-0.4} \quad (2.40)$$

avec C une constante égale à $1.04 \cdot 10^9$ et A_e l'affinité électronique du radical liée à l'anion. Cette constante de vitesse est approximative car son estimation ne dépend que des ions réactifs indépendamment des produits formés. Néanmoins cette méthode fournit des valeurs en accord avec celles mesurées expérimentalement.

2.5 Conditions aux limites

2.5.1 Conditions aux limites pour l'équation de Poisson

Pour cette équation, les conditions limites portent sur le potentiel de chaque électrode. Ainsi l'électrode reliée à la masse a un potentiel nul :

$$V(x = L) = 0 \text{ V} \quad (2.41)$$

Le potentiel de l'électrode reliée au générateur varie en fonction du temps de façon sinusoïdale :

$$V(x = 0) = V_{RF} \sin(\omega_{RF} t) \quad (2.42)$$

2.5.2 Conditions aux limites pour les espèces neutres

Les espèces neutres, et en particulier les radicaux très réactifs, peuvent réagir ou être réfléchies à la surface des électrodes. Différents types de réactions peuvent avoir lieu : collage, recombinaison, dissociation, ... Elles sont représentées schématiquement figure 2.2 [19]. Un coefficient de réaction γ_r , noté γ sur la figure, est associé à chaque réaction de recombinaison pour chaque espèce considérée dans le modèle chimique.

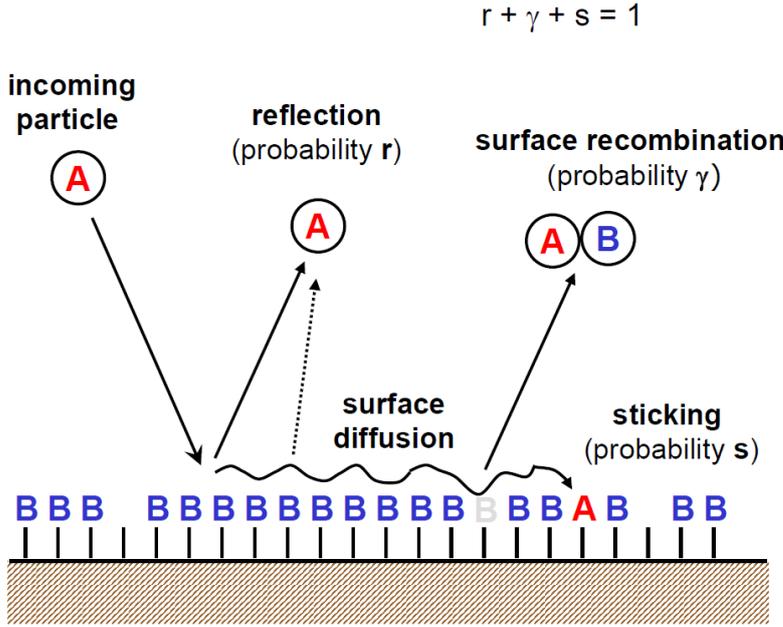


FIGURE 2.2 – Schéma des interactions entre les espèces neutres et la surface [19]

Afin de résoudre les équations de continuité pour ces espèces, il est nécessaire de déterminer les flux arrivant aux parois du réacteur. La condition aux limites est donnée par l'égalité entre le flux $\pm\Gamma_{s_{paroi}}$ des espèces à la paroi et le taux de perte $\dot{w}_{s_{paroi}}$. Le signe du flux est choisi de sorte que le flux algébrique de s soit dirigé vers la paroi, il est donc déterminé par l'électrode considérée.

$$\pm\Gamma_{s_{paroi}} = \dot{w}_{s_{paroi}} = \sum_{j \neq s} \beta_{s-j} \dot{w}_j - \dot{w}_s \quad (2.43)$$

Avec β_{s-j} le nombre d'espèce s produite par une réaction de surface dont l'espèce j est le réactif et \dot{w}_j le taux de réaction mettant en jeu j . \dot{w}_s et \dot{w}_j sont déterminées de la même manière :

$$\dot{w}_s = \sum_r \frac{\gamma_r v_s^*}{4} \rho_{s_{paroi}} \quad (2.44)$$

où $\rho_{s_{paroi}}$ est la densité de l'espèce s à la paroi et v_s^* la vitesse thermique de l'espèce donnée par :

$$v_s^* = \sqrt{\frac{8RT_g}{\pi m_s}} \quad (2.45)$$

2.5.3 Conditions aux limites pour les espèces chargées

Les ions négatifs vont être confinés au centre de la décharge à cause du piégeage électrostatique. Ils ne vont pas atteindre et interagir avec la surface des électrodes. Nous allons donc considérer un flux et une densité nulle à la paroi pour ces espèces.

Les autres espèces chargées peuvent être fortement accélérées dans les gaines du fait du fort champ électrique qui y règne et atteindre la paroi avec une vitesse qui, à cause de la dérive, peut être bien supérieure à leur vitesse thermique v^* . De fait, la fréquence de collisions de ces espèces avec la paroi peut s'en trouver fortement augmentée.

Le taux de perte à la paroi des ions positifs est donné par :

$$\pm\Gamma_{s_{paroi}} = \dot{w}_{s_{paroi}} = \frac{\langle u_s \rangle}{4} \rho_{s_{paroi}} \quad (2.46)$$

$\langle u_s \rangle$ représente la vitesse moyenne de l'ion. Cette vitesse moyenne doit tenir compte du mouvement convectif des espèces chargées pouvant aboutir à des vitesses u_s bien plus importantes que la vitesse thermique [20]. Afin de bien prendre en compte l'influence potentielle de la vitesse liée à la dérive, nous utilisons l'expression suivante pour $\langle u_s \rangle$:

$$\langle u_s \rangle = \frac{\exp(-S^2) + \sqrt{\pi}S(1 + \operatorname{erf}(S))}{\sqrt{\frac{8\pi RT_s}{M_s}}} \quad (2.47)$$

Où erf est la fonction d'erreur et T_s désigne la température de l'espèce à savoir T_g pour les ions ou T_e dans le cas des électrons. Le terme S est donné par :

$$S = u_s \sqrt{\frac{M_s}{2RT_s}} \quad (2.48)$$

Lorsque S tend vers zéro, $\langle u_s \rangle$ tend vers la vitesse thermique v_s^* . A contrario, si $S \gg v_s^*$ alors $\operatorname{erf}(S)$ devient négligeable et $\langle u_s \rangle = u_s$.

Les réactions de surface pour les ions positifs sont semblables à celles des neutres à la différence près que les ions sont intégralement consommés. La principale voie de perte est la recombinaison par effet Auger [21]. Cette dernière consiste en la neutralisation d'un ion approchant une paroi métallique avec l'émission d'un électron. Dans le cas des ions polyatomiques, la recombinaison libère un excès d'énergie qui va induire une dissociation de la molécule produite par recombinaison. La réaction suivante est un exemple de cet effet : $\text{C}_4\text{H}_2^+ + e_{\text{-paroi}} \longrightarrow \text{C}_4\text{H} + \text{H}$ Les ions positifs peuvent, dans certains cas, participer à la croissance d'un film par dépôt sur les électrodes.

Lorsque les ions impactent la paroi, ils peuvent en extraire des électrons appelés « électrons secondaires ». La détermination du flux d'électrons à la surface doit donc prendre en compte ce phénomène caractérisé par un coefficient de probabilité d'émission d'électrons γ_e pris à 0.01 pour les simulations de plasma RF d'argon [22]. Le taux de pertes à la paroi est égal, au signe près, au flux à la surface :

$$\pm \Gamma_{e_{\text{paroi}}} = \frac{\langle u_e \rangle}{4} \rho_e - \gamma_e \sum_{i \in \text{ions}} \dot{w}_i \quad (2.49)$$

Le premier terme du taux de pertes des électrons rend compte des pertes à la paroi de la même manière que pour les ions afin de tenir compte du transport convectif (dérive). Le second concerne la production des électrons secondaires sous l'effet du bombardement ionique aux électrodes.

2.5.4 Conditions aux limites pour l'énergie

La détermination de la condition aux limites pour l'énergie des électrons dépend du sens du flux d'électrons arrivant à l'électrode [23].

Dans la phase de décharge anodique où le flux d'électrons est dirigé vers la paroi, le flux des ions à la paroi est nul et on peut supposer que la production d'électrons secondaires est négligeable, le gradient de température est considéré nul $\nabla(T_e) = 0$ à la surface.

$$\Gamma_{ee} = \frac{5}{2} \Gamma_e \frac{k_b \mathcal{N}_A}{M_e} T_e \quad (2.50)$$

Si le flux d'électrons se dirige vers le cœur de la décharge, la température électronique à la surface est prise égale à la température des électrons secondaires, $T_{e_{\text{sec}}} = 0.5$ eV, [22], qui constituent l'essentiel du flux à l'électrode.

$$\Gamma_{ee} = \frac{5}{2} \gamma_e \frac{k_b \mathcal{N}_A}{M_e} T_{e_{\text{sec}}} - D_e \rho_{e_{\text{paroi}}} \frac{\mathcal{N}_A}{M_e} \nabla \left(\frac{3}{2} k_b T_e \right) \quad (2.51)$$

2.6 Méthode de résolution

2.6.1 Géométrie

Le réacteur RF étudié est constitué de deux électrodes en forme de disques de diamètre D . Elles sont séparées d'une distance L comme représenté figure 2.3.

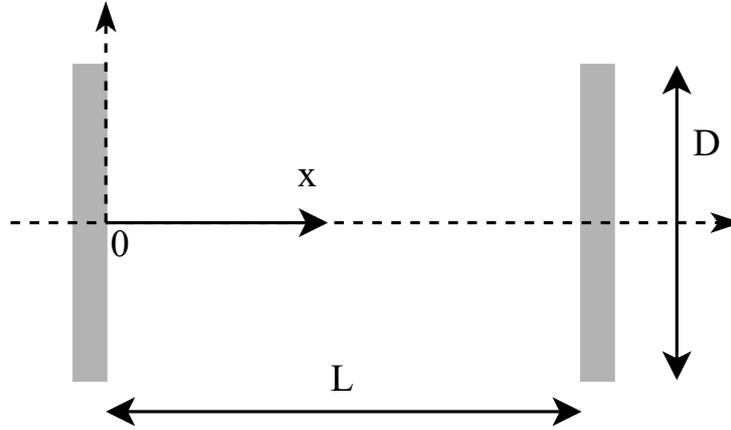


FIGURE 2.3 – Schéma de la géométrie du réacteur

Ce système possède un axe de symétrie. On considère que le plasma est uniforme selon la direction radiale. Dans ce cas, nous pouvons aborder la simulation du système de manière simplifiée en ne considérant les variations du plasma que selon la direction perpendiculaire aux surfaces des deux électrodes : $x \in [0; L]$. Il s'agit donc d'un problème à une dimension (1D) et les équations du modèle seront résolues sur l'axe passant au centre des électrodes.

2.6.2 Module de chimie

Un certain nombre de processus chimiques impliquant les espèces lourdes du plasma se déroulent sur des temps caractéristiques bien plus longs qu'une période RF ($T_{RF} \approx 10^{-7}$ s). C'est notamment le cas des réactions de neutralisation mutuelle dont le temps caractéristique est de l'ordre de $\approx 10^{-2}$ s. Ces réactions vont avoir un impact sur des durées importantes sur la chimie de la décharge, par exemple la densité des ions négatifs va modifier la charge d'espace et donc le champ électrique. Au vu des temps caractéristiques, il serait trop coûteux en temps de calcul de les traiter simultanément avec les électrons de la décharge qui ont des temps caractéristiques très courts. Pour remédier à cette difficulté, un module dédié aux temps longs a été développé en résolvant l'équation de continuité des moyennes sur une période RF des densités des espèces lourdes du plasma. [24].

Soit f une fonction du temps, sa moyenne temporelle sur la période RF est notée $\langle f \rangle_{T_{RF}}$ et est calculée de la manière suivante :

$$\langle f \rangle_{T_{RF}} = \frac{1}{T_{RF}} \int_{t - \frac{T_{RF}}{2}}^{t + \frac{T_{RF}}{2}} f(t) dt \quad (2.52)$$

Ainsi, après la prise de moyenne, l'équation de continuité (2.3) devient :

$$\left\langle \frac{\partial \rho_s}{\partial t} \right\rangle_{T_{RF}} = - \frac{\partial \langle \Gamma_s \rangle_{T_{RF}}}{\partial x} + \langle S_s \rangle_{T_{RF}} + \langle F_s \rangle_{T_{RF}} \quad (2.53)$$

Étant donné que les temps caractéristiques du transport et de la chimie des espèces lourdes sont bien plus grands que la période RF, leurs densités ne changeront pas significativement

durant plusieurs périodes. Ainsi, la moyenne temporelle de leurs densités peut être considérée comme équivalente à leurs densités instantanées :

$$\langle \rho_s \rangle_{T_{RF}} \approx \rho_s \quad (2.54)$$

Le flux de matière moyenné pour le transport des neutres devient alors constant sur la période RF.

$$\langle \Gamma_s \rangle_{T_{RF}} = \left\langle -D_s \frac{\partial \rho_s}{\partial x} \right\rangle_{T_{RF}} \approx -D_s \frac{\partial \rho_s}{\partial x} \quad (2.55)$$

Le terme source S_s de l'espèce s est constitué de deux termes. Le premier, S_{s-e} , représente le terme source lié aux réactions par impact d'électrons sur une espèce s . Le second, S_{s-j} , correspond aux processus mettant en jeu une espèce lourde j quelconque. Étant donné les temps caractéristiques des réactions, seul le premier processus S_{s-e} doit être moyenné selon l'équation (2.56). En effet, le calcul de S_{s-e} dépend des constantes de réactions électron-lourd qui, elles-mêmes, dépendent de la densité et de la température des électrons. La dynamique de ce terme est donc identique à celle des électrons. Sa moyenne temporelle ne peut être déterminée que numériquement à partir de l'intégration des équations de continuité et d'énergie des électrons.

$$\langle S_{s-e} \rangle_{T_{RF}} = \sum_r \left\langle k_r \prod_{j \neq s} \left[n_j^{\alpha_j^{(c)}} \right] \left(\alpha_{s-r}^{(p)} - \alpha_{s-r}^{(c)} \right) n_s \right\rangle_{T_{RF}} \quad (2.56)$$

Comme dans le cas de l'équation (2.53), nous obtenons la moyenne sur la période de l'équation de continuité des ions.

$$\langle \Gamma_s \rangle_{T_{RF}} = -D_s \frac{\partial \rho_s}{\partial x} - \mu_s \rho_s \langle E_{eff}^s \rangle_{T_{RF}} \quad (2.57)$$

La moyenne temporelle du champ effectif de l'espèce s est égale à la moyenne du champ électrique qui correspond à sa composante continue.

$$\langle E_{eff}^s \rangle_{T_{RF}} = \langle E \rangle_{T_{RF}} = -\frac{dV_{DC}}{dx} \quad (2.58)$$

Le temps caractéristique du flux de gaz est également bien plus long, de l'ordre de la milliseconde, que la période RF, $\langle F_s \rangle_{T_{RF}} = F_s$. Finalement, la moyenne de l'équation de continuité des espèces sur la période RF peut être simplifiée.

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -D_s \frac{\partial \rho_s}{\partial x} + \langle S_{s-e} \rangle_{T_{RF}} + S_{s-j} + F_s \quad (2.59)$$

2.6.3 Ions images

Certains processus non-linéaires conduisent à des équations de transport difficiles à intégrer dans le temps. C'est notamment le cas dans les décharges électronégatives, dont font typiquement partie les décharges d'acétylène, avec les réactions de neutralisation mutuelle entre anions et cations. Il est toutefois nécessaire de bien saisir ces réactions et l'évolution des espèces qui vont influencer la décharge à long terme. Afin de résoudre à la fois les ions dans la décharge, pour assurer le suivi des variations des charges d'espace, et les variations des ions sur le long terme, nous avons associé à chaque ion un ion image. Ces ions images possèdent les mêmes propriétés et suivent le même schéma cinétique que les ions correspondant, mais ces ions images sont suivis sur des temps très longs, beaucoup plus longs que la période RF, en intégrant les équations de continuité gouvernant les moyennes sur une période RF de leurs densités (équation (2.59)). L'intégration de ces équations nécessite les données moyennées de la décharge (température des électrons, termes sources, champ électrique, ...)

discutée précédemment. Les moyennes temporelles des densités des ions images obtenues sur des temps longs sont ensuite, après sous relaxation, affectées aux ions traités de manière couplée aux électrons de la décharge. Nous utilisons l'équation de sous-relaxation suivante pour les densités où ϵ est un paramètre permettant de fixer le degré de variation :

$$\rho_s = \rho_s + \epsilon \left(\rho_s^{image} - \rho_s \right) \quad (2.60)$$

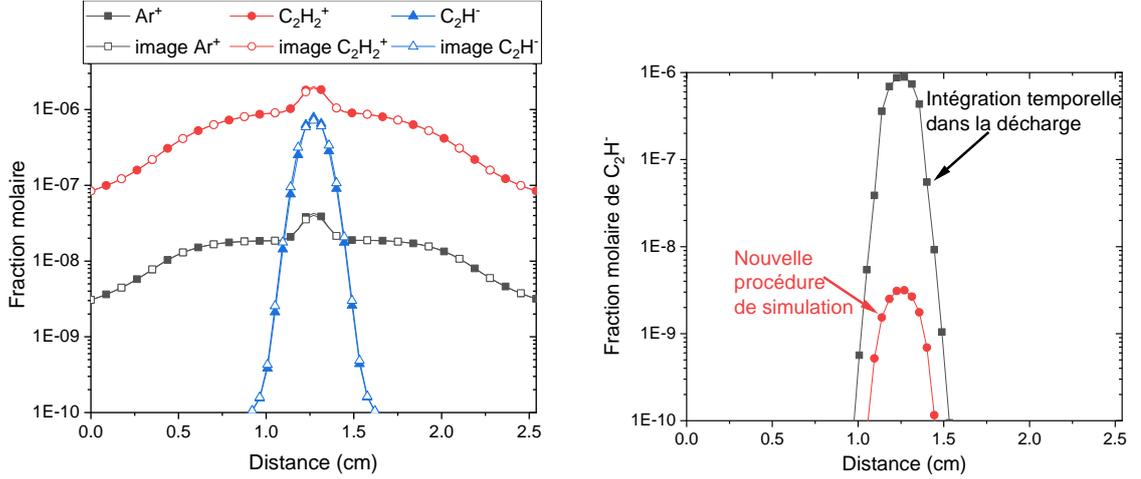


FIGURE 2.4 – Comparaison des profils axiaux des fractions molaires des ions dans la décharge et de leurs images (à gauche) et comparaison des fractions molaires du C_2H^- obtenues par intégration sur un même nombre de périodes RF dans la décharge uniquement et par la méthode développée (à droite)

La figure 2.4 de gauche représente les fractions molaires d'ions et de leurs images obtenues dans une simulation de décharge Ar/ C_2H_2 ayant convergé. Les fractions obtenues se confondent pour chaque paire ce qui valide la méthode. La figure de droite compare les fractions molaires de C_2H^- obtenues uniquement par intégration dans le module de décharge et avec la procédure de simulation des ions images après intégration sur le même nombre de périodes RF (1000 cycles RF). Le calcul effectué avec la méthode des ions images a convergé contrairement au calcul standard qui tend vers le premier. La convergence du calcul standard vers l'équilibre nécessite une intégration sur environ 10^6 périodes RF. La méthode des ions images permet une convergence bien plus rapide et un gain de temps de calcul très important, la convergence étant obtenue après 5 itérations d'un cycle composé de 500 périodes RF suivies d'une seconde d'intégration du module dédié aux temps longs.

2.6.4 Schéma de résolution

Le problème est discrétisé selon le maillage représenté figure 2.5. Les densités volumiques des espèces, la température des électrons ainsi que le potentiel électrique sont résolus au centre des mailles (en $x_{c(i)}$). Les vitesses de convection/dérive et les champs électriques sont calculés à l'interface des mailles, c'est-à-dire en $x_{(i)}$, selon un schéma *upwind* [25]. Les flux sont évalués par un schéma en différence centrée s'ils sont dominés par la diffusion et par un schéma *upwind* si le transport est dominé par la convection. Mathématiquement, trois cas sont considérés pour le calcul du flux en fonction de la valeur algébrique du nombre de Peclet Pe . Les cas où $|Pe| > 2$ correspondent aux cas où la convection est dominante dans l'expression du flux, le signe du Peclet dépend du sens du flux et détermine quelle maille prendre pour le calcul de la partie convective du flux. Lorsque le Peclet est compris entre -2

et 2, un schéma par différence centrée est appliqué.

$$\Gamma_s(x_{(i)}) = -D_s \frac{\rho_s(x_{c(i)}) - \rho_s(x_{c(i-1)})}{x_{c(i)} - x_{c(i-1)}} + \begin{cases} u_s(x_{(i)})\rho_s(x_{c(i)}) & \text{si } Pe < -2 \\ u_s(x_{(i)})\rho_s(x_{c(i-1)}) & \text{si } Pe > 2 \\ \frac{1}{2}u_s(x_{(i)})[\rho_s(x_{c(i-1)}) + \rho_s(x_{c(i)})] & \text{si } Pe \in [-2, 2] \end{cases}$$

Le nombre de mailles est fixé à 60 et permet de résoudre les grandeurs dans des zones d'intérêt particulier et les gaines.

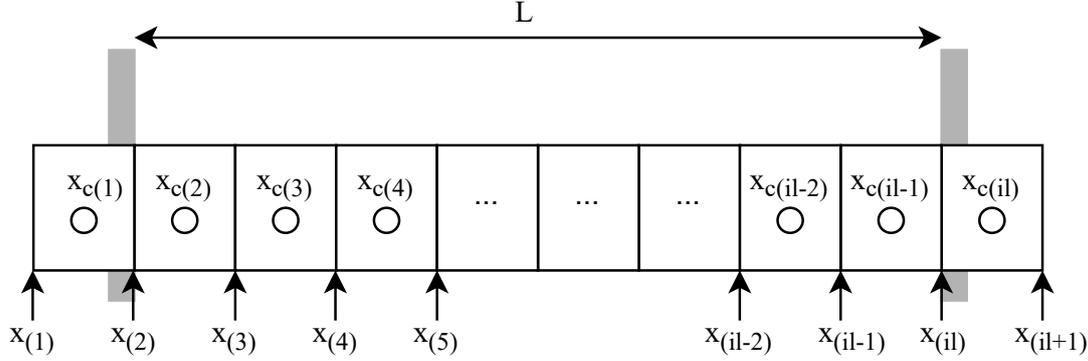


FIGURE 2.5 – Schéma du maillage

Les équations du modèle fluide régissant le comportement des électrons dans la décharge et au sein d'une période RF sont résolues de manière implicite grâce à un solveur utilisant la méthode BDF (*Backward Differentiation Formula*) et destiné à l'intégration de systèmes raides [26]. Le pas de temps d'intégration est contrôlé afin de s'adapter à la raideur du système. En outre, l'équation de Poisson et les champs effectifs sont résolus en même temps que les équations précédentes afin d'assurer l'auto-cohérence du modèle.

Les constantes de vitesses de réactions des processus par impacts électroniques sont déterminées à l'aide de leurs sections efficaces et de la fdee obtenue à l'aide d'un solveur de l'équation de Boltzmann développé au LSPM. Ces constantes sont chargées dans des tables de données et interpolées en fonction de la température des électrons. Étant données les fortes variations en fonction de la température, en particulier pour les températures inférieures à 3.5 eV, nous utilisons la formule d'interpolation d'Everett [27] sur le logarithme de ces constantes pour obtenir une valeur fiable à la température souhaitée.

Les coefficients de transport des espèces chargées sont réactualisés à chaque période. Ceux des électrons sont calculés en prenant la moyenne temporelle de la température électronique de la période RF précédente. La détermination de ces coefficients se fait par interpolation à partir d'une grille de données. Le calcul de ces coefficients étant très coûteux en temps de calcul et des essais ayant montré qu'il n'était pas nécessaire de les réactualiser systématiquement lors de l'intégration des équations gouvernant la décharge, nous avons choisi de les mettre à jour uniquement à la fin de chaque période.

Les coefficients de transport des différents ions sont mis à jour à partir de leurs densités moyennées sur la période précédente afin de prendre en compte leur évolution dans la décharge.

Les temps caractéristiques pour la résolution du transport et de la chimie des espèces lourdes (ions et neutres) sont bien plus grands, de l'ordre de la milliseconde voire de quelques dizaines de millisecondes pour les ions négatifs, que ceux nécessaires à la résolution de la dynamique des électrons dans la décharge. L'évolution de ces espèces est suivie dans un autre module dédié aux dynamiques nécessitant un temps d'intégration plus long. Ce module reçoit des informations issues du module de décharge qui sont ensuite moyennées dans le temps. Les densités des ions sont résolues avec la méthode de « clonage » présentée plus haut. Les équations de continuité des lourds sont résolues à l'aide du solveur RADAU5 [28]. Il s'agit d'un solveur implicite de type Runge-Kutta d'ordre 5.

L'organigramme du programme est présenté figure 2.6. Une fdee est calculée à l'aide du solveur d'équation de Boltzmann afin de fournir des données de constantes de vitesses de réactions et de coefficients de transport pour les électrons. Le module de décharge est appelé pour résoudre les espèces chargées, les champs électriques et l'énergie des électrons jusqu'à ce qu'un critère fixé soit atteint, il peut par exemple s'agir d'un critère de convergence sur la densité des électrons ou un certain nombre d'itérations de la période RF. Le module de chimie est ensuite appelé pour résoudre le transport et la chimie des espèces lourdes. Le programme effectue un calcul itératif jusqu'à convergence de ces deux modules.

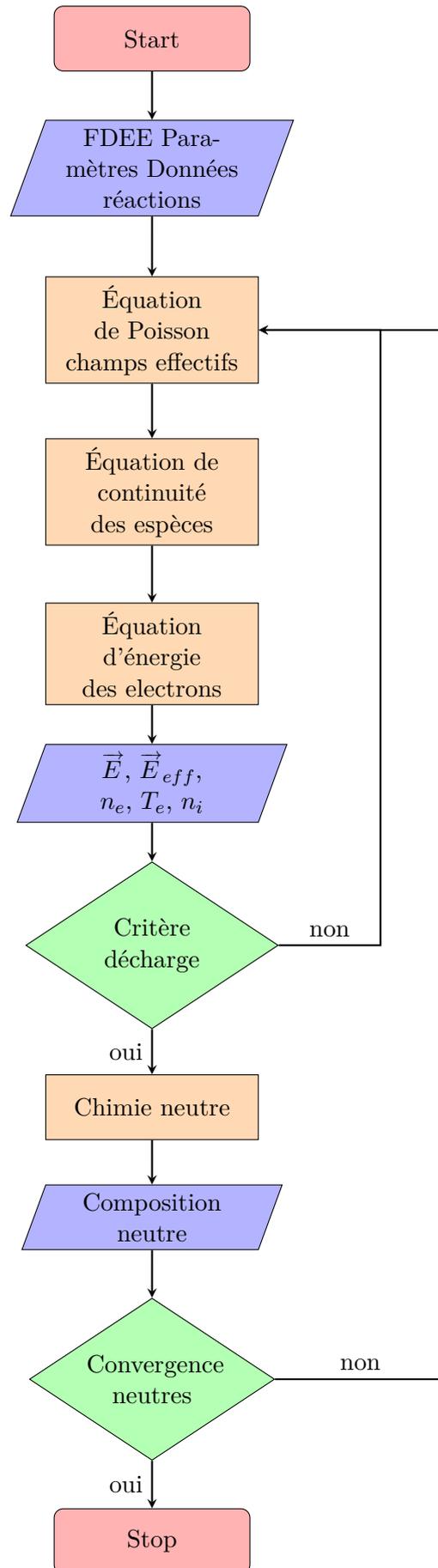


FIGURE 2.6 – Digramme du modèle 1D

2.7 Illustration par l'exemple d'une décharge d'argon

2.7.1 Conditions, espèces et réactions en jeu

Afin d'illustrer les principales caractéristiques de la décharge : densité et température des électrons, champ électrique et champ effectif ou encore les valeurs moyennes obtenues sur la durée d'une période RF, nous avons simulé un cas simple en argon pur. Les paramètres de la décharge étudiée sont répertoriés dans le tableau 2.2.

TABLEAU 2.2 – Paramètres de la décharge d'argon

Paramètres	Valeurs
Fréquence RF f_{RF}	13.56 MHz
Distance inter-électrodes L	2.54 cm
Diamètre D	20 cm
Température du gaz T_g	300 K
Pression P_{tot}	70 Pa
Tension V_{RF}	100 V

Quatre espèces sont prises en compte dans cette décharge : l'argon à son état fondamental Ar associé à son ion Ar^+ et son métastable Ar^* ainsi que l'électron. Ar^* regroupe ici quatre états excités : les deux métastables 1S5 et 1S3 et les radiatifs 1S4 et 1S2. Les réactions volumiques ainsi que celles de surface prises en compte sont répertoriées dans le tableau 2.3.

TABLEAU 2.3 – Réactions considérées dans la décharge Ar

Réactions	Énergie de seuil (eV)	Réf.
$e^- + Ar \longrightarrow Ar^+ + 2e^-$	15.80	[14]
$e^- + Ar \longrightarrow Ar^* + e^-$	11.56	[14]
$e^- + Ar^* \longrightarrow Ar^+ + 2e^-$	4.21	[14]
$e^- + Ar^* \longrightarrow Ar + e^-$	-11.56	[14]
$Ar + Ar^* \longrightarrow 2Ar$	-	[22]
Réactions de surface	Coefficient γ_r	Réf.
$Ar^* \longrightarrow Ar$	1.0	[22]
$Ar^+ \longrightarrow Ar$	1.0	[22]

2.7.2 Profils des espèces

Le profil axial des fractions molaires moyennées sur une période RF des espèces présentes dans la décharge, excepté l'argon, est représenté figure 2.7. Les trois densités sont relativement constantes au centre de la décharge et chutent au niveau des électrodes, cela est dû aux réactions de surface qui consomment ces espèces. L'argon métastable est créé en grande quantité et présente une fraction molaire de quasiment 10^{-3} . Nous distinguons la zone ambipolaire au centre, où les espèces chargées ont des densités identiques et ont une fraction molaire d'environ 10^{-7} . Cette égalité est rompue dans les gaines où les électrons sont en moyenne repoussés vers le centre et les ions Ar^+ sont accélérés en direction des parois. Ces gaines ont une épaisseur de 3.5 mm, ce qui correspond à environ 8 fois la longueur de Debye ($\lambda_e = 4 \cdot 10^{-4}$ m).

Les profils axiaux des valeurs instantanées au quart et au trois-quarts de la période RF, ainsi que la moyenne temporelle de la densité des électrons dans la décharge sont représentés figure 2.8. La densité au centre ne varie pas au cours de la période et vaut $5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$. La densité chute et perd jusqu'à quatre ordres de grandeur dans les gaines pendant la phase cathodique. Nous pouvons également observer le mouvement des électrons pendant un cycle RF qui sont

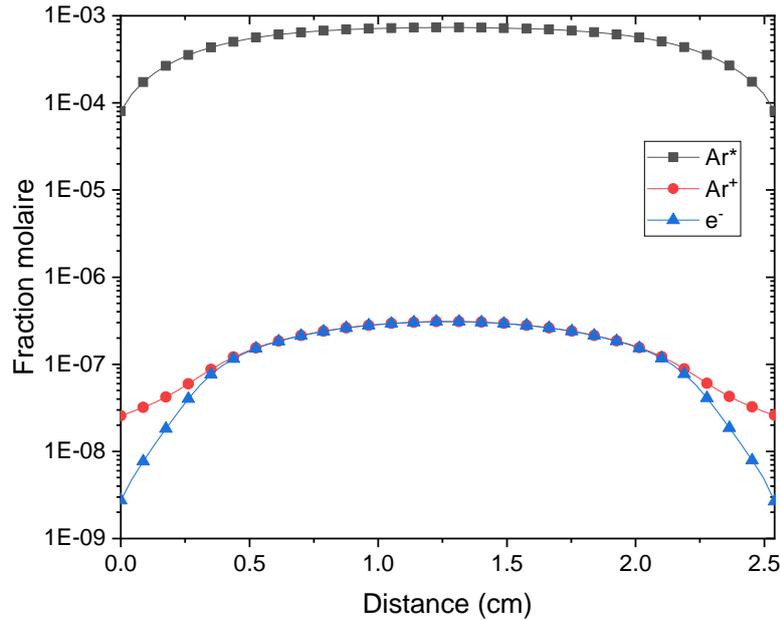


FIGURE 2.7 – Fractions molaires moyennes des espèces

tantôt attirés ou repoussés par les électrodes en fonction des variations du potentiel RF et du champ électrique.

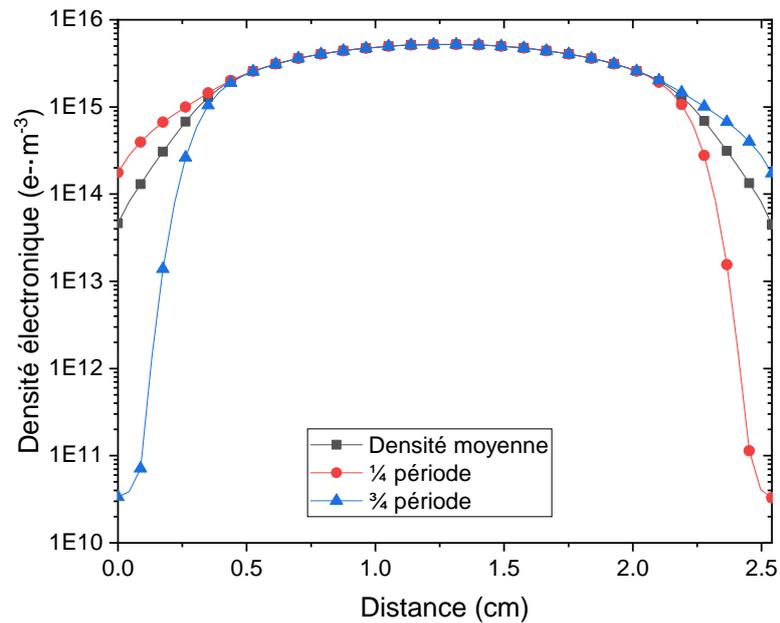


FIGURE 2.8 – Évolution de la densité électronique au sein d'une période RF

Deux réactions permettent l'ionisation de l'argon : l'une directe par impact d'électron, l'autre indirecte via le métastable. Les variations spatiales des taux moyens d'ionisation pour ces deux réactions sont représentées figure 2.9. L'ionisation directe est surtout efficace en lisière de gaine, là où la puissance transmise aux électrons ainsi que leur température sont maximales. En effet, l'énergie de seuil de l'ionisation directe est de 15.80 eV et nécessite donc l'impact d'électrons plus énergétiques, elle est responsable de 56% de l'ionisation. L'ionisation par étape via le métastable qui nécessite deux électrons de moindre énergie, un de 11 eV l'autre de 4 eV, est prépondérante au centre de la décharge. Les deux mécanismes sont globalement équivalents et le métastable joue donc un rôle important dans le processus d'ionisation.

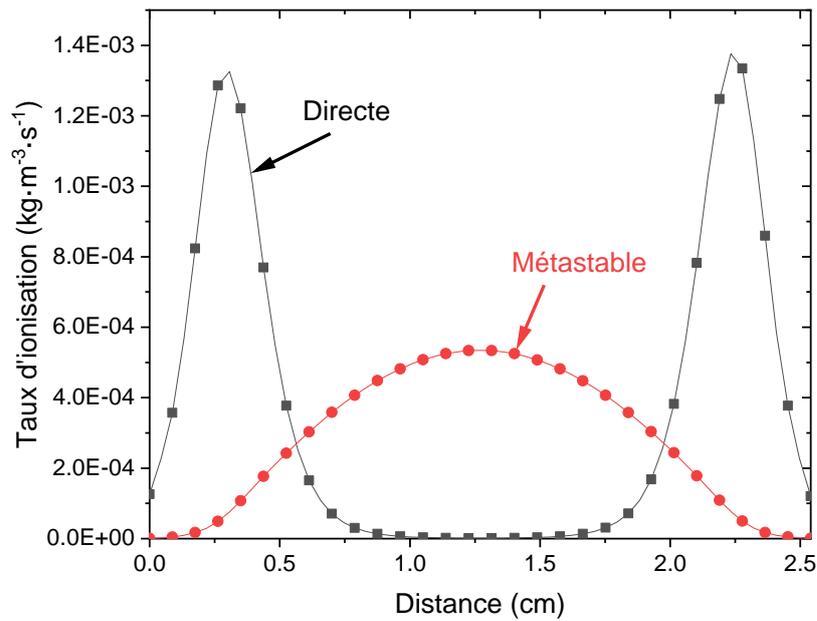


FIGURE 2.9 – Taux d'ionisation moyen de l'argon dans la décharge de manière directe et par le métastable

2.7.3 Caractéristiques électriques

La figure 2.10 représente la valeur moyenné sur une période RF, ainsi que les valeurs instantanées du potentiel du plasma au quart et au trois-quarts de la période. Le potentiel du plasma à l'électrode de droite suit celui du générateur RF et oscille entre -100 et 100 V conformément à la condition au limite (2.42). Il est positif durant la première moitié de la période, il va croître jusqu'au quart de celle-ci puis décroître jusqu'à s'annuler puis il sera négatif pendant le seconde moitié en atteignant son minimum au trois quart. Il est nul sur l'électrode de masse à droite. Le potentiel moyen sur la période est toujours positif dans le plasma et nul sur les deux électrodes. Nous distinguons une région au centre où le potentiel moyen est quasiment constant et de l'ordre de 70 V. Cette zone correspond à la zone ambipolaire du plasma où la charge d'espace est localement nulle. Le potentiel chute sur les côtés, mettant en évidence les gaines. Cette brusque chute va provoquer l'apparition d'un fort champ électrique qui va accélérer les ions positifs.

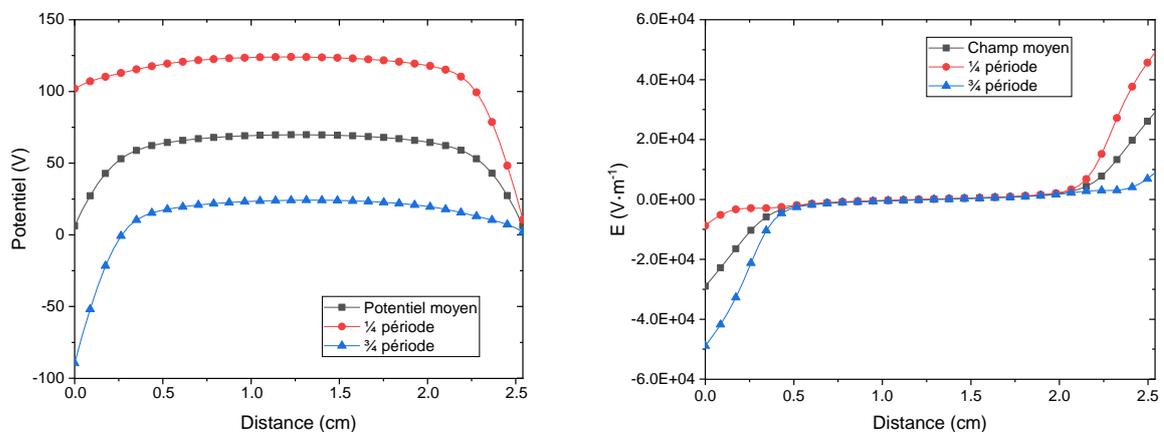


FIGURE 2.11 – mon commentaire

Les profils axiaux des valeurs instantanées au quart et aux trois-quarts de la période RF, et de la moyenne temporelle sur une période du champ électrique à l'intérieur de la décharge

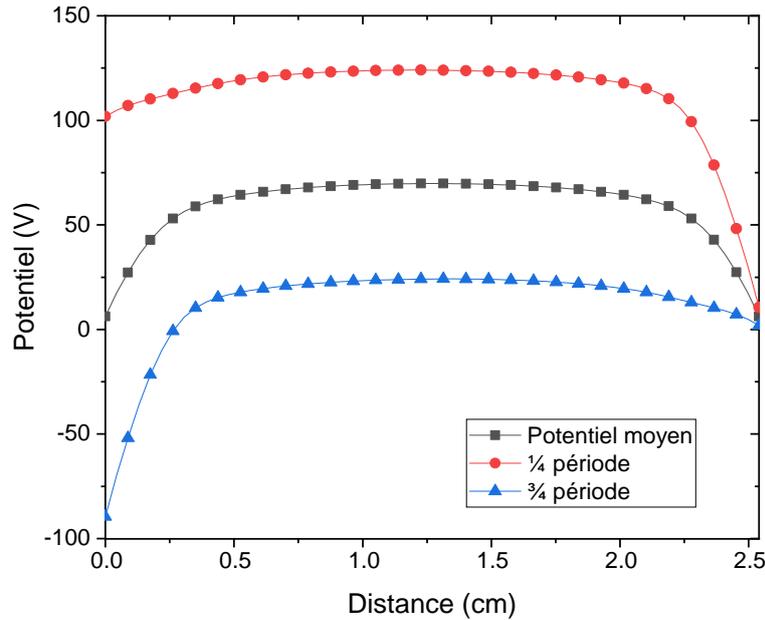


FIGURE 2.10 – Évolution du potentiel au sein d'une période RF

sont reportés figure 2.12. Nous pouvons remarquer que le champ électrique est, à chaque instant, quasiment nul dans la zone ambipolaire. Il augmente fortement dans les gaines sous l'effet de la chute de potentiel avec lequel il est en phase. Il y atteint des valeurs de l'ordre quelques $10^4 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ en amplitude. En faisant un parallèle avec la densité des électrons (figure 2.8), nous remarquons que les électrons sont repoussés des gaines lorsque la norme du champ électrique y augmente : les électrons étant chargés négativement, ils vont être ramenés au centre de la décharge sous l'effet d'une dérive importante.

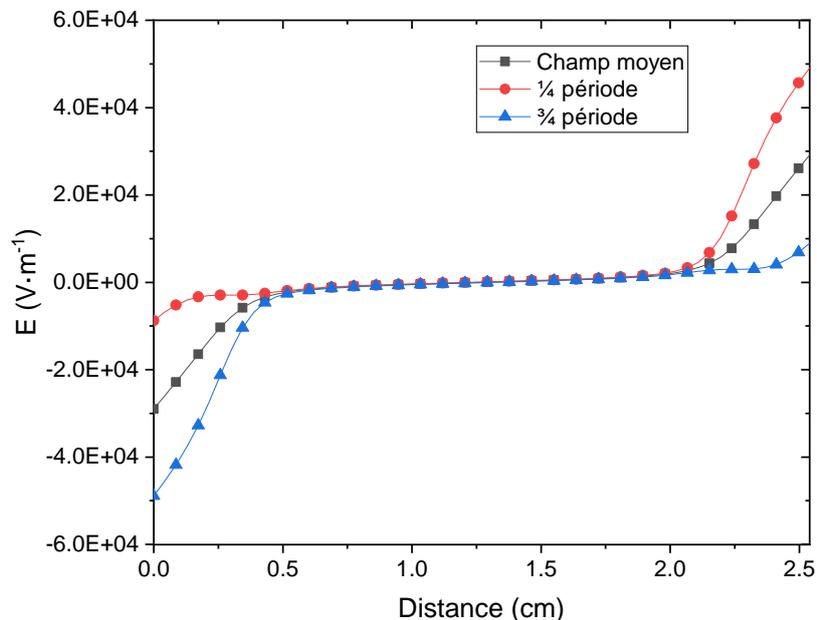


FIGURE 2.12 – Évolution du champ électrique au sein d'une période RF

Afin de comparer les champs électrique et effectif pour Ar^+ , nous avons représentés leurs évolutions en fonction de la phase du cycle RF au bord de l'électrode de gauche sur la figure 2.13. Nous pouvons d'abord remarquer que les deux champs sont en quadrature de phase. La réponse des ions au champ électrique a donc un retard de phase de 90° . L'effet d'inertie des ions amortit grandement l'amplitude du champ effectif par rapport à celle champ électrique

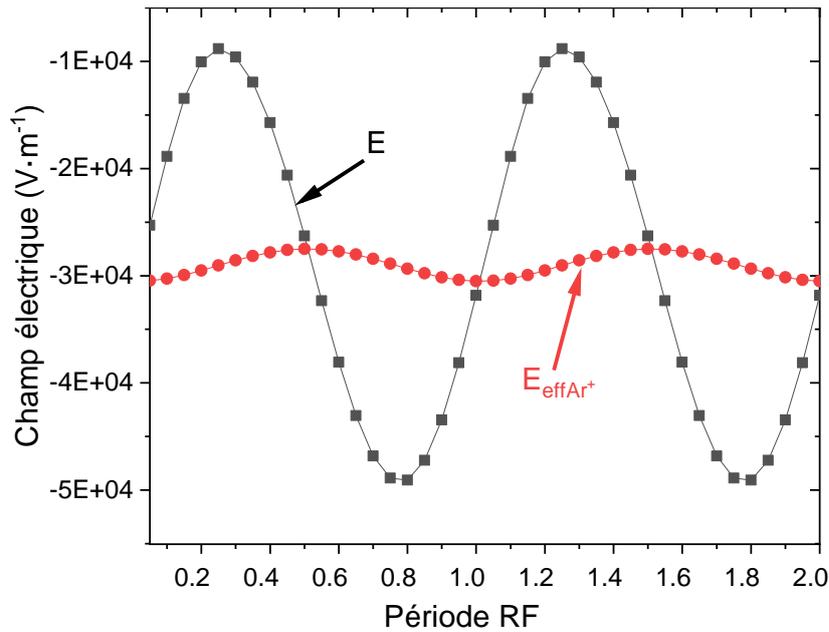


FIGURE 2.13 – Évolution du champ électrique et du champ effectif d'Ar⁺ au bord de l'électrode de gauche en fonction du cycle RF

qui est 13 fois plus importante. Ces deux champs oscillent autour de la même valeur moyenne, ici $-3 \cdot 10^4 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$, conformément à l'équation (2.58).

2.7.4 Caractéristiques énergétiques

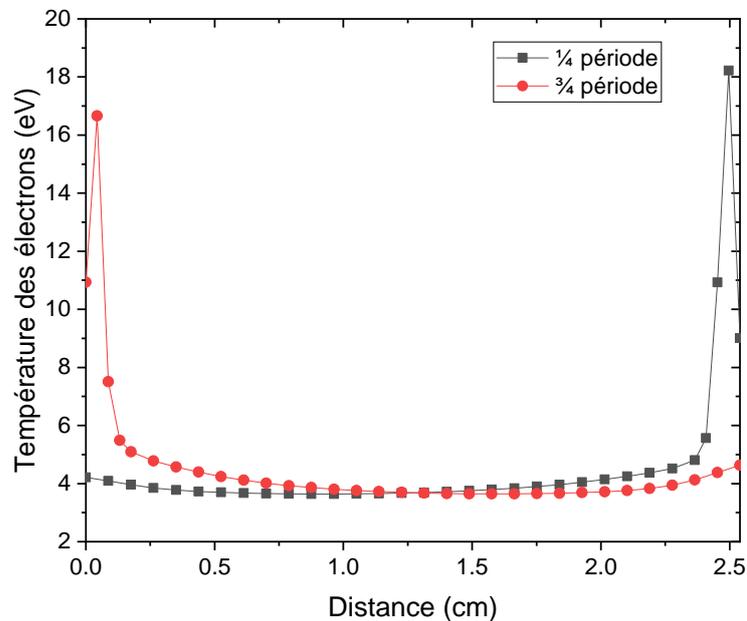


FIGURE 2.14 – Évolution du profil axial de la température des électrons au sein d'une période RF

L'équation de conservation de l'énergie des électrons nous permet d'obtenir leur température. Les profils axiaux des valeurs instantanées de cette dernière au quart et aux trois quarts de la période RF sont représentés figure 2.14. Ces profils présentent deux zones distinctes, un fort pic de température pouvant aller jusqu'à 18 eV dans la gaine où il y a peu d'électrons (voir figure 2.8) et donc quand le champ électrique est le plus fort pour les accélérer. Ces

températures importantes dans les gaines expliquent le profil d'ionisation directe qui nécessite des électrons énergétiques. Le reste du profil est globalement plat et compris entre 3.5 et 4 eV. Notons que la température des électrons au centre de la décharge reste constante dans le temps.

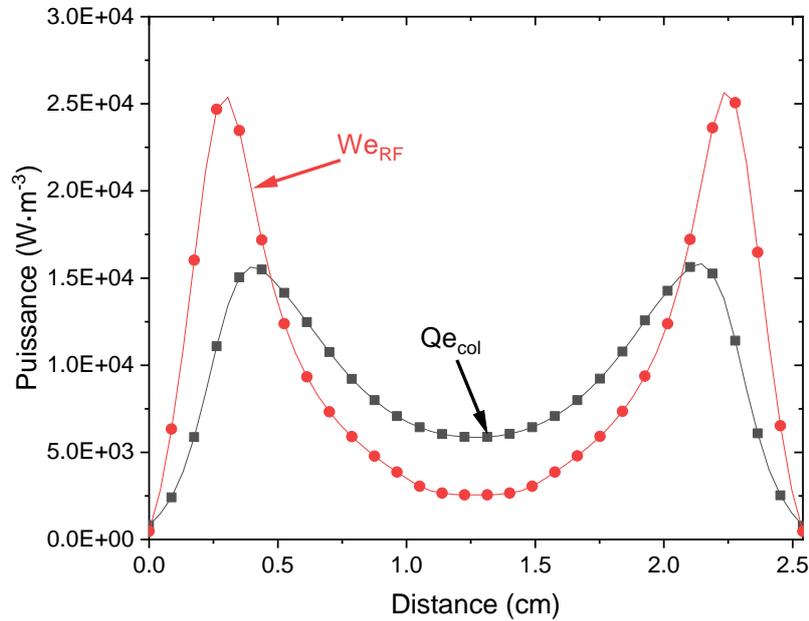


FIGURE 2.15 – Répartition spatiale des densités de puissances transmises par le champ et perdues par collision

La figure 2.15 représente la densité de puissance fournie par la source RF et transmise aux électrons par le champ électrique ($W_{e_{RF}}$) et dissipée lors des collisions avec les espèces du plasma ($Q_{e_{col}}$). La puissance est déposée par la RF des frontières de gaines jusqu'au centre de la décharge. Elle est maximale au niveau des lisières de gaines. Il en est de même pour la densité de puissance perdue par collisions, qui est toutefois légèrement supérieure au centre et inférieure dans les gaines à la puissance fournie.

Nous pouvons calculer la puissance fournie par le générateur RF avec l'équation (2.17). Celle-ci vaut 8 W. La majeure partie de cette puissance est dissipée par les collisions (environ 93%), la part restante est perdue aux parois des électrodes.

En ce qui concerne le détail des puissances perdues par collision, nous avons trois réactions par impact électronique qui vont dissiper l'énergie des électrons : les deux réactions d'ionisations et l'excitation du métastable. Il y a également une réaction de désexcitation du métastable qui va, suite à un impact avec un électron, retourner à son état fondamental en transférant cette énergie (de 11.56 eV) à l'électron incident, le métastable agit alors comme un réservoir d'énergie pouvant activer des processus autrement que par impact d'électrons. L'énergie des électrons est très largement perdue dans le processus d'excitation de l'argon, qui représente 93% des pertes. Le reste se partage entre l'ionisation directe comptant pour 6% et 1% dans l'ionisation à partir du métastable. L'excitation est bien plus importante car l'énergie de seuil est plus petite, de 4.21 eV, que celle de l'ionisation directe. L'ionisation à partir du métastable dissipe très peu d'énergie mais est efficace dans l'ensemble du plasma car elle nécessite des électrons de bien plus faible énergie.

2.8 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le modèle fluide retenu pour la description des décharges RF, utilisant l'hypothèse classique de dérive-diffusion. Ce modèle résulte en un

système d'équations comprenant l'équation d'énergie des électrons et les équations de continuité des espèces chargées, électrons ou ions, ainsi que celles des espèces neutres métastables qui suivent la dynamique de la décharge. Le modèle est complété par l'équation de Poisson et les équations de champ effectif des ions. Les espèces neutres sont, quant à elles, prises en compte dans un module de chimie.

Ces espèces ayant des temps caractéristiques de production, de réaction ou de transport pouvant être bien plus longs que la période RF, typiquement de l'ordre de la ms, le temps d'intégration de ce module est de l'ordre de la seconde. Pour des décharges électronégatives, comme celles attendues en acétylène, les temps caractéristiques de certains ions peuvent être aussi de l'ordre de la ms. La disparité des ordres de grandeur des temps caractéristiques rend la convergence du modèle difficile à obtenir puisqu'il faudrait résoudre un très grand nombre de périodes RF pour atteindre l'état permanent pour ces ions. Aussi, afin de diminuer les temps de calcul, avons-nous développé un module de résolution sur des temps longs qui intègre les équations de continuité des espèces neutres et des ions à travers l'introduction d'un ion-image pour chaque ion de la décharge.

Nous avons montré la validité de cette approche et illustré son utilisation sur le cas simple d'une décharge d'argon dont nous avons analysé la dynamique. Dans la suite de ce travail, nous allons adapter ce modèle pour des décharges réactives d'Ar/C₂H₂ dans différentes configurations d'alimentation en gaz de charge.

2.9 Références

- [1] A Von Keudell and V Schulz-Von Der Gathen. Foundations of low-temperature plasma physics—an introduction. *Plasma Sources Science and Technology*, 26(11) :113001, 2017.
- [2] LL Alves, A Bogaerts, V Guerra, and MM Turner. Foundations of modelling of nonequilibrium low-temperature plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 27(2) :023002, 2018.
- [3] CM Ferreira and A Ricard. Modelling of the low-pressure argon positive column. *Journal of Applied Physics*, 54(5) :2261–2271, 1983.
- [4] Mari Shibata Mari Shibata, Toshiaki Makabe Toshiaki Makabe, and Nobuhiko Nakano Nobuhiko Nakano. Effect of surface material on spatiotemporal structure in a 2 rf glow discharge. *Japanese journal of applied physics*, 34(11R) :6230, 1995.
- [5] P Coche, V Guerra, and LL Alves. Microwave air plasmas in capillaries at low pressure i. self-consistent modeling. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 49(23) :235207, 2016.
- [6] Michael A Lieberman and Allan J Lichtenberg. Principles of plasma discharges and materials processing. *MRS Bulletin*, 30(12) :899–901, 1994.
- [7] Evangelos Gogolides and Herbert H Sawin. Continuum modeling of radio-frequency glow discharges. i. theory and results for electropositive and electronegative gases. *Journal of applied physics*, 72(9) :3971–3987, 1992.
- [8] Joseph Oakland Hirschfelder, Charles F Curtiss, and R Byron Bird. Molecular theory of gases and liquids. *Molecular theory of gases and liquids*, 1964.
- [9] R Byron Bird, Warren E Stewart, and Edwin N Lightfoot. Transport phenomena john wiley & sons. *New York*, 413, 1960.
- [10] Earl Wadsworth McDaniel and Edward Allen Mason. Mobility and diffusion of ions in gases. 1973.
- [11] D Herrebout, A Bogaerts, M Yan, R Gijbels, W Goedheer, and E Dekempeneer. One-dimensional fluid model for an rf methane plasma of interest in deposition of diamond-like carbon layers. *Journal of Applied Physics*, 90(2) :570–579, 2001.
- [12] Jean-Loup Delcroix and Abraham Bers. *Physique des plasmas*, volume 1. Les Ulis (Essonne) : EDP sciences, 1966.
- [13] GJM Hagelaar and L C Pitchford. Solving the boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models. *Plasma Sources Science and Technology*, 14(4) :722, 2005.
- [14] BOLSIG+ solver ver. 03/2016. Biagi-v7.1 database (ar), août 2019. www.lxcat.net.
- [15] Bonnie J McBride. *Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species*, volume 4513. National Aeronautics and Space Administration, Office of Management . . ., 1993.
- [16] Robert J Kee, Fran M Rupley, Ellen Meeks, and James A Miller. Chemkin-iii : A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics. Technical report, Sandia National Labs., Livermore, CA (United States), 1996.
- [17] Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Jr. Gardiner, Vitali V. Lissianski, and Zhiwei Qin. Gri_mech 3.0, juillet 1999. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [18] AP Hickman. Approximate scaling formula for ion–ion mutual neutralization rates. *The Journal of Chemical Physics*, 70(11) :4872–4878, 1979.

- [19] J Benedikt. Plasma-chemical reactions : low pressure acetylene plasmas. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(4) :043001, 2010.
- [20] Tatiana Novikova, Billel Kalache, Pavel Bulkin, K Hassouni, W Morscheidt, and P Roca i Cabarrocas. Numerical modeling of capacitively coupled hydrogen plasmas : Effects of frequency and pressure. *Journal of applied physics*, 93(6) :3198–3206, 2003.
- [21] MA Cazalilla, Nicolás Lorente, R Diez Muino, J-P Gauyacq, D Teillet-Billy, and PM Echenique. Theory of auger neutralization and deexcitation of slow ions at metal surfaces. *Physical Review B*, 58(20) :13991, 1998.
- [22] Dimitris P Lymberopoulos and Demetre J Economou. Fluid simulations of glow discharges : Effect of metastable atoms in argon. *Journal of applied physics*, 73(8) :3668–3679, 1993.
- [23] Billel Kalache, Tatiana Novikova, A Fontcuberta i Morral, P Roca i Cabarrocas, W Morscheidt, and Khaled Hassouni. Investigation of coupling between chemistry and discharge dynamics in radio frequency hydrogen plasmas in the torr regime. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 37(13) :1765, 2004.
- [24] Gautier Tetard, Armelle Michau, Swaminathan Prasanna, Jonathan Mougénot, Pascal Brault, and Khaled Hassouni. Discharge dynamics, plasma kinetics and gas flow effect in argon–acetylene discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 30(10) :105015, 2021.
- [25] Suhas V Patankar. *Numerical heat transfer and fluid flow*. CRC press, 2018.
- [26] Martin Berzins and RM Furzeland. *A User’s Manual for SPRINT—a Versatile Software Package for Solving Systems of Algebraic, Ordinary and Partial Differential Equations : Algebraic and Ordinary Differential Equations*. University of Leeds, Department of Computer Studies, 1985.
- [27] Carl-Erik Fröberg. *Introduction to numerical analysis*, volume 6. Addison-Wesley Reading, MA, 1965.
- [28] Gerhard Wanner and Ernst Hairer. *Solving ordinary differential equations II*, volume 375. Springer Berlin Heidelberg, 1996.

Chapitre 3

Modélisation de l'équilibre des décharges Ar/C₂H₂

3.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à la description de décharges d'argon-acétylène pour différentes valeurs de la vitesse d'alimentation du gaz de charge dans le cas d'un mélange Ar/C₂H₂ 96%/4%.

La problématique de l'écoulement au sein du réacteur s'est posée lors de la prise en compte des processus de dépôt de certaines espèces sur la surface des électrodes. En effet, les radicaux hydrocarbonés réagissent avec la paroi et peuvent s'y déposer pour former un film. La perte de matière induite par cet effet doit être compensée par un apport en gaz de charge afin de conserver la masse et la pression dans le réacteur. Pour prendre en compte cet effet, nous avons développé un modèle conservatif d'écoulement axial dans l'espace inter-électrode depuis l'électrode douche par laquelle on introduit le gaz de charge jusqu'à la seconde électrode appelée électrode d'arrêt. Outre cette configuration principale, nous avons également étudié d'autres configurations d'alimentation, notamment celles où la diffusion est assez rapide pour permettre un mélange efficace au sein du réacteur. Pour ce faire, un modèle d'écoulement radial au sein d'un réacteur dans lequel est situé l'espace inter-électrode où à lieu la décharge à été mis en place.

Après avoir présenté ce modèle, nous discuterons le schéma cinétique adopté ainsi que les réactions de surface considérées : dépôt des radicaux, neutralisation des ions ou encore recombinaison. Étant donnée la prédominance de l'argon dans le mélange initial, nous mettrons un accent particulier sur les réactions où le métastable Ar* de l'argon est mis en jeu, notamment les réactions de quenching dissociatif et d'ionisation de l'acétylène. Une première croissance moléculaire simple, allant jusqu'à des espèces contenant 8 atomes de carbones sera exposée.

Une réflexion sera portée sur les conditions aux limites à adopter au niveau des électrodes où le dépôt et la perte d'espèces a lieu. Nous développerons en particulier des conditions aux limites conservatives liées à l'écoulement. En ce qui concerne l'alimentation par électrode douche, deux situations seront étudiées. L'une supposant un écoulement purement convectif où la composition de la décharge proche de l'électrode d'alimentation est prescrite par celle du gaz de charge. L'autre, qui concerne les faibles valeurs de Peclet, prend en compte un écoulement à la fois diffusif et convectif et autorise une rétrodiffusion des espèces vers l'alimentation.

Une description de la dynamique de la décharge et de la cinétique de réaction sera faite pour différents types de conditions aux limites et du débit du gaz alimentant le réacteur à travers une électrode douche. En outre, le rôle primordial du métastable de l'argon sur les processus d'ionisation et de dissociation des espèces carbonées sera souligné, en effet, l'influence de la vitesse d'injection et donc le temps de séjour des éléments chimiques va notamment se traduire par une évolution des régimes d'ionisation passant d'une décharge dominée par Ar⁺ à bas débits à une décharge gouvernée par l'ion C₂H₂⁺ formé par l'ionisation Penning. Nous étudierons également l'influence du débit d'alimentation du gaz de charge sur la conversion de l'acétylène et sur la croissance moléculaire tant des neutres que des espèces chargées.

Nous consacrerons une dernière partie à l'étude de l'impact des transferts entre la décharge située dans l'espace inter-électrode et le gaz entourant la zone de décharge sur la composition du plasma et la dynamique de la décharge. Nous considérerons deux situations correspondant aux deux valeurs limites, soit 0 et 1, du rapport du volume de la décharge sur le volume du réacteur. Ces deux ratios correspondent respectivement à un cas où la décharge est fortement diluée dans le volume du réacteur et où le transfert de matière y est largement dominé par la diffusion, le second traite du cas où la décharge occupe l'ensemble du volume et pour lequel le débit d'alimentation influence fortement la dynamique. L'influence du débit sur l'ionisation et la chimie sera également étudiée. Il en sera de même concernant l'effet de la géométrie au regard du travail effectué sur l'alimentation par électrode douche.

3.2 Alimentation par électrode douche

L'électrode douche est un moyen permettant d'alimenter une décharge avec un mélange gazeux au travers d'une électrode pouvant prendre la forme d'un grille métallique [1] ou d'une pièce percée d'une multitude de trous [2, 3]. Le mélange gazeux s'écoule dans l'axe entre les deux électrodes comme le présente le schéma de la figure 3.1. L'électrode opposée à l'électrode douche est appelée « électrode d'arrêt ». Dans cette configuration, l'écoulement a lieu suivant l'axe du réacteur et une partie de la matière est perdue par transfert radial. On peut rapprocher cette configuration de celle d'un réacteur à écoulement piston, que l'on retrouve classiquement en génie des procédés, avec des pertes radiales.

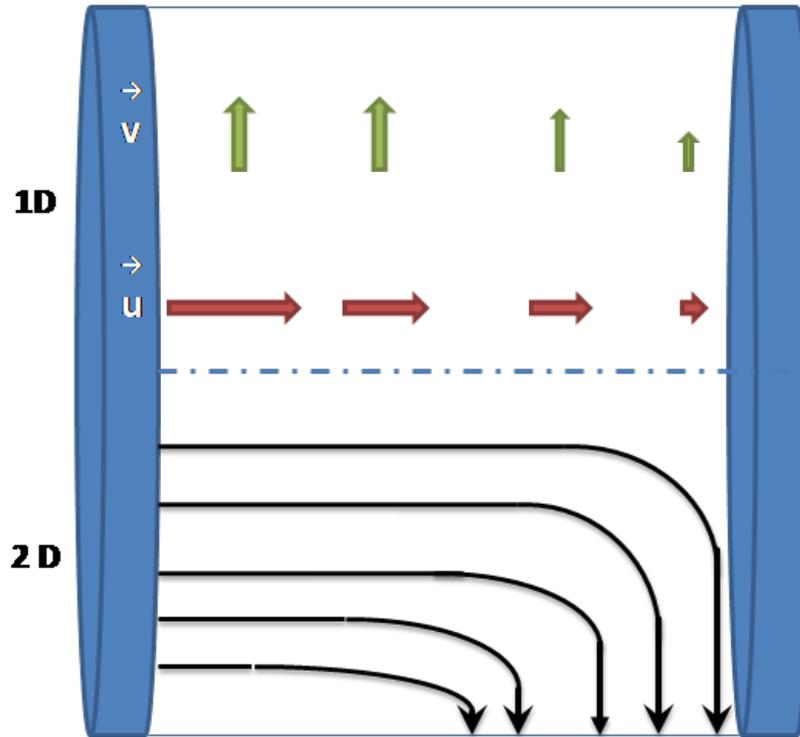


FIGURE 3.1 – Schéma de l'alimentation par électrode douche, ici sur l'électrode de gauche. Les parties supérieure et inférieure correspondent respectivement à la représentation 1D et 2D de l'écoulement. \vec{u} désigne la vitesse axiale du gaz et \vec{v} la vitesse radiale.

Coltrin et Kee [4,5] ont développé un modèle mathématique pour modéliser l'écoulement d'un gaz à travers un média poreux dans le cadre d'un réacteur de dépôt de silane qui correspond au cas de l'électrode douche : le modèle de *stagnation line*. Ce modèle repose sur l'hypothèse d'une fonction de courant parabolique et d'une composante radiale constante du gradient de pression. Il nous permet de décrire l'évolution de la vitesse axiale du gaz u ainsi que sa vitesse radiale v à l'aide des deux équations de conservations suivantes [4] :

$$\frac{d\rho u}{dx} = 2\rho V \quad (3.1)$$

$$\rho u \frac{dV}{dx} + \rho V^2 = -\Lambda + \frac{d}{dx} \left(\eta \frac{dV}{dx} \right) \quad (3.2)$$

Où η est la viscosité dynamique du gaz de charge et $V = \frac{v}{r}$, qui représente le rapport de la composante radiale de la vitesse sur le rayon r , est le facteur d'accélération. Λ représente la composante radiale du gradient de pression :

$$\Lambda = \frac{1}{r} \frac{dP}{dr} \quad (3.3)$$

Dans le cadre de cette théorie, le terme Λ est une constante. Numériquement, elle est déterminée de manière itérative pour satisfaire les conditions aux limites sur la vitesse d'alimentation au niveau de l'électrode douche, donc $u(0) = u_{alim}$, et de l'électrode d'arrêt où $u(L)$ est donnée par le flux matière déposé ou extrait de la surface d'électrode.

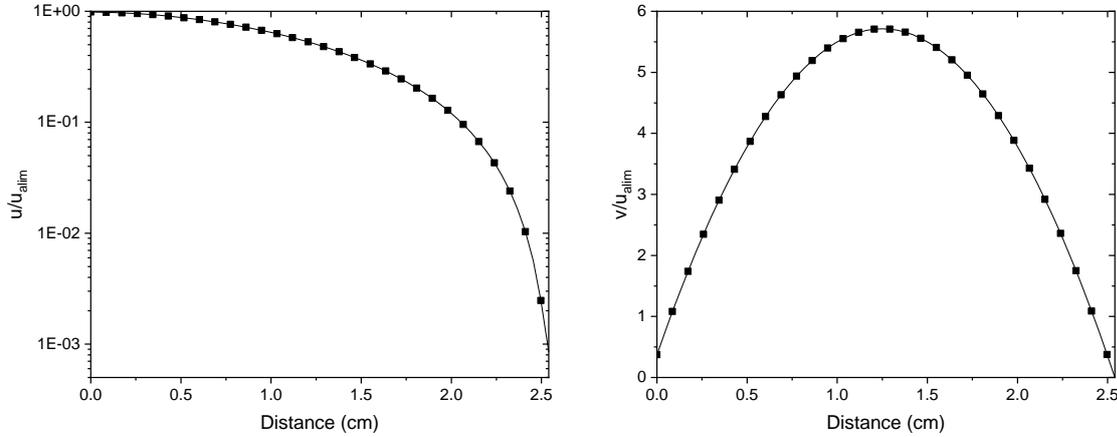


FIGURE 3.2 – Profils axiaux normalisés par rapport à la vitesse d'alimentation pour la vitesse axiale et la vitesse radiale

Les profils axiaux normalisés par rapport à la vitesse d'alimentation u_{alim} obtenus à l'aide du modèle d'écoulement sont représentés figure 3.2. D'abord constante au voisinage de l'électrode douche, la vitesse axiale u diminue en présentant un gradient de plus en plus important jusqu'à l'électrode d'arrêt où elle prend la valeur donnée par la densité de flux massique déposé à l'électrode u_{elec} . Le rapport de la vitesse radiale sur le rayon V adopte un profil parabolique entre les deux électrodes. Il est maximum au centre de la décharge. Ce rapport est en fait relié à la perte de matière par transport convectif radial en dehors de la région inter-électrode où a lieu la décharge.

Cette description de l'écoulement est prise en compte dans l'équation de continuité 2.3 des espèces via un terme source F_s . Dans le cas d'une électrode douche, ce terme de transport prend la forme suivante :

$$F_s = -\frac{d\rho u Y_s}{dx} + Y_s \frac{d\rho u}{dx} \quad (3.4)$$

Le premier terme de droite correspond à la divergence du flux convectif dans l'espace inter-électrode, le second est un terme de perte radiale de l'espèce s lié à l'écoulement et qui apparaît comme un terme source.

3.3 Réacteur parfaitement agité continu

Nous pouvons comparer le flux convectif issu de l'alimentation par électrode douche avec une configuration d'alimentation latérale qui correspond aux configurations les plus communément répandues dans la littérature [6]. Cette configuration permet d'obtenir un réacteur parfaitement agité continu (RPAC). Dans ce cas, l'alimentation se fait par ajout du gaz de charge dans le réacteur à travers l'espace de la décharge délimité par les deux électrodes comme le montre la figure 3.3. La configuration détaillée de l'espace inter-électrode, lieu de la décharge, contenu dans l'enceinte plus large du réacteur est illustrée figure 3.4. Dans cette configuration, l'effet de l'alimentation va dépendre du ratio entre le volume de la zone de décharge V_D , donc l'espace inter-électrode, et celui de l'enceinte du réacteur V_R . Nous nommerons ce ratio δ :

$$\delta = \frac{V_D}{V_R} \quad (3.5)$$

Le paramètre δ permet d'estimer le temps de résidence dans la décharge. Néanmoins, la littérature ne donne souvent que peu d'informations à ce sujet. Des estimations à partir de données récoltées sur des montages expérimentaux de la littérature tendent à indiquer que ce paramètre varie beaucoup : de $5 \cdot 10^{-3}$ [7] à 0.5 [8]. À titre d'exemple, le réacteur RF du site d'Orléans du GREMI correspond à un $\delta = 0.09$.

Afin d'illustrer la variété de cas tout en évitant de multiplier les simulations, nous allons concentrer l'étude de l'alimentation de la configuration RPAC à celle de deux cas asymptotiques correspondant à $\delta \rightarrow 0$, qui correspond au cas où la diffusion entre l'espace dédié à la décharge et le gaz contenu dans le réacteur est dominante et $\delta \rightarrow 1$, configuration pour laquelle le plasma occupe tout le volume du réacteur.

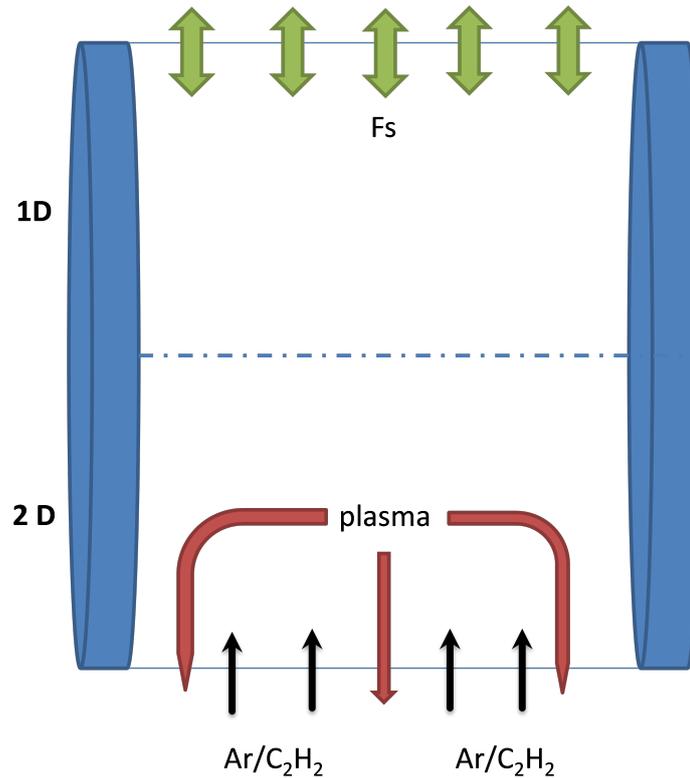


FIGURE 3.3 – Schéma de l'alimentation latérale du RPAC. Les parties supérieure et inférieure correspondent respectivement à la représentation 1D et 2D de l'écoulement. F_s désigne la contribution liée au flux dans l'équation de conservation des espèces.

Description

Dans le cas du RPAC, la décharge est en contact avec le gaz de charge contenu dans le volume du réacteur. Si au départ celui-ci n'est constitué que des espèces initiales du mélange, il va y avoir une interaction entre les espèces créées dans le plasma et le gaz entourant la décharge : les nouvelles espèces neutres vont se diluer dans le volume du gaz par diffusion et venir en modifier la composition. Nous supposons que les espèces chargées sont confinées dans l'enceinte de la décharge. Nous supposons également que le gaz est parfaitement mélangé en dehors de l'espace inter-électrodes, ce qui signifie qu'il n'y a pas de variation spatiale de la composition dans cette région. Les termes ayant trait aux caractéristiques du gaz dans le réacteur en dehors de la zone de décharge sont désignés avec l'exposant R . Au vu des hypothèses formulées ci-dessus, nous pouvons réduire l'étude du mélange gazeux dans le réacteur à une géométrie 0D où chaque espèce est caractérisée par une seule valeur de la

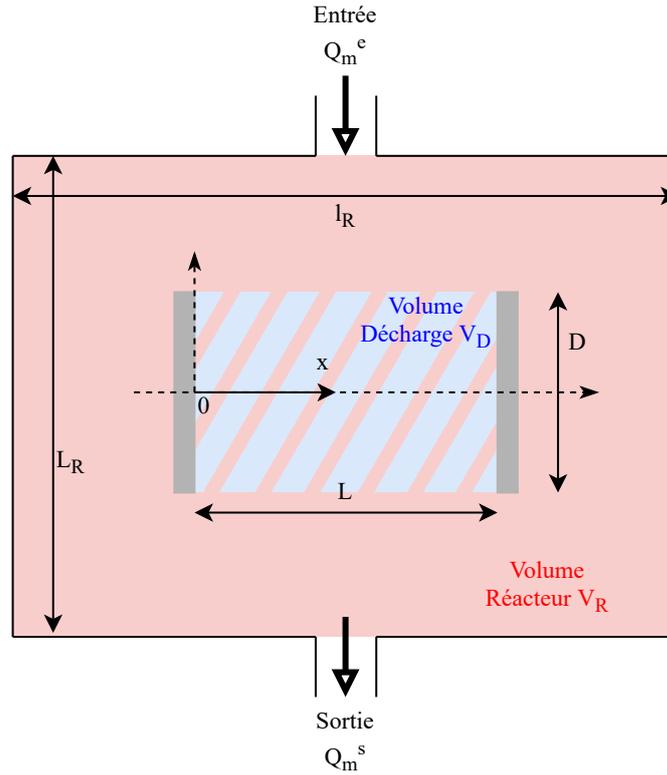


FIGURE 3.4 – Schéma de l'alimentation latérale du RPAC avec l'espace de la décharge contenue entre les deux électrodes en bleu et le volume de l'enceinte du réacteur en rouge

concentration et où les équations de continuité sont de la forme :

$$\frac{\partial \rho_s^R}{\partial t} = \frac{1}{V_R - V_D} (Q_m^e Y_s^e - Q_m^s Y_s^R) - \frac{2\pi D}{V_R - V_D} \int_0^L \frac{h_s}{2} (\rho_s^R - \rho_s(x)) dx + \dot{w}_s^R \quad (3.6)$$

Le coefficient h_s est le coefficient de transfert de masse, déterminé par le ratio entre le coefficient de diffusion de l'espèce s et le diamètre de l'électrode.

$$h_s = \frac{D_s}{D} \quad (3.7)$$

L'équation (3.6) dépend également des débits massiques d'entrée et de sortie, respectivement Q_m^e et Q_m^s . Le terme de flux convectif, F_s , dans l'équation de continuité des espèces dans la décharge (2.3) rend compte de l'alimentation et dépend du paramètre δ .

Décharge diluée : $\delta \rightarrow 0$

Dans le cas où $\delta \rightarrow 0$, le volume de la décharge est très petit devant celui de l'enceinte du réacteur. Dans cette configuration, les espèces de la décharge sont tellement diluées dans le volume gazeux plus important entourant l'espace inter-électrode que la composition du gaz entourant la décharge dans l'enceinte du réacteur peut être supposée identique à celle du gaz de charge. De ce point de vue, cette configuration peut être rapprochée de la condition convective de l'alimentation par électrode douche. L'alimentation de l'espace inter-électrode peut être décrite par un flux de transfert de masse uniforme le long de la surface délimitant la zone de décharge. Le terme de flux convectif, F_s , décrivant l'apport de matière par le gaz de charge dans les équations de continuité prend la forme suivante :

$$F_s = 4h_s \frac{(\rho_s - \rho_s^{alim})}{D} \quad (3.8)$$

Décharge non-diluée $\delta \rightarrow 1$

Le second cas asymptotique représente la configuration où le volume de la décharge est similaire au volume du réacteur. Le flux massique entrant des espèces Q_m^e correspond alors à celui de l'alimentation. Le flux sortant de l'espèce s est donné par le produit de la fraction massique Y_s de s par le débit massique total en sortie Q_m^s . Notons que les débits massiques d'entrée et de sortie de la décharge ne sont pas égaux à cause de la perte de matière par dépôt sur les parois du réacteur. Le flux de l'alimentation F_s est alors donné par :

$$F_s = \frac{(Q_m^e Y_s^e - Q_m^s Y_s^R)}{V_D} \quad (3.9)$$

3.4 Schéma cinétique en surface et en volume

Afin d'étudier le comportement de la décharge et l'influence des premiers précurseurs sur la formation de premiers clusters dont la taille atteint 8 atomes de carbone, nous allons utiliser le schéma cinétique décrit ci-dessous. Un accent sera mis sur les réactions mettant en jeu le métastable de l'argon et les espèces carbonées par le biais des réactions de quenching permettant une dissociation ou une ionisation par Penning des espèces.

Les ions et les radicaux créés par l'intermédiaire des réactions par impact d'électrons possèdent une forte réactivité avec la surface des électrodes où elles vont réagir pour former un dépôt hydrocarboné ou bien se recombiner pour créer des espèces qui sont transportées dans le volume inter-électrode.

3.4.1 Schéma cinétique

Les décharges Ar/C₂H₂ présentées dans ce chapitre prennent en compte 32 espèces répertoriées dans le tableau 3.1. La croissance des hydrocarbures est limitée à des molécules et des ions contenant au plus 8 atomes de carbone. Les molécules d'hydrocarbure stables sont des polyynes¹. Ce sont des molécules très insaturées du type C_xH₂, où x est un nombre pair, ici composée d'une succession de liaisons triples et simple entre les atomes de carbones. Par exemple, la molécule de C₆H₂ est de la forme topologique suivante :



Le schéma cinétique adopté prend en compte des ions positifs et négatifs hydrocarbonés issus de croissance par addition de C₂H₂ ou de processus d'ionisation ou d'attachement d'électrons. Les premières collisions entre l'acétylène et les électrons vont mener à la formations de petits radicaux carbonés tels que le C₂ ou le CH₂ qui vont principalement se déposer à la surface et participer à la formation d'un film. L'argon peut être excité à un état métastable Ar* par impact d'électrons. Cet état regroupe en fait quatre états excités : les états métastables 1S5 et 1S3 ainsi que les radiatifs 1S4 et 1S2. Cette espèce joue un rôle prépondérant dans la dynamique de la décharge d'une part à travers des réactions de désexcitations dissociatives permettant de former des radicaux après impact sur les C₂H₂ et les polyynes et d'autre part par l'intermédiaire de l'ionisation Penning de ces dernières.

Le schéma cinétique adopté peut être divisé en trois grandes parties : une première qui tient compte des réactions par collision des électrons avec les espèces lourdes répertoriées dans le tableau 3.2, une seconde pour les réactions entre neutres uniquement (tableau 3.3) et une dernière décrivant les interactions ion-ion et ion-neutre listées dans le tableau 3.4.

En ce qui concerne les réactions entre les électrons et les espèces lourdes, ions et neutres, nous utilisons des données de sections efficaces de la base LXCat [9] pour les réactions avec l'argon et son métastable. L'ensemble des données pour les collisions entre les électrons,

1. Les polyynes ne doivent pas être confondus avec le polyacétylène qui est un polymère de motif C₂H₂.

l'acétylène ainsi que les autres espèces hydrocarbonées contenant au plus deux atomes, sont issus des travaux de Janev et Reiter [10]. Ces sections efficaces sont issues d'une compilation de calculs semi-empiriques et de données expérimentales. Bien que déterminés pour les plasmas de fusion à l'origine, ces jeux de sections sont largement utilisés dans le cas des plasmas froids. Celles pour l'ionisation des C₄H₂ et C₆H₂ sont issues de la base de données du NIST [11], les données pour l'ionisation du C₈H₂ ne sont pas disponibles, nous avons donc utilisé les mêmes valeurs de sections efficaces que celle du C₆H₂. Le jeu de données de sections efficaces pour l'hydrogène est également issu des résultats expérimentaux compilés par Yoon et coll. [12]. Les valeurs mesurées ont été prises en compte pour les sections efficaces des réactions d'attachement menant à la formation des anions C₂H⁻ et C₄H⁻ [13]. Les valeurs utilisées pour les anions plus lourds ont été obtenues via les travaux théoriques menés sur les plasmas d'astrophysique [14]. Nous avons pris en compte deux types de réaction d'attachement : l'une dissociative sur un neutre stable et l'autre radiatif sur les radicaux du type C_xH.

En plus de ces processus réactifs, nous considérons des collisions sur le C₂H₂ et le H₂ qui interviennent dans la dissipation de l'énergie des électrons. Ces réactions ne modifient pas la composition du plasma. Ainsi, nous avons choisi d'inclure l'excitation de l'acétylène depuis son état fondamental C₂H₂⁰ vers les trois premiers états vibrationnels : C₂H₂^{v=5}, C₂H₂^{v=2} et C₂H₂^{v=3}, ainsi que les deux états électroniquement excités non-dissociatifs représentés par C₂H₂^{*}. De même nous prenons en compte les trois niveaux d'excitation vibrationnelles H₂^{v=1,2,3}. Ces différents états excités ne sont pas différenciés dans les autres réactions impliquant l'acétylène ou l'hydrogène moléculaire.

TABLEAU 3.1 – Liste des espèces considérées dans le modèle

Espèces	Ions	Radicaux
Ar	Ar ⁺ , ArH ⁺	Ar*
C ₂ H ₂	C ₂ H ₂ ⁺ , C ₂ H ⁺ , C ₂ H ⁻	C ₂ H, C ₂ , CH ₂ , CH, C
H ₂	H ₂ ⁺	H
C ₄ H ₂	C ₄ H ₂ ⁺ , C ₄ H ⁻	C ₄ H, C ₄ H ₃
C ₆ H ₂	C ₆ H ₂ ⁺ , C ₆ H ₄ ⁺ , C ₆ H ⁻	C ₆ H, C ₆ H ₃
C ₈ H ₂	C ₈ H ₂ ⁺ , C ₈ H ₆ ⁺ , C ₈ H ⁻	C ₈ H

Les réactions entre espèces hydrocarbonées sont largement inspirées de données issues de la combustion et notamment des travaux de Frenklach [18,19]. Une attention doit être portée au choix des constantes de vitesses, notamment sur les gammes de températures sur lesquelles elles sont valables. Par exemple, le mécanisme *H-abstraction-C₂H₂-addition* (HACA) menant à la formation de molécules aromatiques n'est pas pris en compte. En effet, ce mécanisme n'est activé qu'à haute température, typiquement de l'ordre de 1000-1500 K [20]. Bien que certains auteurs l'utilisent dans des modèles de décharges RF d'acétylène [21,22], la nécessité d'une activation thermique et l'absence de cycles aromatiques dans tous les résultats d'expériences menées sur les plasmas RF d'acétylène [7] ou d'argon-acétylène [23] a motivé notre choix de ne pas considérer le mécanisme HACA dans notre schéma cinétique.

Les constantes de vitesses utilisées dans ce schéma et issues de la combustion sont donc valables à 300 K. Une première chimie des petits radicaux, C, C₂ ou encore C₂H créés par impact des électrons va amorcer une croissance moléculaire par addition de C₂H₂ ou du radical C₂H pour former des polyynes [18,24].

L'argon métastable intervient dans une réaction de dissociation de l'acétylène conduisant à la formation du C₂H, elle est couplée avec la réaction Penning pour former l'ion C₂H₂⁺. Si la constante de réaction globale de désexcitation de l'Ar* sur le C₂H₂ est connue et a été mesurée [25], le taux de branchement entre la dissociation menant à C₂H et l'ionisation Penning est sujet à débat. Nous avons adopté une valeur de 0.7/0.3 recommandée dans la référence [25]. Toutefois l'influence de ce taux de branchement n'est pas significative dans notre cas et sera discutée dans le paragraphe 3.7.2.

TABLEAU 3.2 – Réactions par impact d'électrons

Réactions par impact électronique	Énergie de seuil (eV)	Réf.
$e^- + \text{Ar} \longrightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$	15.80	[9]
$e^- + \text{Ar} \longrightarrow \text{Ar}^* + e^-$	11.56	[9]
$e^- + \text{Ar}^* \longrightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$	4.21	[9]
$e^- + \text{Ar}^* \longrightarrow \text{Ar} + e^-$	-11.56	[9]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + 2e^-$	11.4	[10]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}^+ + \text{H} + 2e^-$	16.5	[10]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H} + e^-$	7.5	[10]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH} + \text{CH} + e^-$	10.6	[10]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2 + \text{H}_2 + e^-$	8.7	[10]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2 + \text{H} + \text{H} + e^-$	11.4	[10]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C} + \text{CH}_2 + e^-$	9.8	[10]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2^+ \longrightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	0.0	[10]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2^+ \longrightarrow \text{C}_2 + \text{H} + \text{H}$	0.0	[10]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2^+ \longrightarrow \text{CH} + \text{CH}$	0.0	[10]
$e^- + \text{C}_2\text{H}^+ \longrightarrow \text{C}_2 + \text{H}$	0.0	[10]
$e^- + \text{C}_2\text{H}^+ \longrightarrow \text{CH} + \text{C}$	0.0	[10]
$e^- + \text{C}_2\text{H}^+ \longrightarrow \text{C} + \text{C} + \text{H}$	0.0	[10]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}^- + \text{H}$	2.74	[13]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2^0 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2^{(v=5)} + e^-$	0.09	[15]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2^0 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2^{(v=2)} + e^-$	0.26	[15]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2^0 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2^{(v=3)} + e^-$	0.41	[15]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2^* + e^-$	1.91	[15]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2^* + e^-$	5.09	[15]
$e^- + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}^- + \text{H}$	2.74	[13]
$e^- + \text{C}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}^- + h\nu$	2.96	[16]
$e^- + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2^+ + 2e^-$	15.42	[12]
$e^- + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{H} + e^-$	8.8	[12]
$e^- + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2^{(v=1)} + e^-$	0.568	[12]
$e^- + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2^{(v=2)} + e^-$	1.003	[12]
$e^- + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2^{(v=3)} + e^-$	1.461	[12]
$e^- + \text{ArH}^+ \longrightarrow \text{Ar} + \text{H}$	0	[17]
$e^- + \text{C}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2^+ + 2e^-$	10.19	[11]
$e^- + \text{C}_6\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_2^+ + 2e^-$	9.55	[11]
$e^- + \text{C}_8\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_2^+ + 2e^-$	9.55	[11], adaptée
$e^- + \text{C}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}^- + \text{H}$	1.94	[13]
$e^- + \text{C}_4\text{H} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}^-$	3.42	[14]
$e^- + \text{C}_6\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}^- + \text{H}$	1.94	[14]
$e^- + \text{C}_6\text{H} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}^-$	3.64	[14]
$e^- + \text{C}_8\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_8\text{H}^- + \text{H}$	1.94	[14]
$e^- + \text{C}_8\text{H} \longrightarrow \text{C}_8\text{H}^-$	4.53	[14]

TABLEAU 3.3 – Réactions de chimie neutre

Réactions	k_0 (S.I.)	β	E_a/R (K)	Réf.
$C + CH_2 \rightleftharpoons C_2H + H$	5.00×10^7			[19]
$CH + CH_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + H$	4.00×10^7			[19]
$CH + H_2 \rightleftharpoons CH_2 + H$	1.08×10^8		1555	[19]
$CH_2 + CH_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$	1.60×10^9		5957	[19]
$CH_2 + CH_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + H + H$	2.00×10^8		5595	[19]
$CH + H \rightleftharpoons C + H_2$	1.65×10^8			[19]
$CH + C_2H \rightleftharpoons C_2H_2 + C$	1.00×10^8			[26]
$CH + CH \rightleftharpoons C_2H + H$	1.50×10^8			[27]
$C_2 + H_2 + Ar \rightleftharpoons C_2H_2 + Ar$	1.81×10^{-2}			[27]
$C_2H + Ar \rightleftharpoons C_2 + H + Ar$	3.61×10^9		72412	[26]
$C_2H + H \rightleftharpoons C_2 + H_2$	6.03×10^7		14648	[27]
$H + H + Ar \rightleftharpoons Ar + H_2$	6.40×10^5	-1		[28]
$C + CH \rightleftharpoons C_2 + H$	2.00×10^8			[26]
$H + H + H_2 \rightleftharpoons H_2 + H_2$	9.00×10^4			[19]
$Ar + C_2H_2 + H \longrightarrow Ar + C_2H + H_2$	3.18×10^5			[27]
$Ar + C_2H_2 \longrightarrow C_2 + H_2 + Ar$	3.44			[27]
$H + C_2H + Ar \rightleftharpoons C_2H_2 + Ar$	$k_0 = 3.75 \times 10^{21}$ $k_\infty = 1.00 \times 10^{11}$	-4.8 -1	950	[19]
$C_2H + C_2H_2 \rightleftharpoons C_4H_2 + H$	3.91×10^7			[18]
$C_2H + C_4H_2 \rightleftharpoons C_6H_2 + H$	3.91×10^7			[18]
$C_2H + C_6H_2 \rightleftharpoons C_8H_2 + H$	2.59×10^7			[18]
$C_4H_2 + H \rightleftharpoons C_4H_3$	1.7×10^{43}	-11.7	6400	[29]
$C_4H_3 + H \rightleftharpoons C_4H_2 + H_2$	1.6×10^{13}	-1.6	1120	[30]
$C_4H_3 + H \rightleftharpoons C_2H_2 + C_2H_2$	1.3×10^{14}	-1.85	1490	[30]
$C_4H + H_2 \rightleftharpoons C_4H_2 + H$	4.9×10^{-1}	2.5	281	[18]
$C_4H + C_2H_2 \rightleftharpoons C_6H_2 + H$	9.6×10^7			[18]
$C_6H_2 + H \rightleftharpoons C_6H_3$	6.85×10^4			[29]
$C_6H_3 + H \rightleftharpoons C_6H_2 + H_2$	2.4×10^{13}	-1.6	1410	[30]
$C_6H_3 + H \rightleftharpoons C_4H_2 + C_2H_2$	2.4×10^{13}	-1.6	1410	[30]
$C_6H + H_2 \rightleftharpoons C_6H_2 + H$	4.9×10^{-1}	2.5	281	[18]
$C_6H + C_2H_2 \rightleftharpoons C_8H_2 + H$	3.97×10^7			[18]
$Ar + Ar^* \longrightarrow 2 Ar$	1806			[31]
$Ar^* + C_2H_2 \longrightarrow Ar + C_2H + H$	1.95×10^7	0.5		[32]
$Ar^* + H_2 \longrightarrow Ar + H + H$	2.26×10^6	0.5		[33]
$Ar^* + CH \longrightarrow Ar + C + H$	3.01×10^8			[27]
$Ar^* + C_2H_2 \longrightarrow Ar + C_2H + H$	1.95×10^7	0.5		[32]
$Ar^* + C_4H_2 \longrightarrow C_4H + Ar + H$	1.95×10^7	0.5		[32], adaptée
$Ar^* + C_6H_2 \longrightarrow C_6H + Ar + H$	1.95×10^7	0.5		[32], adaptée
$Ar^* + C_8H_2 \longrightarrow C_8H + Ar + H$	1.95×10^7	0.5		[32], adaptée

Les ions positifs et négatifs hydrocarbonés peuvent croître par addition de C_2H_2 . La cinétique de croissance des ions positifs présentés a été mesurée expérimentalement dans un écoulement permettant une sélection des ions selon leurs masses [34].

Il est plus compliqué d'avoir des données fiables concernant la croissance des ions négatifs. La cinétique a été décrite en s'inspirant de la croissance des ions négatifs dans des plasmas de silane [22]. De plus, la théorie permet de déterminer uniquement la valeur maximale de la constante de vitesse de croissance par la méthode de Langevin [35].

Les ions positifs A^+ et négatifs B^- réagissent ensemble dans un processus de neutralisation mutuelle. La constante de vitesse de réaction est fonction de la masse des deux ions, elle est estimée à partir des travaux théoriques de Hickman [36]. Une forte incertitude demeure quand aux produits générés par ces réactions. Nous avons fait le choix d'une pure neutralisation mutuelle : les ions A^+ et B^- vont réagir en formant les espèces neutres A et B.

TABLEAU 3.4 – Réactions ions-ions et ions-neutres

Réactions	k_0 (S.I.)	β	E_a/R (K)	Réf.
$Ar^+ + H_2 \longrightarrow Ar + H_2^+$	3.47×10^7	0.5		[37]
$Ar^+ + C_2H_2 \longrightarrow Ar + C_2H_2^+$	5.73×10^6	0.5		[38]
$Ar^+ + C_2H \longrightarrow Ar + C_2H^+$	3.47×10^7	0.5		[39]
$Ar^+ + C_2H_2 \longrightarrow C_2H^+ + H + Ar$	2.21×10^6	0.5		[39]
$Ar^+ + H_2 \longrightarrow ArH^+ + H$	3.82×10^7	0.5		[40]
$ArH^+ + H_2 \longrightarrow Ar + H_3^+$	1.39×10^7	0.5		[41]
$Ar + H_2^+ \longrightarrow Ar^+ + H_2$	1.61×10^5	0.5		[41]
$Ar + H_3^+ \longrightarrow Ar^+ + H + H_2$	1.66×10^6	0.5		[41]
$H_2 + H_2^+ \longrightarrow H_3^+ + H$	1.27×10^9			[42]
$H_2^+ + Ar \longrightarrow ArH^+ + H$	6.81×10^5	0.5		[43]
$C_2H_2 + C_2H^- \longrightarrow C_4H^- + H_2$	6.02×10^5			[44]
$C_2H_2 + C_4H^- \longrightarrow C_6H^- + H_2$	6.02×10^5			[44]
$C_2H_2 + C_6H^- \longrightarrow C_8H^- + H_2$	6.02×10^5			[44]
$C_2H^- + C_4H_2 \longrightarrow C_6H^- + H_2$	6.02×10^5			[44]
$C_2H^- + C_6H_2 \longrightarrow C_8H^- + H_2$	6.02×10^5			[44]
$C_2H_2 + C_2H_2^+ \longrightarrow C_4H_2^+ + H_2$	7.23×10^8			[45]
$C_2H_2 + C_4H_2^+ \longrightarrow C_6H_4^+$	8.33×10^8			[34]
$C_2H_2 + C_6H_4^+ \longrightarrow C_8H_6^+$	6.02×10^7			[34]
$C_2H + C_2H_2^+ \longrightarrow C_4H_2^+ + H$	7.23×10^8			[45]
$C_2H + C_4H_2^+ \longrightarrow C_6H_2^+ + H$	7.23×10^8			[45]
$C_2H + C_6H_2^+ \longrightarrow C_8H_2^+ + H$	7.23×10^8			[45]
$Ar^* + C_2H_2 \longrightarrow Ar + C_2H_2^+ + e^-$	5.60×10^7	0.5		[25]
$Ar^* + C_4H_2 \longrightarrow Ar + C_4H_2^+ + e^-$	5.60×10^7	0.5		[25], adaptée
$Ar^* + C_6H_2 \longrightarrow Ar + C_6H_2^+ + e^-$	5.60×10^7	0.5		[25], adaptée
$Ar^* + C_8H_2 \longrightarrow Ar + C_8H_2^+ + e^-$	5.60×10^7	0.5		[25], adaptée
$A^- + B^+ \longrightarrow A + B$	$f(M_A, M_B)$	-0.5		[36]

3.4.2 Réactions de surface

Les espèces radicalaires peuvent coller à la paroi pour former un film de carbone hydrogéné amorphe : a :C-H. Ces réactions de collage sont couplées aux autres processus de surface : recombinaison de radicaux, neutralisation dissociative des ions, ... Les coefficients γ_r des différentes réactions sont répertoriés dans le tableau 3.5. Une condition purement réfléchive est associée aux espèces stables : Ar, H_2 et $C_{x=2,8}H_2$. Nous supposons que les réactions de recombinaison à la surface des radicaux H et hydrocarbonés s'effectuent par addition d'un atome d'hydrogène adsorbé à la surface.

TABLEAU 3.5 – Coefficients de réactions γ_r aux parois pour les différentes espèces réactives

Espèces	Recombinaison	Collage	Neutralisation	Sources
Ar, ArH ⁺			1	[46]
Ar*	1			[46]
C, C ₂ , CH		1		[47]
CH ₂	10 ⁻³	0.26		[47]
C _{x=2,8} H	10 ⁻³	0.8		[47]
C _{x=4,6} H ₃	10 ⁻³	0.3		[47]
H	0.1	10 ⁻²		[47]
C _{x=2,8} H _{y=1,2,4,6} ⁺			1	[47]

Si les autres réactions de surface n'affectent pas la densité massique totale de la phase plasma au cours des processus, c'est-à-dire pas de transfert de masse net entre les phases gazeuse et condensée, le collage consomme des espèces et modifie le bilan de masse dans la phase gazeuse. Sans apport de matière, la densité de masse et donc la pression totale du gaz à l'intérieur du plasma va diminuer. Un modèle d'alimentation conservatif doit donc être intégré aux équations de transport des espèces afin d'éviter toute renormalisation ou correction et de garantir le respect du ratio des abondances en éléments chimiques Ar/C/H.

Le dépôt des espèces va induire une vitesse du gaz non nulle à la surface. Cette vitesse, également appelée « vitesse de flux de Stefan » est faible et de l'ordre de 10⁻² à 10⁻³ m·s⁻¹. Elle est obtenue en sommant les flux de l'ensemble des espèces à la paroi [4,5] :

$$u_{elec} = \sum_s \frac{\dot{w}_{s\text{paroi}}}{\rho} = \sum_r^{n_d} \gamma_r \frac{v_s^*}{4} Y_{s\text{surf}} \quad (3.10)$$

Cette vitesse u_{elec} est donc obtenue à partir d'une condition aux limites pour le flux total à la paroi. Son calcul et ses usages en tant que conditions aux limites seront développés en 3.5.1.

3.5 Conditions aux limites aux électrodes pour les espèces

La prise en compte des réactions de dépôt sur la surface des électrodes va modifier les conditions aux limites des espèces aux surfaces présentées au chapitre 2. De manière générale, le transport et le dépôt ou les interactions des espèces au niveau de la paroi des électrodes doivent être prises en compte comme conditions aux limites pour les espèces chimiques présentes. Dans le cas d'une configuration avec électrode douche, la prise en compte du transport réactif des espèces à la paroi de l'électrode d'alimentation dépend fortement du nombre de Peclet caractérisant l'écoulement et lié à l'injection de gaz. Nous allons considérer deux cas. Le premier est un cas « idéal » où le Peclet est grand et le transport purement convectif. Dans ce cas, l'écoulement du gaz empêche les espèces d'atteindre la paroi de l'électrode douche pour y réagir et la composition au voisinage de celle-ci est la même que celle du gaz de charge. Le second cas « mixte » permet de considérer les conditions d'écoulement à faible Peclet. Dans ce type de configuration, les espèces formées dans le volume du plasma peuvent rétrodiffuser, donc se transporter à contre-sens de l'alimentation, vers l'électrode douche où elles vont pouvoir réagir et participer à la formation d'un dépôt. À l'inverse, les espèces apportées par le gaz de charge sont consommées dans le volume du plasma. Leur diffusion vers le cœur rend alors leur densité à l'électrode douche inférieure à celle du gaz de charge. Dans cette configuration, la composition à la paroi de l'électrode douche peut être modifiée par le transport de l'ensemble des espèces du plasma ainsi que par les processus surfaciques.

3.5.1 Bilan des phénomènes surfaciques

De manière générale, le flux massique à la surface s'exprime comme la somme de ses composantes diffusives et convectives prenant en compte la dérive sous champ (ou *drift*) et l'écoulement gazeux.

$$\Gamma_s = \Gamma_{s_{conv}} + \Gamma_{s_{diff}} \quad (3.11)$$

Soit de manière plus détaillée :

$$\Gamma_s = \underbrace{\rho_{s_{surf}} u_{s_{drift}} + \rho_{s_{surf}} u_{elec}}_{conv} - \underbrace{D_s \nabla \rho_s}_{diff} \quad (3.12)$$

En exprimant ces flux sous forme discrète au niveau de l'électrode, nous obtenons l'équation générale suivante :

$$\Gamma_s = \underbrace{\rho_{s_{surf}} u_{s_{drift}} + \rho_{s_{surf}} u_{elec}}_{conv} - \underbrace{D_s \frac{\rho_s - \rho_{s_{surf}}}{\delta_x}}_{diff} \quad (3.13)$$

δ_x correspondant à la taille d'une demi-maille. La vitesse de dépôt, u_{elec} est prise en compte dans la part convective du flux.

Le flux Γ_s à la surface étant également à l'équilibre avec les taux de pertes et de production à la paroi des espèces, nous avons :

$$\Gamma_s = \sum \gamma_r \frac{v_s^*}{4} \rho_{s_{surf}} - \dot{w}_{s_{prod}} \quad (3.14)$$

Le taux de perte des espèces est donné par la somme des pertes par les réactions de surface : $u_{perte} = \sum \gamma_r \frac{v_s^*}{4} \rho_{s_{surf}}$.

L'égalité entre les flux liés au transport et le bilan des réactions nous permet de déterminer la densité des espèces à la surface en tenant compte du dépôt :

$$\rho_{s_{surf}} = \frac{D_s \frac{\rho_s}{\delta_x} + \dot{w}_{s_{prod}}}{u_{perte} + u_{elec} + u_{s_{drift}} + \frac{D_s}{\delta_x}} \quad (3.15)$$

3.5.2 Condition convective

La condition idéale que nous appelons "convective" correspond au cas purement convectif à l'électrode douche qui est alors considérée comme un plan d'alimentation au niveau duquel nous supposons que la composition est identique à celle du gaz de charge. Les concentrations des espèces sont donc directement fixées par la composition du gaz de charge, $\rho_{s_{surf}} = \rho_{alim}$.

Les densités à la surface $\rho_{s_{surf}}$ sont imposées par l'alimentation et sont nulles pour les espèces non présentes dans le mélange d'entrée. Par exemple pour 96% massique d'argon et 4% d'acétylène, $Y_{Ar_{surf}} = 0.96$, $Y_{C_2H_2_{surf}} = 0.04$ et $Y_{autres_{surf}} = 0.0$

L'équation (3.15) précédente est valable quelque soit l'espèce s considérée, elle se simplifie toutefois pour les espèces qui ne sont pas présentes dans le gaz d'alimentation :

$$\Gamma_s = -D_s \frac{\rho_s}{\delta_x} \text{ si } s \notin alim \quad (3.16)$$

3.5.3 Condition mixte

Le cas de la condition « mixte » se réfère à un cas où la convection et la diffusion des espèces au niveau de la paroi de l'électrode douche sont prises en compte. Cela correspond à une alimentation de composition fixe à travers l'électrode douche et sur laquelle les réactions de surface sont autorisées. Cette condition permet également de prendre en compte les écoulements à petit nombre de Peclet où la diffusion est non négligeable. L'estimation de la densité à la surface s'effectue avec une équation de la même forme que celle de la condition aux limites générale (c.f. équation 3.15) à laquelle s'ajoute un terme correspondant au flux d'alimentation.

$$\rho_{s_{surf}} = \frac{D_s \frac{\rho_s}{\delta_x} + \rho_{s_{alim}} u_{alim} + \dot{w}_{s_{prod}}}{u_{perte} + u_{elec} + u_{s_{drift}} + \frac{D_s}{\delta_x}} \quad (3.17)$$

En sommant membre à membre les équations de type (3.17) sur l'ensemble des espèces s , nous obtenons l'équation (3.18) qui permet de calculer la valeur de la vitesse u_{elec} de dépôt, égale au rapport du flux massique total et la densité totale, à l'électrode douche.

$$u_{elec} = u_{alim} - \sum_s \frac{\dot{w}_{s_{paroi}}}{\rho} \quad (3.18)$$

Notons que la vitesse du gaz à l'électrode u_{elec} est différente de la vitesse d'alimentation du gaz de charge u_{alim} . En effet, le calcul du flux massique net arrivant à l'électrode doit prendre en compte le flux massique entrant du gaz de charge, le flux massique créé par la rétrodiffusion du volume de la décharge vers l'électrode d'alimentation, ainsi que les réactions de surface. Concrètement, la contribution du débit du gaz de charge à la condition aux limites apparaît comme un terme source linéaire et non pas comme un terme de flux.

3.6 Bilan de matière

Nous pouvons effectuer un bilan de matière global pour chaque espèce s présente dans le plasma sur l'ensemble du volume de la décharge. Ce bilan prend en compte les termes sources de s tant en volume qu'aux électrodes ainsi que les différents gains ou pertes liés au transport [4].

$$\rho u_{alim} Y_s = \int_0^L S_s dx + 2 \int_0^L \rho v Y_s dx + \dot{w}_{s_{paroi}} \quad (3.19)$$

Le terme de gauche correspond à l'entrée de matière par injection de gaz. Le premier terme de droite représente le taux de création par réactions chimiques à l'intérieur du réacteur, le deuxième rend compte des pertes radiales de matière, enfin le troisième exprime les pertes à la surface par recombinaison ou par collage.

3.7 Étude pour la condition aux limites convective idéale

Nous avons simulé une décharge Ar/C₂H₂ dans les conditions du tableau 3.6 dans le cas d'une électrode douche et la condition aux limites convective idéale. Le schéma cinétique utilisé est celui présenté en 3.4.1. L'impact de l'écoulement sur la décharge et ses caractéristiques (densité des électrons, T_e , ...) sera étudié, puis nous discuterons la cinétique de croissance des espèces hydrocarbonées neutres et ioniques. Ces résultats seront comparés à ceux publiés dans la littérature et concernant aussi bien des études expérimentales que numériques.

TABLEAU 3.6 – Paramètres de la décharge d’argon-acétylène

Paramètres	Valeurs
Fréquence RF f_{RF}	13.56 MHz
Distance inter-électrodes L	2.54 cm
Diamètre D	20 cm
Température du gaz T_g	300 K
Pression P_{tot}	10 Pa
Tension V_{RF}	100 V
Gaz	96% Ar 4% C_2H_2

3.7.1 Analyse de la décharge

La figure 3.5 représente les profils axiaux des moyennes temporelles de la température et de la densité des électrons dans la décharge. La densité est maximale au cœur de la décharge où elle atteint $3 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$. Notons que cette valeur est proche des valeurs expérimentales obtenues par Stefanović et coll. qui mesure une densité de $1.2 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ [48] dans une décharge similaire. Différents modèles de décharge Ar/ C_2H_2 donnent également des densités de l’ordre de 10^{15} m^{-3} , notamment Denysenko et coll. avec un modèle 0D [49] et Ariskin et coll. avec un modèle 1D hybride PIC-MCC aux conditions opératoires proches des nôtres, avec, cependant une distance inter-électrode 3 fois plus grande [6]. La température moyenne est globalement constante le long de la décharge et vaut environ 4 eV. Des pics de 5 eV sont atteints dans les gaines.

Pendant la période RF, la température instantanée peut atteindre des valeurs bien plus élevées, pouvant atteindre 15 eV dans les gaines, durant la phase cathodique pendant laquelle les électrons sont renvoyés vers le cœur de la décharge. L’augmentation de la température dans les gaines est bien résolue. En revanche, sa chute à l’orée des électrodes demeure compliquée à résoudre même en adoptant un maillage beaucoup plus raffiné. Ce manque de résolution spatiale n’a cependant qu’un effet limité dans notre simulation car, en effet, la variation de température entre le cœur, le milieu de la gaine et l’électrode reste faible. De plus, il n’y a quasiment pas d’effet d’ionisation ou de dissipation d’énergie par collision lorsque nous sommes près des électrodes et que le profil instantané de la température est résolu de manière satisfaisante dans les gaines.

Les valeurs de températures moyennes sont comparables à celles d’une décharge d’argon pur dans les mêmes conditions d’opération. Elle est comprise entre 4 eV au centre et 6 eV dans les gaines [31]. Cette température moyenne est toutefois bien plus grande que celle déterminée par le modèle hybride d’Ariskin susmentionné [6] qui donne une température variant entre 1 eV dans le centre et 1.6 eV dans les gaines.

Les différences entre notre modèle et celui développé par Ariskin et coll. [6] peuvent être liés à plusieurs facteurs. En effet, la distance inter-électrode simulée ici est plus petite que celle qu’ils ont considérée (7 cm), ce qui va favoriser les effets de surface, et notamment les pertes aux électrodes, dans notre cas. Ainsi, la température des électrons nécessaire au maintien d’une décharge dans un espace plus grand est moindre dans leur cas de figure (rapport surface sur volume moins important). La prise en compte de différents canaux de pertes des électrons par attachement et attachement dissociatif sur les molécules d’hydrocarbures dans notre modèle peut également expliquer cet écart. Ces pertes en volume doivent être en effet compensées par une plus grande ionisation et donc une température des électrons plus élevée. Une autre explication vient de la différence dans les taux de pertes des électrons. Par exemple, Ariskin et coll. ne prennent pas en compte l’attachement des électrons sur les hydrocarbures de grandes tailles, c’est-à-dire de plus de deux atomes de carbone, qui est une source importante de consommation des électrons dans notre modèle.

La dernière raison possible serait la différence dans la façon de traiter la cinétique des électrons. En effet, Ariskin et coll. utilise un modèle hybride avec un traitement statistique des

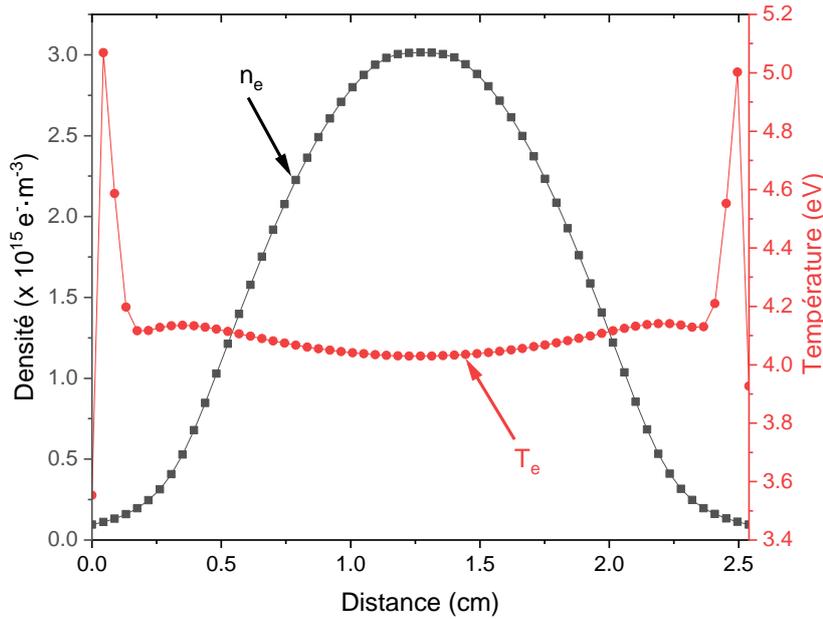


FIGURE 3.5 – Densité et température des électrons moyennées sur la période RF dans la décharge pour la condition aux limites idéale

électrons dans le calcul des taux de réaction électron-lourd. Ceci permet de prendre en compte le chauffage stochastique des électrons qui conduit à une plus grande production d'électrons de haute énergie et des valeurs plus importantes des constantes de réactions électron-lourd même à faible valeur de l'énergie moyenne des électrons. Au contraire, le développement en deux termes de l'équation de Boltzmann que nous utilisons tend à dépeupler la distribution des électrons de haute énergie par le biais de collisions inélastiques de seuil plus important que l'énergie moyenne des électrons. De fait, la température nécessaire au maintien de la décharge prédite par un modèle hybride sera nécessairement plus basse que celle que nous obtenons.

Par ailleurs, du point de vue des collisions, la différence principale entre le modèle d'Ariskin et coll. et le notre est lié au rôle central du métastable Ar* dans les processus d'ionisation. Dans notre schéma cinétique, la formation d'Ar* par impact d'électrons suivi de l'ionisation Penning des hydrocarbures C_{2n}H₂ contribue de manière majoritaire à l'ionisation du plasma. Cette voie d'ionisation n'est pas prise en compte par Ariskin et coll. [6]. Cependant, ne pas prendre en compte l'ionisation Penning avec l'Ar* comme intermédiaire devrait en principe augmenter la température des électrons afin d'assurer le maintien de la décharge. D'autant plus que l'ionisation par impact direct, qui serait la seule opérationnelle, nécessite des électrons plus énergétiques. Il semblerait donc que, même si ces processus liés à Ar* sont importants, la différence entre les deux prédictions de T_e est principalement due soit à la différence de traitement de la cinétique des électrons, soit encore à un effet lié aux distances inter-électrodes, soit enfin à la cinétique d'attachement électronique. Notons que cette interprétation suppose une pression et une tension V_{RF} similaires, ce qui est le cas. Nous pouvons également comparer la température des électrons que nous obtenons à celle prédite par le modèle global de Denysenko et coll. [49]. Nous obtenons également une température plus élevée quand bien même Denysenko et coll. assimilent la fdee à une distribution de Druyvesteyn en principe semblable à celle que nous utilisons. La différence est probablement due au fait que le terme de perte des électrons est moyenné dans l'espace dans le cas des modèles 0D. Ceci montre que les différences obtenues en comparant notre modèle et ceux de la littérature demeurent difficiles à expliquer, d'autant plus que de nombreux facteurs peuvent intervenir.

La densité moyenne de puissance W_{RF} fournie aux électrons par le champ électrique, ainsi que celle perdue lors des collisions entre les électrons et les autres espèces, Q_{col} , sont

représentées figure 3.6. La puissance électrique est déposée dans une région qui s'étend entre les gaines et le centre du plasma, le maximum est atteint aux frontières des gaines et la puissance couplée diminue lorsque l'on s'approche du cœur ou des parois. Par intégration, nous pouvons calculer la puissance totale fournie par la source : $P_{RF} = 6W$. La puissance perdue par collision est surtout importante au centre et diminue au voisinage des électrodes. Cette dissipation est cohérente au regard des résultats donnés par Ariskin et coll. [6]. La différence entre les profils de puissance électrique couplée aux électrons et puissance déposée par les électrons dans le plasma illustre le caractère non-local de la relaxation de l'énergie des électrons ainsi que la nécessité d'une connaissance détaillée des différents canaux de transfert pour pouvoir appréhender l'électrodynamique de la décharge.

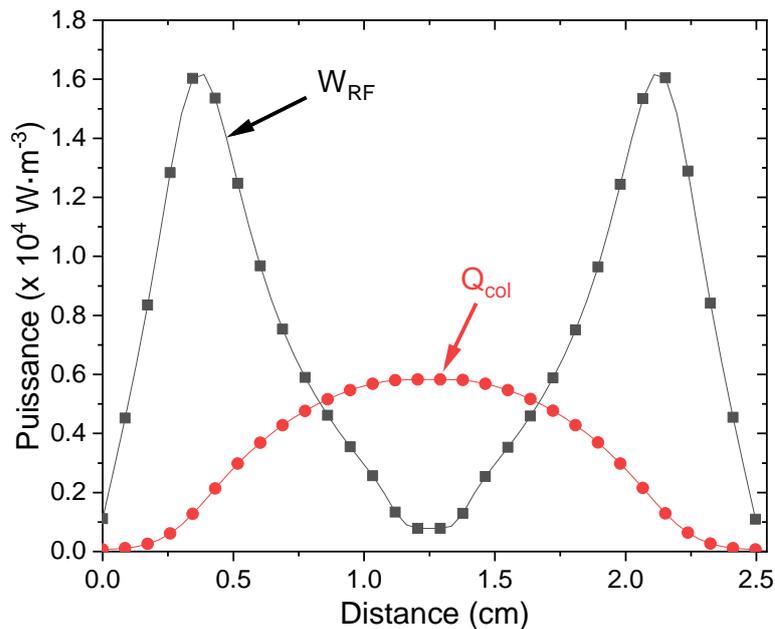


FIGURE 3.6 – Densité de puissance transmise aux électrons, W_{RF} , et perdue par collision, Q_{col} , pour une conditions aux limites idéale

La puissance dissipée par les électrons dans des processus collisionnels dans le gaz est bien plus faible que celle qu'ils reçoivent du champ RF et ne représente qu'environ 45% de cette dernière. En fait, 55% de la puissance électromagnétique couplée dans le plasma est perdue à la paroi. Les principaux processus de perte par des processus collisionnels sont l'excitation de l'argon vers son métastable (51%) et l'excitation non-dissociative des états électroniques de l'acétylène (20%). L'énergie fournie est donc principalement perdue dans des processus d'excitation. L'ionisation de l'acétylène par impact électronique représente seulement 20% des pertes; bien que l'argon soit largement majoritaire, son ionisation directe par impact d'électrons est négligeable dans le bilan d'énergie. Notons que ce résultat est différent de celui dans le cas de l'argon présenté au chapitre 2 où les électrons dissipent la majeure partie de leur énergie dans les collisions. Ceci est du à la différence de pression entre les deux situations : 70 Pa dans le cas de l'argon, 10 Pa ici.

La part importante de densité de puissance servant à l'excitation de l'argon permet de produire un grand nombre de métastables Ar^* qui jouent un rôle primordial dans l'équilibre de la décharge. Nous pouvons comparer, sur la figure 3.7, les fractions molaires d'argon métastable obtenues dans un plasma d'argon pur et dans le plasma $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ dans la condition idéale et avec les mêmes paramètres d'opération (pression, tension RF, température, etc.).

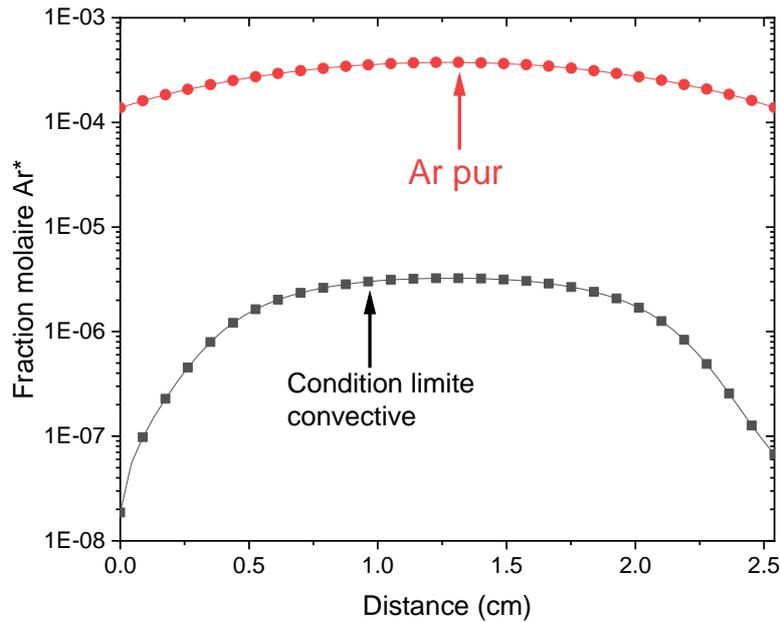


FIGURE 3.7 – Fraction molaire de l’argon métastable obtenue dans un plasma d’argon pur et Ar/C₂H₂ avec la condition idéale

La fraction molaire d’Ar* est 100 fois plus élevée dans le cas de la décharge d’argon que dans le cas Ar/C₂H₂, ses maxima valant respectivement $4 \cdot 10^{-4}$ et $4 \cdot 10^{-6}$ pour ces deux types de décharge. Bien que l’argon soit l’espèce majoritaire du plasma Ar/C₂H₂, la quantité d’Ar* y est bien inférieure. Cela s’explique d’abord par le quenching très rapide du métastable par l’acétylène pour former C₂H₂⁺ et C₂H. Il s’explique également par l’ionisation par impact d’électrons sur Ar* menant à la formation de Ar⁺ (ionisation par étapes). Ce quenching rapide du métastable a été observé et discuté par Stefanović et coll. [48]. Ainsi, l’ionisation Penning de l’acétylène représente 70% de la production de C₂H₂⁺ et le quenching dissociatif compte également pour 71% de la formation du radical C₂H. Notons que le quenching de l’argon métastable par les polyynes peut mener à des processus de dissociation et d’ionisation, sa contribution au bilan d’Ar* reste cependant très limitée.

Dans nos conditions, la densité d’Ar* vaut $8 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$, cette valeur est similaire à celle observée expérimentalement en [48] où elle est mesurée à $4 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ avec 6% d’acétylène dans le mélange gazeux. Par ailleurs, les mêmes auteurs ont également mesuré une densité de métastables 10 fois plus importante dans le cas d’une décharge d’argon pur, résultat qui, bien que les conditions soient différentes, est tout à fait similaire à celui que nous obtenons et qui est reporté dans la figure 3.7.

3.7.2 Analyse de la chimie de la décharge

Les réactions par impact d’électrons ou de quenching d’Ar* vont former des ions et des radicaux d’hydrocarbures qui vont réagir entre eux ou avec l’acétylène afin d’obtenir une chimie plus complexe. Cette chimie va permettre la création d’ions et de neutres plus lourds par croissance moléculaire et par des processus d’ionisation ou de dissociation. Nous présenterons, dans les sous-sections suivantes, les résultats obtenus dans le cas de la condition aux limites convective, pour les neutres puis pour les espèces ioniques.

Espèces neutres

La figure 3.8 montre les distributions axiales des fractions molaires des neutres les plus importants, à savoir H₂, C₂H, C₂H₂ et des polyynes de taille plus importante regroupées sous l’étiquette C_{x≥4}H₂ (a) et de C₄H₂, C₆H₂ ainsi que C₈H₂ (b). Nous remarquons que la

fraction molaire de C_2H_2 à la paroi de l'électrode douche est égale à sa valeur de consigne de 4% molaire, elle baisse très légèrement dans le réacteur pour atteindre une valeur de $3.83 \cdot 10^{-2}$ à la surface de l'électrode d'arrêt, ce qui correspond à un taux de dissociation de 4.3%. Contrairement aux profils des autres espèces, l'acétylène ne subit pas l'effet de l'écoulement et demeure l'espèce hydrocarbonée majoritaire dans la décharge.

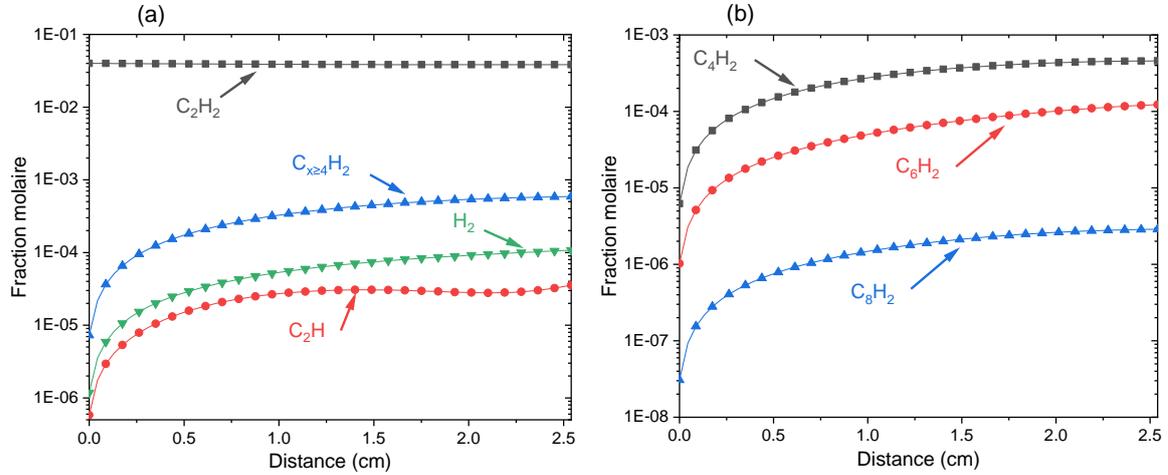


FIGURE 3.8 – Distributions axiales des fractions molaires de H_2 , C_2H , C_2H_2 et des polyynes ($x=4, 6, 8$) regroupées (a) et de C_4H_2 , C_6H_2 et C_8H_2 (b)

La conversion du C_2H_2 est la première étape menant à la production d'espèces hydrocarbonées de taille plus importante du type $C_{x \geq 4}H_2$. Ces dernières sont créées tout au long de l'écoulement comme le montre le profil croissant de leur fraction molaire qui atteint une valeur maximale de $5 \cdot 10^{-4}$ sur l'électrode d'arrêt. Ces polyynes sont formées par l'intermédiaire du radical C_2H , directement produit par dissociation de l'acétylène. La quantité de C_2H est 10 fois plus petite que celle des polyynes de taille importante, le profil axial de sa densité est similaire à celui des densités des polyynes. Le radical C_2H est rapidement consommé après sa formation pour produire des espèces plus lourdes par des réactions de croissance du type [50] : $C_2H + C_nH_2 \longrightarrow C_{n+2}H_2 + H$. Cette réaction produit de l'hydrogène atomique en grande quantité, celui-ci va se recombiner sur les électrodes pour former de l'hydrogène moléculaire stable qui va s'accumuler dans le réacteur, sa fraction molaire atteint 10^{-4} à l'électrode d'arrêt.

Le radical C_2H est formé par dissociation du C_2H_2 . Deux voies vont mener à cette réaction. La première est la dissociation par impact d'électrons, elle compte pour environ 29% de la production du radical. La seconde est le quenching dissociatif de l'argon métastable sur l'acétylène qui va fortement intensifier la production du C_2H , en effet, 71% de celui-ci est formé via Ar^* . Cette production efficace de radicaux par le quenching dissociatif a été observée expérimentalement par Stefanović et coll. [48] ainsi que dans des spectres de masse de plasmas Ar/C_2H_2 par Herrendorf et coll. [51]. Notons que le métastable de l'argon joue également un rôle similaire dans des décharges d'argon et d'hexaméthylsiloxane (HMDSO) [52].

Le graphe (b) de la figure 3.8 nous donne le détail des polyynes plus grandes que l'acétylène et montre que leurs abondances diminuent avec leurs tailles. Cette décroissance associée au fait que ces molécules possèdent un nombre pair de carbone est conforme aux mesures par spectrométrie de masse effectuée sur les plasmas d'argon-acétylène [7].

Hormis dans le cas de l'acétylène, les profils des espèces neutres sont similaires et présentent une forte dissymétrie due aux à la différence des conditions aux limites spécifiées aux électrodes. La condition idéale convective impose une densité nulle aux espèces qui ne sont pas présentes dans le gaz de charge, cela explique la forte chute des fractions molaires des espèces au voisinage de l'électrode douche. Cette condition induit un phénomène de rétrodiffusion important des espèces non-présentes dans le gaz de charge du centre du plasma, où elles sont créées, vers les électrodes à cause du fort gradient de densité. Cette rétrodiffusion importante,

associée à la condition aux limites sur l'électrode douche provoque une forte perte des espèces à cette électrode. Le profil des espèces s'aplatit près de l'électrode d'arrêt montrant ainsi la prédominance du transport par diffusion et convection sur la chimie de surface. Au niveau de l'électrode d'arrêt, la vitesse du gaz devient très faible et le nombre de Peclet qui caractérise le type de transport des espèces neutres est très petit ; le transport y est donc principalement diffusif.

Espèces ioniques

La figure 3.9 montre les profils axiaux des moyennes temporelles des fractions molaires des principales espèces chargées de la décharge. Sur le graphe (a) sont reportées les fractions molaires des électrons, des ions argon, du C₂H₂⁺ et des cations hydrocarbonés de taille importante rassemblés sous l'appellation C_{x≥4}H_y⁺ où x est un nombre pair et y vaut 2 ou 6. Les profils axiaux des électrons, des C₂H⁻ et des anions d'hydrocarbures de plus grande taille que nous avons regroupé sont représentés sur le graphe (b).

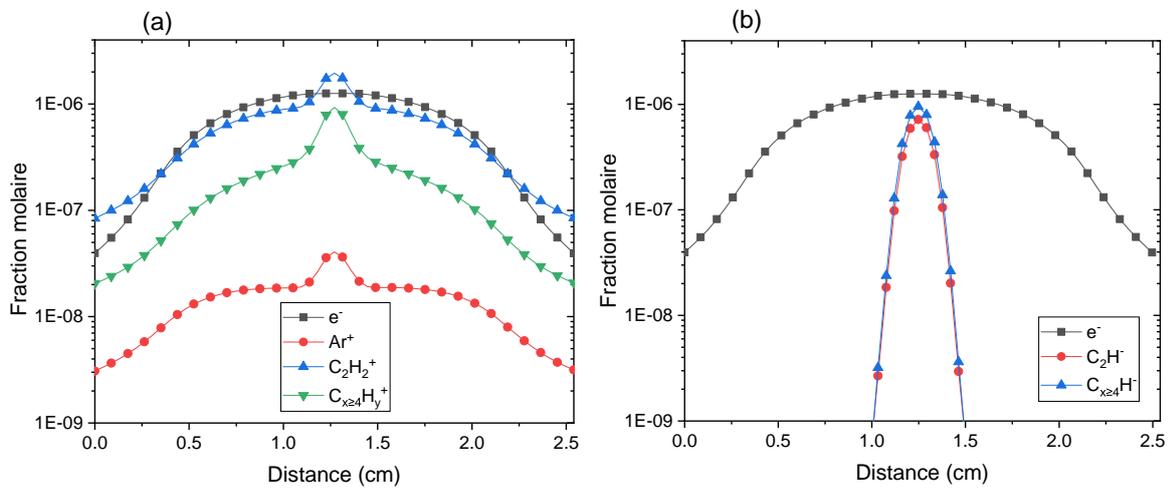


FIGURE 3.9 – Fractions molaires des électrons, Ar^+ , $C_2H_2^+$ et les cations de grande taille de type $C_{2n \geq 4}H_{y=2,6}^+$ (a), e^- , C_2H^- et les anions regroupés de plus grande taille (b)

Nous remarquons tout d'abord que, bien que l'argon soit le neutre dominant dans le gaz de charge, l'ion Ar^+ est jusqu'à deux ordres de grandeur plus petit que le $C_2H_2^+$: la décharge est donc largement dominée par l'ion de l'acétylène. Cette hiérarchie de l'abondance des ions s'explique par deux phénomènes. D'une part, l'ionisation directe de l'acétylène par impact d'électrons nécessite une énergie de seuil de 11.4 eV plus faible que les 15.8 eV nécessaire à celle de l'argon, l'ionisation de C_2H_2 nécessite donc des électrons moins énergétiques. D'autre part, l'ionisation est renforcée par la réaction Penning rapide, explicable également par des considérations énergétiques, l'énergie de seuil de l'excitation du métastable étant de 11.56 eV. L'énergie du métastable est dissipée sur l'acétylène lors des collisions pour l'ioniser. Ce rôle central du métastable dans les cinétiques d'ionisation dans les plasmas Ar/ C_2H_2 a été mis en évidence par Stefanović et coll. [48]. La fraction molaire du $C_2H_2^+$ est de l'ordre de 10^{-6} , équivalente à celle des électrons, au centre de la décharge.

Nous remarquons que la fraction molaire des ions hydrocarbures de grande taille est significative. Elle est seulement deux fois plus faible que celle du $C_2H_2^+$ au centre de la décharge et quatre fois moindre dans les gaines. Cette fraction importante s'explique par la formation suffisamment rapide d'ions de grande taille par croissance moléculaire à partir d'ions plus petits ou ionisation, notamment ionisation Penning, de neutres de même taille.

Du fait de leur charge négative associée à leur grande inertie, les ions négatifs sont confinés par le champ électrique sur une zone d'environ 5 mm au centre de la décharge comme le montre le graphe (b) de la figure 3.9. Au centre même de la décharge, les fractions molaires

des ions négatifs sont légèrement inférieures à celle des électrons. La concentration des anions de grande taille de type $C_{x \geq 4}H^-$ est du même ordre que celle du C_2H^- . Ces ions sont formés par addition de l'acétylène sur des anions plus petits ou par des processus d'attachement d'électrons sur les neutres, polyynes ou espèces radicalaires. Contrairement aux ions positifs $C_{x \geq 4}H_y^+$, ces anions de grande taille ont une durée de vie importante liée à leur confinement au cœur du plasma.

Nous remarquons que les fractions molaires des ions positifs présentent un profil piqué au centre du réacteur, ceci est dû à la présence des ions négatifs au centre de la décharge. Le profil des cations s'adapte alors afin de préserver l'électroneutralité dans la zone ambipolaire. En fait, l'accumulation des ions négatifs au centre va former une zone légèrement électro-négative qui va attirer les cations. Cette zone est de première importance pour l'équilibre de la décharge, c'est en effet le lieu où les anions peuvent être consommés par les cations à travers les réactions de neutralisation mutuelle. Une analyse du flux de transport et des termes sources des ions négatifs montrent que ceux-ci sont formés dans l'ensemble du volume du réacteur via des réactions d'attachement sur les polyynes ou les radicaux C_nH puis rapidement transportées sous l'effet du champ électrique au cœur de la décharge où ils peuvent être consommés par neutralisation mutuelle avec les ions positifs. Le temps caractéristique de cette série de phénomènes, qui gouverne le bilan des espèces chargées et impacte la charge d'espace et l'équilibre de la décharge, est très long et de l'ordre de la dizaine de millisecondes [53]. Cet aspect des choses vient justifier la méthode que nous avons développée pour la résolution des équations de transport dans ce type de plasmas caractérisés par une forte raideur entre la décharge très rapide et la chimie des lourds, notamment celle des ions négatifs, bien plus lente [54].

Les profils des espèces chargées, positives ou négatives, sont symétriques malgré les conditions aux limites très différentes sur les deux électrodes. Cela est facilement compréhensible pour les ions négatifs qui, étant confinés, n'interagissent pas avec les parois. En ce qui concerne les ions positifs, le fort champ électrique qui règne dans les gaines fait que le transport y est dominé par la dérive, la diffusion étant négligeable, et que l'influence des termes sources est minime car l'ionisation est faible dans ces régions. L'accélération des cations vers les électrodes couplée à leur recombinaison totale aux parois expliquent la forte décroissance de leur densité entre le centre du gap et les électrodes. Malgré les conditions d'écoulement qui introduisent une dissymétrie dans le système, les profils des ions positifs sont quasiment symétriques car le transport par dérive, de nature symétrique, vient compenser l'effet de l'écoulement.

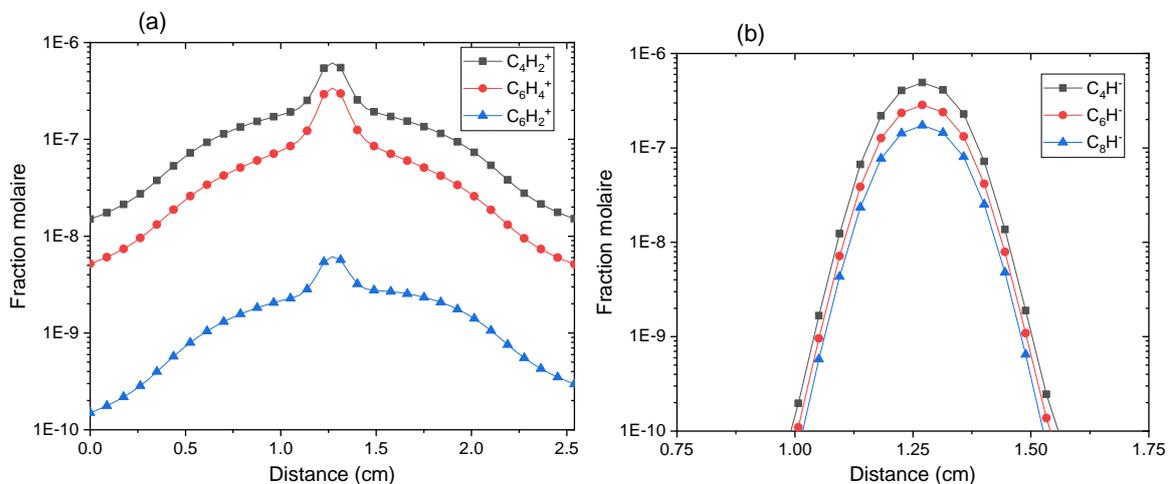


FIGURE 3.10 – Profils axiaux des principaux cations (a) et anions (b) hydrocarbonés de plus de deux carbones

La figure 3.10 donne le détail des principaux ions hydrocarbonés contenant plus de deux atomes de carbone, les ions positifs sont représentés sur le graphe (a), les négatifs sur le graphe

(b). Nous remarquons une brusque chute de plusieurs ordres de grandeurs entre le C₄H₂⁺ et le C₆H₂⁺. Les ions de type C_x>8H_y⁺ ne sont pas représentés car négligeables dans ces conditions de simulation. Cela montre que la croissance des ions positifs n'est pas efficace et ne parvient pas à compenser leur faible temps de résidence. À l'inverse, la décroissance de densité avec la taille n'est pas observée pour les ions négatifs qui s'accumulent au centre et possède un temps de résidence bien plus élevé : seule la neutralisation mutuelle venant les consommer. Ainsi, nous pouvons constater que les ions négatifs maintiennent des densités significatives même pour les tailles importantes. À titre d'exemple la fraction molaire du C₈H⁻ n'est que trois fois plus faible que celle du C₂H⁻. Ces observations sont en accord avec des mesures par spectrométrie de masse dans des plasmas RF d'acétylène pur [7] et d'Ar/C₂H₂ [51, 55]. Ces spectres montrent que les amplitudes maximales sont atteintes pour des espèces possédant un nombre pair de carbones ainsi qu'une décroissance des abondances en fonction de la masse. Ces résultats sont également en accord avec les travaux de Jiménez-Redondo et coll. [23] pour une décharge Ar/C₂H₂ semblable à celle modélisée ici : pression de 10 Pa, distance et inter-électrode de 3 cm. Ces auteurs révèlent expérimentalement et numériquement à l'aide d'un modèle 0D la même tendance pour les ions et obtiennent par simulation une densité des ions négatif de 8.8·10¹⁴ m⁻³ ce qui est du même ordre de grandeur que celle que nous obtenons (1.2·10¹⁵ m⁻³).

Synthèse

Cette première étude portant sur des simulations utilisant une condition aux limites idéale convective au niveau de l'électrode douche nous a permis d'étudier le comportement de la dynamique de la décharge ainsi que celle de la chimie des espèces hydrocarbonées. En particulier, nous avons montré que, bien qu'il ne représente que 4% molaire du gaz de charge, l'acétylène demeure l'espèce hydrocarbonée majoritaire. Une quantité modérée d'acétylène suffit à l'apparition d'une petite zone électronégative au centre du plasma grâce à la croissance et l'accumulation des ions négatifs. Une faible quantité de C₂H₂ suffit également à la formation de polyynes ainsi que d'ions positifs hydrocarbonés. L'argon métastable permet une ionisation Penning efficace de ces espèces, jouant ainsi un rôle primordial dans la dynamique de la décharge.

Une certaine incertitude demeure quant à la part d'Ar* servant à ioniser l'acétylène et celle permettant de le dissocier en radical C₂H. Par exemple, Stefanović et coll. [48] ont considéré un ratio dissociation/Penning de 0.3/0.7, soit l'inverse de celui que nous avons adopté. Toutefois, une simulation avec le ratio 0.3/0.7 a été menée, la fraction de l'ion C₂H₂⁺ ainsi que celles des autres ions a été réduite de moins d'un facteur 2. À l'inverse, l'espèce C₂H a vu sa fraction molaire augmenter du même facteur. Nonobstant ces résultats, les conclusions discutées dans ce chapitre ne s'en trouvent pas modifiées de manière significative.

La condition aux limites imposant les densités à l'électrode d'alimentation a toutefois des limitations quant à la description de certains phénomènes physiques. Par exemple, le taux de conversion de l'acétylène est sous-estimé au regard des expériences menées dans des décharges RF capacitives en Ar/C₂H₂ similaires et pour lesquelles la conversion de l'acétylène est comprise entre 90 et 100 % [51, 56]. La condition imposée sur l'électrode douche provoque en fait un flux de diffusion d'acétylène bien plus important que la convection due à l'alimentation. Ce flux assure une concentration d'acétylène égale à celle de l'alimentation. Dans ces conditions, la concentration en C₂H₂ est probablement surestimée. Une meilleure description de l'écoulement passe par une condition aux limites plus adaptée.

3.8 simulations avec la condition aux limites mixte et analyse de sensibilité

L'étude menée avec une condition aux limites idéale supposant un flux purement convectif de composition égale à celle du gaz de charge a mis en évidence l'importance de prendre en compte l'effet de la diffusion à la paroi, notamment en ce qui concerne la conversion de l'acétylène, dans le cas d'un écoulement dont le nombre de Peclet est inférieur à 1. En outre, la condition aux limites mixte de diffusion-convection autorise la conversion des espèces réactives par réactions de surface à l'électrode douche.

La condition aux limites mixte nous permet d'étudier l'influence de la vitesse d'injection du gaz de charge dans les mêmes conditions de pression, tension RF, mélange gazeux et température que précédemment. Les débits correspondant à l'intégrale de la vitesse d'alimentation sur l'électrode de 20 cm de diamètre ainsi que les temps de résidence qui lui correspondent sont répertoriés dans le tableau 3.7.

TABLEAU 3.7 – Débits et temps de résidences correspondant aux vitesses d'injections du gaz

Vitesse d'injection	$5 \cdot 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$0.25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Débit	10 sccm	20 sccm	50 sccm	100 sccm	200 sccm
Temps de résidence	14 s	7 s	3 s	1.4 s	0.7 s

3.8.1 Analyse de la décharge

La vitesse d'alimentation, et donc le débit de matière injectée dans le réacteur, modifie le comportement de la décharge étudiée. Les fractions molaires moyennes des électrons obtenues pour les différentes valeurs de la vitesse d'alimentation sont représentées figure 3.11. La fraction molaire obtenue dans le cas de la condition aux limites convective est également reportée à titre de comparaison. À haute vitesse, c'est-à-dire pour u_{alim} comprise entre 0.5 et $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, la fraction molaire des électrons est comparable à celle obtenue dans le cas de la condition convective. La fraction molaire des électrons augmente avec la vitesse d'alimentation du gaz, passant de $3 \cdot 10^{-7}$ pour $u_{alim} = 0.05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $1.3 \cdot 10^{-6}$ à $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Remarquons cependant que ces valeurs sont relativement proches, la fraction des électrons à $0.05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ n'étant que quatre fois plus faible que celle à $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Contrairement à la fraction molaire des électrons, la moyenne sur une période de la température des électrons représentée figure 3.12 diminue lorsque u_{alim} augmente et varie de 1 eV dans le domaine de vitesse étudié. La température est comprise entre 5 eV à $0.05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et 4 eV au centre à $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour les fortes valeurs de vitesse, les profils de T_e sont similaires à celui obtenu dans l'hypothèse d'un flux purement convectif à l'électrode douche.

L'effet de la vitesse d'alimentation sur le profil de la moyenne temporelle de la fraction molaire d'argon métastable peut être apprécié sur la figure 3.13. Celle-ci montre une diminution de la quantité d'Ar* avec la vitesse d'alimentation. Les fractions molaires sont comprises entre 10^{-4} au centre pour $u_{alim} = 0.05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-6}$ lorsque la vitesse est maximale. Les profils présentent une forme en cloche dont le maximum est situé au centre du plasma, les décroissances observées sont liées aux pertes aux parois où le métastable se désexcite totalement.

En observant les profils axiaux des fractions molaires des espèces ou de la température des électrons présentés figure 3.11, 3.12 et 3.13 nous constatons qu'il y a deux zones de faible variation de ces paramètres : à haute et à basse vitesse avec une transition très prononcée aux alentours de $0.25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour des valeurs importantes de la vitesse, c'est-à-dire entre 0.5 et $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, la fraction des électrons présente une variation relative de moins de 10%. De même, la variation relative de la densité d'électrons est au alentours de 20% dans l'intervalle de vitesse

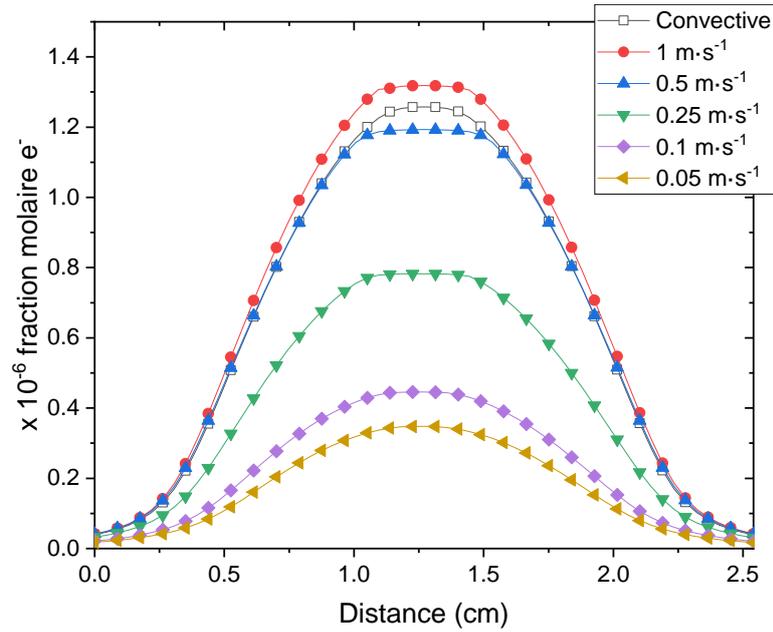


FIGURE 3.11 – Profils axiaux des fractions molaires moyennes des électrons dans le cas de la condition aux limites convective et pour différentes valeurs de la vitesse du gaz de charge dans le cas d’une condition aux limites mixte

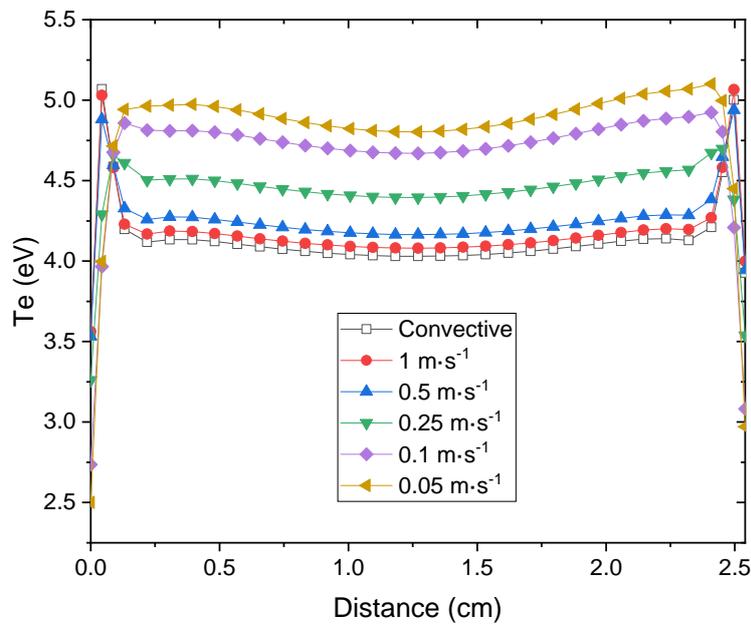


FIGURE 3.12 – Profils axiaux de la température moyenne des électrons dans le cas de la condition convective et pour différentes vitesses du gaz de charge dans le cas mixte

entre 0.05 et 0.1 m·s⁻¹. Entre ces deux zones, la densité d'électrons varie de près d'un facteur trois.

Ces variations correspondent à la transition entre deux régimes d'ionisation. La figure 3.14 représente les fréquences de réaction pour l'ionisation Penning de l'acétylène et pour l'ionisation par impact d'électrons sur Ar* en fonction de la vitesse d'alimentation. Dans le premier régime correspondant à des valeurs faibles de la vitesse d'alimentation, c'est-à-dire u_{alim} inférieure à 0.25 m·s⁻¹, l'ionisation est gouvernée par les processus d'impact électronique sur l'argon métastable. Dans ce cas, la décharge est dominée par l'ion Ar⁺. À l'opposé, pour de fortes valeurs de la vitesse d'alimentation, supérieure à 0.25 m·s⁻¹, l'ionisation est dominée par un processus Penning sur C₂H₂. La décharge dévient alors dominée par C₂H₂⁺ et les ions hydrocarbonés de plus grande taille. La transition entre les deux régimes est caractérisée par une forte augmentation de la fréquence d'ionisation qui varie de près de deux ordres de grandeur. L'évolution de la fréquence d'ionisation Penning de l'acétylène est directement liée à la concentration du C₂H₂ dans la décharge, cf. figure 3.15. L'augmentation de cette fréquence conduit à des valeurs plus importantes de la densité des électrons.

La fréquence d'ionisation d'Ar* est liée à l'évolution de la température, la constante de réaction étant dépendante de T_e , et de la densité des électrons : $\nu_{Ar^*-e^-} = k_{i-Ar^*}(T_e)n_e$. De fait, la diminution de cette fréquence d'ionisation est liée à la baisse de la température des électrons avec la vitesse d'alimentation. A contrario, la densité des électrons augmente avec la vitesse et donc la quantité de C₂H₂. La puissance fournie par la source RF augmente également, passant de 3.6 W à 0.05 m·s⁻¹ à 6 W pour $U_{alim} = 1$ m·s⁻¹. L'évolution de la fréquence d'ionisation Penning provoque également une consommation plus importante d'argon métastable dont la densité baisse avec la vitesse. En fait, les évolutions de paramètres tels que la densité des électrons, la densité d'Ar* et de la T_e ne sont pas tant directement liées à la vitesse d'alimentation ou au temps de résidence mais beaucoup plus au changement de régime d'ionisation et de décharge ainsi qu'au couplage de puissance qui est plus important entre la source RF et le plasma.

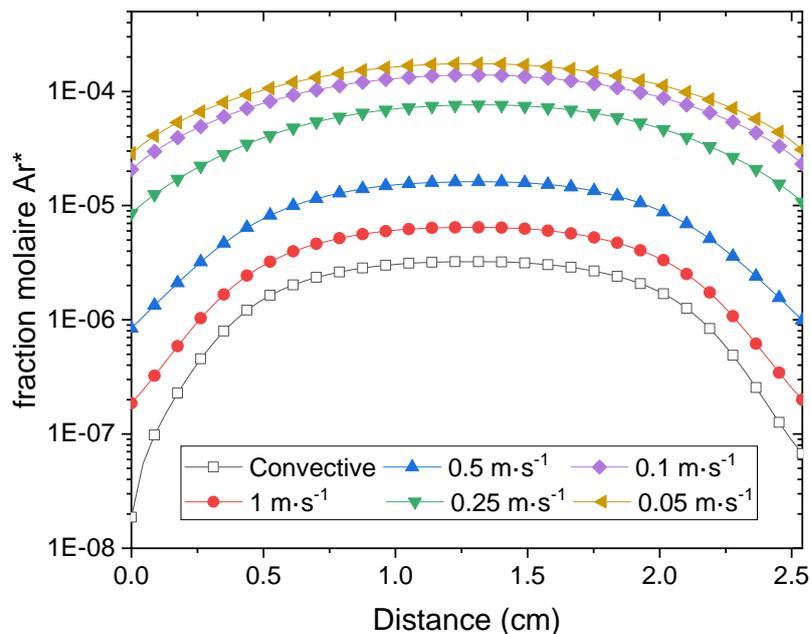


FIGURE 3.13 – Profils axiaux des fractions molaires moyennes de l'argon métastable dans le cas idéal et pour différentes vitesses du gaz de charge dans le cas d'une condition mixte

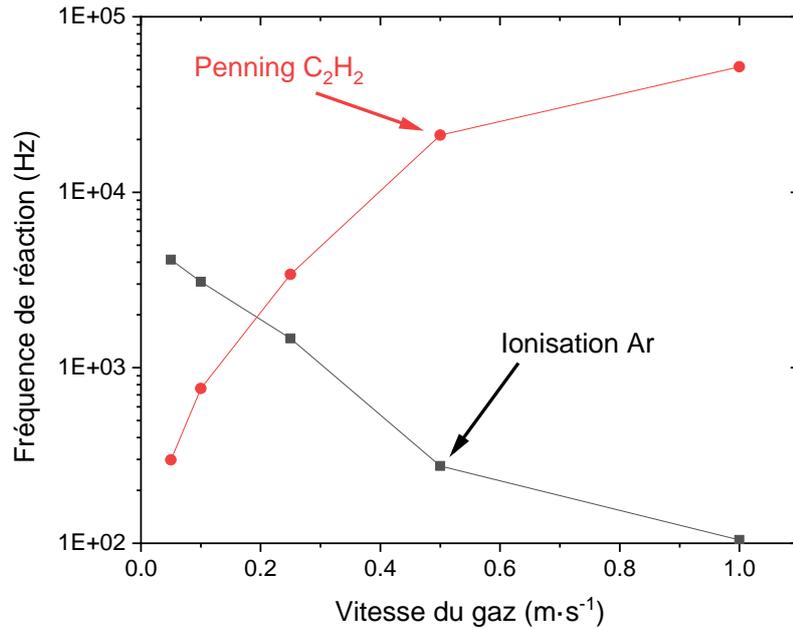


FIGURE 3.14 – Évolution des fréquences de l'ionisation de l'argon et de l'ionisation Penning de l'acétylène en fonction de la vitesse d'alimentation du gaz de charge

3.8.2 Analyse de la chimie

La variation du débit d'injection du gaz de charge va influencer la cinétique chimique et, en premier lieu, la conversion de l'acétylène. En particulier, le changement de régime d'ionisation avec le débit, abordé plus haut, va mener à des taux d'ionisation et de dissociation différents pour les espèces hydrocarbonées. Dans ce qui suit, nous discutons l'influence de la vitesse sur la formation et la croissance moléculaire des ions tant positifs que négatifs ainsi que sur les neutres.

Analyse de l'évolution de l'acétylène

Sur la figure 3.15, nous présentons l'évolution du profil du C₂H₂ dans l'espace inter-électrode pour différentes valeurs de la vitesse du gaz de charge. Nous présentons également le taux de conversion moyen en fonction de ce même paramètre. Par comparaison avec le cas idéal où l'acétylène ne varierait quasiment pas et reste proche de la concentration du gaz de charge, les fractions molaires du C₂H₂ obtenues avec la condition aux limites mixte à l'électrode douche sont bien plus faibles. Au centre du réacteur, la valeur de la fraction molaire de l'acétylène augmente avec la vitesse. Elle vaut $2 \cdot 10^{-2}$, soit deux fois moins que celle du gaz de charge, lorsque la vitesse d'alimentation est de $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et diminue fortement pour atteindre une valeur de 10^{-4} pour une vitesse du gaz de $5 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette évolution de la fraction molaire du C₂H₂ se traduit par une diminution de son taux de conversion en fonction de la vitesse comme le montre le graphe (b) de la figure 3.15. Même pour la valeur minimale du temps de résidence obtenue pour $u_{alim} = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, soit 700 millisecondes, le taux de conversion reste significatif et de l'ordre de 50%. Ce taux augmente lorsque le temps de résidence augmente, c'est à dire lorsque la vitesse d'alimentation à l'électrode douche diminue. Plus de 90% de l'acétylène est converti lorsque u_{alim} est inférieure à $0.35 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette conversion devient presque totale lorsque cette vitesse est plus petite que $0.25 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les taux de conversion important de l'acétylène, c'est-à-dire supérieur à 90%, ont été mesurés expérimentalement dans des plasmas Ar/C₂H₂ [48, 51, 56]. Cette consommation quasi-totale du C₂H₂ est également observée dans des modèles 0D [55] ou hybride [6].

La fraction molaire de l'acétylène ne varie presque pas spatialement pour des vitesses d'alimentation supérieures ou égales à $0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces profils relativement plats s'expliquent

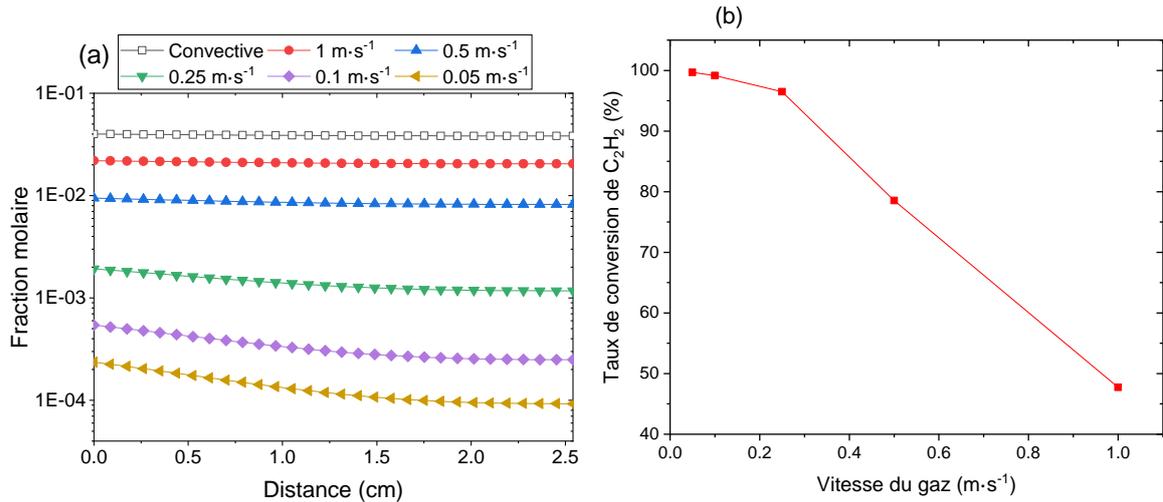


FIGURE 3.15 – Profils axiaux des fractions molaires moyennes de l’acétylène dans le cas de la condition convective et pour différentes vitesses du gaz de charge dans le cas mixte convectif-diffusif (a) et taux de conversion de l’acétylène correspondant en fonction de la vitesse d’injection du gaz (b)

par le fait que le transport est suffisamment rapide pour assurer une homogénéisation quasi-complète de la densité de C₂H₂ dans le réacteur. C’est aussi cette diffusion rapide qui explique les différences observées entre les résultats obtenus avec les conditions aux limites mixtes et idéale de flux à l’électrode douche. Dans ce dernier cas, la contrainte liée à la concentration imposée de l’acétylène par l’alimentation au niveau de l’électrode douche est relaxée et la concentration au niveau de l’alimentation est déterminée par le bilan entre la quantité d’acétylène introduite dans le gaz de charge et la quantité convertie dans la décharge et à la surface, cf. équation (3.17). En conséquence, la fraction molaire de l’acétylène à l’électrode douche est bien plus petite que la valeur de consigne imposée par le gaz de charge du fait de sa conversion importante dans la décharge.

Pour les vitesses d’alimentation inférieures à 0.25 m·s⁻¹, les fractions molaires du C₂H₂ ne présentent plus un profil plat mais décroissant de l’alimentation vers l’électrode d’arrêt. Dans ces cas où l’acétylène est converti à plus de 90%, l’alimentation et le transfert de matière par diffusion ne parviennent pas à compenser les pertes en volume du C₂H₂.

Espèces ioniques

La figure 3.16 représente les profils des principaux ions positifs pour deux valeurs de la vitesse d’alimentation : 0.05 et 1 m·s⁻¹, qui correspondent à deux régimes de décharge. Nous y remarquons que, pour ces deux régimes, la cinétique d’ionisation de l’acétylène est significative même à faible vitesse où l’acétylène est présent en très petite quantité. En effet, pour $u_{alim} = 0.05$ m·s⁻¹, la fraction molaire de C₂H₂⁺ est de $1.2 \cdot 10^{-7}$, soit seulement deux fois plus petite que celle de l’ion Ar⁺, tandis que l’acétylène a une fraction molaire de seulement 10^{-4} dans le réacteur et que l’ionisation est dominée par l’argon.

Lorsque u_{alim} augmente jusqu’à 1 m·s⁻¹ et que l’acétylène est présent en quantité importante dans la décharge, nous observons une prédominance des ions hydrocarbonés, C₂H₂⁺ et ceux de tailles plus importantes que nous avons regroupés sous C _{$x \geq 4$} H _{y} ⁺. L’ion argon, quant à lui, a une fraction molaire de deux ordres de grandeurs inférieures à celles des hydrocarbures.

Les ions positifs de plus de deux atomes de carbone sont néanmoins très sensibles au régime de décharge et leur abondance augmente avec la vitesse d’alimentation. Ainsi, la fraction de l’ensemble des ions hydrocarbonés C _{$x \geq 4$} H _{y} ⁺ passe de 10^{-9} au centre de la décharge pour $u_{alim} = 0.05$ m·s⁻¹ à $2 \cdot 10^{-6}$ pour $u_{alim} = 1$ m·s⁻¹, valeur comparable à celle de C₂H₂⁺. Les concentrations obtenues pour ces ions de taille importante présentent des différences

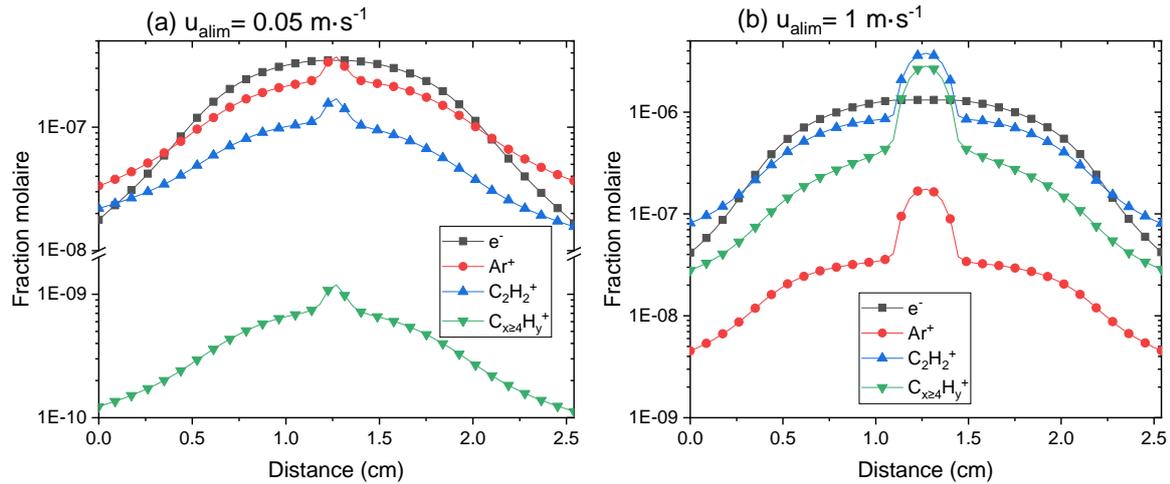


FIGURE 3.16 – Profils axiaux moyens des principales espèces positives et des électrons pour (a) $u_{alim} = 0.05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et (b) $u_{alim} = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ obtenus avec la condition mixte

avec des résultats de simulations reportés dans la littérature [6, 55]. Par exemple, Ariskin et coll. [6] ont prédit une concentration élevée de l'ion Ar^+ dans les gaines où il est majoritaire avec une densité de $5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$, il présente un profil en creux dans le cœur de la décharge, tout comme C_2H_2^+ de densité 10^{14} m^{-3} ; en ce qui concerne les ions $\text{C}_{x \geq 4}\text{H}_y^+$, ils prédisent une densité de $3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$. Ces valeurs de densités se situent entre celles obtenues à 0.05 et $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$: l'ion Ar^+ a une densité de $7 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$ à $0.05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et de $6 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$ à $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, celles du C_2H_2^+ et des ions $\text{C}_{x \geq 4}\text{H}_y^+$ sont respectivement de $4 \cdot 10^{14}$ et $2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$ à faible vitesse et de $9 \cdot 10^{15}$ et 10^{15} m^{-3} pour une vitesse d'alimentation de $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Une cause possible de ces différences pourrait être l'ionisation rapide des polyynes par Penning avec Ar^* qui n'est pas prise en compte dans [6] alors qu'il s'agit d'un processus d'ionisation majeur, tout comme l'absence d'ionisation par impact d'électrons sur l'argon métastable. La non prise en compte des processus impliquant Ar^* , probablement associé à des problèmes de convergence, peut expliquer le profil en « M » pour le C_2H_2^+ et l' Ar^+ observés en [6], en effet, ces ions vont être principalement formés dans les gaines par ionisation par impact d'électrons puis transportés au centre où ils peuvent être consommés soit par neutralisation mutuelle soit par addition à d'autres molécules hydrocarbonées. Dans notre modèle, puisque l' Ar^* va diffuser dans l'espace, la prise en compte des processus de quenching va permettre une ionisation qui est efficace dans l'ensemble de la décharge et donc des profils des ions Ar^+ et C_2H_2^+ en cloche dans notre cas. Dans nos résultats, le C_2H_2^+ demeure l'ion hydrocarboné majoritaire ce qui est conforme aux spectres de masse présentés en [55]. Dans ces spectres, l'ion Ar^+ présente aussi une abondance relative bien plus faible que les autres ions, ce que nous constatons également dans notre étude à $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les profils axiaux des moyennes temporelles des fractions molaires des ions négatifs et des électrons obtenus pour $u_{alim} = 0.05$ et $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ sont représentées figure 3.17. Nous remarquons que l'augmentation de la valeur de u_{alim} se traduit par une cinétique d'attachement plus efficace des électrons sur les polyynes et les radicaux. Cette évolution se traduit par une différence de deux ordres de grandeurs entre les fractions des anions obtenues à basse et à haute vitesses. L'électronégativité est également plus importante pour $u_{alim} = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ avec une valeur $\alpha = 4$, tandis qu'elle est légèrement inférieure à 1 pour $u_{alim} = 0.05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. À fort débit, les profils axiaux des fractions molaires des anions sont comparables à ceux obtenus dans le cas idéal avec la condition aux limites d'un flux purement convectif à l'électrode douche. La région électronégative est concentrée sur 5 mm au cœur du plasma, le reste de la décharge étant électropositif.

L'évolution de la fraction molaire des ions négatifs en fonction de leurs tailles au centre de

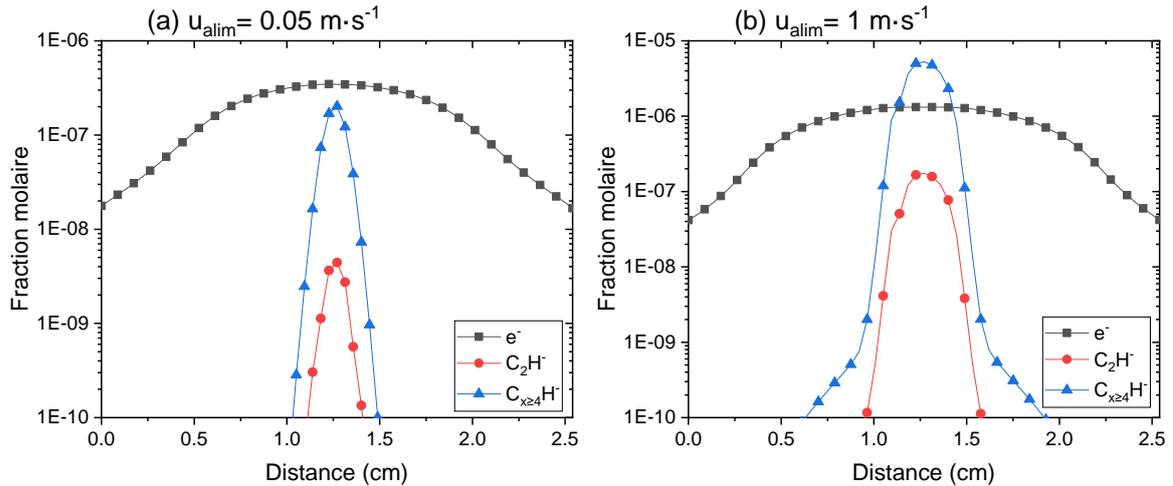


FIGURE 3.17 – Profils axiaux moyens des principales espèces négatives et des électrons pour (a) $u_{alim} = 0.05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et (b) $u_{alim} = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ obtenus avec la condition mixte

la décharge suit les mêmes tendances que celles obtenues dans la littérature par des modèles 0D et hybrides [6,49]. Toutefois, notre modèle prédit une densité bien plus importante, de plus d'un ordre de grandeur comparé à la littérature, ainsi qu'une électronégativité plus forte au centre du plasma. Ces différences peuvent s'expliquer par notre faible distance inter-électrode qui, à puissance fournie égale, augmente la densité de puissance par unité de volume ou par la cinétique d'attachement des électrons, notamment sur les molécules de taille importante, qui est prise en compte dans notre schéma.

Polyynes et radicaux

La conversion de l'acétylène mène à la formation d'une quantité importante du radical C_2H ainsi que des espèces neutres hydrocarbonées de plus grande taille du type $\text{C}_{x\geq 4}\text{H}_y$. Les profils axiaux dans le réacteur des fractions molaires de ces espèces sont représentés pour différentes valeurs de la vitesse d'alimentation sur la figure 3.18. La fraction molaire de C_2H varie peu en fonction de la vitesse u_{alim} . Sa valeur est comprise entre 10^{-5} et 10^{-4} . Nous remarquons que, à l'exception du cas idéal convectif et lorsque $u_{alim} = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, les profils de C_2H présentent un maximum au centre de la décharge puis décroissent jusqu'à leur minimum au niveau des électrodes. Cette diminution traduit l'importante consommation de cette espèce par dépôt sur les surfaces. Elle ne s'observe pas dans le cas à $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ni sur l'électrode d'arrêt où s'effectue le dépôt pour la condition aux limites convective car la quantité de C_2H_2^+ est suffisamment élevée pour compenser les pertes par dépôt du radical par le biais du processus de recombinaison dissociative à la surface des électrodes. Cette recombinaison consomme intégralement l'ion et produit massivement du C_2H dans la phase gazeuse selon le schéma $\text{C}_2\text{H}_2^+ + e_{\text{-surf}} \longrightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$.

La quantité de C_2H augmente avec la vitesse d'alimentation. Elle atteint un maximum pour $u_{alim} = 0.25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, puis décroît lorsque la vitesse augmente. Cette évolution est à rapprocher des changements de régimes d'ionisation de la décharge constatés figure 3.14.

La formation de radicaux hydrocarbonés permet la croissance de molécules de taille plus importante du type $\text{C}_{x\geq 4}\text{H}_y$. La production de ces molécules est favorisée par l'augmentation du débit comme le montre le graphe (b) de la figure 3.18, leurs fractions molaires cumulées passant de 10^{-6} pour $u_{alim} = 0.05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $3\cdot 10^{-3}$ pour $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. La croissance des neutres de grandes tailles, tout comme les réactions de surface, qui vont à la fois capter du carbone et libérer de l'hydrogène via la neutralisation dissociative des ions par exemple, vont induire la formation d'hydrogène atomique et moléculaire en grande quantité. La fraction molaire de

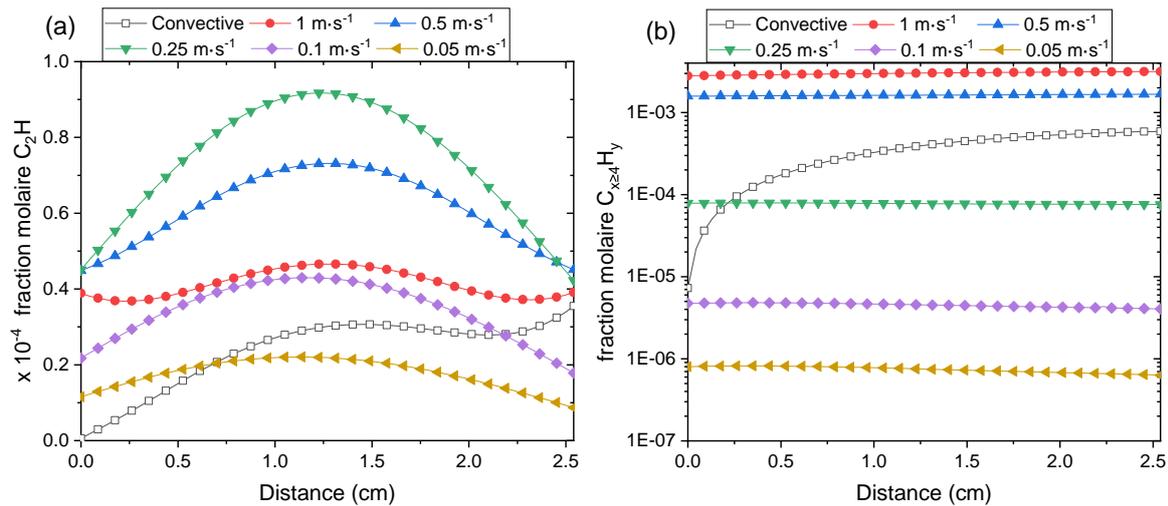


FIGURE 3.18 – Fractions molaires du radical C₂H (a) des hydrocarbures C_{x>=4}H_y contenant plus de 2 carbones (b) pour la condition aux limites idéale à l'électrode douche et pour différentes vitesses d'alimentation dans le cas de la condition mixte

H₂ ne varie pas avec la vitesse d'alimentation et celui-ci tend à s'accumuler avec une fraction molaire de l'ordre de 10⁻² dépassant alors la concentration de C₂H₂ lorsque u_{alim} est inférieure à 0.5 m·s⁻¹. À grande vitesse, ces valeurs pour C₂H₂, H₂ et les polyynes sont en accord avec les spectres de masse obtenus en [55].

Le fait que la production de polyynes de grande taille augmente avec la vitesse d'alimentation indique une croissance moléculaire efficace lorsque la dissociation de C₂H₂ en radicaux primaires est incomplète et que la concentration d'acétylène reste significative dans la décharge.

3.9 Étude de la configuration RPAC et comparaison avec l'alimentation douche

Dans cette section, nous allons analyser l'effet de la configuration RPAC sur la chimie de la décharge et sur la croissance moléculaire pour les espèces positives, négatives et neutres de notre schéma cinétique. Nous avons testé trois cas : deux pour un $\delta \rightarrow 1$ à 10 et 100 sccm et l'autre cas asymptotique pour $\delta \rightarrow 0$. Pour ce dernier, l'influence de la diffusion entre la décharge et le reste du réacteur est tellement forte que la valeur du débit d'entrée du gaz d'alimentation est négligeable. Nous comparerons ces résultats entre eux ainsi qu'avec ceux obtenus précédemment dans le cadre d'une alimentation douche pour les conditions convective et mixte.

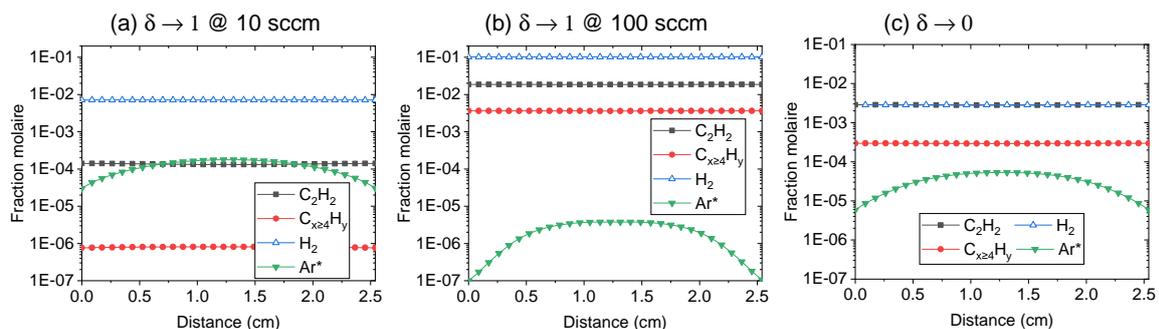


FIGURE 3.19 – Fractions molaires des espèces neutres dans la décharge pour différentes conditions d'alimentation du RPAC

Les figures 3.19(a) et (b) représentent les profils des fractions molaires des principaux neutres : Ar^* , H_2 , C_2H_2 et des hydrocarbures de taille importante $\text{C}_{x \geq 4}\text{H}_y$, dans le cas où $\delta \rightarrow 1$ pour deux valeurs du débit d'alimentation, 10 et 100 sccm. Comme pour une alimentation par électrode douche, un débit plus faible induit une conversion du C_2H_2 plus importante. Ainsi, la fraction molaire de l'acétylène baisse de deux ordres de grandeurs lorsque le débit passe de 100 à 10 sccm, chutant de $2 \cdot 10^{-2}$ à $2 \cdot 10^{-4}$. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans le cas d'une alimentation à travers une électrode douche où les mêmes valeurs de fraction molaire de C_2H_2 sont observées pour les mêmes débits, c'est-à-dire pour $u_{alim} = 0.05$ ou $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Comme dans le cas d'une alimentation par électrode douche, le fort taux de conversion de l'acétylène ne permet pas la formation de neutres et d'ions de grandes tailles, lesquels sont représentés figure 3.20(a) et (b) pour les deux valeurs de débits considérées. Nous pouvons voir sur les figures 3.19(a) et 3.20(a) que les quantités de $\text{C}_{x \geq 4}\text{H}_y$ et de $\text{C}_{x \geq 4}\text{H}_y^+$ restent faibles et du même ordre de grandeur que ce que l'on obtient avec la même valeur de débit pour l'électrode douche. Notons que la formation d'espèces lourdes augmente avec le débit comme constaté sur les figures 3.19(b) et 3.20(b), les variations de leurs densités suit, en ordre de grandeur, celle de l'acétylène. À bas flux, les radicaux C_2H sont massivement produits par la dissociation mais sont majoritairement perdus aux parois. Cette perte par dépôt est favorisée par rapport à la croissance moléculaire qui est un processus du second ordre et donc plus difficile à mener. Cette constatation est similaire à ce que l'on observe dans le même domaine de débit dans le cas d'une alimentation douche avec une condition aux limites mixte prenant en compte les flux convectifs et diffusifs.

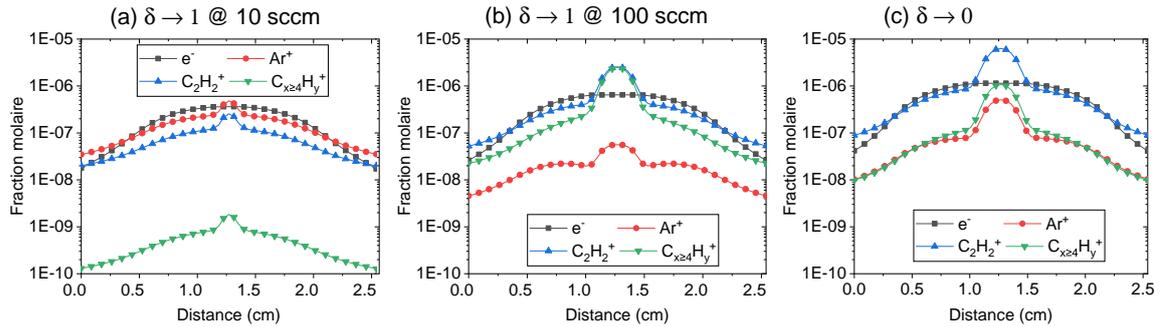


FIGURE 3.20 – Fractions molaires des espèces positives dans la décharge pour différentes conditions d'alimentation du RPAC

La principale différence entre le modèle d'alimentation à travers une électrode douche avec des conditions aux limites mixtes prenant en compte la convection, la diffusion et la recombinaison et le modèle RPAC vient de la quantité d'hydrogène moléculaire qui tend à s'accumuler dans le dernier cas. Nous constatons sur les figures 3.19(a) et (b) qu'il s'agit, de loin, de l'espèce neutre majoritaire, en dehors bien sûr de l'argon. Sa fraction molaire atteint les 10^{-2} et jusqu'à 10^{-1} pour les débits respectifs de 10 et 100 sccm. H_2 atteint des valeurs bien plus élevées que l'acétylène et va même dépasser la valeur de consigne de ce dernier à haut débit. À titre de comparaison, l'hydrogène moléculaire a une fraction molaire de 10^{-2} à hautes vitesses dans le cas d'une alimentation par une électrode douche. Pour expliquer cette différence, nous devons analyser le bilan de H_2 . L'hydrogène atomique est produit par la conversion du C_2H_2 , soit par dissociation, soit lors du processus de croissance des polyynes. Dans les deux types d'alimentation, le taux de production du H_2 est similaire mais les taux de pertes de H sont très différents. En effet, dans le cas de l'électrode douche, le terme lié à la conversion du flux convectif axial en flux radial dans le modèle d'écoulement en configuration de point d'arrêt, terme donné par l'équation (3.4) en $\rho Y_s \frac{du}{dx}$, induit une perte radiale d'espèces bien plus importante que celle estimée sur la base d'un transfert matière uniforme, lequel correspond au terme $\frac{Q_m^s Y_s^R}{V_D}$ dans l'équation (3.9), dans le cas de l'alimentation du RPAC.

Bien que les cas correspondant à $\delta \rightarrow 1$ à 100 sccm et à $\delta \rightarrow 0$ soient globalement similaires, la quantité d'acétylène obtenue dans le dernier cas, qui correspond à une forte dilution de l'état plasma dans le volume du réacteur, est un ordre de grandeur plus faible comme nous le constatons figure 3.19(c). Cette baisse traduit un taux de conversion du C₂H₂ plus important dans le dernier cas. Lorsque le plasma est fortement dilué, la fraction molaire de l'acétylène est similaire à celle de l'hydrogène moléculaire et vaut $3 \cdot 10^{-3}$, soit presque un ordre de grandeur inférieur à la valeur obtenue pour un débit de 100 sccm et pour $\delta \rightarrow 1$. La différence s'explique par la production d'une grande quantité d'hydrogène dans le cas à 100 sccm. Cela a pour conséquence une augmentation des canaux de dissipation d'énergie et donc une puissance dissipée plus importante, comme nous pouvons le voir à la figure 3.21, même si la densité et la température des électrons ne varient pas de manière significative entre les deux situations.

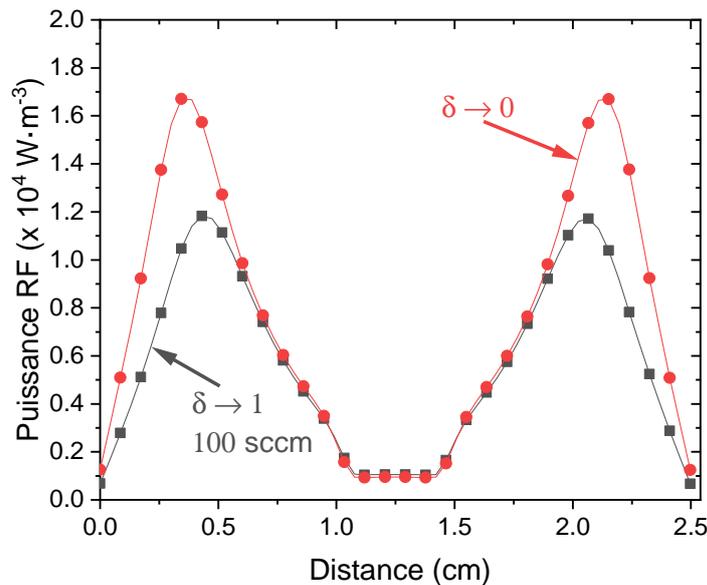


FIGURE 3.21 – Puissance RF transmise à la décharge pour les cas où $\delta \rightarrow 0$ et $\delta \rightarrow 1$ à 100 sccm

La figure 3.20 montre que dans le cas des plasmas fortement dilués dans le volume du réacteur, c'est à dire lorsque $\delta \rightarrow 0$ ou pour de fortes valeurs de la vitesse d'alimentation si $\delta \rightarrow 1$, la cinétique de décharge est dominée par C₂H₂⁺ lorsque la fraction molaire de C₂H₂ dépasse les 10⁻³. À l'opposé, lorsque le débit est faible pour un plasma occupant l'espace du réacteur et que la fraction molaire de C₂H₂ est en deçà de 10⁻⁴, l'ion Ar⁺ domine la décharge. Il en va de même pour la formation des C_x≥₄H_y qui est favorisée dans le premier cas. Le radical C₂H est lui peu impacté par le flux ou la dimension de la décharge par rapport à celle du réacteur.

Les variations de l'acétylène ont un effet important sur la dynamique de la décharge, tant sur le régime d'ionisation que sur l'attachement des électrons et la production d'anions. La dynamique de la décharge passe d'une situation où elle est dominée par les ions d'hydrocarbures C₂H₂⁺ et C_x≥₄H_y⁺ et où l'on observe un attachement efficace comme le montre la figure 3.22, à une situation où la cinétique d'ionisation l'emporte et l'attachement est négligeable lorsque le plasma présente un volume similaire à celui de la décharge et que le débit de gaz diminue. Les cinétiques d'attachement et d'ionisation sont efficaces dans le cas où le volume de la décharge est très petit devant celui du réacteur. Nous constatons ces effets sur les profils des fractions molaires moyennes des ions positifs sur la figure 3.20 et des ions négatifs sur la figure 3.22 pour les trois cas étudiés dans cette section.

Comme c'est le cas avec l'électrode douche, une ionisation plus importante, qui se traduit par une densité d'électrons plus élevée d'un facteur 2 ainsi qu'une température des électrons

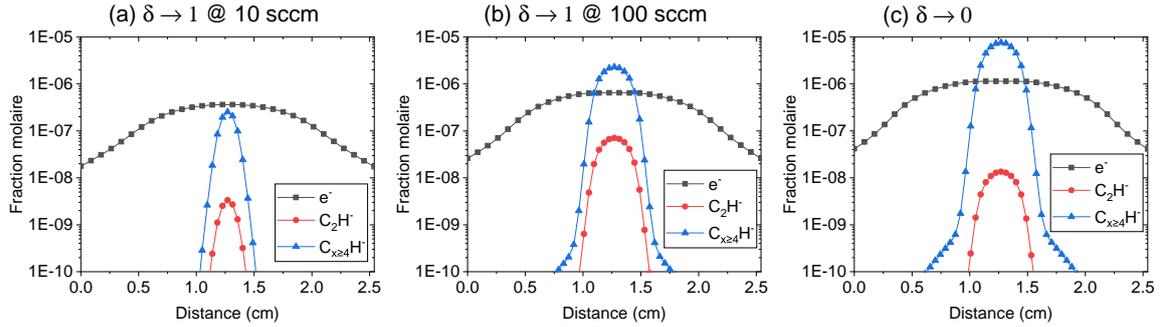


FIGURE 3.22 – Fractions molaires des espèces négatives dans la décharge pour différentes conditions d'alimentation du RPAC

inférieure d'un électronvolt sont observées pour le débit de 100 sccm ou dans le cas où $\delta \rightarrow 0$ (cf. figures 3.20(b) et (c)). Dans ces deux cas, nous observons une région très électronégative au centre de la décharge, visible sur les figures 3.22(b) et (c). L'électronégativité est de l'ordre de 3.6 pour le cas à 100 sccm et à faible dilution et atteint 6.7 lorsque $\delta \rightarrow 0$. La formation de cette zone est due à la présence d'anions $C_{x \geq 4}H^-$ de grande taille, dont les fractions molaires peuvent être 5 à 8 fois plus importantes que celle des électrons et jusqu'à trois ordres de grandeurs plus grandes que celle de C_2H^- . La situation diffère en ce qui concerne les ions positifs puisque $C_2H_2^+$ reste l'ion hydrocarboné positif majoritaire même si l'on observe des quantités significatives de $C_{x \geq 4}H_y^+$. Nous voyons sur la figure 3.20(b) qu'à 100 sccm, les cations d'hydrocarbure sont en quantité similaire et l'on remarque figure 3.20(c) que la fraction molaire de l'ion acétylène dépasse d'un ordre de grandeur celles des autres ions lorsque $\delta \rightarrow 0$. En dehors de la zone centrale, ces plasmas sont électropositifs et dominés par les ions hydrocarbonés.

À bas flux cependant, c'est-à-dire lorsque le débit vaut 10 sccm, la décharge ne présente pas de région très électronégative comme le montre la figure 3.22(a). Nous constatons néanmoins la formation efficace d'ions négatifs de grandes tailles en quantité presque comparable à celle des électrons. La cinétique de la décharge est légèrement différente puisque l'ion majoritaire est Ar^+ , même si le $C_2H_2^+$ est présent de manière significative et n'est que deux fois moins abondant que l'ion argon, cf. figure 3.20(a). Ainsi, même si l'acétylène est largement converti à bas flux, son ion $C_2H_2^+$ demeure une espèce importante de la décharge. Cependant, la croissance des hydrocarbures de plus grandes tailles, cationiques ou neutres, n'est pas efficace dans ces conditions.

3.10 Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'analyse des décharges réactives d'argon/acétylène en l'absence de particules. Ces plasmas sont fortement réactifs avec notamment un dépôt des espèces moléculaires sur les parois du réacteur. Nous avons traité ces décharges dans le cadre du modèle fluide 1D présenté au chapitre 2 tout en assurant la conservation des bilans d'espèces nécessaire à une bonne prédiction de la nucléation. Nous avons dû expliciter des conditions aux limites aux électrodes prenant en compte le dépôt. Nous avons également pris en compte les effets d'écoulement associé à l'alimentation en gaz. Ceci est nécessaire pour garantir une conservation de la masse et un bilan exact sur les abondances relatives des éléments H, C et Ar, particulièrement dans des conditions de forte réactivité en volume et en surface.

Différentes vitesses d'alimentation en gaz de charge, et donc de temps de séjour ont été simulées. Nos résultats montrent que le taux de conversion de l'acétylène varie de 45% à 100% pour les concentrations étudiées. Nos résultats montrent également que le métastable de l'argon joue un rôle capital dans le mécanisme d'ionisation dans toute la gamme de temps

de séjour explorée. Cette espèce conduit, aux faibles débits, à une ionisation par étape de l'argon, conduisant à Ar⁺ comme ion majoritaire et une ionisation Penning, conduisant à C₂H₂⁺ comme ion majoritaire pour les débits importants. Il est important de noter que C₂H₂ contribue de manière déterminante à l'équilibre de la décharge dans toute les conditions, de plus la densité de l'ion C₂H₂⁺ reste significative même pour des fractions résiduelles d'acétylène de 1 pour 10000. Nous avons également montré qu'outre Ar⁺ et C₂H₂⁺, les ions hydrocarbonés de grande taille présentent des densités importante pour de fortes valeurs de débits où l'acétylène est très disponible dans le volume. Dans ces conditions, nos résultats montrent que les décharge RF d'Ar/C₂H₂ présentent une région fortement électronégative au centre due à une croissance des ions négatifs, cette région est cependant relativement étroite, de moins de 7 mm d'épaisseur, et la majeure partie de l'espace est électropositif. Cette structuration de la décharge en deux zones a une forte conséquence sur la topologie des profils de densité des ions positifs. Ceux-ci présentent une forte augmentation de densité dans la zone électronégative ambipolaire où les charges sont essentiellement portées par les ions. Malgré ce caractère électronégatif, ces décharges présentent des densités d'électrons significatives comprises entre 7·10¹⁴ et 3·10¹⁵ m⁻³. La température des électrons est quant à elle comprise entre 4 et 5 eV.

Nos résultats montrent que la puissance RF est reçue par les électrons à la lisière des gaines. Elle est relaxée par collision au centre de la décharge et une part significative est perdue par absorption au niveau des électrodes. La puissance RF totale absorbée par la décharge est de l'ordre de 6 W pour des électrodes de 20 cm de diamètre.

L'étude que nous avons menée sur les conditions aux limite ont montré toute l'importance de prendre en compte les processus de surface et les effets d'écoulement au niveau des deux électrodes. Ceci est particulièrement important dans la situation étudiée caractérisée par un dépôt significatif et un nombre de Peclet inférieur à 1. La nature de ces conditions détermine le profil, voire le niveau, de densité de la plupart des espèces du plasma.

Enfin nous avons montré que le modèle d'écoulement adopté peut avoir un impact significatif sur les résultats. En particulier la configuration RPAC, généralement adoptée dans la littérature, mène à une forte surestimation de l'hydrogène moléculaire dans la décharge.

Dans ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur les propriétés de la décharge dans des conditions de bas pourcentage d'acétylène dans le gaz de charge pour lesquelles la croissance moléculaire et une éventuelle nucléation de particules restent limitées. Des concentrations plus élevées du C₂H₂ dans le gaz de charge peuvent conduire à une croissance moléculaire plus importante et des caractéristiques de décharge très différentes. Nous examinerons ces deux derniers points dans le prochain chapitre où nous explorerons les caractéristiques des décharges obtenues sur une large gamme de concentrations de C₂H₂.

3.11 Références

- [1] FMJH Van De Wetering, S Nijdam, and J Beckers. Conclusive evidence of abrupt coagulation inside the void during cyclic nanoparticle formation in reactive plasma. *Applied Physics Letters*, 109(4) :043105, 2016.
- [2] L Zajíčková, Siegmund Rudakowski, H-W Becker, Dirk Meyer, Miroslav Valtr, and Klaus Wiesemann. Study of plasma polymerization from acetylene in pulsed rf discharges. *Thin Solid Films*, 425(1-2) :72–84, 2003.
- [3] S Hong, J Berndt, and J Winter. Growth precursors and dynamics of dust particle formation in the ar/ch4 and ar/c2h2 plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 12(1) :46, 2002.
- [4] Robert J Kee, Michael E Coltrin, Peter Glarborg, and Huayang Zhu. *Chemically Reacting Flow : Theory, Modeling, and Simulation*. John Wiley & Sons, 2017.
- [5] Michael E Coltrin, Robert J Kee, and Greg H Evans. A mathematical model of the fluid mechanics and gas-phase chemistry in a rotating disk chemical vapor deposition reactor. *Journal of the Electrochemical Society*, 136(3) :819, 1989.
- [6] DA Ariskin, IV Schweigert, AL Alexandrov, A Bogaerts, and FM Peeters. Modeling of chemical processes in the low pressure capacitive radio frequency discharges in a mixture of ar/c 2 h 2. *Journal of Applied Physics*, 105(6) :063305, 2009.
- [7] Ch Deschenaux, A Affolter, D Magni, Ch Hollenstein, and P Fayet. Investigations of ch4, c2h2 and c2h4 dusty rf plasmas by means of ftir absorption spectroscopy and mass spectrometry. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 32(15) :1876, 1999.
- [8] Slobodan Mitic, Stéphane Coussan, Céline Martin, and Lénaïc Couëdel. Hydro-carbon material design in a capacitively coupled radio-frequency discharge. *Plasma Processes and Polymers*, 15(3) :1700152, 2018.
- [9] BOLSIG+ solver ver. 03/2016. Biagi-v7.1 database (ar), août 2019. www.lxcat.net.
- [10] RK Janev and D Reiter. Collision processes of c 2, 3 h y and c 2, 3 h y+ hydrocarbons with electrons and protons. *Physics of Plasmas*, 11(2) :780–829, 2004.
- [11] YK Kim, KK Irikura, ME Rudd, MA Ali, PM Stone, JS Coursey, RA Dragoset, AR Kishore, KJ Olsen, AM Sansonetti, et al. Electron-impact cross sections for ionization and excitation. *NIST Standard Reference Database*, 107, 2010.
- [12] Jung-Sik Yoon, Mi-Young Song, Jeong-Min Han, Sung Ha Hwang, Won-Seok Chang, BongJu Lee, and Yukikazu Itikawa. Cross sections for electron collisions with hydrogen molecules. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 37(2) :913–931, 2008.
- [13] Olivier May, Juraj Fedor, Bogdan C Ibănescu, and Michael Allan. Absolute cross sections for dissociative electron attachment to acetylene and diacetylene. *Physical Review A*, 77(4) :040701, 2008.
- [14] F Carelli, M Satta, T Grassi, and FA Gianturco. Carbon-rich molecular chains in protoplanetary and planetary atmospheres : quantum mechanisms and electron attachment rates for anion formation. *The Astrophysical Journal*, 774(2) :97, 2013.
- [15] Hayashi. Hayashi database (c2h2), octobre 2020. www.lxcat.net.
- [16] Eric Herbst and Yoshihiro Osamura. Calculations on the formation rates and mechanisms for cnh anions in interstellar and circumstellar media. *The Astrophysical Journal*, 679(2) :1670, 2008.

- [17] A Abdoulanziz, F Colboc, DA Little, Youssef Moulane, J Zs Mezei, E Roueff, J Tennyson, IF Schneider, and V Laporta. Theoretical study of arh+ dissociative recombination and electron-impact vibrational excitation. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 479(2) :2415–2420, 2018.
- [18] Michael Frenklach and Jürgen Warnatz. Detailed modeling of pah profiles in a sooting low-pressure acetylene flame. *Combustion science and technology*, 51(4-6) :265–283, 1987.
- [19] Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Jr. Gardiner, Vitali V. Lissianski, and Zhiwei Qin. Gri_mech 3.0, juillet 1999. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [20] Hai Wang and Michael Frenklach. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. *Combustion and flame*, 110(1-2) :173–221, 1997.
- [21] Kathleen De Bleecker, Annemie Bogaerts, and Wim Goedheer. Aromatic ring generation as a dust precursor in acetylene discharges. *Applied physics letters*, 88(15) :151501, 2006.
- [22] Ming Mao, Jan Benedikt, Angelo Consoli, and Annemie Bogaerts. 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, 2008.
- [23] Miguel Jiménez-Redondo, Isabel Tanarro, Ramón J Peláez, Lidia Díaz-Pérez, and Víctor J Herrero. Ionic polymerization in cold plasmas of acetylene with ar and he. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(38) :8135–8147, 2019.
- [24] Yi-Lun Sun, Wen-Jian Huang, and Shih-Huang Lee. Formation of polyynes c₄h₂, c₆h₂, c₈h₂, and c₁₀h₂ from reactions of c₂h, c₄h, c₆h, and c₈h radicals with c₂h₂. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(20) :4117–4122, 2015.
- [25] AJM Buuron, DK Otorbaev, MCM Van de Sanden, and DC Schram. Absolute density of the argon first excited states in plasmas used for carbon deposition as determined by absorption spectroscopy. *Diamond and related materials*, 4(11) :1271–1276, 1995.
- [26] Benjamin W Yu and Steven L Girshick. Atomic carbon vapor as a diamond growth precursor in thermal plasmas. *Journal of applied physics*, 75(8) :3914–3923, 1994.
- [27] Francisco J Gordillo-Vázquez and JM Albella. Influence of the pressure and power on the non-equilibrium plasma chemistry of c₂, c₂h, c₂h₂, ch₃ and ch₄ affecting the synthesis of nanodiamond thin films from c₂h₂ (1%)/h₂/ar-rich plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 13(1) :50, 2003.
- [28] R Janev, W Langer, K Evans, and D Post. Elementary processes in hydrogen-helium plasmas. *Nuclear Fusion*, 28(3) :529, 1988.
- [29] Murray J McEwan, Graham BI Scott, Nigel G Adams, Lucia M Babcock, R Terzieva, and Eric Herbst. New h and h₂ reactions with small hydrocarbon ions and their roles in benzene synthesis in dense interstellar clouds. *The Astrophysical Journal*, 513(1) :287, 1999.
- [30] Lawrence B Harding, Yuri Georgievskii, and Stephen J Klippenstein. Predictive theory for hydrogen atom- hydrocarbon radical association kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(21) :4646–4656, 2005.
- [31] Dimitris P Lymberopoulos and Demetre J Economou. Fluid simulations of glow discharges : Effect of metastable atoms in argon. *Journal of applied physics*, 73(8) :3668–3679, 1993.

- [32] JE Velazco, JH Kolts, and DW Setser. Rate constants and quenching mechanisms for the metastable states of argon, krypton, and xenon. *The Journal of Chemical Physics*, 69(10) :4357–4373, 1978.
- [33] RN Rudolph and JH Moore. Plasma polymerization and a-c : H film ablation in microwave discharges in methane diluted with argon and hydrogen. *Plasma chemistry and plasma processing*, 10(3) :451–471, 1990.
- [34] JS Knight, CG Freeman, MJ McEwan, VG Anicich, and WT Huntress. A flow tube study of ion-molecule reactions of acetylene. *Journal of Physical Chemistry*, 91(14) :3898–3902, 1987.
- [35] J Perrin, O Leroy, and MC Bordage. Cross-sections, rate constants and transport coefficients in silane plasma chemistry. *Contributions to Plasma Physics*, 36(1) :3–49, 1996.
- [36] AP Hickman. Approximate scaling formula for ion-ion mutual neutralization rates. *The Journal of Chemical Physics*, 70(11) :4872–4878, 1979.
- [37] I Dotan and W Lindinger. Energy dependencies of the reactions of Ar^+ with H_2 , N_2 , CO , O_2 , CO_2 , N_2O , and COS . *The Journal of Chemical Physics*, 76(10) :4972–4977, 1982.
- [38] William B Maier. Dissociative ionization of molecules by rare-gas ion impact. *The Journal of Chemical Physics*, 42(5) :1790–1804, 1965.
- [39] Richard Engeln, KGY Letourneur, MGH Boogaarts, MCM Van de Sanden, and DC Schram. Detection of CH in an expanding argon/acetylene plasma using cavity ring down absorption spectroscopy. *Chemical physics letters*, 310(5-6) :405–410, 1999.
- [40] AN Goyette, JE Lawler, LW Anderson, DM Gruen, TG McCauley, D Zhou, and AR Krauss. Spectroscopic determination of carbon dimer densities in and plasmas. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 31(16) :1975, 1998.
- [41] Annemie Bogaerts and Renaat Gijbels. Effects of adding hydrogen to an argon glow discharge : overview of relevant processes and some qualitative explanations. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(4) :441–449, 2000.
- [42] J Woodall, M Agúndez, AJ Markwick-Kemper, and TJ Millar. The umist database for astrochemistry 2006. *Astronomy & Astrophysics*, 466(3) :1197–1204, 2007.
- [43] SB Radovanov, James K Olthoff, Richard J Van Brunt, and S Djurović. Ion kinetic-energy distributions and balmer-alpha ($h\alpha$) excitation in Ar-H_2 radio-frequency discharges. *Journal of applied physics*, 78(2) :746–757, 1995.
- [44] Jerome Perrin, Ch Bohm, Roxana Etemadi, and Antoni Lloret. Possible routes for cluster growth and particle formation in rf silane discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 3(3) :252, 1994.
- [45] Eric Herbst and Chun Ming Leung. Gas-phase production of complex hydrocarbons, cyanopolynes, and related compounds in dense interstellar clouds. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 69 :271–300, 1989.
- [46] Evangelos Gogolides and Herbert H Sawin. Continuum modeling of radio-frequency glow discharges. i. theory and results for electropositive and electronegative gases. *Journal of applied physics*, 72(9) :3971–3987, 1992.
- [47] A Von Keudell, C Hopf, T Schwarz-Selinger, and W Jacob. Surface loss probabilities of hydrocarbon radicals on amorphous hydrogenated carbon film surfaces : Consequences for the formation of re-deposited layers in fusion experiments. *Nuclear Fusion*, 39(10) :1451, 1999.

- [48] I Stefanović, N Sadeghi, J Winter, and B Sikimić. Influence of nanoparticle formation on the time and the space resolved metastable density in argon-acetylene plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 26(6) :065014, 2017.
- [49] IB Denysenko, Eric von Wahl, Maxime Mikikian, Johannes Berndt, S Ivko, Holger Kersten, Eva Kovacevic, and NA Azarenkov. Plasma properties as function of time in ar/c₂h₂ dust-forming plasma. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 53(13) :135203, 2020.
- [50] Kathleen De Bleecker, Annemie Bogaerts, and Wim Goedheer. Detailed modeling of hydrocarbon nanoparticle nucleation in acetylene discharges. *Physical Review E*, 73(2) :026405, 2006.
- [51] Ann-Pierra Herrendorf, Vladimir Sushkov, and Rainer Hippler. Mass spectrometric investigations of plasma chemical reactions in a radiofrequency discharge with ar/c₂h₂ and ar/c₂h₂/o₂ gas mixtures. *Journal of Applied Physics*, 121(12) :123303, 2017.
- [52] V Garofano, Rémi Bérard, S Boivin, C Joblin, Kremena Makasheva, and L Stafford. Multi-scale investigation in the frequency domain of ar/hmdso dusty plasma with pulsed injection of hmdso. *Plasma Sources Science and Technology*, 28(5) :055019, 2019.
- [53] FMJH Van De Wetering, J Beckers, and GMW Kroesen. Anion dynamics in the first 10 milliseconds of an argon-acetylene radio-frequency plasma. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 45(48) :485205, 2012.
- [54] Gautier Tetard, Armelle Michau, Swaminathan Prasanna, Jonathan Mougenot, Pascal Brault, and Khaled Hassouni. Discharge dynamics, plasma kinetics and gas flow effect in argon-acetylene discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 30(10) :105015, 2021.
- [55] IB Denysenko, Eric von Wahl, Safa Labidi, Maxime Mikikian, Holger Kersten, Titaïna Gibert, E Kovačević, and NA Azarenkov. Modeling of argon-acetylene dusty plasma. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 61(1) :014014, 2018.
- [56] A Baby, CMO Mahony, and PD Maguire. 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, 2011.

Chapitre 4

Modélisation de la croissance moléculaire dans les plasmas Ar/C₂H₂

4.1 Introduction

Dans le but de comprendre et d'analyser la croissance moléculaire menant à terme à la nucléation des particules dans le plasma, nous allons nous intéresser de manière détaillée à l'étude cinétique des différentes voies de croissance pouvant avoir lieu dans des plasmas d'Ar/C₂H₂. Nous allons en particulier nous intéresser à l'influence de la composition du gaz d'alimentation en acétylène en balayant l'ensemble de la gamme de teneur du C₂H₂ dans le gaz de charge. Nous allons également analyser l'impact des hypothèses formulées sur les processus d'interaction entre le plasma et la surface, qui déterminent les conditions limites aux électrodes, sur la cinétique de croissance moléculaire et de nucléation de particules en phase plasma.

Dans les conditions d'alimentation de l'électrode douche, et pour un débit de 20 sccm communément utilisé dans la littérature, nous allons d'abord étudier les différentes dynamiques de la décharge en fonction du pourcentage d'acétylène introduit dans le gaz de charge. En particulier, nous mettrons en évidence le changement de régime d'ionisation caractérisé à faible pourcentage de C₂H₂ par une ionisation Penning par l'intermédiaire de l'argon métastable et à fort taux par l'ionisation par impact d'électrons.

La variation de la concentration d'acétylène dans le gaz de charge va également se traduire par une évolution à la baisse des rendements de conversion de celui-ci. Cette baisse des rendements à haut flux va avoir une influence sur les densités des espèces hydrocarbonées chargées et neutres dont l'évolution au centre en fonction du pourcentage d'acétylène sera étudiée.

Une étude détaillée des cinétiques de croissance pour chaque type d'espèces d'hydrocarbure, neutres, positifs et négatifs, sera présentée pour des conditions de décharge présentant des conversions du C₂H₂ et des régimes de décharge très différents, c'est-à-dire à bas et fort pourcentage d'acétylène. La probabilité d'aboutir à une nucléation des particules selon les mécanismes proposés dans notre modèle sera analysée par la détermination de distributions en taille des molécules et des ions participants à divers voies de croissance moléculaire et ce jusqu'à des tailles de 20 carbones. Nos résultats montrent que la croissance moléculaire, et donc la nucléation, est favorisée dans des conditions où l'acétylène reste abondant dans la décharge.

Dans le cadre de cette étude, la faible distance inter-électrode de 2.54 cm va favoriser les interactions entre le plasma et les espèces créées dans le volume avec la surface des électrodes notamment par le biais de processus de recombinaison totale des ions positifs d'hydrocarbures. Une étude de sensibilité portant sur ces processus sera menée afin d'étudier l'influence d'une adsorption totale des ions par le film par rapport à la recombinaison de ceux-ci et l'impact du choix de cette condition sur la nucléation à bas et haut pourcentage d'acétylène.

4.2 Rappels sur le schéma cinétique de croissance et sur les conditions de décharge étudiées

Afin d'étudier la cinétique de croissance moléculaire ayant lieu dans les plasmas d'argon/acétylène, nous utiliserons le modèle cinétique présenté au chapitre 3. Plus particulièrement nous nous intéressons aux voies de croissance présentées dans le tableau 4.1. Trois voies sont considérées pour cette étude : la voie neutre, constituée des réactions (R1) et (R2) [1], une voie négative (R3) [2] et une voie de croissance positive avec (R4) [3]. Les réactions (R1) à (R4) consistent en la croissance des espèces par addition de C₂H₂ (ou de C₂H dans le cas de (R2)) en vue d'obtenir des espèces plus lourdes. Ces espèces possèdent un nombre pair de carbones, comme observé expérimentalement dans ce type de plasmas [4–6]. Nous supposons que les molécules neutres sont soit sous forme de polyynes C_{2n}H₂ soit sous forme de radicaux du type C_{2n}H. De même, nous supposons que les ions positifs sont soit de la forme C_{2n}H₂⁺ pour les cations issus de l'ionisation des polyynes ou bien du type C_{2n}H₆⁺ pour ceux issus de

la croissance moléculaire par la réaction (R4), une exception est faite pour l'ion de croissance comportant 6 atomes de carbone qui est de la forme $C_6H_4^+$.

TABLEAU 4.1 – Processus de croissance moléculaire considérés $n > 2$, $y = 4, 6$

réaction	Type	Constante $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	Numéro	Réf.
$C_2H + C_{2n}H_2 \longrightarrow C_{2n+2}H_2 + H$	Neutre	$4 \cdot 10^7$	(R1)	[1]
$C_2H_2 + C_{2n}H \longrightarrow C_{2n+2}H_2 + H$	Neutre	$4 \cdot 10^7$	(R2)	[1]
$C_2H_2 + C_{2n}H^- \longrightarrow C_{2n+2}H^- + H_2$	Négative	$6 \cdot 10^5$	(R3)	[2]
$C_2H_2 + C_{2n}H_y^+ \longrightarrow C_{2n+2}H_y^+ + H_2$	Positive	$6 \cdot 10^7$	(R4)	[3]

Hormis la réaction (R1), les voies de croissance se font par addition d'acétylène, celui-ci étant présent en quantité significative dans le gaz de charge, ce ne sera pas l'espèce limitante. L'augmentation de la fraction d'acétylène dans l'alimentation va tendre à favoriser la cinétique de ces réactions. Nous pouvons remarquer que les constantes de vitesse de réaction pour les voies neutre et positive sont du même ordre de grandeur : entre 4 et $6 \cdot 10^7 m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Puisque la voie neutre met en jeu des réactions avec les radicaux issus de la dissociation des polyynes, celle-ci pourra être favorisée par le quenching dissociatif du métastable, typiquement à bas pourcentage d'acétylène pour maximiser l'Ar*. La voie négative (R3) est la moins efficace avec une constante de vitesse de deux ordres de grandeur inférieure à celles des autres réactions. Cependant, la grande durée de vie des ions négatifs, confinés par effet électrostatique au centre de la décharge, peut permettre une croissance efficace au cœur du réacteur. A contrario, on peut s'attendre à ce que la voie (R4) ne soit pas efficace à cause de la perte importante des ions positifs à la paroi sous l'effet d'une accélération liée au fort champ électrique régnant dans les gaines.

Ce modèle de croissance moléculaire est couplé aux réactions de surface présentées dans le tableau 4.2, ainsi qu'à celles présentées au chapitre 3. Les réactions (R5) à (R7) concernent en particulier les ions positifs qui vont subir une recombinaison totale sur la surface de l'électrode en y captant un électron par effet Auger [7]. L'énergie que possède alors l'espèce neutre est dissipée à travers un processus de dissociation. Celui-ci conduit à la formation de polyne de même nombre de carbones dans le cas des ions de croissance $C_{2n}H_6^+$, ou du radical pour les ions du type $C_{2n}H_2^+$. Les espèces neutres ainsi produites vont être réémises dans le volume de la décharge et ainsi contribuer à la croissance en phase homogène. Les radicaux $C_{2n}H$ peuvent également participer à la formation d'un dépôt à la paroi via la réaction (R8) ou bien se recombinaison en captant un hydrogène selon la réaction (R9) pour former le polyne correspondant lequel va repartir dans le volume. En principe, les réactions de surface (R6) et (R7) incluant les ions hydrocarbonés devraient surtout être du type de (R5) et mener à la formation de radicaux, du type $C_{2n}H$ ou $C_{2n}H_5$ par exemple. Cependant, puisque les molécules neutres majoritaires observées sont de la forme $C_{2n}H$ et $C_{2n}H_2$, la formation des radicaux sera assurée par (R5) et nous considérons que les ions de croissance participent directement à la formation des clusters $C_{2n}H_2$ les plus abondants. Ces réactions (R6) et (R7) mènent également à la formation d'une importante quantité de H_2 .

TABLEAU 4.2 – Processus de surface pour les espèces carbonées issues de la croissance

réaction	Coefficient	Numéro
$C_{2n}H_2^+ + e^-_{\text{surface}} \longrightarrow C_{2n}H + H$	1	(R5)
$C_6H_4^+ + e^-_{\text{surface}} \longrightarrow C_6H_2 + H_2$	1	(R6)
$C_{2n}H_6^+ + e^-_{\text{surface}} \longrightarrow C_{2n}H_2 + 2H_2$	1	(R7)
$C_{2n}H \longrightarrow \text{dépôt}$	0.8	(R8)
$C_{2n}H + H \longrightarrow C_{2n}H_2$	10^{-3}	(R9)

Du fait de l'accélération des ions positifs dans les gaines, leur flux arrivant à la paroi peut être très important et avoir un impact significatif sur les espèces et les réactions de nucléation

en volume.

Les paramètres opératoires des décharges étudiées sont répertoriés dans le tableau 4.3. Nous avons adopté une configuration d'alimentation par électrode douche avec un débit fixé à 20 sccm, ce qui correspond à une vitesse d'injection du gaz de 0.1 m·s⁻¹. Le principal changement par rapport aux décharges précédemment étudiées réside dans la variation du pourcentage d'acétylène dans le gaz de charge ou nous balayons ici une gamme comprise entre 4 et 99% de C₂H₂, le reste de l'alimentation étant complétée par l'argon.

TABLEAU 4.3 – Paramètres des décharge d'argon-acétylène

Paramètres	Valeurs
Fréquence RF f_{RF}	13.56 MHz
Distance inter-électrodes L	2.54 cm
Diamètre D	20 cm
Température du gaz T_g	300 K
Pression P_{tot}	10 Pa
Tension V_{RF}	100 V
Débit	20 sccm
%C ₂ H ₂	4%-99%

4.3 Caractéristiques des décharges obtenues en fonction de la composition du gaz de charge

4.3.1 Densité et température des électrons

La figure 4.1 représente le profil axial de la densité moyenne des électrons déterminée dans la décharge pour différentes compositions du gaz de charge alimentant le réacteur : 4, 10, 17, 25, 50 et 90 % molaire de C₂H₂. La densité au centre présente d'abord une augmentation en fonction de la quantité d'acétylène dans le mélange, sa valeur double entre 4% et 17%, atteignant les 2.3·10¹⁵ m⁻³. Elle décroît ensuite et perd jusqu'à un ordre de grandeur lorsque la fraction molaire d'acétylène dans le gaz de charge atteint 99% et la densité au centre vaut 2.9·10¹⁴ m⁻³.

Nous pouvons lier ces évolutions de la densité des électrons en fonction du pourcentage de C₂H₂ dans le mélange avec les cinétiques d'ionisation de l'acétylène. La figure 4.2 représente les taux d'ionisation du C₂H₂ de manière directe, par impact d'électrons, et par ionisation Penning via le métastable de l'argon en fonction du pourcentage d'acétylène dans le gaz de charge. Nous remarquons tout d'abord que le taux d'ionisation par Penning est une fonction décroissante du pourcentage de C₂H₂, cela est dû à la réduction de la part d'argon dans le mélange et donc d'une formation moins efficace de l'argon métastable. Le taux d'ionisation par impact d'électrons augmente d'abord atteint sa valeur maximale pour 25% de C₂H₂, avant de diminuer tout en demeurant significatif par rapport au Penning à haut taux d'acétylène dans le mélange. Nous observons un changement de régime d'ionisation aux alentours de 17 % de C₂H₂. La décharge passe d'un régime où c'est l'Ar* qui permet son maintien à un régime d'ionisation par impact direct d'électrons.

Les taux d'ionisation cumulés sont du même ordre et maximaux entre 10% et 17% de C₂H₂, ce qui explique les densités maximales des électrons observées pour ces concentrations. La baisse des taux d'ionisation en fonction de la quantité d'acétylène dans le gaz de charge explique en partie la diminution de la densité des électrons. En fait, une analyse des sources et pertes d'électrons montre que cette décroissance de la densité est principalement due aux processus d'attachement des électrons sur l'acétylène et les polyynes qui sont plus importants lorsque la quantité de C₂H₂ augmente couplés à une baisse de la température moyenne des électrons.

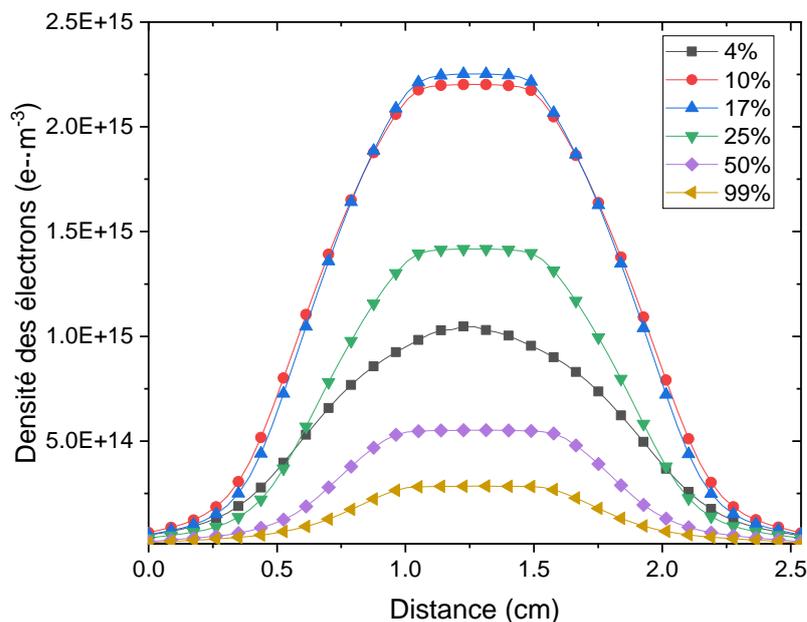


FIGURE 4.1 – Profil axial de la densité des électrons moyennée sur une période RF pour différentes compositions du gaz d'alimentation

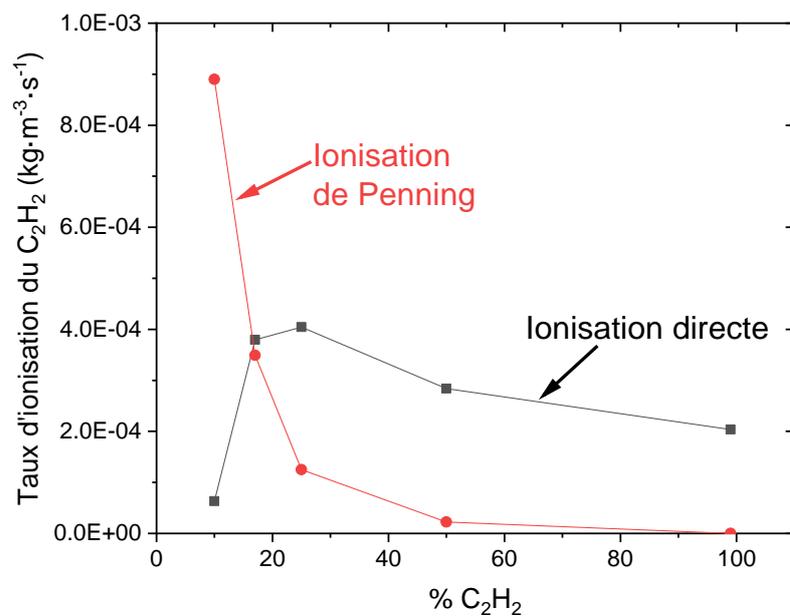


FIGURE 4.2 – Taux d'ionisation du C₂H₂ par impact d'électrons (direct) et par ionisation de Penning en fonction de la composition du gaz de charge

La figure 4.3 représente le profil axial de la température moyenne des électrons pour différentes fraction d'acétylène dans le gaz d'alimentation. Ces profils sont à peu près constants au centre de la décharge puis augmentent dans les gaines lorsque le mélange est enrichi en C₂H₂. Nous observons ainsi une diminution de la température d'environ d'un électronvolt dans le cœur de la décharge entre les cas à 4 et 99% de C₂H₂. Cette diminution est due à une plus forte dissipation d'énergie via les processus d'excitations vibrationnelles et des états électroniques excités de l'acétylène, dont les seuils d'énergie sont compris entre 0.1 et 5 eV, lorsque l'on augmente le taux de C₂H₂. L'augmentation de T_e dans les gaines permet de maintenir la décharge et compenser l'augmentation des pertes par attachement à plus forte concentration d'acétylène dans le plasma.

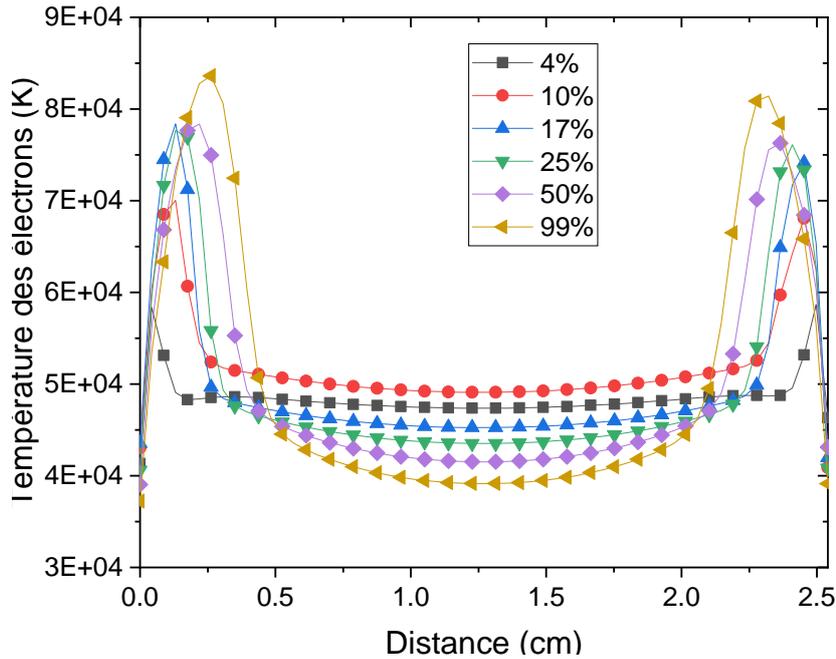


FIGURE 4.3 – Profil axial de la température des électrons moyennée sur une période RF pour différentes compositions du gaz d'alimentation

Nous pouvons observer sur la figure 4.4 le profil axial de la densité de puissance RF pour différentes compositions du gaz d'alimentation. Nous observons pour tous les profils que la densité de puissance est constante et faible au centre de la décharge. Elle augmente ensuite progressivement lorsque l'on se rapproche des gaines et atteint son maximum aux lisières de celles-ci avant de diminuer à l'approche des parois. La densité varie de manière significative en fonction de la concentration en acétylène, elle augmente d'abord légèrement entre 4 et 10% de C₂H₂ puis diminue progressivement jusqu'à 99% de C₂H₂ pour se situer à une valeur 4 fois inférieure à celle obtenue à 10% d'acétylène.

La puissance obtenue par intégration spatio-temporelle de la densité de puissance est représentée en fonction du pourcentage d'acétylène dans le gaz d'alimentation sur la figure 4.5. La puissance RF décroît significativement en fonction de la concentration en acétylène, passant de 4 W, fournis entre 4 et 10% de C₂H₂, à 1.5 W pour 99% d'acétylène, soit une diminution de presque un facteur 4. Cette diminution s'explique par une augmentation des processus d'attachement avec la quantité d'acétylène qui conduisent à une diminution la densité d'électrons et du courant radio-fréquence. Il en découle que les densités d'énergie dissipées par les électrons et déposées par le champ électrique sont moins importantes à haut taux d'acétylène dans le gaz de charge.

Nous avons représenté les variations des fractions molaires au centre de la décharge des espèces C₂H₂, C₂H et Ar* sur la figure 4.6. Nous remarquons que la fraction molaire de l'acétylène au centre du plasma augmente logiquement avec sa concentration dans l'alimenta-

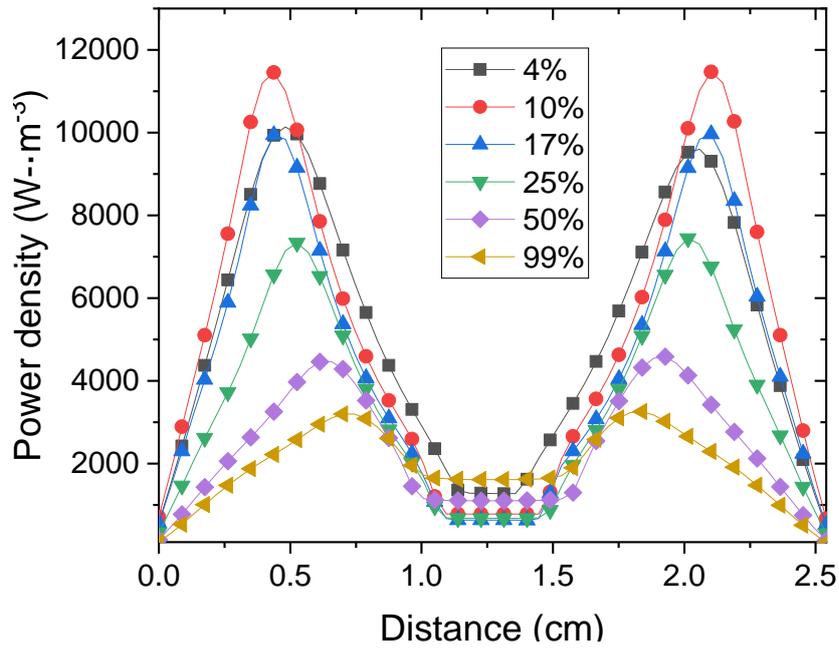


FIGURE 4.4 – Profil axial de la densité de puissance RF absorbée moyennée sur la période RF pour différentes compositions du gaz de charge

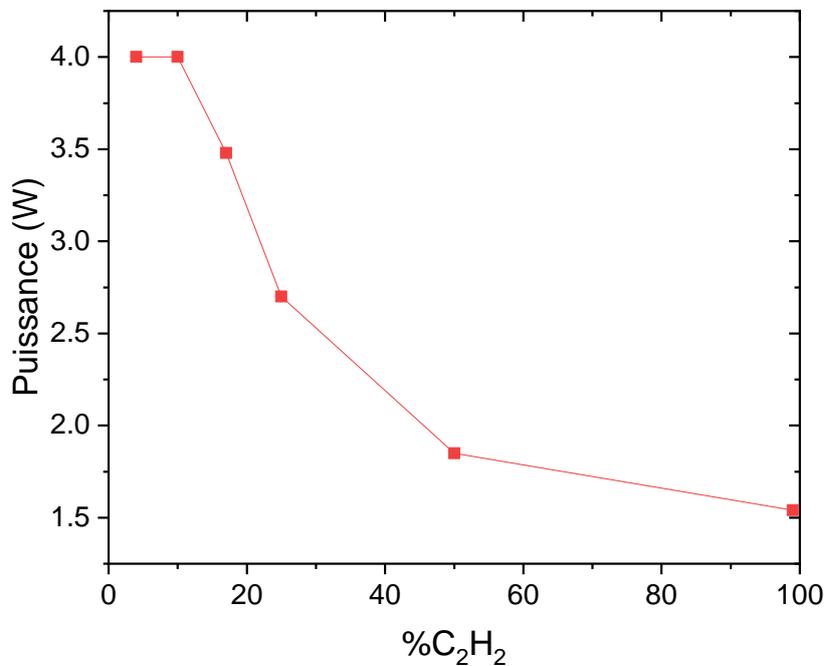


FIGURE 4.5 – Puissance RF absorbée en fonction du pourcentage d'acétylène dans le gaz de charge

tion, cependant cette augmentation n'est pas linéaire. En particulier, nous observons que la fraction molaire de l'acétylène dans le plasma est bien plus faible que celle de l'alimentation lorsque le pourcentage de C₂H₂ est inférieur à 25%. À l'inverse, à fort taux d'acétylène dans l'alimentation, les fractions molaires de C₂H₂ dans le gaz de charge et dans le réacteur sont du même ordre. La conversion de l'acétylène est favorisée, en termes de proportions, à bas pourcentage d'acétylène dans le gaz de charge.

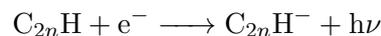
La figure 4.7 représente le rendement et le taux de conversion de l'acétylène en fonction de la composition du gaz de charge. Conformément à l'observation précédente, le rendement de conversion de l'acétylène décroît très fortement en fonction du pourcentage et passe de 100% de conversion à bas taux de C₂H₂ à presque 5% à haute concentration. Le taux de conversion du C₂H₂, qui représente la densité d'acétylène convertie par seconde, est maximale à 17%, cela signifie qu'augmenter le pourcentage d'acétylène dans l'alimentation au-dessus de 17% n'augmentera pas la quantité absolue d'acétylène convertie. Les rendements très importants de la conversion de l'acétylène que nous constatons à bas pourcentages ont été expérimentalement observés dans des décharges d'Ar/C₂H₂ dans des conditions opératoires proches des nôtres [8–10]. De même, des simulations numériques prédisent des rendements de conversion similaires [11].

Les électrons ainsi que le métastable de l'argon dans des conditions de bas pourcentage d'acétylène, vont participer à la fragmentation du C₂H₂ en radicaux dont le principal est le C₂H. Nous pouvons remarquer sur la figure 4.6 que la fraction molaire de cette dernière espèce décroît fortement lorsque le pourcentage d'acétylène dans le gaz de charge dépasse les 10%. Sa fraction molaire diminue de deux ordres de grandeur quand le pourcentage de C₂H₂ augmente de 10 à 99%. La diminution du C₂H en fonction du pourcentage d'acétylène est directement liée à celle d'Ar* et donc du quenching dissociatif de ce dernier sur C₂H₂, le métastable subit une décroissance encore plus forte et perd 5 ordres de grandeur quand le pourcentage de C₂H₂ augmente de 4 et 99%.

Ainsi, au-delà de 17% de C₂H₂ dans l'alimentation, la conversion de l'acétylène est moins efficace, les processus de dissociation en C₂H ainsi que l'ionisation en C₂H₂⁺ passent d'un régime dominé par l'argon métastable à une décharge maintenue par une ionisation par impact d'électrons. Ces derniers processus sont moins performants ce qui explique en partie la diminution de la densité des électrons ainsi qu'une conversion moins efficace de l'acétylène pour de fortes teneurs de ce composé dans le gaz de charge. L'évolution du taux d'acétylène va également augmenter l'attachement des électrons pour former des ions négatifs, ce qui a pour conséquence de produire des décharges très électronégatives, là encore au détriment des électrons.

4.3.2 Composition des espèces

Nous avons représenté les fractions molaires des ions hydrocarbonés négatifs dans le cœur de la décharge en fonction du pourcentage de C₂H₂ sur la figure 4.8. Nous constatons qu'à 4% d'acétylène, les ions négatifs sont dominés par C₆H⁻ et les ions de taille importante sont présents de manière significative tandis que la densité de l'ion C₂H⁻ est négligeable. Pour les faibles pourcentages d'acétylène dans le gaz de charge, la formation des espèces négatives lourdes est assurée par l'attachement radiatif sur les radicaux :



Cette réaction d'attachement est d'autant plus favorisée que la taille des radicaux est grande [12] ce qui explique la présence d'ions négatifs de grande taille à bas pourcentage d'acétylène. La fraction du C₂H⁻ augmente avec le %C₂H₂ jusqu'à 25% et devient significative et comparable à celles des autres ions négatifs car l'attachement dissociatif du C₂H₂ est favorisé par sa plus forte concentration. Hormis l'ion C₈H⁻, nous observons ensuite une très faible décroissance de ces espèces à haut pourcentage d'acétylène. Cette augmentation est due à

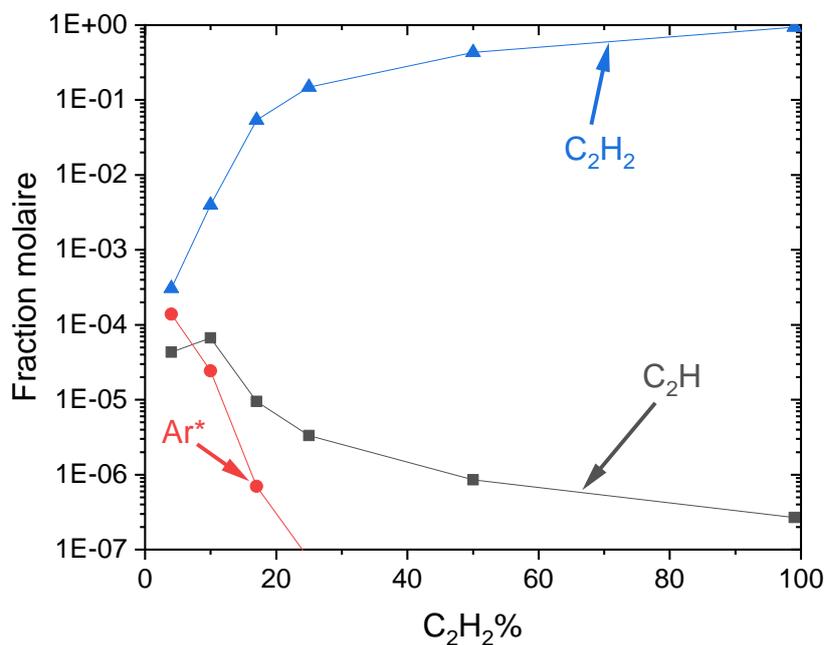


FIGURE 4.6 – Fractions molaires du C₂H₂, C₂H et d'Ar* au centre de la décharge en fonction du pourcentage de C₂H₂ dans le gaz de charge

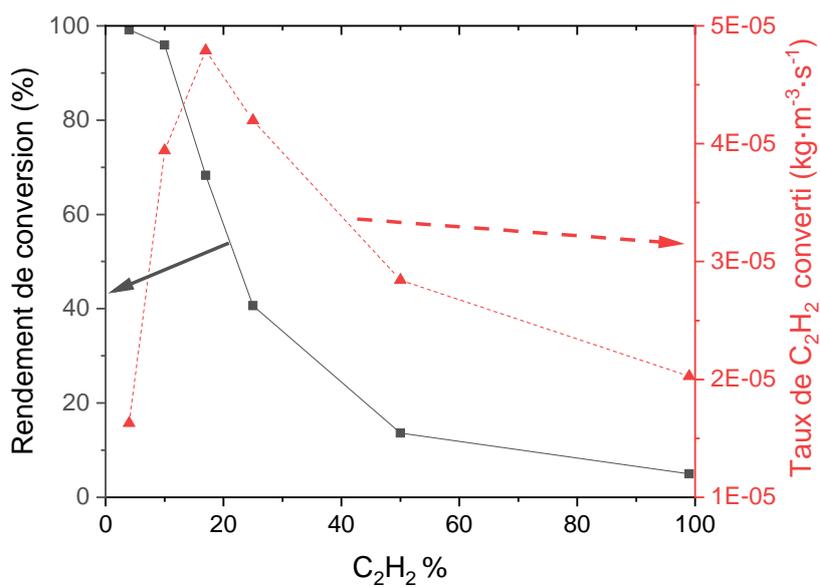


FIGURE 4.7 – Rendement et taux de C₂H₂ converti en fonction de la composition en acétylène du gaz de charge

la croissance moléculaire par addition de l'acétylène sur les ions négatifs via la réaction de croissance (R3) ainsi que l'attachement dissociatif sur les polyynes de grande taille.

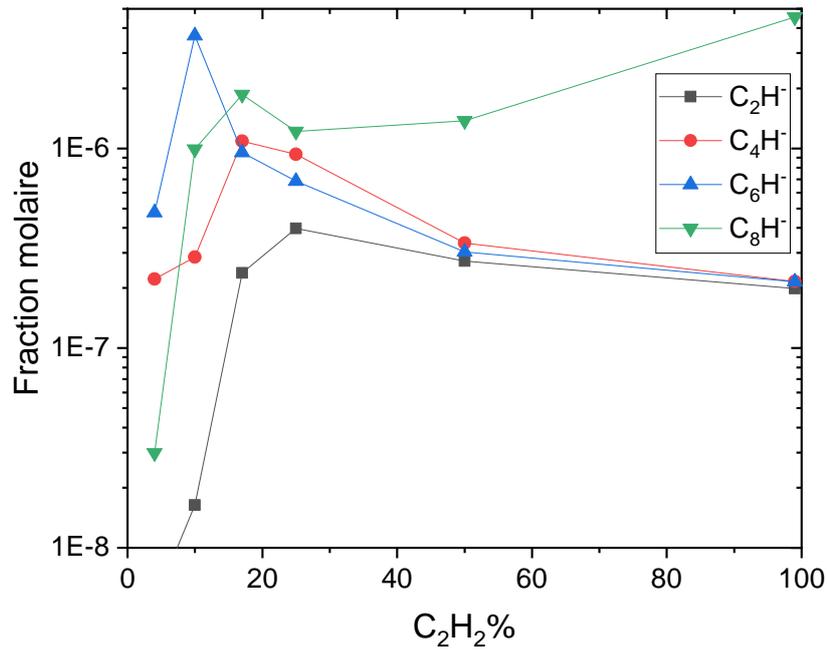


FIGURE 4.8 – Fractions molaires des ions négatifs au centre de la décharge en fonction du pourcentage de C₂H₂ dans le gaz de charge

La formation d'ions négatifs va permettre l'apparition d'une zone électronégative au cœur de la décharge. Par exemple, les profils axiaux des fractions molaires moyennes des ions négatifs obtenus à 25% de C₂H₂ dans le gaz de charge sont représentés figure 4.9. Nous pouvons voir distinctement une zone électronégative sur 8 mm au centre du plasma. Cette zone est bien matérialisée par les profils des ions négatifs confinés par l'effet du champ électrique. Ces profils délimitent en effet clairement la zone électronégative de la région électropositive qui l'entoure.

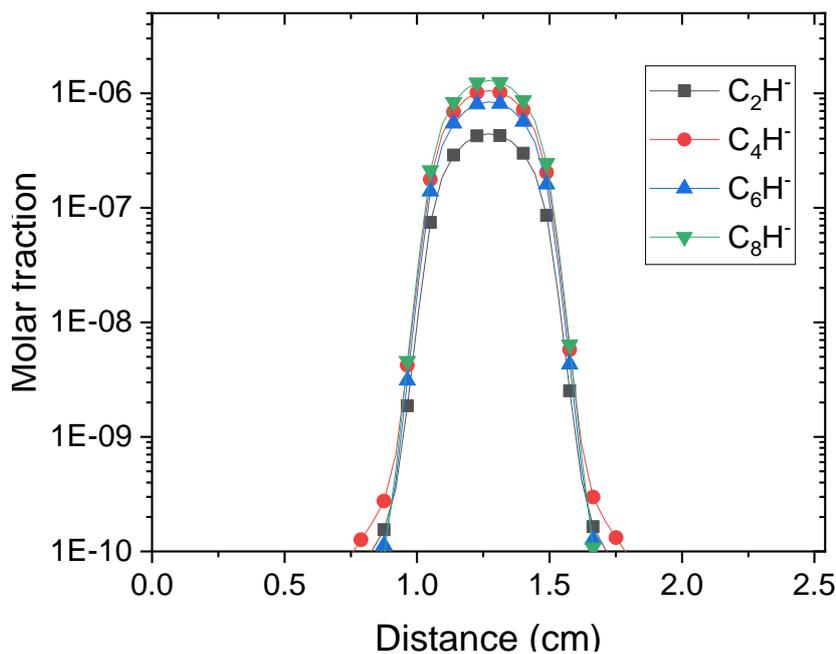


FIGURE 4.9 – Profils axiaux des fractions molaires moyennes des ions négatifs pour 25% de C₂H₂ dans le gaz de charge

Les profils axiaux de l'électronégativité α des décharges obtenues pour différents pourcentages d'acétylène sont représentés figure 4.10. Nous observons la formation d'une zone électronégative d'autant plus forte et spatialement étendue que le pourcentage d'acétylène dans l'alimentation augmente. Ainsi, à 4% le plasma est très légèrement électronégatif, cette électronégativité augmente puis reste à peu près constante pour des valeurs de %C₂H₂ comprise entre 10 et 25% et où $\alpha \approx 6$. Elle est maximale et vaut $\alpha = 44$ pour 99% d'acétylène. L'augmentation de l'électronégativité est liée à celles des densités des ions négatifs de taille importante. Aux fortes teneurs en acétylène, l'électronégativité de la décharge est également renforcée par la baisse de la densité des électrons qui ne représentent plus l'espèce négative majoritaire et dont la fraction molaire et jusqu'à un ordre de grandeur inférieure à celle du C₈H⁻.

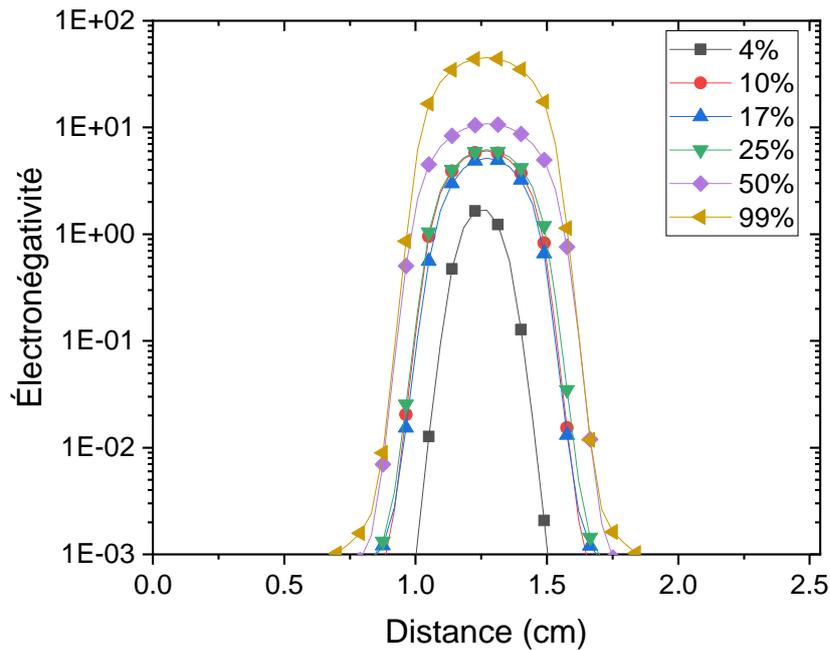


FIGURE 4.10 – Profils axiaux de l'électronégativité du plasma pour différentes composition du gaz de charge

La figure 4.11 représente les fractions molaires des principaux ions positifs hydrocarbonés et d'Ar⁺ au centre de la décharge en fonction du pourcentage d'acétylène dans le gaz de charge. Nous pouvons y distinguer trois situations. À bas pourcentage, c'est-à-dire à 4% de C₂H₂, les ions majoritaires sont Ar⁺ et C₂H₂⁺, présents au même niveau de concentration. La cinétique d'ionisation met en oeuvre à la fois des processus par impact d'électrons sur les espèces neutres correspondantes et surtout l'ionisation Penning sur l'acétylène avec le métastable de l'argon (cf. chapitre 3).

Lorsque le pourcentage d'acétylène augmente, nous observons une zone intermédiaire aux alentours de 10-17% où la fraction molaire de l'ion d'argon s'effondre et perd 3 ordres de grandeur. Cette diminution est causée à la fois par une diminution de la part d'argon dans le mélange et par un déplacement progressif de la cinétiques d'ionisation vers des processus d'impacts d'électrons sur les molécules d'hydrocarbures qui concurrencent l'ionisation Penning (cf. figure 4.2). L'ion majoritaire est le C₂H₂⁺ suivi du C₄H₂⁺. Tout deux sont formés par impact d'électrons et par Penning sur le neutre correspondant. À 25% d'acétylène dans le gaz de charge, nous observons une première formation en quantité significative des ions positifs issus de la croissance par la réaction (R4), à savoir C₆H₄⁺ et C₈H₆⁺.

Au-delà des 25% d'acétylène dans l'alimentation, les fractions molaires des premiers ions hydrocarbonés C₂H₂⁺ et C₄H₂⁺ décroissent rapidement dans le centre avec l'augmentation de l'abondance du C₂H₂, ils perdent 2 ordres de grandeur quand %C₂H₂ augmente de 10 à 99%.

Les ions dominants sont d'abord le C₆H₄⁺ puis le C₈H₆⁺ à haut pourcentage d'acétylène. Ces ions sont formés par l'addition successive de molécule d'acétylène sur les ions plus légers. Ils sont donc favorisés lorsque C₂H₂ est disponible en grande quantité.

Nous pouvons observer les profils axiaux des moyennes sur une période de la fraction molaire des deux ions majoritaires à 25% sur la figure 4.12, nous remarquons sur ces profils que, bien que le C₆H₄⁺ domine au cœur de la décharge, les fractions molaires de cet ion et du C₂H₂⁺ sont égales en dehors de la région centrale. Le lieu où les profils sont maximaux correspond à la zone électronégative de la décharge et se superpose aux profils des ions négatifs. En effet, les ions négatifs étant confinés au centre, l'effet de la charge d'espace va agir comme une pseudo-cathode et attirer les ions positifs, dont la croissance a lieu dans l'ensemble du plasma, par diffusion ambipolaire de manière à assurer l'électroneutralité de cette zone. Cette région est donc formée par l'action des flux des ions négatifs qui sont ici dirigés des lisières de gaines vers le centre où ils attirent les ions positifs. Le bilan des ions négatifs est également assuré par leur consommation par neutralisation mutuelle avec les ions positifs au centre de la décharge. Notons que la neutralisation mutuelle est l'unique voie de perte des ions négatifs dans le plasma.

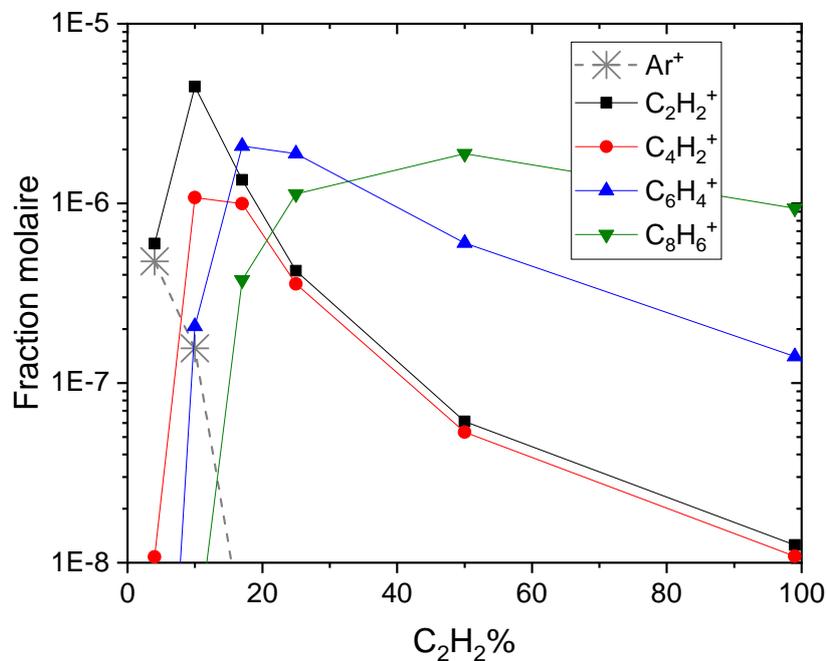


FIGURE 4.11 – Fractions molaires des principaux ions positifs hydrocarbonés et d'Ar⁺ au centre de la décharge en fonction du pourcentage de C₂H₂ dans le gaz de charge

Finalement, les fractions molaires au centre de la décharge des principales espèces neutres hydrocarbonées en fonction du pourcentage d'acétylène dans l'alimentation sont représentées figure 4.13. Les neutres majoritaires sont des polyynes du type C_{2n}H₂, les radicaux ont une concentration bien plus faible car fortement réactifs et ne sont donc pas représentés.

À bas pourcentage d'acétylène dans le gaz de charge, c'est-à-dire entre 4 et 10%, la consommation très rapide et totale de l'acétylène ne permet pas la formation et la croissance des neutres. Dans ce cas, même si le rendement de conversion du C₂H₂ atteint presque les 100%, la consommation des espèces est trop rapide pour générer des intermédiaires de nucléation.

Lorsque la part de l'acétylène dans l'alimentation augmente au-delà de 10%, l'acétylène reste l'espèce hydrocarbonée majoritaire et nous observons une formation efficace des polyynes de grandes tailles qui représentent jusqu'à 1% molaire des espèces de la décharge, ces fractions molaires sont plus de trois ordres de grandeur supérieures à celles des espèces chargées. Ces résultats montrent que la croissance moléculaire est efficace et permet de produire des espèces

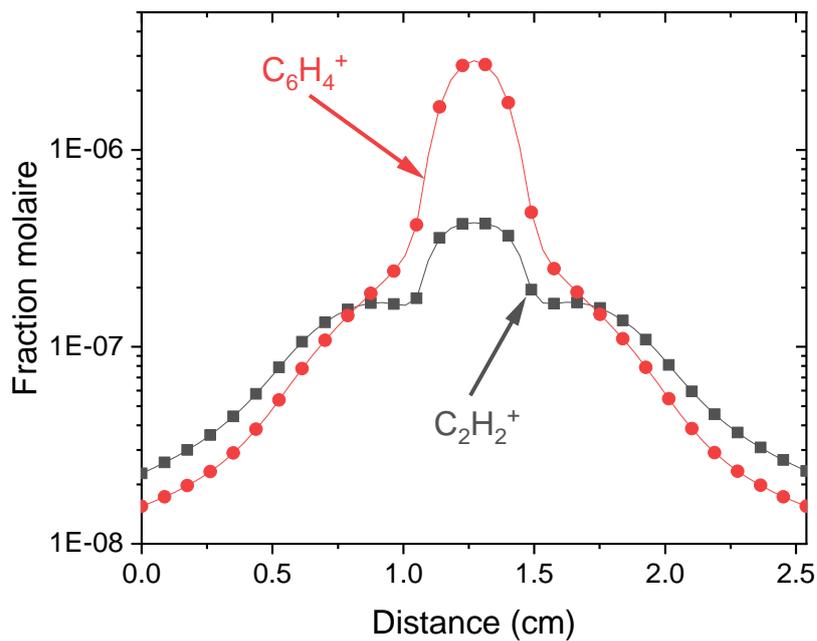


FIGURE 4.12 – Profils axiaux des fractions molaires moyennes des ions $C_2H_2^+$ et $C_6H_4^+$ pour 25% de C_2H_2 dans le gaz de charge

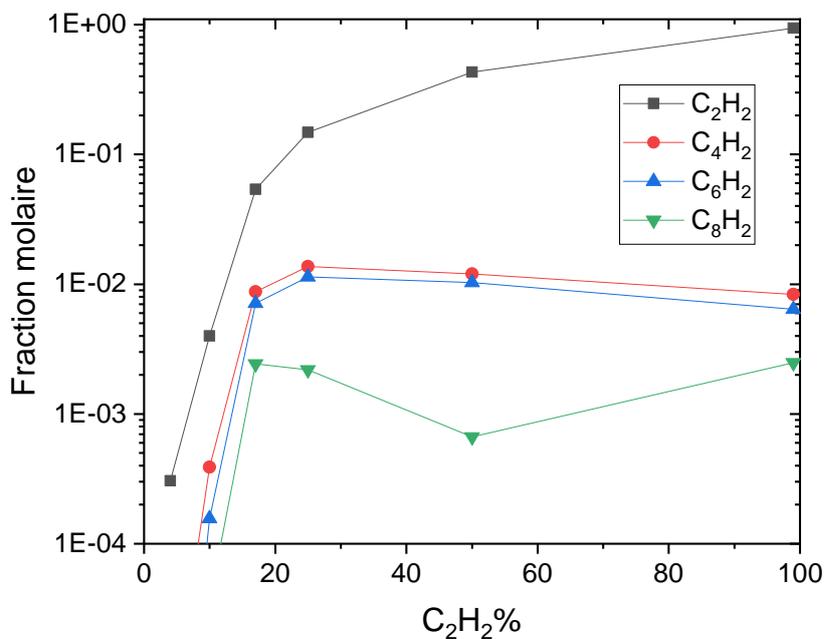


FIGURE 4.13 – Fractions molaires des polyynes au centre de la décharge en fonction du pourcentage de C_2H_2 dans le gaz de charge

neutres de grande taille en grande quantité. À fort taux d'acétylène, la fragmentation du C₂H₂ en radicaux est gouvernée par impact d'électrons et mène à la formation de divers produits tels que les C, C₂, CH₂ ou encore le C₂H qui, hormis ce dernier, ne participent pas à la croissance moléculaire. À bas taux, la fragmentation de l'acétylène est surtout le fait du quenching dissociatif de l'argon métastable qui va produire le radical C₂H qui se dépose sur les surfaces des électrodes et participe, dans une moindre mesure, à la croissance moléculaire. La formation des autres radicaux légers issus du C₂H₂ est inefficace.

4.4 Étude de la croissance

En vue de comprendre l'influence de la composition du gaz de charge sur les voies de croissance moléculaire et la formation des espèces lourdes pouvant soutenir une nucléation de particules, nous avons mené une étude approfondie des processus de croissance en volume en fonction du type d'espèces. Nous avons également analysé le couplage entre les interactions des espèces du plasma et les surfaces d'une part et la chimie de croissance des hydrocarbures d'autre part. Nous avons effectué ces simulations pour deux pourcentages de C₂H₂ dans le mélange d'alimentation : 10 et 50%. Ces valeurs correspondent à des conditions expérimentales à bas et haut taux d'acétylène pour lesquelles, comme nous l'avons vu, le comportement de la décharge, le taux de conversion de l'acétylène et les espèces formées sont complètement différents.

4.4.1 Cinétique des voies de croissance

La variation des taux de nucléation moyens pour les voies neutre, positive et négative en fonction du pourcentage d'acétylène dans le gaz de charge est représentée figure 4.14. Ces taux augmentent très rapidement et gagnent entre 7 et 10 ordres de grandeur lorsque le pourcentage d'acétylène passe de 4 à 10%. Ils tendent ensuite à rester constants quand on augmente encore plus la teneur en acétylène dans le gaz de charge. Cette tendance est à rapprocher de la baisse de la conversion de l'acétylène en fonction de sa concentration dans le gaz de charge et de l'augmentation de sa fraction molaire dans le volume du plasma. Cette dernière favorise fortement la mise en œuvre des réactions de croissance (R1) à (R4). En ce qui concerne la cinétique, nos simulations mènent à un résultat très surprenant : la croissance moléculaire par voie négative est la moins efficace des trois voies. Les voies positives et neutres présentent des cinétiques similaires, notamment car elles ont des constantes de vitesse de réaction du même ordre de grandeur (cf. tableau 4.1). Ce résultat montre que le comportement des décharges d'acétylène est très différent de celui des plasmas de silane pour lesquels la plupart des auteurs s'accordent à dire que la croissance moléculaire a lieu essentiellement par les ions négatifs.

Nous avons représenté sur la figure 4.15 les taux de production des espèces hydrocarbonées de 8 atomes de carbone (C₈) à partir de celles à 6 atomes (C₆) pour les trois voies de croissance liées aux réactions du tableau 4.1 pour 10% (a) et 50% (b) d'acétylène dans le gaz d'alimentation.

À bas pourcentage, c'est-à-dire à 10%, la croissance des espèces C₈ est très largement le fait de la voie de croissance des espèces neutres par les réactions (R1) et (R2) qui vont directement mener à la formation de polyynes de grandes tailles. Cette croissance est efficace dans l'ensemble du volume de la décharge. Les voies ioniques, via (R3) et (R4), sont au contraire maximales au centre de la décharge dans la région électronégative. Elles sont bien moins efficaces pour cette teneur en acétylène avec des taux de production au moins deux ordres de grandeur plus faibles que la voie neutre. En particulier, la croissance des ions négatifs n'est efficace que dans la région électronégative où se situent les anions. Celle des ions positifs est surtout efficace au centre mais le taux de production reste important même en dehors de la zone centrale, en particulier parce que les positifs demeurent en quantité significative lorsque l'on se rapproche des gaines.

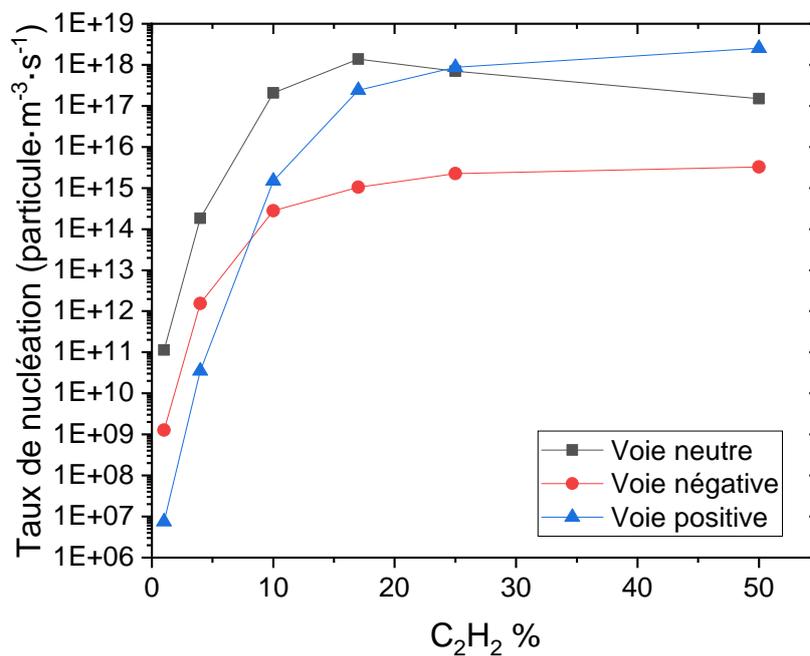


FIGURE 4.14 – Évolution des taux de nucléation moyen pour les différentes voies en fonction du pourcentage d'acétylène dans l'alimentation

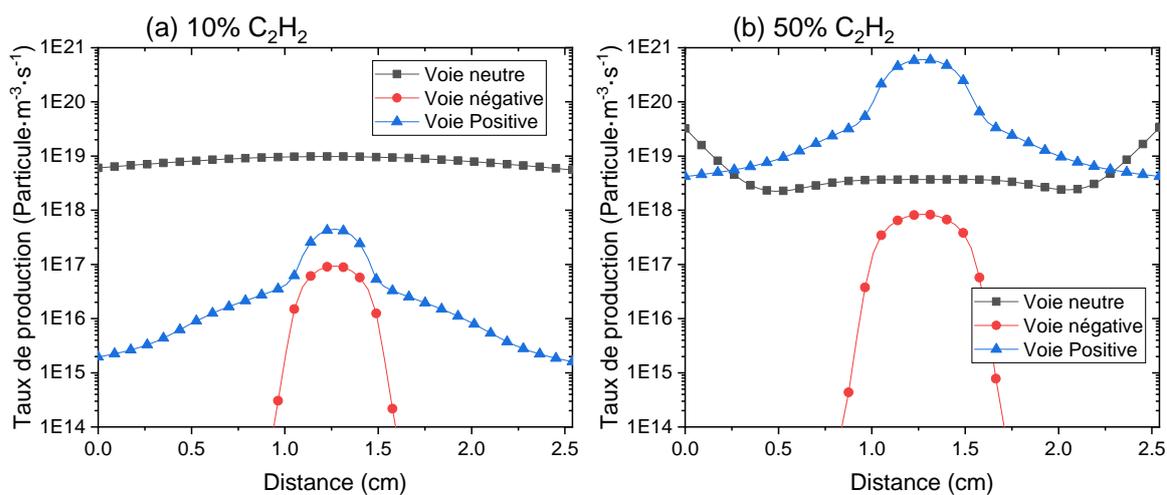


FIGURE 4.15 – Taux de production des espèces C_8 à partir des espèces C_6 pour les différentes voies de croissance pour 10% (a) et 50% (b) d'acétylène dans le gaz de charge

À l'inverse, à haut pourcentage d'acétylène dans le gaz de charge, c'est-à-dire au delà de 50%, la voie de production majoritaire des C₈ est la croissance par ions positifs. Elle est majoritaire dans quasiment l'ensemble de la décharge hormis les gaines. Ainsi, cette voie de croissance présente une vitesse près de deux ordres de grandeur plus importante que celle de la voie neutre au centre de la décharge. Dans les gaines, les ions étant plus rares, la croissance par voie neutre présente une vitesse de près d'un ordre de grandeur plus élevée que celle de la voie positive. La cinétique de croissance par voie neutre varie peu en fonction de la composition du gaz de charge et est du même ordre de grandeur à 10 et 50%. Dans les conditions étudiées la voie de croissance des ions négatifs reste uniquement présente au centre de la décharge et présente une cinétique bien moins rapide que celle de la croissance des ions positifs.

Cette analyse des voies de croissance nous montre que le passage de C₆ à C₈ est dominé par la croissance des neutres à bas pourcentage, les deux types de réactions (R1) et (R2) participent à parts égales à la formation des polyynes. La croissance des ions positifs devient plus efficace et supprime les autres voies lorsque la teneur en acétylène dans l'alimentation augmente. De manière surprenante, et contrairement à ce qui a été extrapolé à l'acétylène à partir des études de croissance en silane [13,14], la voie de croissance moléculaire par les ions négatifs est de loin la moins efficace et se concentre uniquement dans la zone électronégative de la décharge.

Néanmoins, en dépit de l'intérêt des conclusions de cette première étude des voies de croissance, l'analyse du passage du C₆ vers le C₈ ne permet pas de conclure quant à la possibilité de nucléation ni d'avoir un aperçu précis de la contribution des différents types de réactions de croissance. Puisque la nucléation des nanoparticules est le résultat d'une croissance moléculaire sur plusieurs dizaines d'atomes de carbone, il nous faut aller plus loin dans le suivi des espèces et analyser la croissance de clusters de taille plus importante. Une voie de croissance caractérisée par une forte décroissance des concentrations des clusters correspondants, c'est-à-dire neutres, positifs ou négatifs, en fonction de la taille aurait ainsi peu de chance de participer de manière significative à la nucléation des particules. Si, au contraire, la concentration des espèces reste importante et décroît peu en fonction de leurs tailles, la contribution à la nucléation de cette voie serait probablement importante.

4.4.2 Distributions en taille de clusters jusqu'à 20 atomes de carbone

Afin d'analyser plus en détail l'évolution des voies de croissance et leur impact sur les clusters neutres, positifs et négatifs en fonction de leurs tailles, nous avons effectué des simulations prenant en compte les espèces contenant jusqu'à 20 atomes de carbone, notées C₂₀.

Pour ce faire, et afin de ne pas avoir à mener des simulations trop coûteuses en temps de calcul, nous avons seulement utilisé les modules dédiés à l'écoulement et à la chimie des lourds intégrés sur des temps longs. Les données de la décharge, en termes de moyennes temporelles de T_e , n_e , champ électrique, fréquences de collisions, ... utilisées dans ces simulations sont celles obtenues avec un modèle auto-cohérent prenant en compte les espèces hydrocarbonées contenant jusqu'à 8 atomes de carbone. Même si le caractère auto-cohérent des simulations est en principe perdu dans cette étude prenant en compte les tailles jusqu'à 20 atomes de carbone, la densité totale des ions n'est pas affectée de manière significative lorsque l'on passe d'un modèle à 8 atomes de carbone à un modèle à 20. De même, les molécules carbonées de grande taille ne participent que très peu aux processus de maintien de la décharge. Enfin, la différence entre les cinétiques de perte des ions selon leurs tailles reste très limitée. Il en découle que les caractéristiques de décharge obtenues par un modèle à 8 atomes de carbone constituent une bonne approximation de ce que l'on pourrait éventuellement obtenir avec des modèles auto-cohérents prenant en compte des espèces de taille plus importante.

Les fractions molaires des espèces neutres, positives et négatives au centre du plasma et en fonction de leur nombre de carbone sont représentées figure 4.16 pour 10% (a) et 50%

(b) d'acétylène dans le gaz de charge. Pour le cas à 10% de C_2H_2 , nous constatons une décroissance exponentielle très forte, de quatre ordres de grandeur quand on passe de C_8 à C_{18} , des fractions des espèces neutres, positives et négatives en fonction de leur taille.

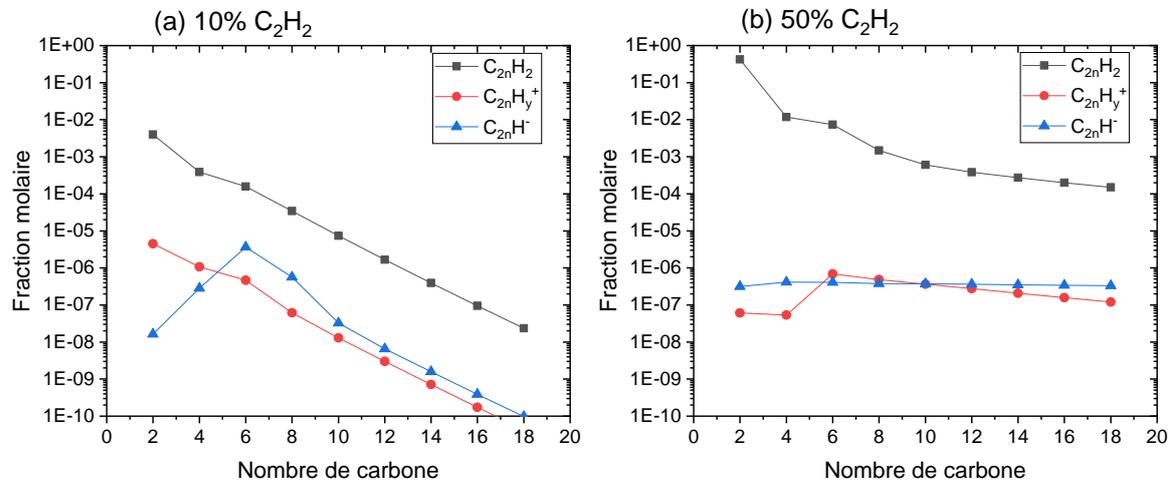


FIGURE 4.16 – Fractions molaires au centre du plasma pour les espèces neutres, négatives et positives en fonction de leur nombre de carbone 10% (a) et 50% (b) d'acétylène dans le gaz de charge

Cette forte décroissance s'explique par le fait que les radicaux neutres sont très majoritairement, à près de 90%, perdus sur les surfaces des électrodes. Il en découle que la concentration des hydrocarbures est une suite géométrique de la taille de raison significativement inférieure à 1. Il en résulte un fort ralentissement avec la taille de la croissance des polyynes par voie neutre et de la production des négatifs par attachement. Les distributions calculées pour les trois catégories d'espèces tendent à indiquer qu'aucune voie de croissance ne peut expliquer la nucléation, telle que décrite dans ce modèle, dans le cas des bas pourcentages d'acétylène. En fait la majeure partie de l'acétylène est consommé par dépôt de C_2H sur les surfaces des électrodes et par transport convectif en dehors du réacteur via les pertes radiales. Cependant, il est important de signaler que les pertes des neutres aux électrodes sont probablement sur-estimées. En effet, à titre d'exemple, notre modèle ne prend pas en compte des réactions de gravure, de pulvérisation ou de désorption d'espèces carbonées du film hydrocarboné formé à la surface des électrodes. Ces processus induisent un retour des espèces, voire d'agrégats, dans le volume de la décharge où ils peuvent contribuer aux processus de croissance moléculaire menant à la formation de particules comme cela a été observé expérimentalement en plasmas RF de méthane [15]. Il est donc tout à fait probable qu'une description plus fine de la chimie de surface conduise à des taux de perte nette aux parois beaucoup moins importants pour les molécules hydrocarbonées de grande taille et permette d'observer une croissance moléculaire plus efficace dans ces conditions de faible concentration d'acétylène dans le gaz de charge. Bien sur, dans une telle situation, les processus d'interaction entre le plasma et la surface joueraient alors un rôle-clé et assisteraient de manière déterminante la cinétique de nucléation en phase homogène.

À l'inverse du cas à 10%, nous observons des comportements tout à fait différents pour 50% de C_2H_2 sur la figure 4.16 (b). Premièrement, la décroissance des neutres de grandes tailles est bien plus lente et tend à s'amortir lorsque le nombre de carbone augmente. Nous observons moins d'un ordre de grandeur de différence seulement entre les fractions molaires des neutres C_8 et C_{18} . Cela se traduit par des densités importantes pour les gros neutres, de l'ordre de 10^{11} à 10^{12} cm^{-3} . De plus, nous remarquons que les densités d'ions négatifs restent constantes et de l'ordre de 10^8 cm^{-3} quel que soit la taille des ions. Cela signifie que, même si sa valeur est trois ordres de grandeur plus faible que celle des neutres, la densité des ions négatifs est conservée sur une grande gamme de tailles et qu'ils peuvent donc participer au

processus de nucléation de manière significative. Par exemple, en effectuant une extrapolation des densités des espèces représentées figure 4.16 (b) sur une plus grande gamme de taille, nous estimons que la densité des négatifs serait égale à celle des neutres pour des tailles de clusters supérieures ou égales au C₃₈. Soulignons cependant que la croissance moléculaire des clusters chargés négativement n'est efficace que dans la zone électronégative là où les anions sont concentrés, tandis que les neutres sont présents dans l'ensemble de l'espace inter-électrode et leur croissance est efficace partout. La distribution en taille des ions positifs présentent une légère décroissance en fonction du nombre de carbone, la densité à C₁₈ n'est que 5 fois plus petite que celle à C₆. Entre ces deux tailles, les ions positifs et négatifs ont des fractions molaires comparables. Néanmoins, en extrapolant la distribution sur de plus grandes tailles, nous estimons une différence de deux ordres de grandeur plus basse pour les positifs par rapport aux négatifs pour C₃₈, ces derniers pourraient ainsi constituer une voie non négligeable de formation des poussières dans la région électronégative comme le suggère la littérature.

Nous pouvons conclure de ces résultats sur les distributions en taille des espèces pour les deux cas présentés figure 4.16 que nous pouvons distinguer deux cas en ce qui concerne la croissance moléculaire dans les plasmas RF d'Ar/C₂H₂. Le premier correspond au cas où l'acétylène est injecté à faible pourcentage dans le mélange, il est alors fortement dissocié et converti. Sa concentration dans le plasma est alors très inférieure à celle de l'alimentation. La décharge est alors sous un régime gouverné par l'ionisation Penning induite par Ar*, la croissance moléculaire est majoritairement le fait des réactions entre neutres (R1) et (R2) qui ne parviennent cependant pas, du moins dans notre modèle de croissance, à conserver une densité d'espèces suffisantes pour induire une nucléation significative. Le second cas concerne les hauts pourcentages d'acétylène dans l'alimentation. L'acétylène est faiblement converti et sa concentration dans le réacteur reste proche de celle du gaz de charge. La décharge est maintenue par l'ionisation par impact d'électrons sur le C₂H₂. La croissance moléculaire est majoritairement menée par une forte croissance des ions positifs couplée à des processus de recombinaison et de neutralisation menant à une formation importante des polyynes avec des concentrations significatives. Dans ces conditions à haut taux d'acétylène, la nucléation des particules est très probable.

4.4.3 Interprétation et analyse des processus chimiques

Afin de mieux comprendre la formation des distributions de clusters discutées précédemment et d'identifier en détail les voies de passage qui permettent la croissance moléculaire et la nucléation à haut taux d'acétylène, nous avons effectué une analyse des taux des différents processus impliqués dans la cinétique de formation des C_{2n} vers les C_{2n+2}. À titre d'exemple, nous allons discuter de cette analyse pour la croissance C₁₂ → C₁₄.

Nous illustrons figure 4.17 les principales voies de consommation du C₁₂H₂ à 50% d'acétylène, et plus particulièrement les processus impliqués dans la croissance moléculaire pour cette composition. Il apparaît que 92% du C₁₂H₂ est perdu par pompage en dehors du réacteur à travers les pertes latérales. Le dépôt des radicaux sur les électrodes représentent 2% des pertes. Seulement 5 % des C₁₂H₂ participent directement à la croissance moléculaire. La croissance neutre a lieu suivant une première voie où les C₂H s'additionnent aux C₁₂H₂ via la réaction (R2), et une seconde voie en deux étapes mettant en jeu une première ionisation de C₁₂H₂ suivie d'une neutralisation dissociative à la paroi de l'ion formé et la production du radical C₁₂H qui peut croître par addition au C₂H₂, ce qui correspond à la réaction (R1). En ce qui concerne la nucléation, la conclusion la plus importante de cette étude est que la distribution en taille des neutres représentée figure 4.16 (b) n'est pas compatible avec une croissance moléculaire des neutres uniquement basée sur les réactions (R1) et (R2) compte tenu de leur faible participation à la formation du C₁₄H₂. La faible fraction de C₁₂H₂ participant à la croissance devrait se traduire par des fractions de polyynes bien plus faible et une décroissance plus importante de celle-ci en fonction de la taille devrait être observée.

En conséquence, d'autres processus, impliquant notamment les espèces chargées, doivent être pris en compte pour expliquer ces fractions significatives de neutres observées.

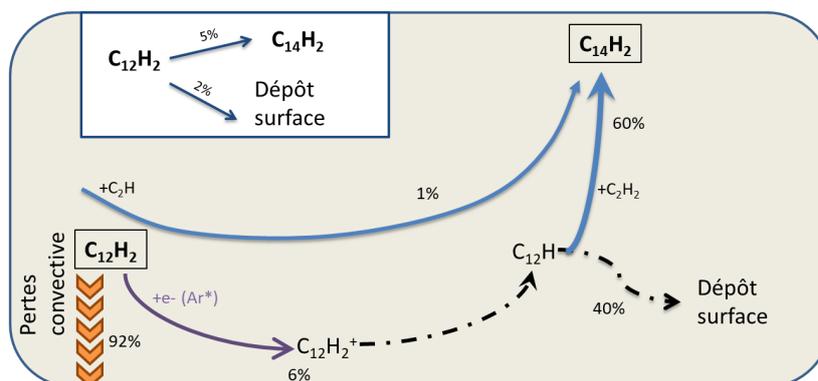


FIGURE 4.17 – Cinétique des neutres du $C_{12}H_2$ au $C_{14}H_2$ à 50% d'acétylène, les chiffres représentent la fraction de pertes de l'espèce. L'insert indique la fraction de $C_{12}H_2$ qui contribue à la croissance et qui est perdue à la surface.

Pour les ions positifs, deux principales espèces sont créées pour les C_{12} : $C_{12}H_6^+$, issu de la croissance et le $C_{12}H_2^+$. Le $C_{12}H_2^+$ est principalement produit par ionisation par impact d'électrons et est majoritairement perdu aux parois par des réactions de recombinaison du type ($R5$) et ne contribue pas directement à la croissance. Ceci n'est pas le cas pour l'ion $C_{12}H_6^+$ comme le montre la figure 4.18 qui présente les principales voies de croissances ou de pertes des ions C_{12} . Il y a donc deux voies de pertes du $C_{12}H_6^+$. L'une est la croissance moléculaire de l'ion pour former du $C_{14}H_6^+$ par addition de C_2H_2 , l'autre est la recombinaison hétérogène sur la surface. Cette dernière est responsable de 26% des pertes de l'ion et d'une production importante de molécules neutres du type $C_{12}H_2$ qui explique la distribution en taille de la figure 4.16 (b). De plus, la part importante de $C_{12}H_6^+$ participant à la croissance explique la très faible décroissance de la distribution en taille ainsi que les fractions significatives d'ions positifs de grande taille pour ces taux d'acétylène dans le mélange.

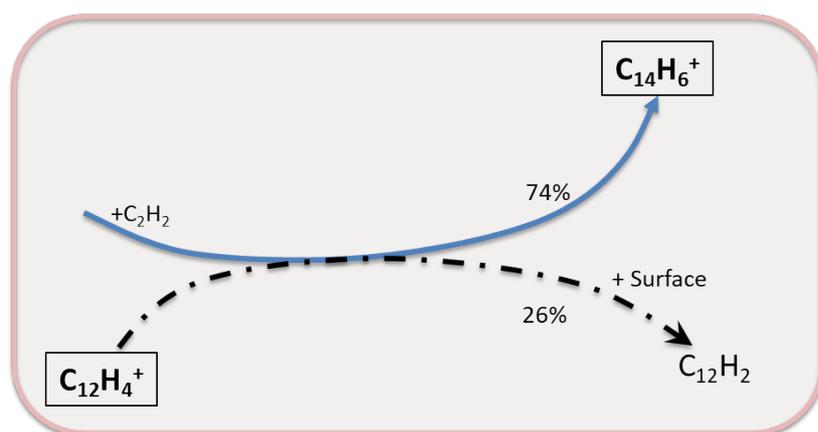


FIGURE 4.18 – Cinétique des ions positifs du $C_{12}H_6^+$ au $C_{14}H_6^+$ à 50% d'acétylène, les chiffres représentent la fraction de pertes de l'espèce

La figure 4.19 indique la plus forte voie de création ainsi que les deux principales voies de consommation de l'anion $C_{12}H^-$ pour une fraction de 50% de C_2H_2 dans le mélange alimentant le réacteur. La voie la plus importante est la participation de cet ion à la croissance moléculaire par la réaction d'addition avec l'acétylène ($R3$), elle est également la voie de formation privilégiée de l'anion. Cette réaction compte pour 74% des pertes du $C_{12}H^-$. La seconde source de perte provient d'un équilibre entre les neutres $C_{12}H_2$ et $C_{12}H$ d'une part, et l'anion $C_{12}H^-$ d'autre part. Celle-ci représente 25% des pertes de cet anion. Cet équilibre

associe d'un côté les processus d'attachement dissociatifs et radiatifs sur les neutres et de l'autre la neutralisation mutuelle entre le négatif et les ions positifs de la décharges contribuant ainsi à augmenter la formation de neutres hydrocarbonés de grandes tailles dans le plasma.

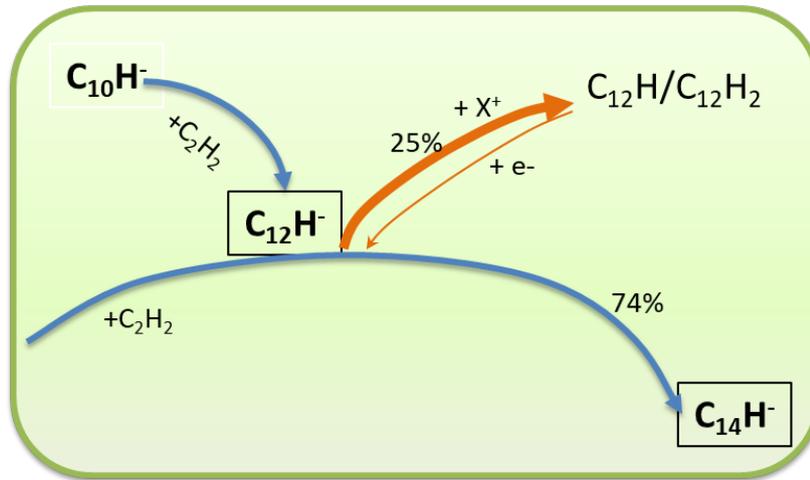


FIGURE 4.19 – Cinétique des ions négatifs du C₁₀H⁻ au C₁₄H⁻ à 50% d'acétylène, les chiffres représentent la fraction de pertes de l'espèce

Un récapitulatif des réactions de croissance allant des C₁₀ aux C₁₄ pour les voies positives, négatives et neutres est représenté figure 4.20, celle-ci est valable dans le cas à 50% d'acétylène dans le gaz de charge. En particulier, elle montre le couplage significatif entre les voies neutres et positives à travers les réactions de recombinaison en surface. En fait, ces processus représentent la principale voie de formation des neutres, gouvernent leur distribution en taille et sont responsables des fractions importantes de clusters neutres que nous observons figure 4.16 (b). Il apparaît ainsi que les densités importantes de molécules neutres de grande taille ne sont que très faiblement liées à leur croissance moléculaire en volume par les réactions (R1) et (R2). Ces deux réactions participent peu à la croissance moléculaire de manière générale. De la même manière, la participation des ions négatifs à la croissance n'est pas importante et ne représente que 1,5% de la production des molécules de taille n+2 à partir des molécules de taille n. À l'inverse, la voie de croissance la plus importante est de très loin la voie positive qui contribue à 97% à la formation du C_{2n+2} à partir du C_{2n}.

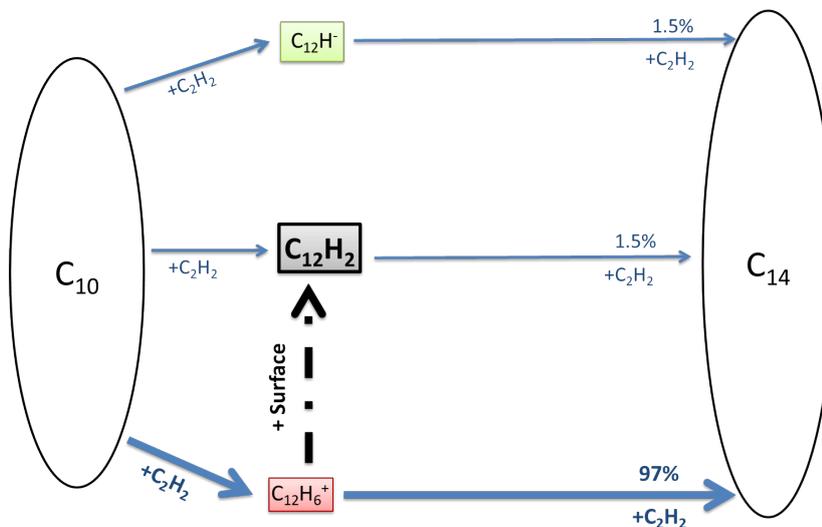


FIGURE 4.20 – Récapitulatif de la compétition entre les différents processus impliqués dans la cinétique des C₁₂ à 50% d'acétylène

4.4.4 Rôle des négatifs à 50% d'acétylène

Cependant, même si les ions négatifs ne participent pas à la croissance moléculaire de manière efficace, leur accumulation au centre du plasma et leur grande durée de vie joue un rôle primordial dans la croissance des autres espèces car leur forte concentration au centre va générer un effet de pseudo-cathode qui va augmenter le temps de séjour de l'ensemble des ions dans la décharge. La figure 4.21 représente les profils axiaux des fractions molaires cumulées des ions positifs et négatifs à 50% de C_2H_2 dans le gaz de charge. Nous remarquons que les fractions sont quasiment égales au centre de la décharge, la légère différence correspond à la fraction d'électrons. Dans la zone ambipolaire : Le plasma étant fortement électronégatif dans ces conditions d'alimentation ($\alpha = 11$), l'équilibre de la charge se fait entre les deux types d'ions. La forte électronégativité conférée par la formation d'ions négatifs qui restent confinés au centre retiennent les positifs dans cette zone par effet ambipolaire limitant ainsi la cinétique de leur perte aux électrodes. Cela permet d'obtenir une densité d'ions positifs significative, qui, couplée à la réaction rapide de croissance ($R4$) et à la présence en abondance de C_2H_2 assure une croissance moléculaire efficace au centre de la décharge. Lorsque les ions positifs sortent de la zone ambipolaire, le fort champ électrique dans les gaines, de l'ordre de $10^4 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ va les accélérer vers les parois où ils vont se recombiner, notamment à travers ($R6$) et ($R7$) et assurer une formation rapide de neutres de grande taille. C'est cet effet qui explique la prépondérance des espèces neutres parmi les molécules hydrocarbonées de grande taille.

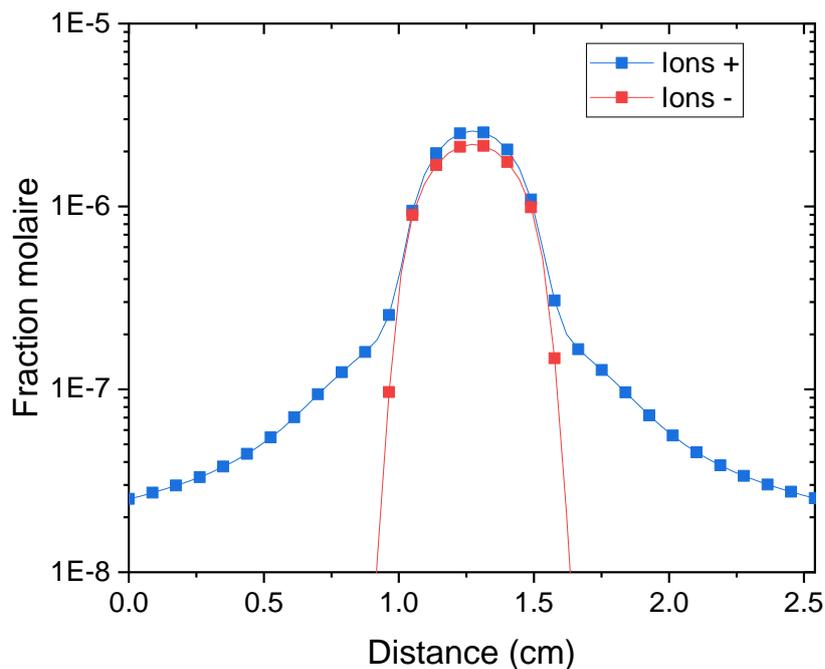


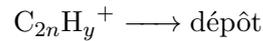
FIGURE 4.21 – Fractions molaires cumulées des ions positifs et négatifs obtenues à 50% de C_2H_2 dans le gaz de charge

4.5 Sensibilité à la nature des interactions entre les ions et la surface des électrodes

4.5.1 influence sur la croissance moléculaire

Les résultats obtenus précédemment ont démontré que les ions positifs sont responsables de la croissance moléculaire à travers la réaction ($R4$) même si leur fraction molaire est plutôt faible dans la décharge. Leurs processus de recombinaison à la paroi, via les réactions

de surface (*R5*) à (*R7*), sont responsables de la forme de la distribution en taille des neutres à haut taux d'acétylène. Nous allons maintenant analyser l'impact de l'hypothèse faite en ce qui concerne les réactions de surface des ions positifs sur la distribution en taille des espèces et sur la croissance moléculaire. De manière générale, nous considérons que les ions positifs réagissent totalement à la paroi, c'est-à-dire avec un coefficient de réaction $\gamma_r = 1$. Cependant deux types de réactions peuvent être envisagées pour ces ions. La première est la recombinaison dissociative que nous avons considérée jusque-là et qui vient libérer des espèces neutres, c'est-à-dire, des radicaux hydrocarbonés et de l'hydrogène sous forme moléculaire ou atomique, dans le plasma via les réactions (*R5*) à (*R7*). La deuxième, largement utilisée dans la littérature, par exemple par De Bleecker et coll. [16], suppose que les ions sont totalement adsorbés aux parois et contribuent donc à la formation et à la croissance du film hydrocarboné sur les électrodes selon la réaction suivante :



Ces deux types de réactions correspondent en réalité à deux situations très spécifiques tant les interactions entre les ions et les parois peuvent être très complexes et impliquer de nombreux autres processus comme la fragmentation de l'ion, la pulvérisation ou la gravure du film déposé. Toutefois la prise en compte de toutes ces interactions demeure très difficile et est en dehors du champ de ce travail.

Néanmoins, pour étudier l'impact qu'ont les interactions entre les ions et la surface tant sur le dépôt du film que sur la croissance moléculaire dont la recombinaison des ions hydrocarbonés est un moteur important, nous comparons les résultats obtenus en utilisant des conditions aux limites supposant les deux types d'interaction ion-surface mentionnés précédemment : une recombinaison ou le dépôt sur le film. Pour ce faire, nous avons mené deux simulations dans les mêmes conditions que précédemment à 10 et 50% de C₂H₂ dans le mélange gazeux d'entrée en remplaçant les réactions de recombinaison en surface des ions hydrocarbonés par un collage total de ceux-ci.

Nous obtenons les distributions en taille des fractions molaires des différentes espèces hydrocarbonées pour les deux pourcentages d'acétylène, celles-ci sont représentées figure 4.22 pour 10% (a) et pour 50% (b). Nous pouvons ainsi directement comparer ces distributions avec celles présentées figure 4.16 afin de mesurer l'influence de la condition aux limites.

Nous remarquons qu'à bas taux d'acétylène, la prise en compte du dépôt total des ions provoque une chute très importante des fractions molaires de toutes les espèces par rapport au cas de recombinaison totale. Cet effondrement allant jusqu'à 7 ordres de grandeur de la croissance moléculaire signifie que l'on ne peut pas observer de nucléation dans ce cas pour les faibles pourcentages d'acétylène. Cette brusque diminution est directement liée à la condition adsorption totale des ions qui empêche la formation à la paroi de radicaux et de polyynes nécessaire à la croissance moléculaire par voie neutre via (*R1*) et (*R2*) majoritaire dans le cas à 10% d'acétylène. Le manque de radicaux et de polyynes causé par cette condition explique la décroissance de la distribution en taille des négatifs qui sont principalement issus des voies d'attachements radiatifs et dissociatifs. La chute observée pour les ions positifs est due à une diminution de l'acétylène présent dans la décharge : nous constatons une chute d'un ordre de grandeur par rapport au cas de recombinaison totale ce qui empêche la croissance induite par des ions positifs selon la réaction (*R4*). La perte des polyynes limite également l'ionisation Penning de celles-ci par quenching d'Ar*. Pour synthétiser, on peut dire que l'absorption totale des ions C₂H₂⁺ empêche le recyclage de l'acétylène dans la décharge, ce qui limite la croissance moléculaire par les voies aussi bien positive que neutre.

À 50% d'acétylène dans l'alimentation, les distributions des ions hydrocarbonés négatifs et positifs ne changent presque pas entre les conditions aux limites de recombinaison et d'adsorption totale des ions positifs. Les neutres, au contraire, subissent une décroissance importante en fonction de la taille dans le cas où les ions sont adsorbés. Cette diminution, de presque deux ordres de grandeur par rapport à la première condition aux limites, s'effectue

en deux temps : une brusque chute des premières polyynes jusqu'à C_8 , puis une décroissance beaucoup plus douce et similaire à celle des chargés pour les neutres plus lourds. La perte des neutres s'explique facilement par le changement de conditions aux parois qui était la principale voie de formation des polyynes de grande taille.

Notons cependant que ce changement de condition ne vient pas perturber la dynamique de croissance moléculaire pour ces pourcentages d'acétylène dans le mélange gazeux d'alimentation puisque la principale voie de croissance du C_{2n} vers le C_{2n+2} est la voie positive via (R4). Contrairement aux neutres, la densité des ions n'est affectée que par la valeur de la probabilité d'interaction γ_r et non par la nature des processus, recombinaison ou adsorption. En effet, quelle que soit la réaction considérée pour les ions hydrocarbonés à la paroi, celle-ci est considérée comme totale et les ions sont perdus à la même fréquence. Nous pouvons donc conclure que même si elle est moins importante que dans l'hypothèse d'une recombinaison dissociative des ions à la paroi, la croissance moléculaire induite par les ions positifs reste significative même quand les ions sont supposés coller à la surface.

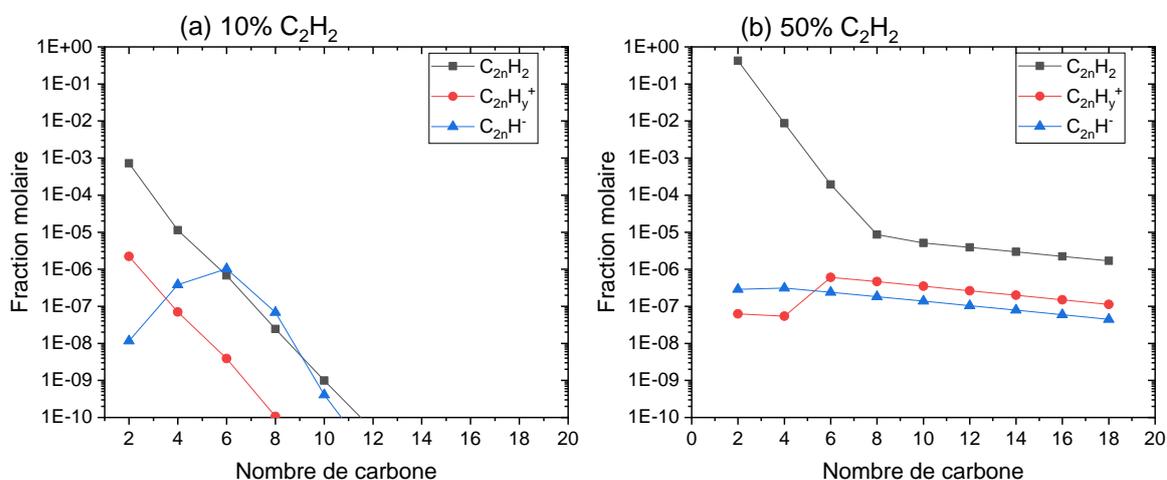


FIGURE 4.22 – Fractions molaires au centre du plasma pour les espèces neutres, négatives et positives en fonction de leur nombre d'atomes de carbone 10% (a) et 50% (b) d'acétylène dans le gaz de charge dans le cas où les ions collent à la paroi

4.5.2 influence sur les dépôts

Les deux conditions aux limites vont avoir une influence sur la masse de matière déposée pour former un film constitué de carbone et d'hydrogène aux électrodes. L'objet de ce travail n'est pas d'analyser les caractéristiques du film qui nous restent inconnues mais de comparer la masse déposée et le rapport C/H dans le film. La figure 4.23 représente les flux de matière déposée pour les deux conditions aux limites considérées pour les ions hydrocarbonés et pour 10 et 50% de fraction d'acétylène dans le gaz de charge. La principale constatation que nous pouvons faire est que, dans les deux cas considérés, le dépôt formé à 10% est plus important qu'à 50%. Il est six fois plus important à 10% qu'à 50% dans le cas où l'on suppose une recombinaison totale des ions à la paroi et deux fois plus grand si l'on suppose leur collage. Ces résultats tendent à confirmer que les décharges avec un fort taux d'acétylène, qui ne sont pas forcément le siège d'une plus forte conversion du C_2H_2 en valeur absolue, vont plutôt favoriser une chimie en volume et la formation de particules.

Lorsque la recombinaison totale des ions à la paroi est prise en compte, le dépôt est principalement formé à 10% par les radicaux $C_{2n}H$ issus de la dissociation par quenching des polyynes. Celui obtenu à 50% provient surtout des petits radicaux obtenus par la dissociation de l'acétylène par impact d'électrons : C_2 , C_2H ou CH . Les deux régimes de décharges que

nous avons observés, l'une menée par le métastable de l'argon à bas pourcentage et l'autre par l'impact d'électrons à fort taux, influencent fortement les espèces qui vont se déposer. En particulier, l'efficacité de la dissociation des polyynes par Ar* par rapport à celle permise par impact d'électrons explique la formation d'un dépôt plus important à 10% qu'à 50%. Ces résultats permettent en particulier d'appréhender de manière plus fine les différences entre les natures des dépôts formés en fonction des conditions de décharge. Les deux régimes distincts de décharges influencent également le cas où l'on considère un collage total des ions. À bas pourcentage, le film est principalement formé par l'ion C₂H₂⁺ (à 75%) puis par le C₂H (pour 25% de la masse déposée). Ces deux espèces sont très rapidement et majoritairement formées par la désexcitation de l'argon métastable sur l'acétylène. De même, à 50% d'acétylène, la croissance du film est très largement le fait des ions issus de la croissance moléculaire favorisée pour ces taux de C₂H₂.

Nous pouvons aussi remarquer que le collage total des ions tend à augmenter le flux de matière déposée qui ne varie que très légèrement dans le cas à 10% mais augmente d'un facteur quatre à 50% par rapport à une situation qui suppose une recombinaison totale des ions. Le dépôt est également plus efficace à bas flux. La différence provient du fait que la recombinaison des ions permet de produire soit des radicaux par (R5) soit des polyynes par (R6) et (R7). Ces dernières ne participent pas à la croissance du film tandis que les radicaux C_{2n}H ont un coefficient de collage inférieur à 1 (R9). Il en résulte que le collage direct et total des ions apporte plus de matière au dépôt.

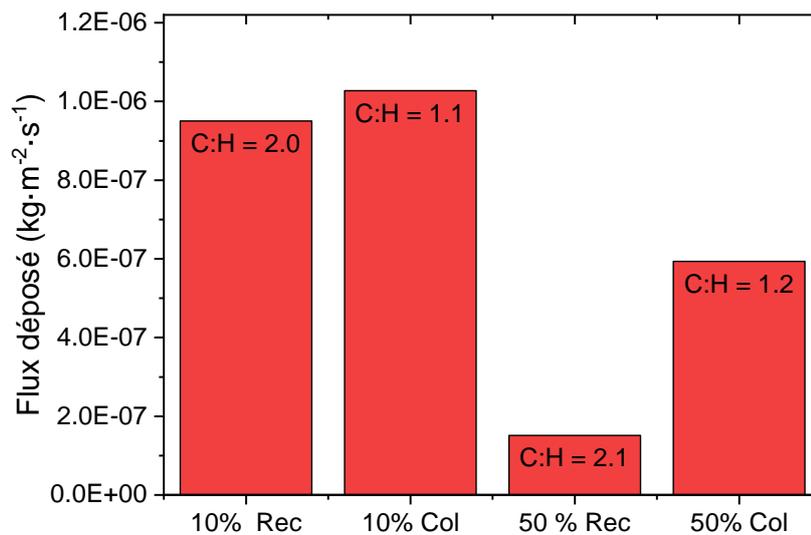


FIGURE 4.23 – Flux de matière déposée à la surface des électrodes pour les deux cas de conditions aux limites à 10 et 50% de C₂H₂ dans le mélange (Col : collage total, Rec : Recombinaison totale)

Une autre différence majeure entre les hypothèses de collage et de recombinaison des ions est le ratio C :H du film. Ces ratios sont indiqués sur la figure 4.23. Nous remarquons que ce ratio est deux fois plus grand et proche de 2 dans le cas de la recombinaison totale des ions à la surface. Cela est dû aux types d'espèces qui vont majoritairement coller. Lorsque l'on considère la recombinaison, les espèces participant aux films sont les radicaux dont, principalement, C₂H ayant un ratio C :H = 2. Si le collage des ions est considéré, les radicaux sont moins facilement formés et l'espèce participant le plus à la formation du film devient l'ion hydrocarboné majoritaire : C₂H₂⁺ ayant un ratio C :H de 1. Il serait ainsi possible, par une détermination expérimentale de l'état du film, de déterminer laquelle des deux conditions aux limites pour les ions analysées dans ce travail serait la moins éloignée du cas réel qui lui est assurément beaucoup plus complexe.

Afin d'obtenir la vitesse de croissance des films formés dans chacun des cas étudiés, nous pouvons tout d'abord estimer la densité des films en fonction du ratio C/H en utilisant l'expression rapportée par [17]. À partir des densités de flux massique déposé et des densités estimées on peut remonter à une vitesse de dépôt en terme d'épaisseur de film. Les valeurs de densités obtenues et les vitesses de croissance en résultant des films déposés sont présentés au tableau 4.4. La forte abondance de l'hydrogène estimée dans les films fait que les densités obtenues sont assez faibles par rapport au graphite de densité $2.27 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Les vitesses de croissance suivent la même tendance que les flux de dépôt de la figure 4.23 avec un maximum à $0.8 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour 10% d'acétylène lorsque les ions participent à la croissance du film.

TABLEAU 4.4 – Densités et vitesses de croissance du film pour les différents processus de surface et compositions

	10% Rec	10% Col	50% Rec	50% Col
Densité $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.57	1.27	1.59	1.34
Vitesse $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$	0.6	0.8	0.1	0.4

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la cinétique de croissance moléculaire des précurseurs hydrocarbonés d'un plasma RF d'Ar/C₂H₂ dans le but de mieux comprendre les processus menant à la nucléation des nanoparticules formées dans de telles décharges en fonction de la composition du gaz de charge.

Pour ce faire, nous avons mis en oeuvre des simulations autocohérentes des décharges d'argon-acétylène prenant en compte des molécules hydrocarbonées contenant jusqu'à 8 atomes de carbone sur une large gamme de concentration d'acétylène dans le gaz de charge.

Nous avons utilisé ces simulations autocohérentes dans un premier temps pour analyser les variations des caractéristiques de la décharge avec la teneur en acétylène dans le gaz de charge. Les différents régimes d'ionisation ayant lieu dans les décharges d'Argon-acétylène en fonction de la composition du gaz de charge et du temps de séjour de celui-ci sont récapitulés figure 4.24. Nous avons montré que l'augmentation de la teneur en acétylène dans le gaz de charge conduit à une évolution du régime de maintien de la décharge d'un régime d'ionisation par Penning du métastable de l'argon vers un régime d'ionisation directe de l'acétylène par impact d'électrons. La transition entre ces deux régimes a lieu pour une teneur de l'ordre de 20% d'acétylène dans le gaz de charge. Cette évolution s'accompagne d'une baisse significative de la densité électronique et d'une augmentation non moins significative de la température électronique aux lisières des gaines. La température électronique au centre du gap diminue quant à elle de manière importante. Ces variations ont pour conséquence une baisse importante, de près d'un facteur 3, de la puissance couplée au plasma. Nous avons par ailleurs montré que le taux de conversion de l'acétylène diminue fortement avec la teneur d'acétylène dans le gaz de charge. Nous avons une conversion quasi-totale à faible teneur qui diminue jusqu'à une valeur de 4% pour de fortes concentrations d'acétylène. La quantité absolue d'acétylène converti dans la décharge atteint quant à elle une valeur maximale à la transition entre les deux régimes d'ionisation. Les simulations montrent par ailleurs que les ions positifs sont dominés par C₂H₂⁺ dans le premier régime d'ionisation, alors que les ions de grande taille deviennent dominants lorsque le second régime d'ionisation prend place. Nous avons également montré que les décharges d'argon/acétylène évoluent d'une structure totalement électropositive pour des teneurs en acétylène inférieures à 5% dans le gaz de charge, à une structure en deux zones l'une électro négative et l'autre électropositive à forte teneur d'acétylène. L'électro négativité du plasma dans la zone centrale peut être très importante et atteindre une valeur de 44 pour des plasmas d'acétylène pur. En termes de composition, cette région électro négative est dominée par les ions de taille intermédiaire, c'est-à-dire le

C₆H⁻, à basse teneur en acétylène et par les ions négatifs de grande taille pour les fortes concentrations d'acétylène.

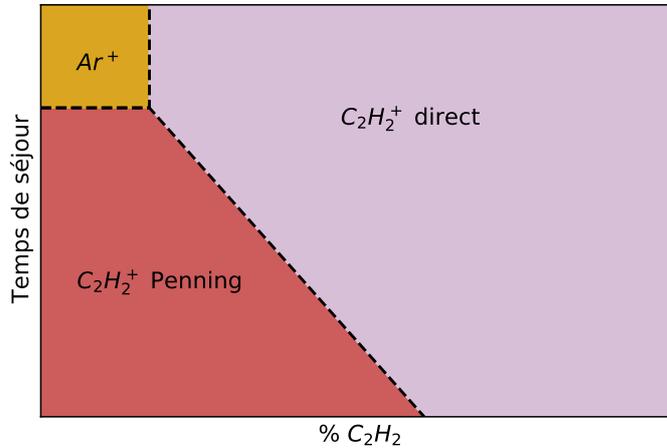


FIGURE 4.24 – Récapitulatif des trois régimes de décharges observés dans un plasma RF d'argon-acétylène en fonction du pourcentage de C₂H₂ dans le gaz de charge et du temps de séjour

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié les processus de croissance moléculaire dans les plasmas d'argon-acétylène. Pour ce faire nous avons été amenés à mettre en oeuvre des simulations en prenant en compte des molécules hydrocarbonées possédant jusqu'à 20 atomes de carbone. Nous avons fait l'hypothèse que la dynamique de la décharge est identique à celle obtenue avec les simulations autocohérentes prenant en compte 8 atomes de carbone. Cette hypothèse permet un gain de temps de calcul important et doit permettre d'analyser les voies de croissance même si elle ne permet pas de mener des simulations auto-cohérentes. Trois voies de croissances ont été étudiées : la voie neutre par les réactions (R1) et (R2), la voie négative (R3) et la voie positive (R4). Après avoir étudié l'influence qu'a la concentration en acétylène du mélange sur la dynamique de la décharge, nous avons mené une étude cinétique détaillée des trois voies de croissance et de l'interaction entre les espèces du plasma et la surface des électrodes à travers des réactions de recombinaison dissociative ou de dépôt par collage. Nous pouvons alors distinguer deux cas.

Le premier correspond au cas où l'acétylène est fortement converti, ce qui correspond à de faibles concentrations de C₂H₂ dans le gaz de charge. La croissance moléculaire est dominée par la voie neutre à travers les réactions (R1) et (R2). Les espèces neutres, principalement sous forme de polyynes, y sont largement dominantes par rapport aux espèces chargées de même nombre d'atomes de carbone. Néanmoins, la distribution en taille de ces neutres hydrocarbonés décroît fortement en fonction du nombre d'atome de carbone. La nucléation des particules via cette voie semble, de fait, peu probable. Ce modèle de croissance et le schéma de chimie de surface simplifié utilisés dans ce modèle ne permettent pas d'expliquer la formation de particules observée expérimentalement dans ces conditions de décharge. Une possible piste d'amélioration de ce schéma cinétique serait de prendre en compte des phénomènes de surface plus complexes tels que la gravure ou la pulvérisation du film mince déposé qui viendrait modifier la composition du gaz et la cinétique de croissance moléculaire en volume.

Le second cas correspond à une faible conversion de l'acétylène. Dans ces conditions, la croissance moléculaire est dominée par la voie positive (R4). Les distributions en taille des molécules hydrocarbonées présentent une très faible décroissance pour les polyynes et les ions positifs et ne varie presque pas pour les négatifs. Ces résultats montrent que le modèle de croissance et de surface utilisé permet d'expliquer la nucléation de particules en phase

gazeuse pour des concentrations importantes d'acétylène, c'est-à-dire supérieure à 20% dans nos conditions. Un premier point important mis en évidence par nos résultats est lié au rôle clé des ions positifs dans le mécanisme de croissance. Ceci va à l'encontre de ce qui est communément admis dans la littérature où la croissance moléculaire est souvent attribuée aux ions négatifs. Toutefois, les ions négatifs jouent un rôle clef dans la croissance moléculaire. En effet, leur accumulation au centre de la décharge permet de créer une zone très électronégative qui, par l'effet du champ ambipolaire, retient les ions positifs augmentant ainsi leur durée de vie et intensifiant la croissance moléculaire. Le second point est que, bien que la croissance soit dominée par la voie positive, les molécules de grandes tailles sont très majoritairement des polyynes neutres. Ceci s'explique par la recombinaison très rapide des ions issus de la croissance à la surface des électrodes.

Enfin, une étude de sensibilité portant sur les conditions à la paroi a été menée en comparant les résultats obtenus en supposant une recombinaison dissociative des ions avec ré-émission de radicaux neutres en phase plasma avec ceux obtenus en supposant un collage total des ions positifs hydrocarbonés sur la surface des électrodes. Cette étude a montré que, même l'absorption totale des ions à la paroi conduisait à un plus faible recyclage des neutres en phase plasma et favorisait de ce fait les processus de dépôt par rapport aux processus de croissance moléculaire, cette dernière reste tout de même efficace et résulterait en une nucléation significative.

Nous avons exploité cette étude de sensibilité aux conditions aux limites sur les ions pour analyser la cinétique de croissance et la composition du film en fonction des hypothèses sur l'interaction ion-surface. Même si les modèles de surface que nous avons utilisés sont rudimentaires, les simulations ont très clairement montré que l'analyse de la composition du film en terme de rapport C/H pourrait permettre de statuer, au moins qualitativement, sur les espèces participant à la croissance du film de carbone-hydrogéné au niveau des électrodes.

Dans l'ensemble des cas considérés dans ce chapitre, nos résultats sont en accord avec les observations expérimentales de nucléation de particules qui montrent que la formation de celles-ci peut être très sensible à l'état de surface des électrodes [15]. Ceci montre que la prise en compte d'un modèle de chimie de surface plus détaillé prenant en compte des phénomènes complexes d'interaction plasma-surface constituerait une voie d'amélioration pertinente de la description de la formation de poussières dans les plasma. Une telle amélioration permettrait de prendre en compte les processus de gravure, de désorption et de pulvérisation du film hydrocarboné formé par le dépôt chimique à la surface comme voie de recyclage des hydrocarbures et source d'espèces pouvant contribuer à la croissance moléculaire.

4.7 Références

- [1] Michael Frenklach and Hai Wang. Detailed surface and gas phase chemical kinetics of diamond deposition. *Physical review B*, 43(2) :1520, 1991.
- [2] Jerome Perrin, Ch Bohm, Roxana Etemadi, and Antoni Lloret. Possible routes for cluster growth and particle formation in rf silane discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 3(3) :252, 1994.
- [3] JS Knight, CG Freeman, MJ McEwan, VG Anicich, and WT Huntress. A flow tube study of ion-molecule reactions of acetylene. *Journal of Physical Chemistry*, 91(14) :3898–3902, 1987.
- [4] Ch Deschenaux, A Affolter, D Magni, Ch Hollenstein, and P Fayet. Investigations of ch₄, c₂h₂ and c₂h₄ dusty rf plasmas by means of ftir absorption spectroscopy and mass spectrometry. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 32(15) :1876, 1999.
- [5] Miguel Jiménez-Redondo, Isabel Tanarro, Ramón J Peláez, Lidia Díaz-Pérez, and Víctor J Herrero. Ionic polymerization in cold plasmas of acetylene with ar and he. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(38) :8135–8147, 2019.
- [6] IB Denysenko, Eric von Wahl, Safa Labidi, Maxime Mikikian, Holger Kersten, Titaïna Gibert, E Kovačević, and NA Azarenkov. Modeling of argon–acetylene dusty plasma. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 61(1) :014014, 2018.
- [7] MA Cazalilla, Nicolás Lorente, R Diez Muino, J-P Gauyacq, D Teillet-Billy, and PM Echenique. Theory of auger neutralization and deexcitation of slow ions at metal surfaces. *Physical Review B*, 58(20) :13991, 1998.
- [8] I Stefanović, N Sadeghi, J Winter, and B Sikimić. Influence of nanoparticle formation on the time and the space resolved metastable density in argon-acetylene plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 26(6) :065014, 2017.
- [9] Ann-Pierra Herrendorf, Vladimir Sushkov, and Rainer Hippler. Mass spectrometric investigations of plasma chemical reactions in a radiofrequency discharge with ar/c₂h₂ and ar/c₂h₂/o₂ gas mixtures. *Journal of Applied Physics*, 121(12) :123303, 2017.
- [10] A Baby, CMO Mahony, and PD Maguire. 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, 2011.
- [11] Igor B Denysenko, Erik von Wahl, Safa Labidi, Maxime Mikikian, Holger Kersten, and Titaïna Gibert. Effects of process conditions on the chemistry of an ar/c₂h₂ dust-forming plasma. *Plasma Processes and Polymers*, 16(6) :1800209, 2019.
- [12] F Carelli, M Satta, T Grassi, and FA Gianturco. Carbon-rich molecular chains in protoplanetary and planetary atmospheres : quantum mechanisms and electron attachment rates for anion formation. *The Astrophysical Journal*, 774(2) :97, 2013.
- [13] Ch Hollenstein. The physics and chemistry of dusty plasmas. *Plasma physics and controlled fusion*, 42(10) :R93, 2000.
- [14] J Benedikt. Plasma-chemical reactions : low pressure acetylene plasmas. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(4) :043001, 2010.
- [15] Isabelle Géraud-Grenier, Maxime Mikikian, Francois Faubert, and Véronique Massereau-Guilbaud. Plasma chemistry and dust-particle generation in pure methane plasma : Influence of the rf electrode cleanliness. *Journal of Applied Physics*, 126(6) :063301, 2019.

- [16] Kathleen De Bleecker, Annemie Bogaerts, and Wim Goedheer. Detailed modeling of hydrocarbon nanoparticle nucleation in acetylene discharges. *Physical Review E*, 73(2) :026405, 2006.
- [17] NG Chechenin, PN Chernykh, VS Kulikauskas, YT Pei, D Vainshtein, and J Th M De Hosson. On the composition analysis of nc-tic/ac : H nanocomposite coatings. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41(8) :085402, 2008.

Chapitre 5

Dynamique d'aérosol et couplage avec la décharge

5.1 Introduction

La croissance moléculaire ayant lieu dans les plasmas RF d'Ar/C₂H₂ va mener à terme, si celle-ci est efficace, à la formation de précurseurs hydrocarbonés suffisamment gros pour enclencher la nucléation de nanoparticules carbonées dans le volume de la décharge. Ces premières particules de petites tailles, appelées « nucléi » vont interagir avec l'environnement de la décharge dans lequel elles sont plongées. Différents processus les impliquant vont avoir lieu. Elles vont se charger, principalement négativement, sous l'effet des interactions avec les électrons et les espèces ioniques. Elles vont également coaguler entre elles pour former une particule de plus grande taille. Les espèces hydrocarbonées, très majoritairement des ions positifs et des neutres, peuvent s'y déposer menant à une croissance en taille par collage moléculaire à leur surface. Les particules vont également être transportées, sous l'effet conjugué de différentes forces, dans le volume de la décharge. Les caractéristiques du nuage de particules obtenus est la résultante de l'ensemble de ces phénomènes fortement couplés de nucléation, charge, croissance et de transport.

La croissance des précurseurs menant à la nucléation a été analysée en détail dans le chapitre précédent. Dans ce chapitre, nous allons d'abord aborder la problématique du transport des particules en rappelant les différents coefficients de transport associés. Nous détaillerons ensuite l'équation de transport d'un nuage de particules de même taille en considérant les effets de diffusion puis de transport convectif lié aux forces s'exerçant sur les particules. L'une d'elles, la force de traînée ionique, est particulièrement difficile à évaluer. Nous présenterons un travail de réflexion visant à obtenir une expression simple et cohérente à la fois avec les observations expérimentales et la théorie de charge OML.

Nous présenterons ensuite l'approche bimodale que nous utiliserons pour modéliser les distributions en taille et simuler la dynamique d'aérosol des particules dans nos plasmas. Nous discuterons également la résolution des équations correspondantes par la méthode des moments. Nous expliciterons les différents termes liés au transport et au processus de formation et de croissance et nous montrerons comment nous avons adaptés ces termes à cette approche bimodale. Après une première étape où nous validerons l'approche par un modèle bimodal de la distribution en taille par comparaison avec une approche sectionnelle de référence, beaucoup plus coûteuse en temps de calcul mais permettant la résolution de l'équation générale de la dynamique d'aérosol, ou GDE, sans hypothèse sur la distribution en taille.

Nous utiliserons l'approche ainsi validée pour ensuite analyser la dynamique d'aérosol de manière découplée de la chimie et de la dynamique de la décharge dans les plasmas d'Ar/C₂H₂ étudiés dans ce travail. Deux cas précédemment analysés en terme de croissance moléculaire seront étudiés et comparés. Le premier correspondant à une croissance moléculaire limitée et une nucléation lente, voire peu probable. Le second correspond à une croissance assurée efficacement par les ions positifs pouvant mener à la formation rapide de particule. Les différents processus de transport et de croissance seront analysés et comparés.

Puisque les particules évoluent dans une décharge plasma et interagissent avec les espèces présentes via les processus de charge ou de croissance qui peuvent mener à une modification de la densité de charge d'espace, un modèle auto-cohérent couplant l'intégralité des modules développés au cours de ce travail sera finalement présenté. Ce modèle permettra de prendre en considération les couplages physiques entre la dynamique de la décharge, la cinétique chimique des précurseurs, l'écoulement du gaz au sein du réacteur et finalement la dynamique d'aérosol. Nous étudierons l'impact des poussières sur la dynamique de la décharge et de la chimie et les conséquences sur la nucléation ou le transport des particules.

5.2 Transport d'un nuage de particules monomode

5.2.1 Régime d'écoulement et coefficients de transport

Nombre de Knudsen

Le régime d'écoulement d'un gaz autour d'une particule peut être déterminé à l'aide du nombre adimensionnel de Knudsen K_n [1] :

$$K_n = \frac{l_p}{r_p} \quad (5.1)$$

Ce nombre est le rapport du libre parcours moyen des molécules du gaz autour de la particule, noté l_p , sur le rayon de cette particule. Nous pouvons exprimer la longueur l_p en fonction des paramètres du gaz :

$$l_p = \frac{\eta_g}{\rho_g} \sqrt{\frac{\pi M_g}{k_B T_g}} \quad (5.2)$$

Où η_g , ρ_g et M_g représentent la viscosité, la densité et la masse molaire du gaz. Nous pouvons distinguer différents régimes d'écoulement en fonction des valeurs prises par le nombre de Knudsen.

- Si $K_n \ll 1$, le régime est collisionnel, c'est le régime de la mécanique des fluides classique dans lequel est, par exemple, valable l'équation de Navier-Stokes.
- Si $K_n \gg 1$, le régime est moléculaire libre ou raréfié. Dans ce cas, la présence des particules n'affecte pas la distribution de vitesse des molécules du gaz.
- Si $K_n \simeq 1$, il s'agit d'un régime de transition.

Dans le cas d'un plasma d'argon ou d'argon/acétylène à une pression 10 Pa et pour des particules de rayon compris entre 0.5 et 500 nm, nous obtenons un K_n compris entre 10^3 et 10^4 , le régime d'écoulement autour des particules de ce plasma est un régime moléculaire libre. La détermination de ce paramètre est déterminant dans le choix des expressions des coefficients de transport et de coagulation d'un aérosol [2] que nous présenterons dans les sections suivantes.

Coefficients de transport

En supposant que la force de traînée des neutres est une force d'amortissement en équilibre avec les autres forces s'exerçant sur la particule, nous pouvons décrire le flux de transport des particules sous la forme d'une dérive-diffusion [3]. Nous pouvons déterminer les coefficients de transport pour les particules : diffusion D_p et mobilité μ_p , ainsi que le coefficient de friction f . Dans le cas d'un régime moléculaire libre, le coefficient de friction s'exprime de la manière suivante [4] :

$$f = \frac{2}{3} d_p^2 \rho_g \left(\frac{2\pi k_B T_g}{m_g} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{\pi \alpha_{ac}}{8} \right) \quad (5.3)$$

$\alpha_{ac} = 0.9$ est le coefficient d'accommodation d'énergie entre les molécules du gaz et la surface et ρ_g la densité du gaz.

Le coefficient de mobilité dérive directement du coefficient de friction :

$$\mu_p = \frac{e}{f} \quad (5.4)$$

Nous pouvons ensuite déduire le coefficient de diffusion à l'aide de la relation d'Einstein, ainsi :

$$D_p = \frac{k_B T_g}{f} \quad (5.5)$$

Nous pouvons définir des coefficients de transport « réduits » indépendant du diamètre d_p des particules dont l'expression est donnée dans le tableau 5.1.

TABLEAU 5.1 – Coefficients de transport réduits

Coefficient	Expression
Friction réduite	$f_{red} = f/d_p^2$
Mobilité réduite	$\mu_{red} = \mu_p d_p^2$
Diffusion réduite	$D_{red} = D_p d_p^2$

De la même manière, nous pouvons définir une charge réduite Q_{red} indépendante du diamètre de la particule : $Q_{red} = Q_p/d_p$. Cette charge réduite est associée au nombre de charge réduite Z_{red} .

5.2.2 Équation de transport

Intéressons nous au transport d'un nuage de particules de densité n_p d'une taille fixe d_p . Comme mentionné précédemment, nous pouvons faire l'hypothèse d'un régime quasi-stationnaire où la force de traînée neutre est à l'équilibre avec la somme des autres forces. Ceci permet d'écrire un bilan de force et de remonter à la vitesse et aux flux de transport des particules. [3,5,6]. Dans ce cas, l'effet de la force électrostatique se traduit par une accélération des particules chargées sous l'effet du champ électrique, ce phénomène est pris en compte via une composante de dérive ajoutée dans l'expression du flux de transport. l'équation bilan prend la forme suivante :

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = -\nabla \Gamma_p - \nabla \left(\frac{n_p}{f} \sum_{F \neq F_e} \vec{F} \right) \quad (5.6)$$

le premier terme de droite représente la divergence du flux Γ_p des particules, le second terme fait le bilan des forces extérieures s'exerçant sur les particules. La force électrostatique F_e n'est pas prise en compte dans ce bilan de forces car elle est introduite directement dans l'expression du flux. Le flux de transport prend la forme d'une dérive-diffusion :

$$\Gamma_p = u_p n_p - D_p \nabla n_p \quad (5.7)$$

De part leur très importante inertie, comparé aux ions et aux électrons, la réponse des particules à une perturbation du champ électrique aura un temps caractéristique bien plus important que le temps caractéristique de l'excitation liée à la fréquence RF. Les particules chargées ne suivent donc que le champ électrique moyen $\langle \vec{E} \rangle_{TRF}$. Nous pouvons estimer une vitesse issue de l'accélération des particules sous l'effet du champ électrique :

$$u_p = Z_p \mu_p \langle E \rangle_{TRF} \quad (5.8)$$

La taille des particules étant très faible, nous pouvons négliger l'effet de la gravité. Le terme de droite de l'équation 5.6 se réduit à la force de traînée des ions, F_{id} . Nous pouvons réécrire le bilan de particules.

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = -\nabla \left(Z_p \mu_p \langle E \rangle_{TRF} n_p + \frac{F_{id}}{f} n_p - D_p \nabla n_p \right) \quad (5.9)$$

5.2.3 Retour sur l'expression de la force de traînée ionique

Nous avons vu au chapitre 1 que l'estimation de la force de traînée ionique est complexe et dépend de paramètres tels que le type de décharge, les interactions complexes plasma-particules ou encore les régimes d'écoulement. Il est cependant communément admis d'utiliser la forme en deux termes présentée au chapitre 1 qui prend en compte les interactions

coulombiennes et collisionnelles entre les ions et les particules. Cette forme est particulièrement adaptée aux conditions de décharges RF et pour les régimes non collisionnels [7–12]. Cette expression de la force est couplée avec l'hypothèse OML pour la charge des particules. Celle-ci est valable si la longueur de Debye de la particule est très grande devant sa taille [13].

Nous avons vu que la longueur de Debye Λ_D d'une particule plongée dans un plasma RF dans nos conditions est donnée par celles des ions présents. Dans nos conditions, c'est à dire pour un gaz à 300 K et avec une densité d'ions d'environ 10^{15} m^{-3} , nous obtenons $\Lambda_D = 40 \text{ }\mu\text{m}$. Cette longueur de Debye est bien plus grande que le rayon des particules que nous considérons et dont la taille est au maximum de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Les sections efficaces de collision et d'interaction coulombienne de l'expression en deux termes de la force de traînée font apparaître deux paramètres d'impact b_c et $b_{\pi/2}$, donnés par les équations (1.40) et (1.43) respectivement. Ces deux paramètres sont fonctions d'une vitesse moyenne \bar{v}_i de l'ion i . Celle-ci s'écrit de la manière suivante :

$$\bar{v}_i = \sqrt{v_i^{*2} + u_i^2} \quad (5.10)$$

Nous avons fait le choix d'utiliser la vitesse thermique v^* dans l'expression des paramètres d'impact b_c et $b_{\pi/2}$ plutôt que d'utiliser la formulation « classique » présentée au chapitre 1 et qui est cohérente avec l'expression de la charge OML. Physiquement ce choix nous paraît plus vraisemblable au vu des compétitions s'exerçant entre la force électrostatique et la force de traînée ionique sur le transport des particules. La figure 5.1 représente, dans l'espace inter-électrode, la norme des forces électrique et de traînée avec la forme classique et celle que nous adoptons avec la vitesse thermique. Ces forces sont celles s'appliquant sur une particule de 100 nm de diamètre plongée dans un plasma d'Ar/C₂H₂ à 50% d'acétylène et pour une vitesse d'alimentation par électrode douche de $0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. La force électrostatique est dominante dans les gaines où le champ électrique est le plus fort. Elle ramène les particules négatives vers le centre du plasma. Au centre, c'est la force de traînée ionique qui domine. Elle va pousser les particules vers les parois dans le sens du flux des ions positifs. Nous remarquons que les normes de la traînée données par les deux expressions sont identiques au cœur de la décharge. En effet, le champ électrique y étant presque nul, la vitesse de dérive des ions est négligeable devant la vitesse thermique et $\bar{v}_i = v_i^*$. Cependant, en dehors des 5 mm du centre de la décharge, la norme correspondant à la forme « classique » chute brutalement de deux ordres de grandeur. Au contraire, la norme de la forme modifiée augmente entre le centre et les parois car elle est proportionnelle au flux des ions qui accélèrent sous l'effet du champ électrique.

Nous pouvons également illustrer les conséquences des différences entre les deux formes en comparant les densités de particules obtenues à l'aide de l'équation (5.9) pour les deux expressions de la force de traînée. Nous avons représenté figure 5.2 les densités obtenues pour des particules de 50 et de 100 nm avec nos modifications et une densité à 500 nm déterminée par la forme classique de la force. Avec la forme classique, les particules de très grande taille sont réparties en deux maxima situés au centre de la décharge. Ces deux zones correspondent aux points d'équilibre entre les forces électrostatique et de traînée ionique qui sont très proches du cœur et limités par la chute de la norme de la force de traînée ionique. Ceci n'est pas le cas pour les densités obtenues avec la forme modifiée. Les particules de taille plus petites ont des profils de densité moins piqués et se rapprochent des électrodes lorsque la taille augmente conformément à ce que l'on observe dans la littérature [11].

5.2.4 Réduction de l'expression de la force de traînée des ions

La force de traînée des ions est une fonction complexe de la taille des particules qui intervient dans les paramètres d'impact et dans le terme du logarithme de Coulomb. Or, comme nous le verrons par la suite, l'utilisation d'un modèle d'aérosol de type bimodal nécessite une intégration de différents moments de la GDE (cf. équation (1.52) du chapitre 1. Ces intégrations ne sont alors possibles que si les différents termes ont une expression en

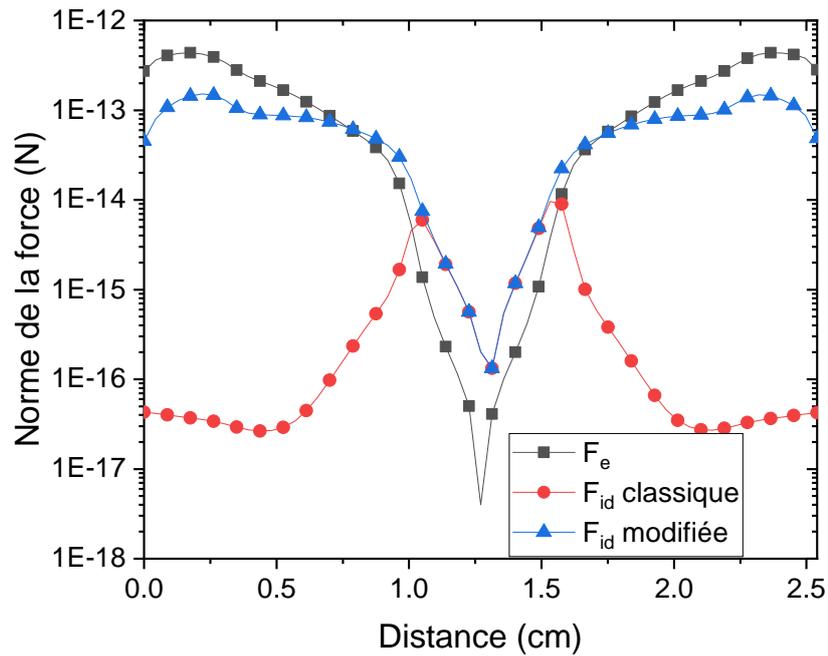


FIGURE 5.1 – Norme de la fore électrique et de la force de traînée ionique selon la forme classique et modifiée estimée par simulation dans un plasma Ar/C₂H₂ à 50% d'acétylène pour un diamètre de particule de 100 nm

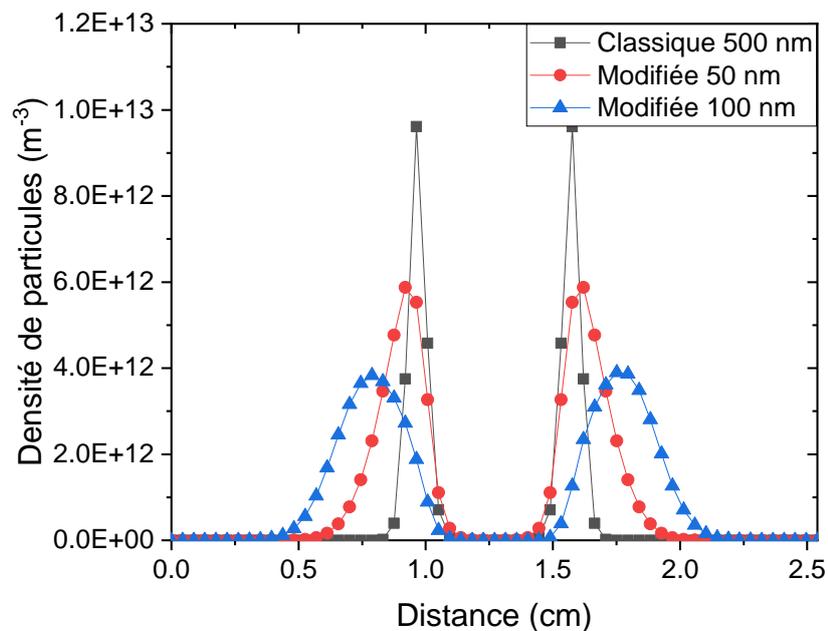


FIGURE 5.2 – Distribution spatiale de particules pour différentes tailles et pour différentes expressions de la force de traînée des ions dans un plasma Ar/C₂H₂ à 50% d'acétylène

puissance de d_p . Or, dans le cas de la force de traînée, cette dépendance n'est pas explicite et il n'y a pas, a priori, d'hypothèses permettant de simplifier l'expression mathématique de la force.

Cependant, il est possible d'effectuer une régression de la norme de la force à l'aide d'une fonction mathématique puissance du diamètre. La figure 5.3 représente la valeur de la norme de la force de traînée des ions pour différentes tailles de particules. Ces valeurs ont été obtenues dans un plasma à 50% d'acétylène. La régression par une fonction puissance du diamètre sur les valeurs de la norme est représentée sur le graphe. Cette régression est précise, avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.98$.

Nous pouvons écrire une expression simplifiée de la force de traînée des ions qui a la forme suivante :

$$F_{id} = A_{id}d_p^{B_{id}}, \quad B_{id} \in [1.5, 1.7] \quad (5.11)$$

Où A_{id} et B_{id} sont respectivement le coefficient directeur et la puissance du diamètre. Ces coefficients sont fonction des paramètres de la décharge : T_e , T_g , densités des espèces chargées... Cette forme simplifiée permet d'éviter des calculs trop coûteux de la force de traînée; de plus, cette expression permet de simplifier la forme des intégrales fonctions du diamètre qui interviennent dans le modèle bimodal qui sera présenté par la suite.

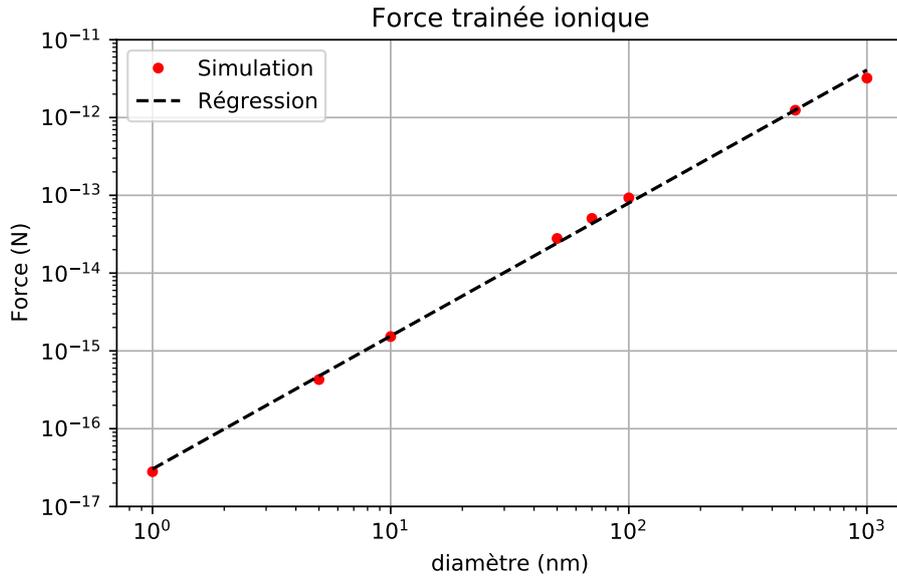


FIGURE 5.3 – Norme de la force de traînée ionique estimée par simulation dans un plasma Ar/C₂H₂ à 50% d'acétylène pour différentes tailles et fonction puissance obtenue par régression

5.2.5 Analyse de la dynamique d'un nuage de particules monomode

L'établissement de l'équation bilan pour le transport d'un nuage de particules de taille d_p va nous permettre d'étudier sa dynamique dans un plasma de composition donnée et soumis à un champ électrique fixe. Nous considérons que ce nuage est plongé dans un plasma d'Ar/C₂H₂ à 50%/50%. L'alimentation se fait par électrode douche avec une vitesse d'écoulement de $0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Ce plasma a été décrit au chapitre 4.

Nous supposons ici que les poussières n'interagissent pas avec le plasma et ne subissent pas de phénomènes de croissance par dépôt moléculaire ou par coagulation. Elles acquièrent cependant une charge déterminée par la théorie OML telle que décrite dans le premier chapitre.

Le transport est dominé par la compétition entre les deux principales forces qui s'appliquent sur les particules : la force de traînée ionique et la force électrostatique. Nous avons vu que la première pouvait être réduite à une fonction puissance du rayon d'exposant supérieur à un, la seconde est proportionnelle à la taille. Pour les petites particules, la force électrostatique est dominante, comme elles sont chargées négativement, cette force tend à les confiner au cœur du plasma de la même manière que le sont les ions négatifs. Lorsque la taille augmente, la force de traînée ionique va devenir plus importante et les particules vont suivre le flux des ions positifs qui va les entraîner dans la direction des parois du réacteur.

La figure 5.4 représente les distributions spatiales obtenues pour des nuages de particules plongées dans le plasma précédemment décrit et ayant différentes tailles : 1, 10 et 100 nm. Cette figure illustre la discussion précédente sur la prédominance des forces en fonction de la taille. Nous pouvons observer que les particules de diamètre 1 nm sont bloquées au centre de la décharge sous l'effet de la force électrostatique. À 10 nm, les particules sont encore localisées dans le cœur mais la force de traînée des ions provoque une séparation du nuage en deux pics distincts et symétriques. Pour des tailles supérieures, par exemple ici à 100 nm, la force de traînée des ions domine sur la force électrostatique et sépare les poussières en les entraînant vers les parois, ce qui conduit à l'apparition d'un *void*, c'est-à-dire l'absence de particules observables, au centre de la décharge. Elles restent toutefois retenues à la lisière des gaines où la force électrostatique redevient plus importante et compense la force de traînée ionique.

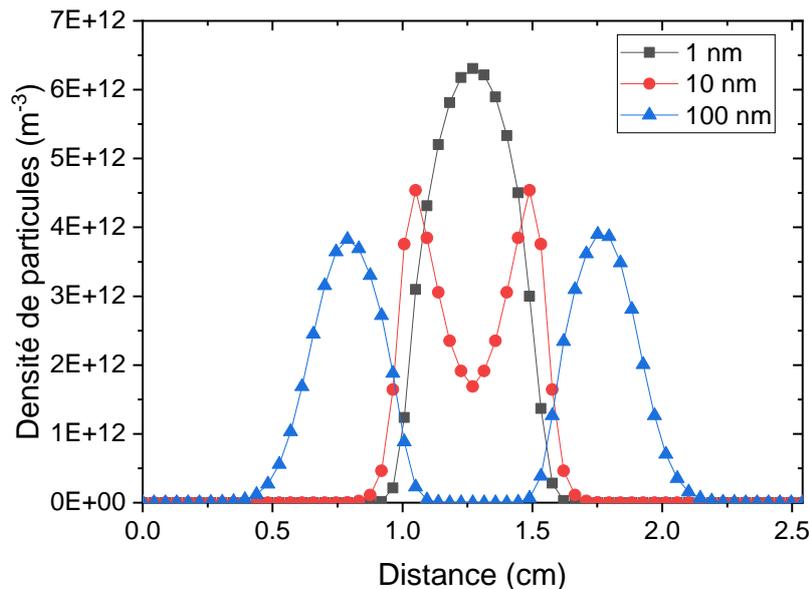


FIGURE 5.4 – Distribution spatiale de particules pour différentes tailles dans un plasma Ar/C₂H₂ à 50% d'acétylène

5.3 Approches de modélisation d'une dynamique d'aérosol

Afin de résoudre la GDE, nous disposons de plusieurs méthodes numériques telles que celles présentées au chapitre 1. Dans cette partie, nous allons comparer l'approche sectionnelle, très précise mais très coûteuse en temps de calcul, à l'approche bimodale bien plus rapide. Contrairement au modèle sectionnel où la GDE est résolue pour un ensemble de sections, en taille ou en volume, de particules, l'approche bimodale nécessite une paramétrisation. La distribution en taille des particules est représentée par deux fonctions de distributions, d'où son nom, dont on cherche à connaître les paramètres. Ces fonctions, ou modes, sont souvent

considérées comme log-normale ou monomodale, c'est à dire représentant la densité pour une taille unique.

L'objectif de cette section est de valider l'approche bimodale pour les plasmas poussiéreux typiques de nos conditions de décharge afin de pouvoir utiliser un modèle qui soit rapide pour la résolution de la GDE, notamment dans le cadre de modèles auto-cohérents. Pour s'assurer de la validité des résultats proposés par ce modèle, nous allons les comparer aux résultats obtenus par un modèle sectionnel, généralement utilisé comme référence [14, 15].

Pour ce faire, nous allons expliciter le modèle bimodal inspiré des travaux sur la modélisation de la dynamique d'aérosol par l'approche modale de Whitby [16, 17] ainsi que ceux portant sur la distribution bimodale de Jeong et coll. [14]. Nous présenterons les propriétés d'une distribution log-normal qui vont nous permettre de résoudre les moments de la GDE. L'approche basée sur une distribution à deux modes, l'un monomodal, l'autre log-normal sera développée et les différents termes sources et de transport vont être détaillés et adaptés aux décharges d'Ar/C₂H₂ étudiées. L'approche bimodale sera enfin comparée à un modèle sectionnel développé précédemment au LSPM et adapté à nos conditions [18].

5.3.1 Définition de la distribution

La densité totale de poussières N_p représente l'ensemble des densités n_p pour chaque taille de particule de diamètre d_p . Elle est obtenue en sommant ces densités sur l'ensemble de l'espace des tailles, soit un moment d'ordre 0 :

$$N_p = \int_0^{\infty} n_p(d_p) dd_p \quad (5.12)$$

Compte tenu des observations expérimentales sur les distributions en taille de particules obtenues dans différents plasmas [19–21], nous faisons l'hypothèse que la densité n_p suit une distribution log-normale donnée par l'expression suivante :

$$n_p(d_p) = \frac{N_p}{\sqrt{2\pi} \ln(\sigma) d_p} \exp\left(-\frac{(\ln(d_p) - \ln(\bar{d}_p))^2}{2 \ln^2(\sigma)}\right) \quad (5.13)$$

Cette distribution possède deux paramètres : \bar{d}_p qui représente le diamètre moyen des particules et σ qui est l'écart type de la distribution définissant la largeur de celle-ci. Un exemple de distribution log-normale est donnée figure 5.5. Cette distribution prend comme paramètre un diamètre moyen $\bar{d}_p = 50$ nm et un écart type $\sigma = 1.25$.

5.3.2 Réduction du modèle d'aérosol dans le cas d'une distribution bimodale

Moments de distribution

La détermination des paramètres \bar{d}_p et σ de la distribution est très compliquée et on ne peut pas obtenir de systèmes d'équations permettant de résoudre la GDE directement à partir de la distribution donnée en (5.13). Une manière de procéder est de prendre les moments de la fonction de distribution. Le moment M_k d'ordre k de la fonction de distribution est obtenue en intégrant sur l'espace des tailles la densité multiplié par le diamètre à la puissance k . L'intégrale permettant d'obtenir le moment est la suivante :

$$M_k = \int_0^{\infty} d_p^k n_p(d_p) dd_p \quad (5.14)$$

En particulier, pour la détermination de la distribution en taille des particules avec l'hypothèse d'une forme log-normale, il est nécessaire de déterminer trois inconnues : N_p et les paramètres \bar{d}_p et σ . Nous devons alors résoudre trois moments. Les moments d'ordre 0, 3 et 6 sont choisis car l'expression des moments des termes de nucléation, collage et coagulation en

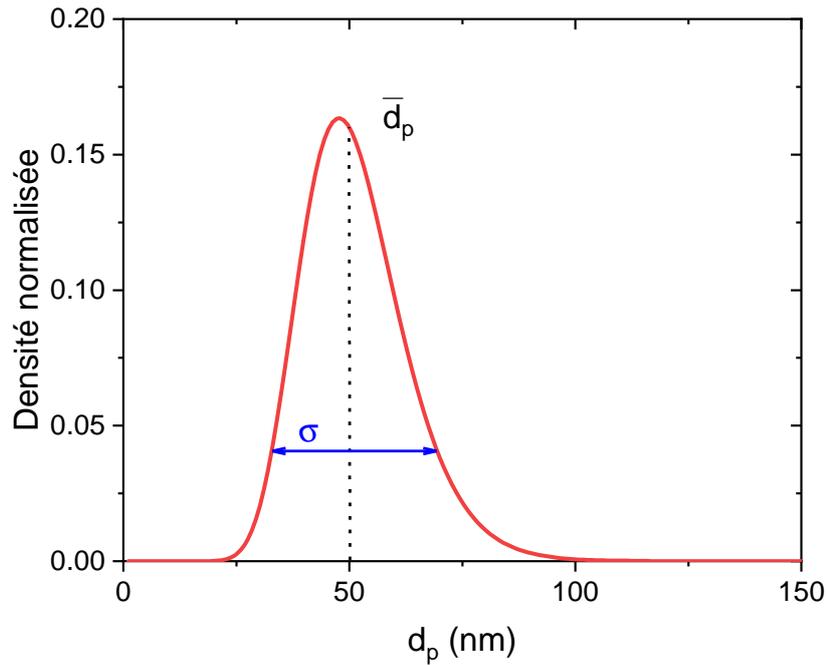


FIGURE 5.5 – Exemple de distribution log-normale

sont les plus simples [16]. Les moments M_0 et M_3 de la distribution représentent respectivement la densité totale N_p et le volume moyen des particules. Le moment d'ordre 6 n'a pas de sens physique mais est nécessaire à la détermination des caractéristiques de la distribution.

La composition de ces moments permet de remonter aux paramètres de la distribution. Soit pour l'écart type σ :

$$\ln^2(\sigma) = -\frac{2}{9} \ln \left(\frac{M_3/N_p}{\sqrt{M_6/N_p}} \right) \quad (5.15)$$

De même, nous pouvons déterminer le diamètre moyen \bar{d}_p :

$$\bar{d}_p = \frac{M_3^{2/3}}{N_p} \frac{M_6^{-1/6}}{N_p} \quad (5.16)$$

De manière générale, il est possible de remonter à un moment d'ordre k quelconque si l'on connaît trois autres moments, ceci afin d'éviter des calculs d'intégrales qui peuvent être numériquement coûteux. En outre, il est utile de déterminer des moments d'ordres différents de 0, 3 et 6 afin de simplifier le système à résoudre. Un moment d'ordre k peut ainsi être déterminé à l'aide des relations suivantes :

$$M_k = N_p \bar{M}_{k_1}^{\tilde{k}_1} \bar{M}_{k_2}^{\tilde{k}_2} \quad (5.17)$$

avec :

$$\bar{M}_k = \frac{M_k}{N_p}$$

$$\tilde{k}_1 = \frac{r(k/k_1)^2 - k/k_1}{r-1},$$

$$\tilde{k}_2 = \frac{r(k/k_2) - (k/k_2)^2}{r-1},$$

et $r = \frac{k_1}{k_2}$

Expression de la GDE sous forme de moment

En prenant les moments d'ordre k de la GDE, nous pouvons exprimer une équation pour chaque moment dont la dynamique est donnée par une équation bilan :

$$\frac{\partial M_k}{\partial t} = \frac{\partial M_k}{\partial t}|_{conv} + \frac{\partial M_k}{\partial t}|_{diff} + \frac{\partial M_k}{\partial t}|_{nuc} + \frac{\partial M_k}{\partial t}|_{coag} + \frac{\partial M_k}{\partial t}|_{coll} \quad (5.18)$$

Les cinq termes de droites représentent des termes sources et de transport que nous allons détailler dans les paragraphes qui suivent. Ils représentent, de gauche à droite, les termes liés au transport par convection sous l'effet des forces et par diffusion, la formation de nouvelles particules par nucléation, la coagulation des particules et enfin une croissance par le collage moléculaire en surface des espèces présentes dans le plasma.

Transport convectif lié aux forces

Les particules vont être accélérées et transportées sous l'effet des forces de traînée ionique et électrostatique. Cela se traduit par un terme de la GDE sous forme de moment correspondant au transport convectif. L'expression de ce terme est la suivante [14] :

$$\frac{\partial M_k}{\partial t}|_{conv} = -\nabla(c_k M_k) \quad (5.19)$$

Où c_k est le terme de convection et dépend de la force considérée. En écrivant les forces F_s sous forme d'un produit d'une première contribution g_F indépendante de la taille et une seconde contribution $h_F(d_p)$ dépendant du diamètre ($F_s = g_F \cdot h_F(d_p)$), nous pouvons estimer le terme de convection de la manière suivante [16] :

$$c_k = \frac{1}{M_k} g_F \int_0^\infty \mu_p d_p^k h_F(d_p) n_p(d_p) dd_p \quad (5.20)$$

Nous pouvons alors expliciter ce terme en fonction des forces électrostatique F_e et de traînée ionique F_{id} . Nous introduisons également les paramètres réduits indépendants du diamètre afin de faciliter le calcul des intégrales. En effet, la partie réduite peut être extraite de l'intégrale et sa dépendance au diamètre va modifier la puissance k du terme d_p^k . À terme, le but est de pouvoir exprimer ces intégrales sous la forme d'un moment d'ordre quelconque facilement calculable à l'aide de l'équation (5.17).

Cela donne pour la force électrostatique l'expression suivante :

$$c_{e_k} = \frac{\mu_{red} Z_{red} \langle E \rangle_{TRF}}{M_k} \int_0^\infty d_p^{k-1} n_p(d_p) dd_p = \frac{\mu_{red} Z_{red} \langle E \rangle_{TRF}}{M_k} M_{k-1} \quad (5.21)$$

De la même manière, pour la force de traînée ionique :

$$c_{id_k} = \frac{1}{M_k} \frac{A_{id}}{f_{red}} \int_0^\infty d_p^{k+B_{id}-2} n_p(d_p) dd_p = \frac{1}{M_k} \frac{A_{id}}{f_{red}} M_{k+B_{id}-2} \quad (5.22)$$

Transport par diffusion

La part diffusive du transport des particules est prise en compte sous la forme d'une équation de moment d'ordre k :

$$\frac{\partial M_k}{\partial t}|_{diff} = \nabla \int_0^\infty -d_p^k D_p \nabla n(d_p) dd_p \quad (5.23)$$

$$\equiv -\nabla(D_k \nabla M_k) \quad (5.24)$$

Où D_k est le moment d'ordre k du coefficient de diffusion de la particule. De la même manière que pour la convection, nous introduisons la diffusion réduite, définie dans le tableau 5.1, pour simplifier le calcul de l'intégrale (5.23). L'expression de ce coefficient est la suivante :

$$\begin{aligned} D_k &= \frac{1}{M_k} \int_0^\infty d_p^k D_p n(d_p) dd_p \\ &= \frac{1}{M_k} \int_0^\infty D_{red} d_p^{k-2} n_p(d_p) dd_p \\ &= D_{red} \frac{M_{k-2}}{M_k} \end{aligned} \quad (5.25)$$

Nucléation

Le terme source de nucléation est directement issu de la somme des taux de production des molécules et ions ayant la plus grande taille, c'est-à-dire le plus grand nombre d'atomes de carbone, dans les simulations de croissance moléculaire C_n . Ces termes sources correspondent à la croissance des molécules neutres par les voies (R1) et (R2), des ions négatifs par les réactions de type (R3) et des ions positifs par les réactions de type (R4) discutées dans le chapitre précédent. Nous choisissons un nombre de carbone N_c correspondant à notre première particule de diamètre d_{nuc} . Typiquement nous pouvons prendre un nombre $N_c = 60$, ce qui correspond à un fullerène de 1 nm de diamètre [22]. Ce terme source n'est pris en compte que pour la première taille de particule, $d_p = d_{nuc}$, et donc uniquement pour le premier mode dans le cas du modèle bimodal.

Le schéma de croissance moléculaire par addition de C_2H_2 pour former une particule de N_c atomes de carbone par nucléation est représenté figure 5.6. La croissance moléculaire permet l'addition de deux atomes de carbone, soit pour un nombre i de carbones : $C_i \longrightarrow C_{i+2}$. En partant de n atomes, il y a donc $(n - N_c)/2$ étapes de croissance. Nous considérons à chaque étape qu'une fraction K_{step} donnée d'éléments d'une taille i croît vers le C_{i+2} . Comme discuté dans le chapitre précédent, nous pouvons supposer que la croissance moléculaire est en régime quasi-stationnaire et que cette fraction est par voie de conséquence à peu près constante. Nous l'estimons à partir des bilans sur la croissance des espèces hydrocarbonées établis dans le chapitre 3. Elle vaut, par exemple, 0.75 à 50% de C_2H_2 pour une électrode douche de vitesse d'alimentation de $0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Nous supposons en outre que la constante k_r de vitesse de réaction pour la croissance ne varie pas en fonction de la taille des espèces considérées.

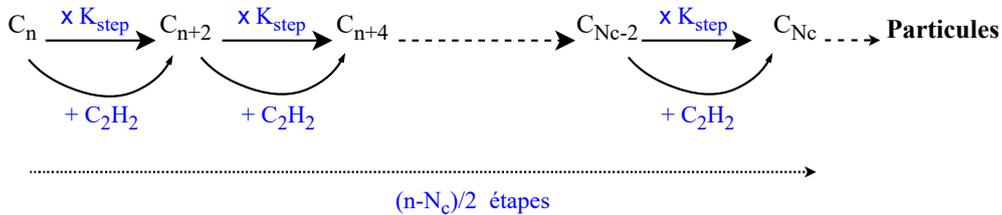


FIGURE 5.6 – Schéma pas à pas de croissance moléculaire par addition de C_2H_2 vers la nucléation de particule contenant N_c atomes de carbone

Nous pouvons décrire ce schéma en terme de cinétique de réaction pour la formation du C_{N_c} de concentration $[C_{N_c}]$. Puisque la concentration $[C_{i+2}]$ d'une taille $i + 2$ arbitraire est égale à la fraction K_{step} de la concentration $[C_i]$ de la taille précédente, nous pouvons écrire la vitesse de réaction de formation de C_{N_c} :

$$\begin{aligned}
\frac{d[C_{N_c}]}{dt} &= k_r[C_{N_c-2}] \\
&= k_r K_{step}[C_{N_c-4}] \\
&= k_r K_{step}^2[C_{N_c-6}] \\
&= \dots \\
&= k_r K_{step}^{\frac{N_c-n}{2}}[C_n] = K_{step}^{\frac{N_c-n}{2}} S_{C_n}
\end{aligned} \tag{5.26}$$

Finalement, la vitesse de formation de C_{N_c} nous donne le taux de nucléation :

$$W_{nuc} = \frac{S_{C_n} K_{step}^{\frac{N_c-n}{2}}}{M_C N_c \mathcal{N}_A} \tag{5.27}$$

Lors du couplage avec le module de chimie, ce terme de nucléation se traduit par un terme de perte de l'acétylène noté $S_{C_2H_2}^{nuc}$. La consommation de l'acétylène à chaque étape du mécanisme en chaîne représenté figure 5.6 dont la cinétique est donnée par l'équation (5.26) qui peut être réduite à une somme des termes d'une suite géométrique de raison $K_{step} < 1$. Le taux de consommation d'acétylène peut alors être estimé de la manière suivante :

$$S_{C_2H_2}^{nuc} = W_{nuc} \frac{1 - K_{step}^{\frac{N_c-n}{2} + 1}}{1 - K_{step}} \tag{5.28}$$

Ce terme de nucléation peut être traduit sous la forme d'un terme source pour l'équation (5.18). Il ne concerne que les particules de taille d_{nuc} formées par nucléation.

$$\frac{\partial M_k}{\partial t} \Big|_{nuc} = d_{nuc}^k W_{nuc} \tag{5.29}$$

Coagulation

Le terme d'ordre k de coagulation entre deux particules dans le cas d'une distribution bimodale est donnée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial M_k}{\partial t} \Big|_{coag} &= \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (d_{p1}^3 + d_{p2}^3)^{k/3} \beta(d_{p1}, d_{p2}, Q_{p1}, Q_{p2}) n_p(d_{p1}) n_p(d_{p2}) dd_{p1} dd_{p2} \\
&\quad - \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p1}^k \beta(d_{p1}, d_{p2}, Q_{p1}, Q_{p2}) n_p(d_{p1}) n_p(d_{p2}) dd_{p1} dd_{p2}
\end{aligned} \tag{5.30}$$

Le terme β est le coefficient de coagulation fonction de la taille des particules et de leur charge. Le premier terme de droite correspond au moment du terme source de gain d'une particule de plus grande taille par coagulation de deux particules de diamètres d_{p1} et d_{p2} . Le second représente le moment du terme perte d'une particule par coagulation. $\beta = \beta_0 \cdot f(Q_{p1}, Q_{p2})$. L'expression du terme f de correction des charges sera vue dans le paragraphe 5.3.3. Nous pouvons exprimer le coefficient de coagulation entre deux particules neutres β_0 dans le cas du régime moléculaire libre par [2] :

$$\beta_0(d_{p1}, d_{p2}) = \left(\frac{3k_B T g}{\rho_p} \right)^{1/2} (d_{p1} + d_{p2})^2 (d_{p1}^{-3} + d_{p2}^{-3})^{1/2} \tag{5.31}$$

$$= K_{FM} (d_{p1} + d_{p2})^2 (d_{p1}^{-3} + d_{p2}^{-3})^{1/2} \tag{5.32}$$

Où K_{FM} est un coefficient dépendant de la température du gaz et de la densité du matériau constituant les particules.

Nous pouvons exprimer la dérivée temporelle du moment de coagulation dans les cas particuliers des ordres 0, 3 et 6. Le volume globale étant conservé lors de la coagulation, la dérivée temporelle du moment d'ordre 3 est nulle.

$$\frac{\partial M_0}{\partial t} \Big|_{coag} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \beta(d_{p1}, d_{p2}, Q_{p1}, Q_{p2}) n_p(d_{p1}) n_p(d_{p2}) dd_{p1} dd_{p2} \quad (5.33)$$

$$\frac{\partial M_3}{\partial t} \Big|_{coag} = 0, \text{ car le volume total des particules est conservé} \quad (5.34)$$

$$\frac{\partial M_6}{\partial t} \Big|_{coag} = \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p1}^3 d_{p2}^3 \beta(d_{p1}, d_{p2}, Q_{p1}, Q_{p2}) n_p(d_{p2}) dd_{p1} dd_{p2} \quad (5.35)$$

Collage moléculaire

Les espèces moléculaires présentes dans le plasma peuvent participer à la croissance des particules en se déposant à leur surface, de la même manière qu'elles peuvent former un film mince sur la paroi des électrodes. Ce dépôt permet d'augmenter la taille des particules et, puisqu'il dépend de la surface, sera d'autant plus efficace que le diamètre d_p est grand. Il sera donc favorable aux grandes tailles.

$$\frac{\partial M_k}{\partial t} \Big|_{coll} = \int_0^\infty \frac{dd_p^k}{dt} n_p(d_p) dd_p \quad (5.36)$$

Le terme de dérivée temporelle de la puissance du diamètre dans l'intégrale peut être décomposé pour faire apparaître le volume v_p de la particule :

$$\frac{dd_p^k}{dt} = \frac{dd_p^k}{dv_p} \frac{dv_p}{dt} \quad (5.37)$$

La dérivée par rapport au volume de la puissance k du diamètre de la particules s'estime directement :

$$\frac{dd_p^k}{dv_p} = \frac{2k}{\pi} d_p^{k-3} \quad (5.38)$$

La dérivée du volume par rapport au temps fait apparaître le terme W_{coll} qui représente le taux de collage des espèces du plasma sur la surface des particules :

$$\frac{dv_p}{dt} = W_{coll} d_p^2 \quad (5.39)$$

Nous pouvons réexprimer l'intégrale de l'équation (5.36) :

$$\frac{\partial M_k}{\partial t} \Big|_{coll} = W_{coll} \frac{2k}{\pi} \int_0^\infty d_p^{k-1} n_p(d_p) dd_p \quad (5.40)$$

Appliqué aux ordres 0, 3 et 6 qui nous intéressent, ce terme source prend les expressions suivantes :

$$\frac{\partial M_0}{\partial t} \Big|_{coll} = 0 \text{ car le collage ne modifie pas la densité totale} \quad (5.41)$$

$$\frac{\partial M_3}{\partial t} \Big|_{coll} = \frac{6}{\pi} W_{coll} M_2 \quad (5.42)$$

$$\frac{\partial M_6}{\partial t} \Big|_{coll} = \frac{12}{\pi} W_{coll} M_5 \quad (5.43)$$

Nous allons maintenant détailler le terme W_{coll} lié au dépôt des espèces hydrocarbonées sur la surface des particules. Celui-ci dépend de la nature des espèces : positive, négative ou neutre radicalaire. Ce terme est la somme de trois termes liés à la charge de l'espèce :

W_{coll}^+ , W_{coll}^- et W_{coll}^r , correspondant respectivement au collage des ions positifs, négatifs et des radicaux.

Pour les radicaux, l'expression du terme correspondant est la suivante :

$$W_{coll}^r = \sum_s \frac{v_s^* \rho_s}{4 \rho_p} \quad (5.44)$$

Pour les ions hydrocarbonés positifs, il faut prendre en compte un terme d'attraction dû au potentiel ϕ_p de la particule qui correspond à la théorie OML. De plus, on considère un terme lié à la fraction de charge positive ou neutre Ψ_0 des petites particules : les espèces chargées, particules et ions, de mêmes signe se repoussent.

$$W_{coll}^+ = \sum_s \frac{v_s^* \rho_s}{4 \rho_p} (1 - \Psi_0) \left(1 - \frac{e\phi_p}{k_B T_g} \right) \quad (5.45)$$

Enfin, les ions négatifs, du fait de leur charge, ne peuvent participer au dépôt sur les grosses particules. Cependant, ces ions peuvent coller sur la fraction des petites particules chargées positivement ou neutres. En prenant en compte la fraction de particules non négatives, le terme de collage s'exprime comme suit :

$$W_{coll}^- = \sum_s \frac{v_s^* \rho_s}{4 \rho_p} \Psi_0 \quad (5.46)$$

5.3.3 Transposition de la méthode des moments à une distribution bimodale

Distribution bimodale

Nous avons choisi d'adopter une distribution bimodale pour modéliser la dynamique d'aérosols dans les plasmas étudiés dans ce travail. Ce type de distribution a été observée dans des plasmas RF poussiéreux en silane [23] et sont en accord avec des simulation par modélisation sectionnelle. À titre d'exemple, Agarwal et Girshick obtiennent une distribution à deux modes, l'un aux petites tailles et l'autre centré sur les tailles intermédiaires, dans un plasma RF Ar/SiH₄ à 17 Pa avec une distance inter-électrode de 4 cm [19].

La figure 5.7 illustre une distribution à deux modes, ici tous deux log-normaux. Nous appellerons le mode 1 « mode de nucléation » et le mode 2 « mode de croissance ».

Dans la suite, nous considérerons que le mode 2 est log-normal et que le mode 1 est mono-disperse de taille unique d_{nuc} correspondant à la taille des particules les plus petites. La densité totale N_p est alors la somme des densités de chaque mode : N_1 et N_2 . Ces densités totales sont obtenues en intégrant les fonctions de distributions n_1 et n_2 de chaque mode sur l'espace des tailles :

$$N_1 = \int_0^\infty n_1(d_p) dd_p = n_1(d_{nuc}) \quad (5.47)$$

$$N_2 = \int_0^\infty n_2(d_p) dd_p \quad (5.48)$$

La fonction de distribution n_1 du mode 1 est donc discrète de taille d_{nuc} et déterminée par sa densité seule. Nous n'aurons donc besoin de résoudre que les termes d'ordre 0 pour le mode 1, ce qui constitue une simplification importante par rapport au cas d'une distribution log-normale qui nécessite la connaissance de l'écart type et de la taille moyenne. De plus, le calcul des intégrales est simplifié par le caractère discret de cette distribution. La distribution du mode de croissance est quant à elle log-normale de paramètres σ et \bar{d}_p . Pour prendre en compte la distribution bimodale dans l'équation des moments, nous allons effectuer des modifications sur les termes de coagulation et de collage. En outre, la nucléation étant le processus qui permet de produire les particules de diamètre d_{nuc} par croissance moléculaire

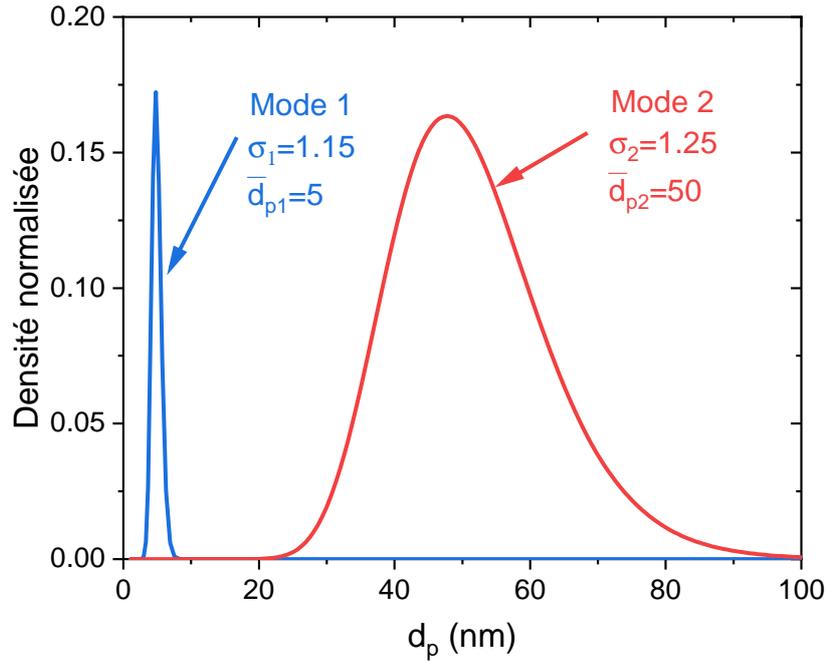


FIGURE 5.7 – Exemple d'une distribution bimodale

dans le volume de la décharge, elle est considérée comme un terme source du premier mode uniquement.

Puisque le premier mode est discret et correspond aux particules de diamètre minimal d_{nuc} , toute coagulation ou croissance par collage moléculaire sur une particule de ce mode va la transférer au mode 2. Ce transfert est schématisé figure 5.8. On y distingue, entre autre, la coagulation intra-mode entre deux particules du mode 1 et celle inter-mode entre une particule du mode de nucléation et une du mode 2. Ces phénomènes agissant sur le premier mode vont avoir pour effet d'augmenter la densité n_2 et de modifier les paramètres de la distribution log-normale décrivant celui-ci.

Finalement, pour résoudre la dynamique d'aérosol dans le cadre d'une approche bimodale en utilisant les moments des distributions, nous devons établir un système de quatre équations différentielles sur les moments. La première équation porte sur la variation du moment d'ordre 0 du mode de nucléation discret. Les trois suivantes sont liées aux ordres 0, 3 et 6 du second mode. Elles sont nécessaires à l'obtention des paramètres de la distribution log-normale associée.

Modification de la coagulation

En ce qui concerne la coagulation, nous considérons que seules les particules de charges opposées ou neutre-chargées peuvent coaguler entre elles. En effet, la répulsion électrostatique entre particules de charges non-nulles et de même signe conduit, tout chose étant égale par ailleurs, à un terme source de coagulation de trois ordres de grandeur inférieur à celui obtenu pour deux particules neutres, [23]. La coagulation entre deux particules de charges non-nulles et de même signe est donc très peu probable. Nous avons vu, au chapitre 1, que de part les fluctuations de charges liées aux processus stochastique de la charge des particules, une fraction ψ_0 des particules pouvait être neutres ou de charges positives. Ce phénomène est renforcé par l'existence d'une limite supérieure, dépendant de la taille, au nombre de charge que peut porter une particule [24]. Nous estimons ces fluctuations et déterminons la fraction Ψ_0 à l'aide d'un algorithme discret décrit dans [25]. Comme les fluctuations sont de l'ordre de quelques charges, seules les très petites particules peuvent potentiellement être neutres ou positives. Nous considérons donc que seules les particules du mode de nucléation, de diamètre

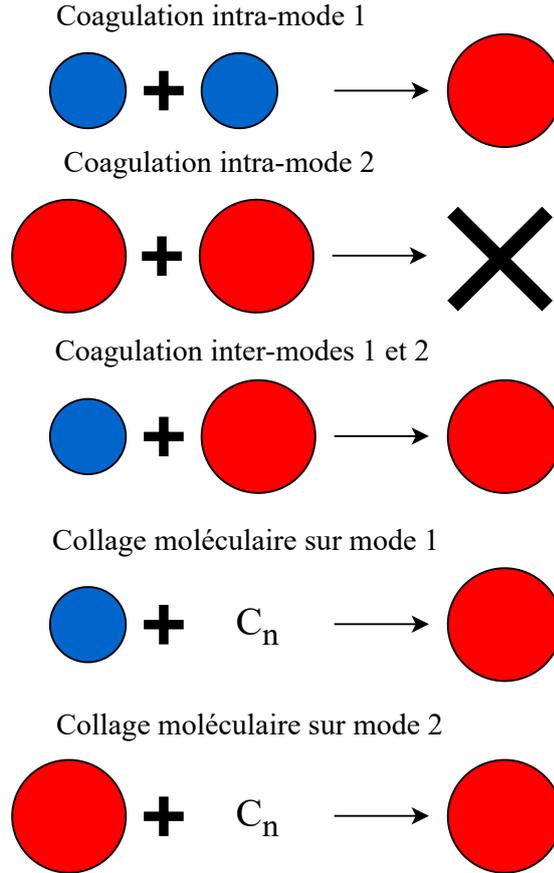


FIGURE 5.8 – Schéma des phénomènes de coagulation et de collage moléculaire sur les particules du mode 1 (bleue) et du mode 2 (rouge)

$d_{nuc}=1$ nm, peuvent ne pas être négatives. Celles du second mode, de beaucoup plus grande taille et de nombre moyen de charge plus important, gardent en permanence une charge négative malgré les fluctuations de charge. Ainsi la coagulation ne peut exister qu'entre 1) les particules du mode 1 de charges différentes ou 2) entre des particules du mode 1 positives ou neutres et celle du mode 2. Le premier type de coagulation est appelé coagulation intra-mode et le second inter-mode.

Nous allons donc adapter l'équation (5.30) qui décrit le terme source de coagulation pour le moment d'ordre k à ces deux types de coagulation et la développer pour les ordres 0, 3 et 6. Le moment d'ordre k correspondant au premier mode est désigné par M_{k_1} et celui pour le mode de croissance par M_{k_2} . La densité de particules du mode 1 étant de charge positive ou nulle est simplement donnée par $n_1\Psi_0$, celle de charge négative correspond au complémentaire : $n_1(1 - \Psi_0)$. Un exemple de calcul de ces termes d'ordres k en fonction du volume dans le cas d'une distribution bimodale discrète-log-normale est donné par Jeong et coll. [14], ils ont été adaptés ici en fonction du diamètre et en considérant la fraction de particules chargées positivement ou neutres.

Pour la coagulation intramodale entre deux particules du mode 1, les moments sont similaires aux équations (5.33) à (5.35) à ceci près qu'il faut prendre en compte l'apport du volume transmis du premier au second mode par coagulation sur le terme d'ordre 3. Nous pouvons les exprimer en fonction de la densité du mode 1, de Ψ_0 et du coefficient de coagulation entre deux particules du mode de nucléation de diamètre d_{nuc} . De cette manière, le terme de coagulation intermodale d'ordre 0 pour le mode de nucléation s'écrit :

$$\frac{\partial M_{0_1}}{\partial t} |_{coag_{intra}} = -\frac{1}{2}\beta_0(d_{nuc}, d_{nuc})(n_1^2\Psi_0 + n_1^2(1 - \Psi_0)\Psi_0) \quad (5.49)$$

Les termes d'ordres 1, 3 et 6 pour le mode de croissance s'écrivent :

$$\frac{\partial M_{0_2}}{\partial t}|_{coag_{intra}} = -\frac{\partial M_{0_1}}{\partial t}|_{coag_{intra}} \quad (5.50)$$

$$\frac{\partial M_{3_2}}{\partial t}|_{coag_{intra}} = -d_{nuc}^3 \frac{\partial M_{0_1}}{\partial t}|_{coag_{intra}} \quad (5.51)$$

$$\frac{\partial M_{6_2}}{\partial t}|_{coag_{intra}} = -2d_{nuc}^6 \frac{\partial M_{0_1}}{\partial t}|_{coag_{intra}} \quad (5.52)$$

Pareillement, nous pouvons exprimer les termes sources à partir de composition de moments d'ordres divers pour la coagulation intermodale. Nous obtenons ainsi pour le mode de nucléation :

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{0_1}}{\partial t}|_{coag_{inter}} = & -n_1 \Psi_0 K_{FM} B_r \left(\sqrt{d_{nuc}} n_2 + \frac{2}{\sqrt{d_{nuc}}} M_{1_2} \right. \\ & \left. + \frac{1}{\sqrt{d_{nuc}^3}} M_{2_2} + d_{nuc}^2 M_{-0.5_2} + M_{0.5_2} \right) \end{aligned} \quad (5.53)$$

Où B_r est un coefficient de correction permettant de prendre en compte le ratio des volumes des particules de chaque mode [14]. Il s'écrit :

$$B_r = \frac{\sqrt{x_r + 1}}{\sqrt{x_r - 1}}, \text{ avec } x_r = \frac{\bar{d}_p}{d_{nuc}} \quad (5.54)$$

En ce qui concerne le second mode, puisque la coagulation est intermodale, c'est-à-dire entre deux particules venant de modes différents, la particule obtenue grâce à ce processus fera également partie du mode de croissance. En conséquence, la densité totale de particule du mode de croissance ne change pas donc le terme de coagulation d'ordre 0 pour ce mode est nul. Il faut par contre prendre en compte le volume apporté du mode 1 vers le mode 2. Pour le deuxième mode, les termes d'ordre 0, 3 et 6 s'écrivent :

$$\frac{\partial M_{0_2}}{\partial t}|_{coag_{inter}} = 0 \quad (5.55)$$

$$\frac{\partial M_{3_2}}{\partial t}|_{coag_{inter}} = -d_{nuc}^3 \frac{\partial M_{0_1}}{\partial t}|_{coag_{inter}} \quad (5.56)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{6_2}}{\partial t}|_{coag_{inter}} = & -d_{nuc}^6 \frac{\partial M_{0_1}}{\partial t}|_{coag_{inter}} \\ & + 2n_1 \Psi_0 K_{FM} d_{nuc}^3 B_r \left(\sqrt{d_{nuc}} M_{3_2} + \frac{2}{\sqrt{d_{nuc}}} M_{4_2} \right. \\ & \left. + \frac{1}{\sqrt{d_{nuc}^3}} M_{5_2} + d_{nuc}^2 M_{2.5_2} + M_{3.5_2} \right) \end{aligned} \quad (5.57)$$

Modification du collage moléculaire

Si une espèce du plasma se dépose sur une particule du mode de nucléation, sa taille augmentera et elle passera au second mode. La densité de particule du mode 1 sera modifiée et réduite. Dans ce cas le terme de collage ($coll_{1-2}$) est un terme de perte vers le mode 2 que nous pouvons décrire avec l'équation (5.40) à l'ordre 0 :

$$\frac{\partial M_{0_1}}{\partial t}|_{coll_{1-2}} = -W_{coll} \frac{\pi}{6d_{nuc}} \frac{1}{x_r - 1} n_1 \quad (5.58)$$

Ce terme de collage sur le mode 1 est par contre considéré comme un gain du nombre de particule et du volume sur le mode de croissance. Ces termes de collage, aux ordres qui nous intéressent, s'écrivent :

$$\frac{\partial M_{02}}{\partial t}|_{coll_{1-2}} = -\frac{\partial M_{01}}{\partial t}|_{coll_{1-2}} \quad (5.59)$$

$$\frac{\partial M_{32}}{\partial t}|_{coll_{1-2}} = -d_{nuc}^3 \frac{\partial M_{01}}{\partial t}|_{coll_{1-2}} \quad (5.60)$$

$$\frac{\partial M_{62}}{\partial t}|_{coll_{1-2}} = -d_{nuc}^3 \frac{\partial M_{01}}{\partial t}|_{coll_{1-2}} \quad (5.61)$$

5.3.4 Validation de l'approche bimodale

Pour comparer les approches bimodale et sectionnelle, nous avons calculé les distributions obtenues aux mêmes temps à partir de distributions initiales identiques et dans des conditions de décharge similaires. Trois cas sont étudiés : le transport, la coagulation et le collage moléculaire des espèces chimiques du plasma. La nucléation n'est pas comparée car elle est décrite par le même terme source dans les deux approches. Ce terme source n'affecte que les particules de plus petite taille, à savoir la première section de taille dans le modèle sectionnel et le mode de nucléation dans le modèle bimodal. Dans les différentes simulations effectuées, les conditions de décharge sont celles étudiées précédemment, c'est-à-dire une décharge d'Ar/C₂H₂ à 50% de C₂H₂, à une tension de 100 V, une pression de 10 Pa, une température du gaz de 300 K, une distance inter-électrode de 2.54 cm avec une vitesse d'alimentation du gaz de charge de 0.1 m·s⁻¹.

transport

Pour le transport, seul le mode de croissance est résolu sur une durée de 10 s qui permet d'atteindre un état stationnaire. Nous initialisons les distributions uniformément sur l'espace inter-électrode avec $N1 = 0$, $N2 = 10^6$ et $\bar{d}_p = 50$ nm afin d'avoir une force de traînée ionique significative. L'écart type σ est pris égal à 1.25. La distribution en taille des particules dans l'espace va être déformée telle que les grosses particules sont déportées vers les gaines et que les plus petites tailles sont confinées au centre de la décharge. La figure 5.9 (a) montre les distributions obtenues avec un modèle sectionnel et le modèle bimodal au centre de la décharge. Les deux modèles montrent un bon accord avec une forte diminution de la densité des particules au centre de la décharge, en $x=1.26$ cm, qui présente également un diamètre moyen réduit par rapport au diamètre moyen initial. La figure 5.9 (b) montre les distributions obtenues par les deux approches à la position $x=1$ cm, position d'équilibre entre les forces électrostatique et de traînée ionique. Les deux modèles sont en bon accord avec une augmentation de la densité des particules et une distribution de diamètre moyen supérieur à 50 nm.

coagulation

Pour tester la coagulation seule, nous avons introduit une distribution de particules présentant des particules de la taille du nucléus ainsi que des particules de taille moyenne de 50 nm afin de tester à la fois la coagulation dans le mode de nucléation (intramodale) et la coagulation entre des particules de 1 nm et de 50 nm (intermodale) avec $N1 = 10^6$, $N2 = 10^6$, $\bar{d}_p = 50$ nm, $\sigma = 1.25$ et un temps d'intégration de 10 s. La figure 5.10 montre les distributions obtenues au centre de la décharge, les distributions étant uniformes sur l'espace inter-électrodes puisqu'il n'y a pas de transport.

Les deux distributions obtenues sont en parfait accord tant du point de vue de la diminution de la densité de particules due à la perte d'une particule à chaque coagulation que du point de vue du gain de taille sur le mode de croissance dont le diamètre moyen augmente de 50 à 55 nm en 10 s.

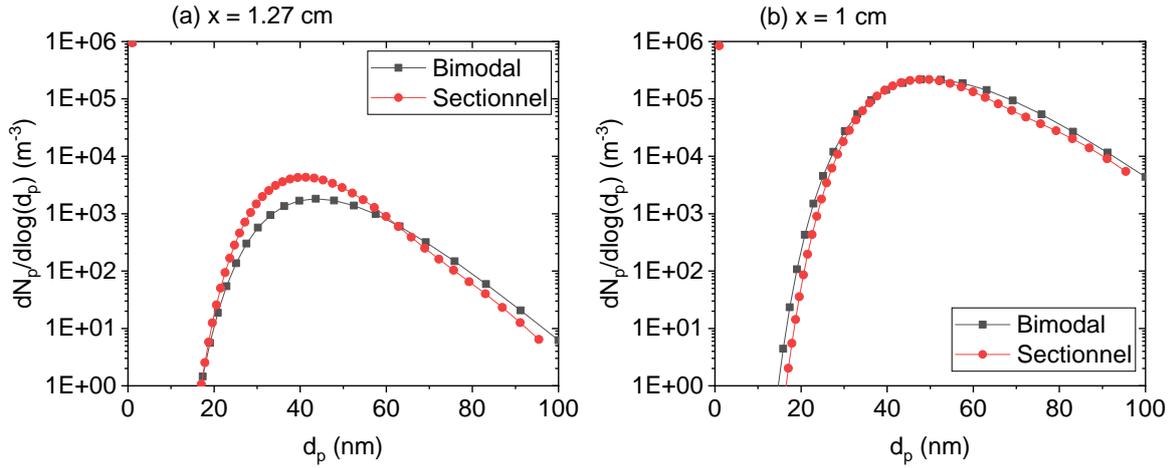


FIGURE 5.9 – Comparaison des distributions en taille obtenues pour un modèle bimodal et un modèle sectionnel dans le cas où seul le transport est considéré au (a) centre à $x=1.27$ cm et (b) proche des gaines en $x=1$ cm

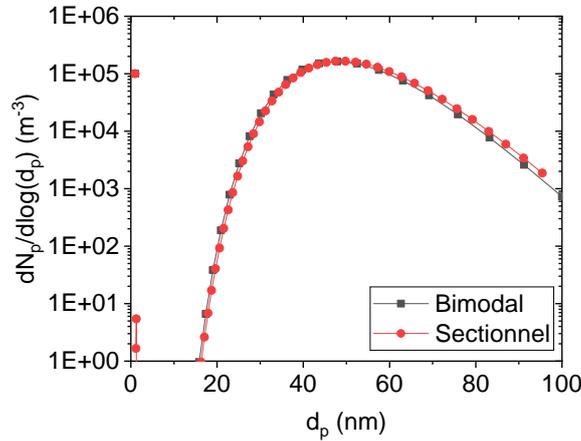


FIGURE 5.10 – Comparaison des distributions en taille obtenues pour un modèle bimodal et un modèle sectionnel dans le cas où seule la coagulation est considérée

collage

La croissance par dépôt moléculaire est testée sur le mode de croissance avec $N1 = 0$, $N2 = 10^6$, $\bar{d}_p = 5$ nm, $\sigma = 1.25$ et un temps d'intégration de 5 s. De plus, par simplicité, nous avons imposé un dépôt tel que le diamètre augmente de $1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

La figure 5.11 montre les distributions obtenues au centre de la décharge, les distributions étant uniformes sur l'espace inter-électrodes puisqu'il n'y a pas de transport.

Les deux modèles présentent un très bon accord. La croissance est fidèlement reproduite puisque le diamètre moyen augmente des 5 nm attendus. On note toutefois que la distribution obtenue par le modèle bimodale présente une densité à la valeur du diamètre moyen 2 fois plus grande que celle prévue par le modèle sectionnel ainsi qu'une diminution de densité sur les tailles proche de 20 nm. Ces écarts restent toutefois minimes et la validation satisfaisante, d'autant qu'il a été remarqué que le traitement du terme de collage dans les modèles sectionnels peut présenter une légère diffusion numérique dans l'espace des tailles [26].

Le modèle bimodal testé dans nos conditions de décharge présente donc un très bon accord avec le modèle sectionnel sur la prédiction de l'impact des différents phénomènes de transport, collage et coagulation sur l'évolution de la distribution en taille. Aussi, ceci nous permet de valider l'approche choisie dans cette étude.

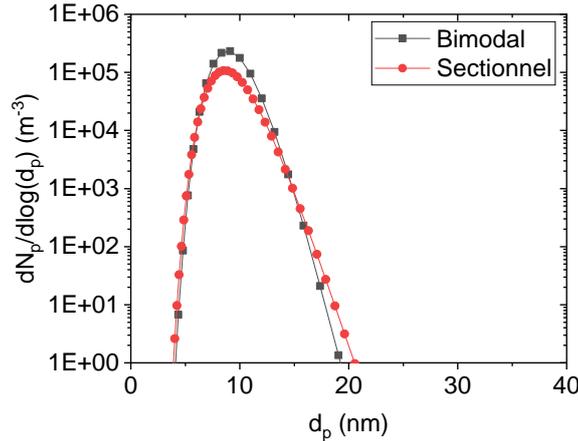


FIGURE 5.11 – Comparaison des distributions en taille obtenues pour un modèle bimodal et un modèle sectionnel dans le cas où seul le collage est considéré

5.4 Dynamique d'aérosol pour des plasmas d'Ar/C₂H₂, approche non-couplée

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à la croissance moléculaire dans des plasmas d'Ar/C₂H₂ dans deux cas distinct : l'un à 10% et l'autre à 50% d'acétylène dans le gaz de charge pour une vitesse $u_{alim}=0.1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Nous avons vu que la nucléation paraissait peu probable dans les cas à faible pourcentage d'acétylène où la croissance moléculaire est le fait de la voie neutre. Au contraire, à haut taux de C₂H₂ dans le mélange du gaz de charge, la croissance moléculaire rapide par les ions positifs laisse envisager une nucléation efficace des particules. Afin d'effectuer des calculs rapides pour étudier la dynamique d'aérosol, nous ne couplons pas ici les modules de décharges et de chimie avec celui de l'aérosol. Nous partons de résultats convergés sur la chimie, jusqu'à des espèces contenant 8 atomes de carbone, et la décharge obtenus au chapitre précédent, Les caractéristiques moyennes de la décharge et la composition du plasma sont considérées comme constantes. Le fait de ne pas coupler le module d'aérosol permet de gagner en temps de calcul afin de pouvoir effectuer des simulations sur des temps physiques longs, ici jusqu'à 100 s. Notons que des résultats obtenus après 5.3 s de simulation sont présentés. Ce temps correspond au temps simulé dans le cadre d'un modèle couplant l'intégralité des phénomènes étudiés : décharge, cinétique chimique et croissance moléculaire, écoulement du gaz et dynamique d'aérosol. Les résultats obtenus grâce à ce modèle seront présentés à la section 5.5 ce chapitre.

5.4.1 Processus de nucléation et de croissance des nanoparticules

À partir des bilans effectués au chapitre 4 sur les distributions en tailles des C_n , nous pouvons déduire le coefficient K_{step} de la nucléation (cf. équation (5.27)). Celui-ci vaut 0.3 pour le cas à 10% de C₂H₂ et 0.75 pour celui à 50%. Puisque ces simulations sont non-couplées, le terme source de nucléation, W_{nuc} , est constant dans le temps et la charge des particules du mode de nucléation ne varie pas.

À partir de ces données, nous pouvons estimer la densité de particules créées par nucléation pour les deux configurations de mélange gazeux. Ces densités théoriques sont présentées en fonction du temps figure 5.12 ainsi que les densités effectives obtenues en prenant en compte les procédés de croissance et notamment la coagulation qui vient diminuer la densité totale.

À 10%, nous observons que la densité des nucléi formée est inférieure à 10^7 m^{-3} après 100 secondes. Celle effective est légèrement inférieure : une partie de la densité des particules est perdue à travers les processus de coagulation qui diminue la densité totale car un événement de coagulation consomme une particule du mode 1. Nous pouvons comparer cette densité à

celle naturellement présente. La densité de particule naturellement présente dans l'atmosphère est de l'ordre de 10^{10} m^{-3} et peut atteindre 10^{11} m^{-3} si l'air est pollué [2]. Dans nos conditions de pression à 10 Pa, la densité de particules présente est de l'ordre de 10^8 m^{-3} . Nous sommes donc, dans ce cas à 10% de C_2H_2 un ordre de grandeur plus faible que la densité que l'on peut considérer comme déjà présente dans l'atmosphère, ce qui confirme l'interprétation que nous avons formulée à partir des résultats obtenus sur la croissance moléculaire au chapitre 4, à savoir une production peu probable des particules dans le cas de faibles taux d'acétylène dans le plasma.

Le fait d'obtenir une nucléation efficace est cependant bien vérifié dans le cas où l'acétylène est présent en grande proportion dans le mélange. La densité des particules nucléées est de l'ordre de 10^{15} m^{-3} après 100 secondes pour un pourcentage de C_2H_2 de 50 %, soit 9 ordres de grandeur de plus qu'à faible pourcentage. Nous pouvons remarquer que la densité effective obtenue est presque constante et est, après 100 secondes, deux ordres de grandeur inférieurs à la valeur de densité estimée à partir du nombre de particules ayant nucléées pendant les 100 s. Cette différence très significative montre l'importance de la coagulation qui affecte en particulier le mode de nucléation qui s'en trouve dépeuplé. De plus, étant proportionnelle au carré de la densité (cf. équations (5.49) et (5.53)), la coagulation est d'autant plus favorisée que la densité des nucléi est importante.

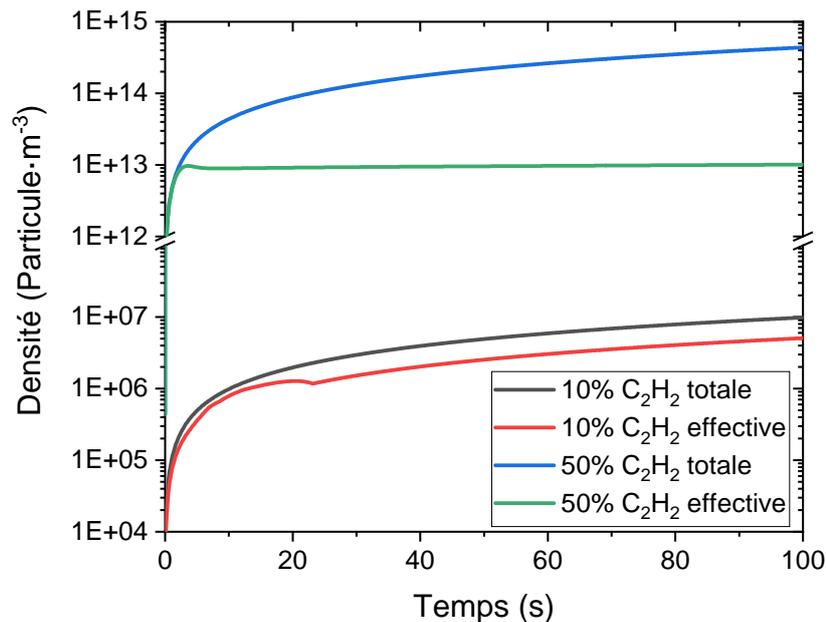


FIGURE 5.12 – Comparaisons des densités totales théoriques de particules obtenue par nucléation seule à 10% et 50% de C_2H_2

Même si, après 100 s de simulation, la densité des particules du cas à 10% de C_2H_2 reste trop faible et ne se distingue pas de la densité des particules naturellement présentes dans l'atmosphère, nous pouvons estimer, en extrapolant les résultats obtenus pour 100 s, que la densité totale dépassera les 10^9 m^{-3} après 3 minutes d'expérience et les 10^{10} m^{-3} après une demi-heure. Les conditions d'opération de ce plasma pouvant présenter un intérêt, nous allons comparer les voies de croissances en taille par collage et coagulation ainsi que les distributions en taille pour les deux compositions de gaz de charge à savoir 10% et 50% d'acétylène dans le mélange.

5.4.2 Processus de croissance des particules, étude comparative des deux compositions de gaz de charge : C₂H₂%=10 et C₂H₂%=50

La figure 5.13 représente les profils axiaux des taux de gain en volume par particule par coagulation à 10% (a) et 50% (b) d'acétylène dans le gaz de charge à différent temps. Nous pouvons tout d'abord constater que le taux de gain en volume par particule, qui correspond au terme source du moment d'ordre 3 divisé par la densité de particule, grâce à la coagulation augmente avec le temps dans les deux configurations de mélange. En effet, la nucléation va produire des particules de petite taille d_{nuc} qui vont se combiner par coagulation intramodale pour former des particules de tailles plus grosses qui vont elles même pouvoir coaguler avec les nucléi (intermodale). Par exemple, à 10% d'acétylène dans le gaz de charge, nous avons constaté figure 5.12 que la densité totale des poussières augmente avec le temps. La coagulation étant proportionnelle au carré de la densité, une augmentation de celle-ci permet d'avoir un taux de gain plus élevé. L'évolution de ce taux est, en effet, particulièrement rapide dans le cas à 10 % de C₂H₂. Toutefois, le volume par particule gagné est très faible. Par exemple, après 100 s de simulation, celui-ci est au maximum de $5 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^3 \cdot \text{part}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ soit deux mille fois plus petit que le volume d'une particule de nucléation. La coagulation est inefficace dans ce cas, C'est pourquoi il n'y a presque pas d'écart entre la densité totale des particules créées par nucléation et la densité totale effective.

À 50% d'acétylène, la coagulation est plus efficace, elle est de l'ordre de $1 \text{ nm}^3 \cdot \text{part}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 5.3 et 10 s. Le volume d'une particule du mode de nucléation étant d'environ 0.5 nm^3 , cela signifie que le volume gagné par particule correspond à la coagulation de 2 particules du mode 1, de manière intramodale ou intermodale. Le taux augmente de deux ordres de grandeur après 100 s de nucléation, ce qui correspond à la perte d'environ 200 nucléi par particule par seconde. Ce résultat explique le fait que la densité effective soit constante ainsi que les deux ordres de grandeur de différences obtenus figure 5.12 entre la densité des particules que l'on aurait s'il n'y avait que de la nucléation et celle effectivement observée en présence des phénomènes de nucléation et de coagulation.

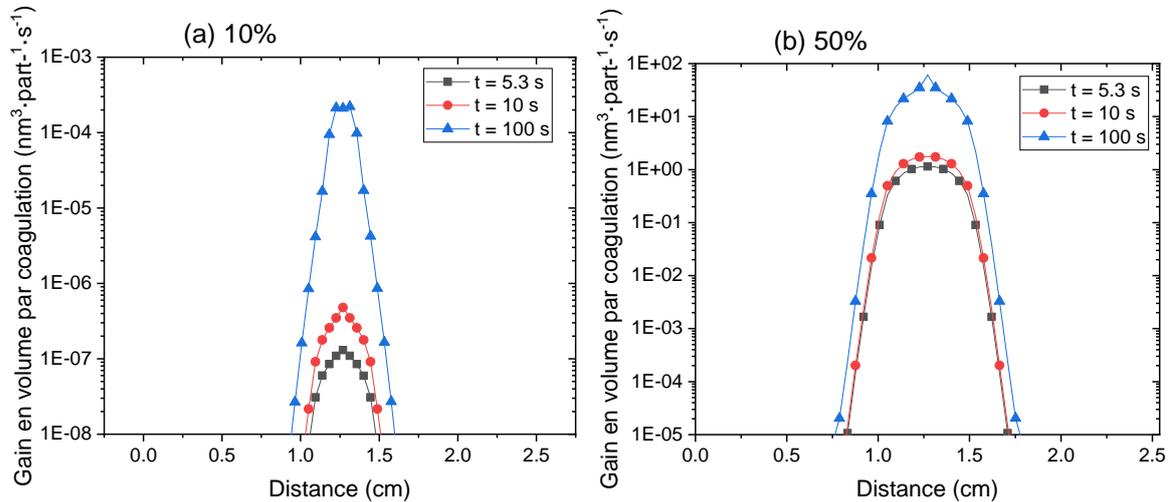


FIGURE 5.13 – Profil axial du taux de gain en volume sur les particules par coagulation pour (a) 10% et (b) 50% de C₂H₂ dans le gaz de charge

Afin d'analyser la compétition entre les processus de coagulation intra et inter-modal à 50% d'acétylène, nous présentons figure 5.14 les valeurs du taux de gain en volume par particule obtenues après 10 s de simulation pour les coagulations intramodale et intermodale. Il apparaît que la coagulation intermodale est la seule efficace. Son taux est deux ordres de grandeur plus élevé que celui de la coagulation intramodale. Cette coagulation est favorisée pour deux raisons. La première vient du fait que la charge portée par les particules du mode de croissance est forcément négative : la coagulation ne pouvant s'effectuer qu'entre particules de

charge opposée favorise une coagulation avec les particules neutres ou chargées positivement du mode de nucléation. À densité égale pour les deux modes, et puisqu'une fraction des nucléi n'est pas chargée négativement, il est plus probable qu'une particule neutre ou positive du premier mode coagule avec l'une appartenant au second. Cette effet vient renforcer les effets de tailles qui privilégie la coagulation entre deux particules de tailles différentes, ici entre les deux modes, par rapport à deux particules de même taille, donc dans le mode de nucléation. La deuxième raison est liée à la plus grande densité n_2 de particules appartenant au mode de croissance comme on peut le constater figure 5.18 (d) qui représente la distribution en taille des particules des deux modes. Cette densité plus importante va également augmenter la probabilité de coagulation sur ces particules (cf. équation (5.33)).

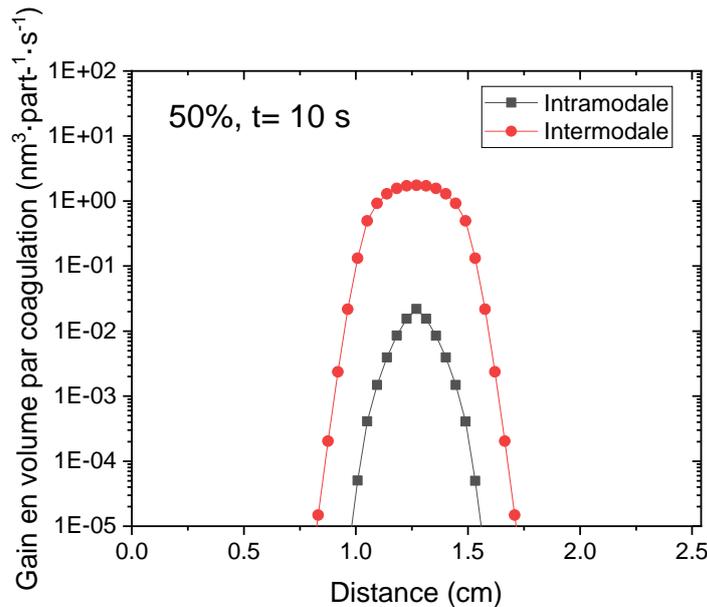


FIGURE 5.14 – Profils axiaux des gains en volume par coagulation intramodale et intermodale à 50% de C_2H_2 à 10 s de simulation

La figure 5.15 représente les taux de gain en volume par particule par le collage des espèces du plasma, ions et radicaux, à la surface des particules à 5.3, 10 et 100 secondes pour 10% (a) et 50% (b) d'acétylène dans le gaz de charge. Nous avons supprimé les taux de gain par particule quand les densités de particules sont extrêmement faibles, c'est-à-dire inférieures à 10^5 m^{-3} , ceci est notamment le cas dans les gaines à 50% d'acétylène, cf. figure (b). Nous remarquons que les taux de gain en volume par collage augmentent avec le temps dans les deux cas. Ceci est dû à l'accroissement de la taille des particules et donc une augmentation de la surface qui va conduire à l'augmentation du taux de croissance par collage moléculaire qui lui est proportionnel (cf. (5.39)).

La croissance en taille permet aussi d'augmenter la vitesse de collage des ions positifs. En effet, le nombre de charges portées par les particules augmente avec le temps à mesure que les particules croissent. Le profil axial du nombre moyen de charges portées par les particules est représenté figure 5.16 pour $t = 10$ et 100 s et pour les deux compositions de gaz de charge considérées. Nous remarquons que le nombre de charges portée au centre de l'espace inter-électrode est le plus faible. Ceci est dû au confinement des particules de diamètre d_{nuc} qui porte un nombre de charges très faible. Ces particules présentent en outre une densité très importante au cœur de la décharge, ce qui représente un autre facteur de diminution de la charge moyenne à cet endroit. Le terme de collage des ions positifs W_{coll}^+ prend en compte l'attraction des ions positifs liée à leur courant dans le cadre de la théorie OML (cf. l'équation (1.21) du chapitre 1. Ainsi, plus une particule est chargée négativement plus elle tend à attirer des ions positifs qui se déposent à sa surface. La croissance en taille des particules affecte ainsi de deux manières le taux de collage. Elle conduit d'une part à l'augmentation de la

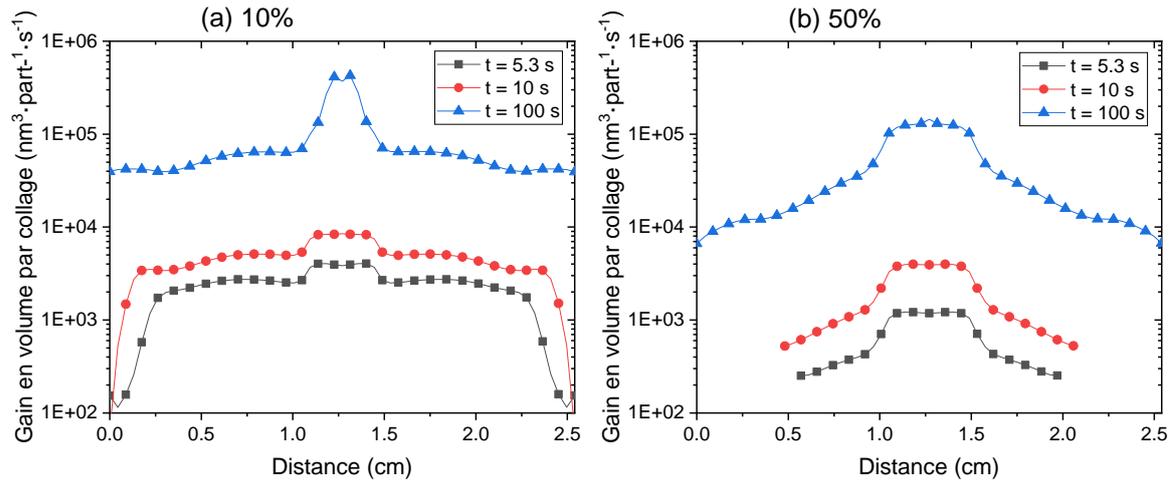


FIGURE 5.15 – Profil axial du taux de gain en volume sur les particules par collage moléculaire pour (a) 10% et (b) 50% de C₂H₂ dans le gaz de charge (les taux correspondant à des densités inférieures à 10⁻³ m⁻³ ne sont pas représentés)

surface disponible au collage des ions et des neutres, et d'autre part à l'augmentation de la charge moyenne qu'elles portent et, par voie de conséquence, la densité de flux d'ions positifs arrivant sur la surface.

En réalité, l'effet du collage sur le gain en volume des particules est bien plus important que celui de la coagulation pour les deux compositions de gaz de charge considérées dans ce travail. Le collage représente ainsi le seul processus de croissance efficace des particules à 10% de C₂H₂. À 50% d'acétylène dans le gaz de charge, le gain en volume par particule dû au collage est trois ordres de grandeur plus élevé que celui provenant de la coagulation intermodale.

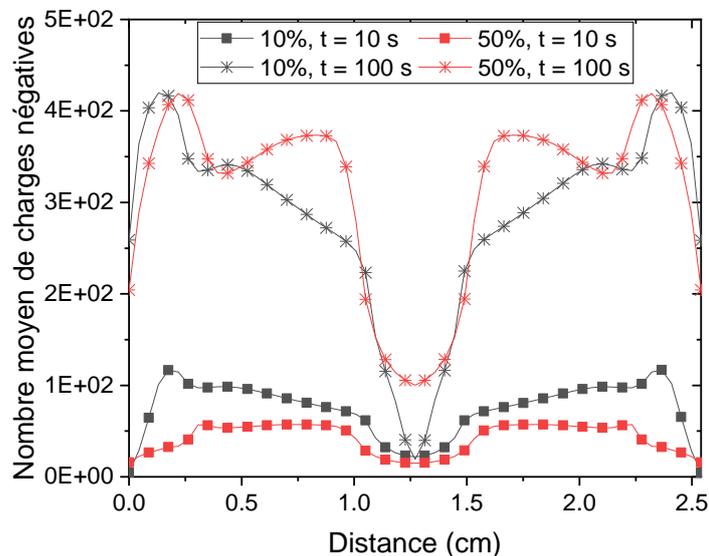


FIGURE 5.16 – Nombre moyen de charges négatives portées par les particules

Afin de mieux comprendre les processus de collage et d'avoir plus de détails sur les espèces qui se déposent, nous présentons figure 5.17 les taux de gain par collage par particule sur les nucléi et les particules du mode de croissance en fonction de la charge des espèces incidentes dans les cas à 10% (a) et à 50% (b) d'acétylène dans le gaz de charge pour et pour 10 secondes de temps de décharge. Nous remarquons que le collage est bien plus efficace sur les particules de diamètre supérieur à d_{nuc} , aussi bien en termes d'ordre de grandeur que de taille de la région de prépondérance dans l'espace inter-électrode. En effet, le collage est efficace dans l'ensemble

du volume de la décharge, mis à part les gaines, pour les particules du mode de croissance. Les particules du mode de nucléation sont piégées au centre par effet électrostatique. Ceci explique pourquoi le collage sur ces particules n'est efficace que dans une région de très faible largeur située au centre de l'espace inter-électrode. Les ions négatifs sont l'espèce qui se déposent le moins : ils ne peuvent en effet se déposer à la surface des particules chargées négativement qui les repoussent. Les ions négatifs contribuent à la croissance d'une toute petite fraction du mode de nucléation, environ 12% au centre, correspondant aux particules neutres ou positives. Le collage des espèces neutres, qui dépend uniquement de la surface ainsi que celui des positifs contribuent de manière efficace à la croissance des deux modes dans le cas des deux compositions de gaz de charge étudiées dans ce travail. Les particules du mode de croissance étant de plus grandes tailles, le collage s'en trouve favorisé par rapport aux nucléi. Par ailleurs, la croissance en taille des particules va intensifier leur transport sous l'effet de la force de traînée ionique qui s'oppose à la force électrostatique et entraîne les particules vers les électrodes conduisant ainsi à l'étalement de leur distribution spatiale. Le transport conduit ainsi à l'augmentation de la probabilité de collage dans une région de plus en plus importante de l'espace inter-électrode, ce qui explique le profil des taux de gain.

Un bilan de flux portant sur les espèces nous permet d'avoir des informations sur le taux de consommation par collage. Il apparaît que, dans nos conditions et dans le cas de ces simulations non-couplées, la perte des espèces se déposant est négligeable devant les autres processus de pertes liées à la cinétique chimique et au transport étudiés au chapitre 4. À 10% de C_2H_2 , la densité de poussières est de toute façon trop faible pour qu'elles aient une influence sur la chimie ou la dynamique de la décharge. Pour 50% d'acétylène dans le gaz de charge, le dépôt sur les particules n'est, a priori, pas une source de perte importante pour les espèces. Toutefois, ce bilan est effectué en considérant une chimie fixe non-couplée à la dynamique d'aérosol. Les taux de pertes sont estimés à partir des données fournies au modèle. Une étude de ces pertes dans le cadre d'un modèle couplant les différentes dynamiques à l'œuvre dans les plasmas poussiéreux permettra d'obtenir des informations plus détaillées.

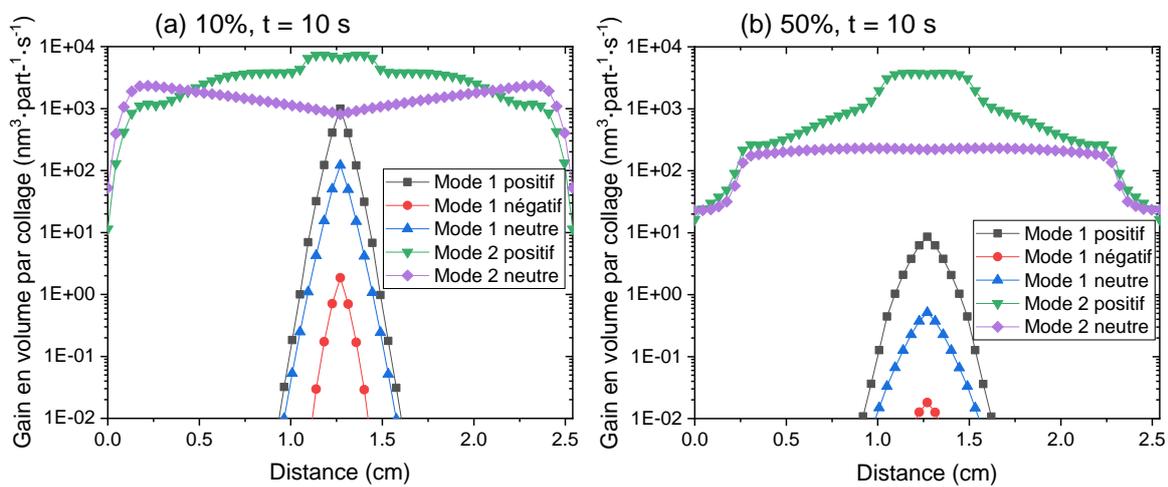


FIGURE 5.17 – Détail à 10 s des taux de gains en volume sur les particules par collage moléculaire en fonction du mode et de la charge de l'espèce déposée pour (a) 10% et (b) 50% de C_2H_2 dans le gaz de charge

La dynamique d'aérosol et les processus de nucléation et de croissance présentés ci-dessus vont modifier la distribution en taille des particules au cours du temps. La figure 5.18 présente l'évolution spatiale de la distribution des particules dans l'espace des tailles à 10% d'acétylène pour 5.3 (a), 10 (c) et 100 (e) secondes de simulation et dans le cas à 50% en (b), (d) et (f) respectivement pour les mêmes temps. La ligne à 1 nm de diamètre correspond à la distribution spatiale du mode discret de nucléation. Les distributions présentent des profils très différents en fonction de la proportion d'acétylène dans le gaz de charge.

Pour 10% de C₂H₂, la distribution du mode de croissance tend à s'élargir avec le temps et sa densité augmente sous l'effet de la nucléation. La distribution est très élargie dans l'espace des tailles et symétrique de part et d'autre de l'axe central de l'espace inter-électrode. Les particules se scindent rapidement en deux groupes (cf. 5.18 (a)) qui s'écartent de plus en plus au cours du temps sous l'effet de l'augmentation du diamètre par collage moléculaire. À 100 s de simulation (cf. (e)), nous pouvons observer la présence d'un *void* dû à l'absence de particule de grande taille au centre. Aux temps longs, la distribution se déplace vers les tailles plus importantes recouvrant alors des tailles supérieures à 200 nm sur deux larges bandes de l'espace inter-électrode. La zone correspondant au maximum de la distribution s'étale dans l'espace des tailles occupant une plage de diamètres compris entre 100 et 125 nm à 100 s. La densité totale des particules augmente également au cours du temps du fait de l'absence de coagulation qui ne dépeuple pas les nucléi.

À 50% d'acétylène, nous observons une distribution plus resserrée dans l'espace des tailles. Nous pouvons constater, sur les distributions spatiales, que la densité des nucléi diminue avec le temps malgré un taux de nucléation important. Ceux-ci sont en effet consommés non seulement par le collage des espèces qui les transfère dans le mode de croissance mais également par la coagulation intramodale non négligeable. Ce dépeuplement des nucléi est compensé par une augmentation de la densité des particules de plus grand diamètre comme constaté précédemment figure 5.12. La distribution s'élargit progressivement au cours du temps mais sur une gamme de tailles bien moins grande. Ainsi, à 100 s, elle est comprise entre 80 et 180 nm environ. Comme pour le cas à 10%, nous constatons une séparation progressive et symétrique de la distribution dans l'espace. Les zones à fortes densité sont clairement délimitées et possèdent un élargissement très faible en comparaison du cas à 10% (cf. (e) et (f)).

Au delà de la seule composition du gaz de charge, cette étude permet de comparer un cas où la nucléation est faible et l'autre où elle est bien plus importante. La faible nucléation ne permet pas d'obtenir une densité de nucléi suffisamment importante pour que la coagulation puisse entrer en jeu, du moins sur des temps de décharge raisonnables. La croissance des particules est alors uniquement assurée par le collage moléculaire à la surface qui participe à la formation d'une distribution très élargie dans l'espace des tailles. Du fait de l'absence de coagulation, les particules ne peuvent être consommées et la densité totale ne peut qu'augmenter. Si la densité des nucléi atteint, sur des temps beaucoup plus longs, une valeur critique permettant une coagulation, l'impact sur la distribution en tailles serait minime. En effet, compte tenue de la forme de la distribution, les densités des particules sont à peu près constantes dans l'espace des tailles. Il en résulte que le gain en volume de particules appartenant au mode de croissance par coagulation avec les nucléi resterait très faible.

Lorsque la nucléation est importante, une coagulation significative est observée. Dans notre cas celle-ci vient compenser exactement la production de nouvelles particules par nucléation et une densité totale constante est observée. Les effets conjugués de la coagulation et du collage moléculaire provoquent une diminution du nombre de nucléi au cours du temps. Nos simulations montrent également que la densité du mode de croissance reste à peu près constante car la plupart des particules du mode de nucléation est perdue par coagulation intermodale. Pour des temps de simulation très longs, nos résultats montrent que les particules du mode de croissance sont expulsées du centre de la décharge vers les gaines, ce qui conduit à une diminution de leur densité au centre de la décharge. La coagulation intermodale s'en trouve fortement diminuée et la densité du mode de nucléation peut de nouveau augmenter. À terme, les processus de croissance par coagulation et collage sur le mode nucléation devraient réaugmenter et permettre de produire une deuxième génération des particules du mode de croissance. Ceci est visible sur la figure 5.18 (f). L'ensemble de ces résultats est en accord le caractère cyclique observé expérimentalement sur la composition du plasma et la dynamique des nuages de particules dans les décharges RF d'Ar/C₂H₂ [27, 28].

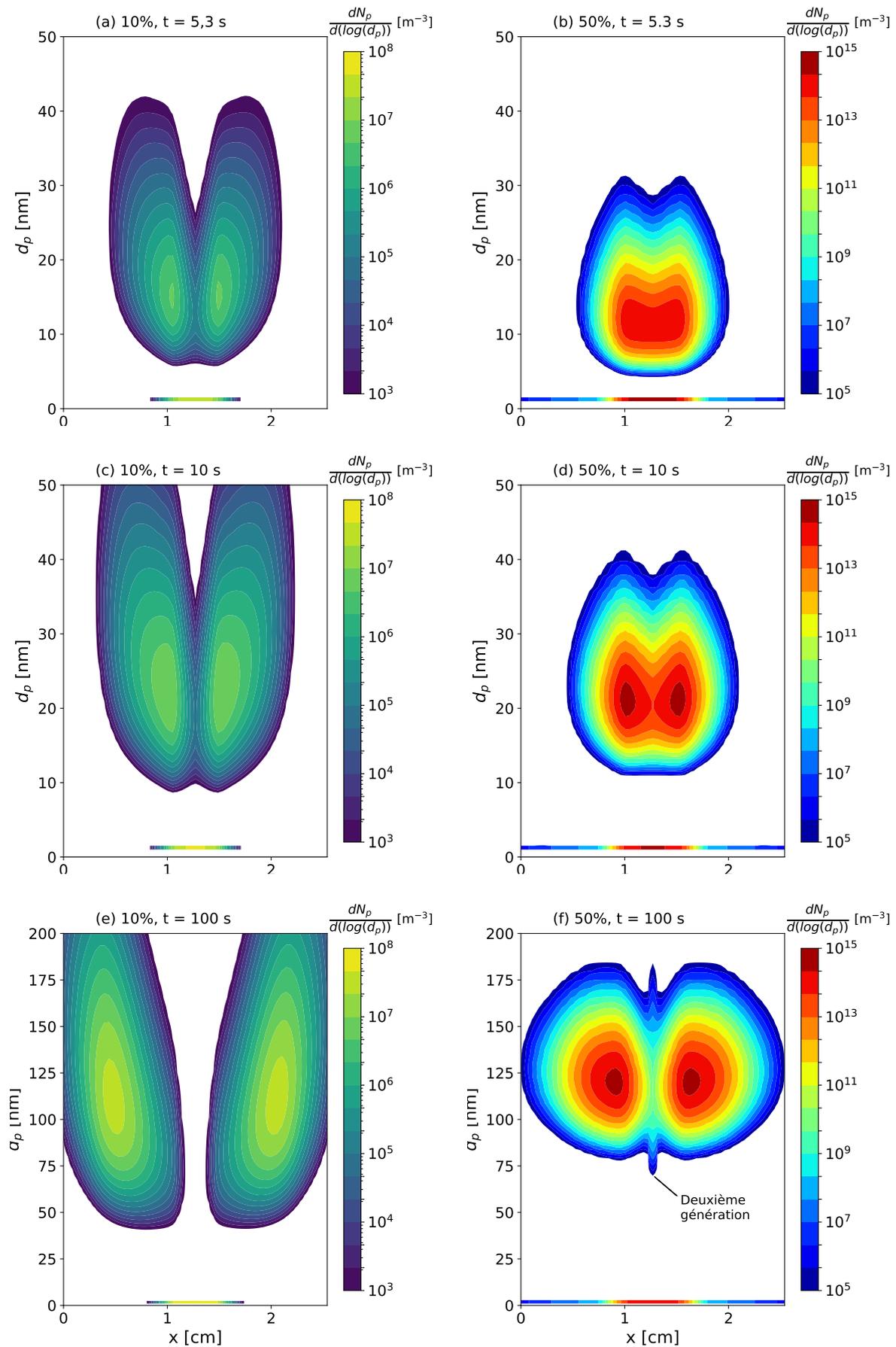


FIGURE 5.18 – Distribution en taille dans l'espace pour 10 et 50% de C₂H₂

5.4.3 Vers le modèle couplé

Afin d'appréhender l'importance des couplages entre les dynamiques de la décharge et des aérosols, nous pouvons estimer le paramètre de Havnes donnant le ratio entre les densités de charges portées par les particules et les électrons. À 10%, la densité des électrons est de l'ordre de $2 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ au centre du plasma et celle à 50% vaut $4 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$. Dans les deux cas, à 5.3 s, le nombre moyen de charges portées par les particules est de l'ordre de 50. Étant donnée la très faible densité de particules obtenue dans le cas à 10%, nous pouvons exclure tout couplage avec le plasma : la densité de charge portée est au maximum de l'ordre de $10^{10} \text{ e} \cdot \text{m}^{-3}$, bien inférieure à celle des électrons.

Cependant, la densité de poussière obtenue dans le cas à 50% est du même ordre de grandeur que celle des électrons. Nous aurons donc un couplage important entre les dynamiques d'aérosols et de la décharge. Pour cela, nous présentons figure 5.19 le paramètre de Havnes estimé à 5.3 secondes. Nous remarquons que celui-ci est maximum au même endroit que la distribution de particules et centré de part et d'autre du centre du plasma. Sa valeur maximal est extrêmement importante, aux alentours de 1000. Les décharges poussiéreuses sont considérées comme couplées lorsque P_H est plus grand que l'unité. À titre de comparaison, Tadsen et coll. [29] ont estimé expérimentalement, dans un plasma RF d'Ar/C₂H₂ opérant dans des conditions proches des nôtres, un P_H de 50. Les particules obtenues ont un diamètre d'environ 196 nm et une densité moyenne de l'ordre de 10^{13} m^{-3} . Le fort couplage entre les particules et la dynamique de la décharge provoque une perte de 2 ordres de grandeur des électrons par rapport au début de l'expérience. Nous surestimons donc largement ce paramètre et il apparaît nécessaire d'effectuer des simulations couplant la dynamique de la décharge avec celle des aérosols ainsi que la cinétique chimique.

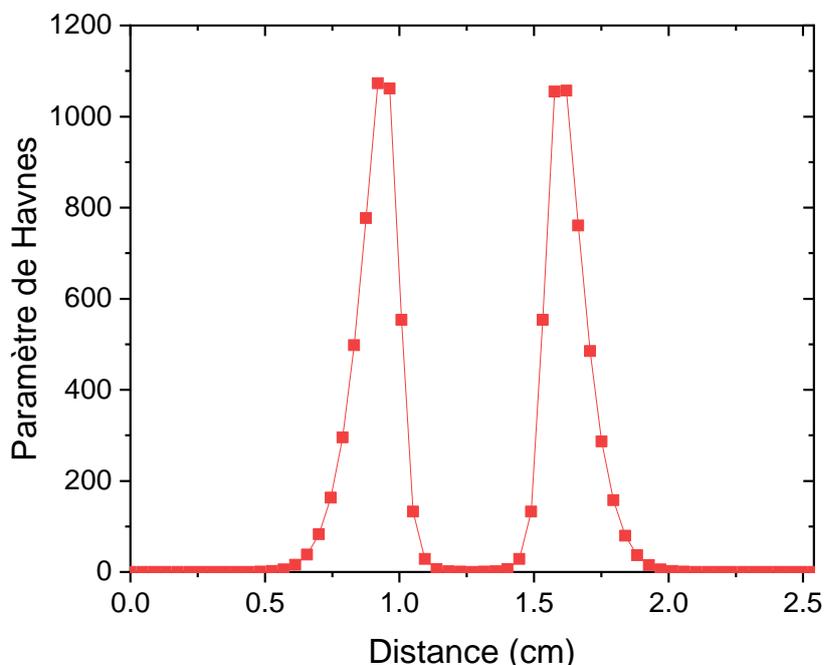


FIGURE 5.19 – Profil axial du paramètre de Havnes obtenue après 5.3 secondes de simulation pour le cas à 50% de C₂H₂ dans le gaz de charge

5.5 Mise en place d'une procédure de résolution auto-cohérente de la dynamique d'un plasma poussiéreux

5.5.1 Analyse des couplages

Le paramètre de Havnes montre donc que la densité de charges négatives portées par les particules peut devenir supérieure à celle des charges portées par les électrons. Les particules vont donc jouer un rôle important dans l'évolution du champ électrique dans la décharge, ce qui se traduit à travers l'équation de Poisson. Les particules vont également avoir un poids dans le bilan des électrons et des ions à travers un terme de perte correspondant à l'existence d'un flux constant d'électrons et d'ions à la surface des particules lié aux processus de charges et de collage. La modification du champ électrique combinée à la perte d'espèces chargées vont induire une modification du dépôt de puissance dans la décharge et par conséquent de la température électronique. Ceci peut alors jouer sur la dynamique de maintien de la décharge par l'ionisation. Tous ces phénomènes montrent le rôle important que peuvent jouer les particules sur l'équilibre de la décharge dès que le paramètre de Havnes est de l'ordre de l'unité. Or cette valeur est largement atteinte dans le cas de 50% de C_2H_2 dans le gaz de charge. Ce couplage est donc à prendre en considération.

Les particules vont également, de part le dépôt moléculaire, consommer des espèces réactives de la décharge, ions ou neutres. Si ces espèces sont responsables de la croissance moléculaire menant à la nucléation, une altération du taux de nucléation peut apparaître. C'est d'ailleurs le schéma présenté dans les décharge de silane [30,31] où un arrêt de la nucléation a lieu lorsque la densité de particules au cœur de la décharge est importante. Toutefois, nous avons vu que, dans nos conditions de décharge, la perte des espèces moléculaires par collage sur le nuage de particules semble négligeable devant les autres processus de perte liés à la cinétique chimique, au flux convectif radial et aux interactions plasma/surface. Il faut noter toutefois que la modification des paramètres de décharge peut à son tour intervenir sur la cinétique de croissance moléculaire et donc la nucléation.

5.5.2 Schéma de résolution

L'analyse ci-dessus montre les différents mécanismes de couplage mis en jeu dans une décharge réactive contenant des nanoparticules chargées. Aussi, le choix d'un schéma de résolution temporel doit permettre de capturer ces couplages tout en gardant des temps d'intégration permettant de simuler la décharge sur des temps d'au moins plusieurs secondes. Nous avons donc adapté le schéma de résolution stationnaire présenté au chapitre 2.

Les équations de dynamique d'aérosols sont intégrées au module d'intégration des équations de continuité des espèces chimiques ayant des temps caractéristiques importants, plus important que la période RF. Le module de décharge est appelé jusqu'à l'obtention d'un régime permanent avant chaque appel au module d'intégration de chimie et d'aérosols. Ce schéma d'intégration est représenté figure 5.20. Ainsi, le module de décharge fournit les données d'entrée au module de chimie/aérosol. Il s'agit des densités moyennes des espèces chargées, de la température électronique, du champ électrique, des moyennes temporelles des fréquences de collision électrons-lourds, de la charge des particules réduites, c'est-à-dire indépendante de la taille des particules, ainsi que des forces électriques et ioniques réduites.

Les équations d'aérosols et de transport réactif sont alors résolues pour des conditions de décharge figées. Afin de garder une bonne stabilité du schéma, l'intégration du module « chimie/aérosol » est interrompue lorsque la variation de densité d'électrons estimée dans ce module par une inversion de l'équation de Poisson est significative : de l'ordre de 10%. La nouvelle composition chimique et de particules est alors transmise au module de décharge pour lequel une solution périodique permanente est recherchée. Ce schéma nous permet d'obtenir des pas d'intégration de l'ordre de 0.1 s pour des paramètres de Havnes inférieur à 10, ce qui permet des temps de résolution de 1 semaine pour 5 s de simulation. Pour des paramètres

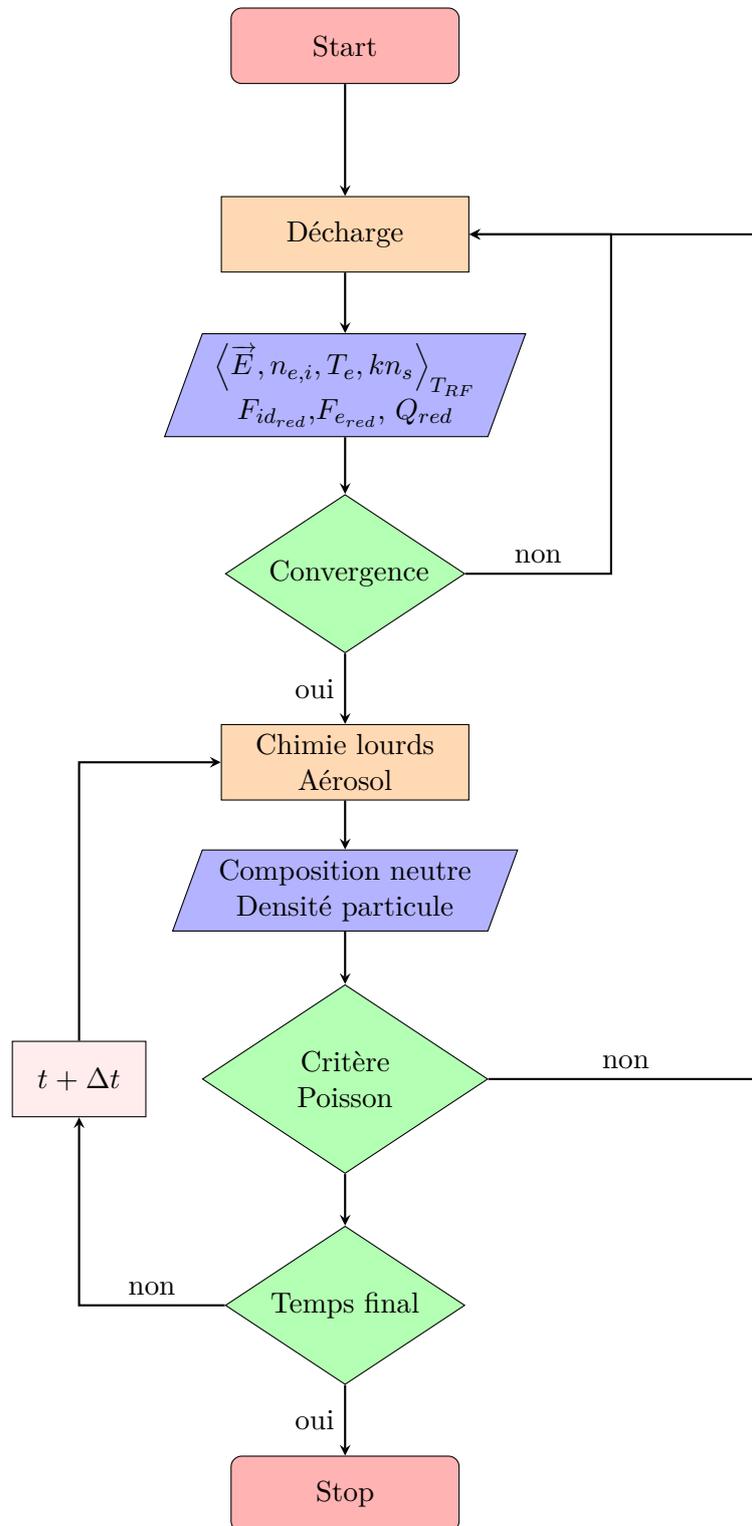


FIGURE 5.20 – Digramme du modèle couplé décharge-chimie-aérosol

de Havnes plus importants, le temps d'intégration diminue fortement et les temps de calcul deviennent plus importants.

5.6 Étude de la formation d'un plasma poussiéreux dans des conditions de forte nucléation

Nous présenterons dans cette section les résultats obtenus à l'aide du code couplé décharge-chimie-aérosol. Du fait des très fortes raideurs et couplages entre les différents modules, le temps de calcul est très long et nous présentons ici des résultats obtenues après avoir simulé 5.3 secondes de décharge.

Nous présenterons dans un premier temps l'influence du couplage sur la décharge, avec une analyse des paramètres de densité et de température des électrons ainsi que de champ électrique. Dans un deuxième temps, nous analyserons l'effet du couplage sur la dynamique et la croissance des particules. Nous discuterons plus particulièrement l'effet des espèces chargées sur les densités et les charges des particules. Nous détaillerons les cinétiques de coagulation et de collage des espèces ainsi que les distributions en tailles des particules.

5.6.1 Analyse de l'évolution de la décharge

La figure 5.21 montre les profils axiaux de la densité moyenne des électrons obtenue à différentes étapes de la simulation (a), ainsi que la température moyenne des électrons à l'instant initial, avant la formation des premières particules, et après 5.3 s de simulation.

Nous voyons clairement l'influence des particules sur les profils de densité des électrons. La densité moyenne diminue au cours du temps en passant de $4.5 \cdot 10^{14}$ à $3.8 \cdot 10^{14}$, soit une diminution de 16%. Cette évolution est liée à l'augmentation de la densité de poussière qui viennent consommer les électrons du volume en les capturant à leur surface afin de se charger négativement. Nous remarquons que le transport des électrons n'est pas affecté après 5.3 s de simulation : la forme du profil de densité en fonction de la position ne varie pas au cours du temps.

La température moyenne des électrons n'est presque pas affectée comme constaté figure 5.21 (b). Sa valeur est constante au cours du temps dans le gaines où elle vaut 6.5 eV. Nous observons une petite différence au centre où la T_e augmente de 3.6 à 3.75 eV. Ces évolutions des températures et des densités peuvent être comparées à celles obtenues numériquement par Warthesen et Girshick dans un plasma RF poussiéreux d'argon [12]. La même tendance à la baisse des électrons est observé par ces auteurs. Ils obtiennent aussi une très légère tendance à la hausse de la température des électrons lorsque les poussières se trouvent majoritairement au cœur de la décharge. Ces auteurs prédisent par ailleurs une variation de T_e plus importante, de près de 1 eV, lorsque les particules sont suffisamment grandes pour être transportées en direction des électrodes.

Même si l'augmentation de la température électronique est très légère, de 0.15 eV, elle va avoir une influence importante sur les réactions d'ionisation par impact d'électrons. Nous représentons figure 5.22 l'évolution entre les temps initial et final du taux d'ionisation du $C_2H_2^+$. La cinétique d'ionisation est très dépendante de la température des électrons et augmente très fortement avec celle-ci. En conséquence, la hausse de la température se traduit par une augmentation de près de 40% du taux d'ionisation de l'acétylène dans le volume.

L'évolution du taux d'ionisation induit par la hausse de la température des électrons va avoir une influence sur la cinétique de croissance moléculaire des ions, formés par addition successive d'acétylène à partir du $C_2H_2^+$. La figure 5.23 représente les densités dans l'espace inter-électrodes des ions $C_2H_2^+$ (a) et $C_8H_6^+$ (b) aux temps initial et final. Nous remarquons que la densité de l'ion $C_2H_2^+$ au centre de la décharge augmente avec le temps grâce à l'évolution du taux d'ionisation par impact d'électrons. L'augmentation, de 25% ici, de cette densité va permettre une plus forte croissance des ions positifs. Nous pouvons constater, sur

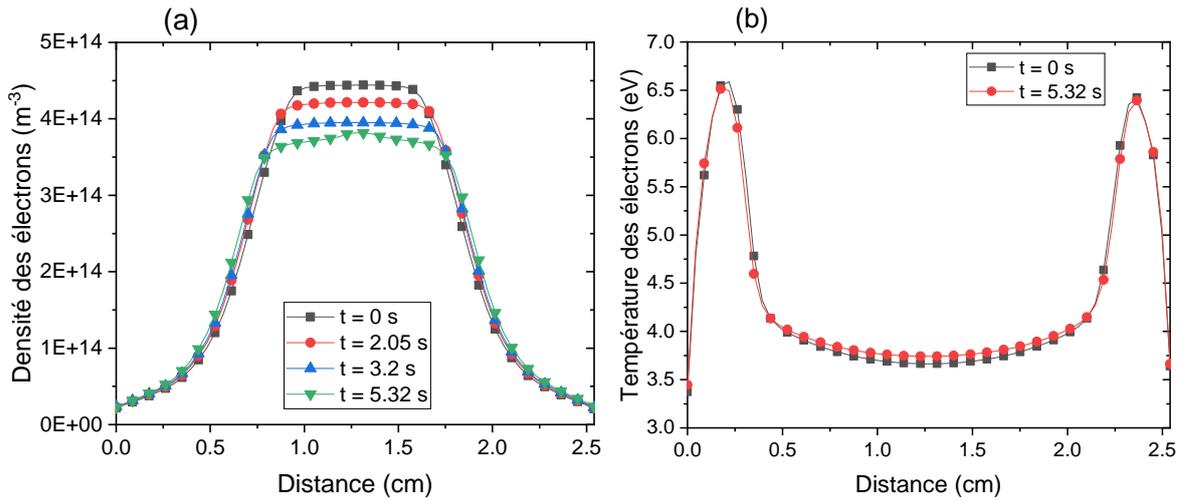


FIGURE 5.21 – Profils axiaux de la densité moyenne des électrons (a) et de leur température (b) pour différents temps de simulation

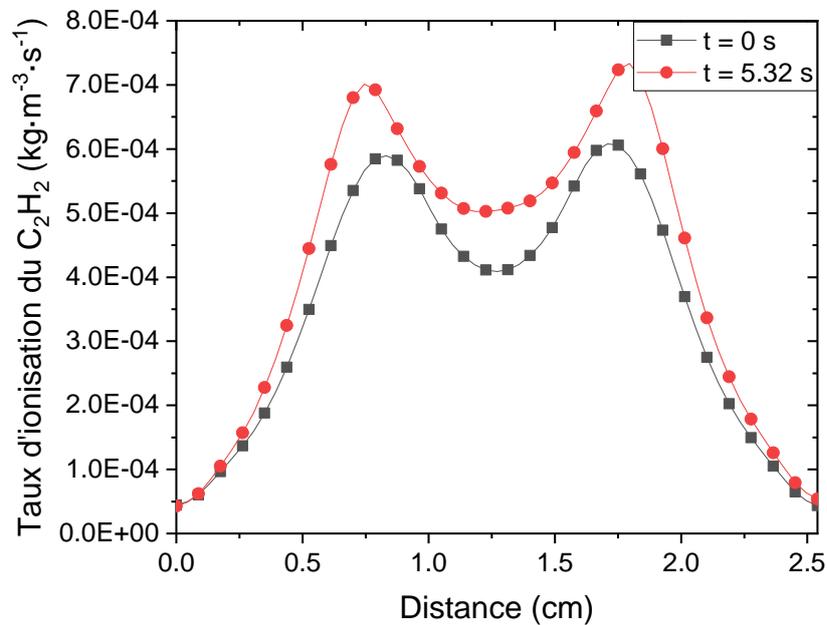


FIGURE 5.22 – Profil axial du taux d'ionisation par impact d'électron du C_2H_2^+ aux temps initial et final

la figure 5.23 (b), que la densité du C_8H_6^+ a également augmenté et que son profil axial s'est élargi. L'augmentation de l'ion C_8H_6^+ et de la voie de croissance moléculaire positive va se traduire par une nucléation plus forte au cours du temps. Ce résultat est totalement contre intuitif dans la mesure où il indiquerait que, au moins dans les premiers instants de la décharge, tant que la densité d'électrons est significative, l'existence de particules favorise la nucléation. De ce point de vue, le mécanisme de nucléation est exponentiel jusqu'à une forte déplétion des électrons. Cet effet va également à l'encontre de ce qui est avancé dans la littérature dans le cas des plasmas à base de silane où l'apparition des particules tend à un quenching de la nucléation [32].

La diminution de la densité des électrons constatée figure 5.21 (a) va se traduire par une diminution de la quantité d'ions négatifs dans la décharge car les réactions d'attachement radiatif et dissociatif vont être moins probables. De plus, à l'inverse des processus d'ionisation, l'attachement diminue quand la température des électrons augmente [33]. Ces effets couplés se traduisent par une diminution de la densité totale des ions négatifs en fonction du temps

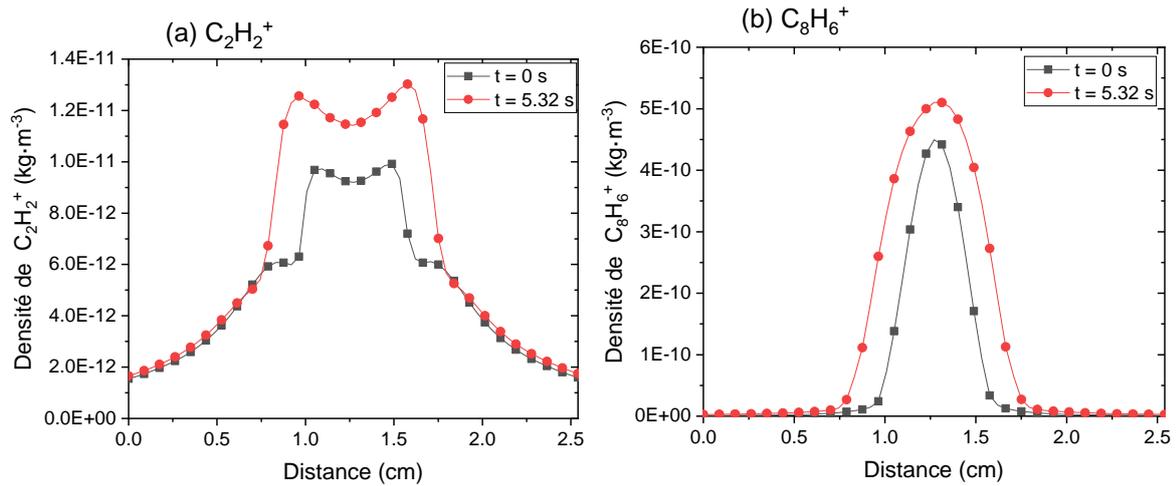


FIGURE 5.23 – Profils axiaux au temps initial et final des densités de l'ion (a) $c_2h_2^+$ et (b) du $C_8H_6^+$

représentée figure 5.24. Nous remarquons que le profil de la densité des ions s'est aussi élargi spatialement.

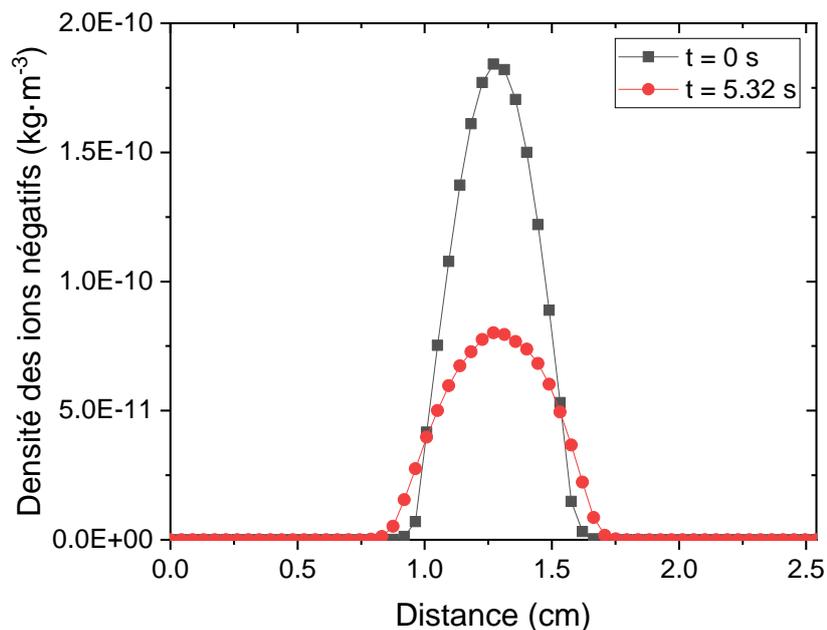


FIGURE 5.24 – Profil axial des densités cumulées des ions négatifs aux temps initial et final

Les élargissements constatés sur les distributions spatiales des densités des ions s'expliquent par l'évolution spatiale de la moyenne temporelle du champ électrique qui va provoquer un déplacement des espèces chargées en direction des gaines par effet ambipolaire. Celle-ci est représentée figure 5.25. Ce déplacement a pour conséquence l'élargissement, grâce aux particules, de la zone de charge d'espace où le champ électrique peut être écranté. Il en résulte que les perturbations de potentiel conduites par l'excitation RF pénètrent sur des distances beaucoup plus faibles. Les gaines sont alors beaucoup moins large et le champ électrique s'en trouve, en retour, modifié. De tels effets sur le champ électrique moyen ont également été observés numériquement par Warthesen et Girshick [12].

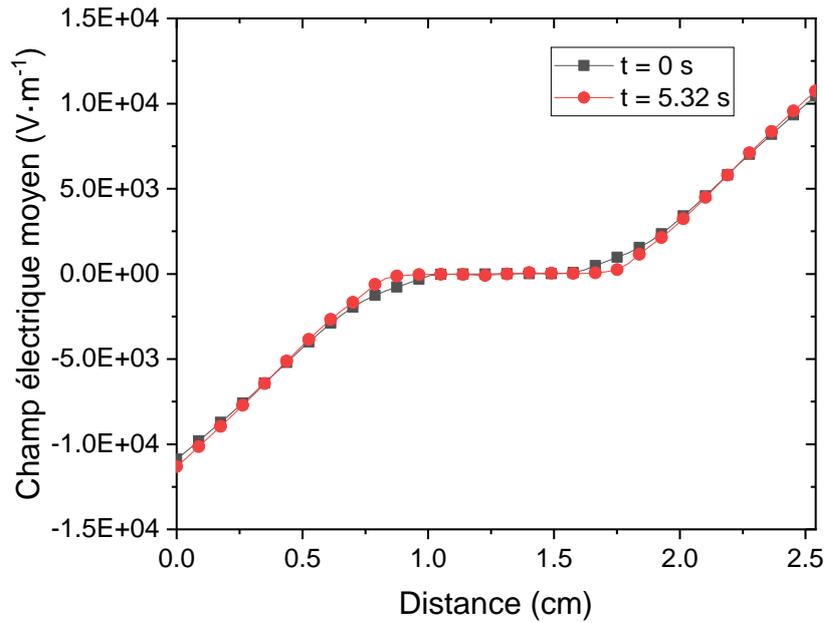


FIGURE 5.25 – Profil axial du champ électrique moyen

5.6.2 Dynamique du nuage de particules

Nous présentons figure 5.26 les profils axiaux du taux de nucléation (a) et de la densité des nucléi (b) en fonction du temps. Nous remarquons que le taux de nucléation augmente avec le temps, ceci résulte du couplage avec la décharge et la cinétique chimique. Du fait de l'augmentation de l'ionisation de $C_2H_2^+$ qui conduit, par le biais d'une croissance moléculaire plus soutenue, à une augmentation significative de la densité des ions de grande taille tel que le $C_8H_6^+$. Comme nous l'avons constaté au chapitre 4, la voie de croissance mettant en jeu les ions hydrocarbonés positifs est la plus efficace dans la configuration de décharge étudiée dans ce travail. Par conséquent la formation plus rapide des ions se traduit par une augmentation du taux de nucléation.

La densité des nucléi augmente alors avec le temps pour atteindre un maximum à $7.5 \cdot 10^{14} m^{-3}$ au centre de la décharge à 3.2 s. La densité diminue ensuite car les nucléi sont consommés plus rapidement, par coagulation et par collage, qu'il ne sont créés. Ce comportement est similaire à celui observé sur les résultats des simulations mises en oeuvre sans tenir compte du couplage à 50% de C_2H_2 (cf. section 5.4).

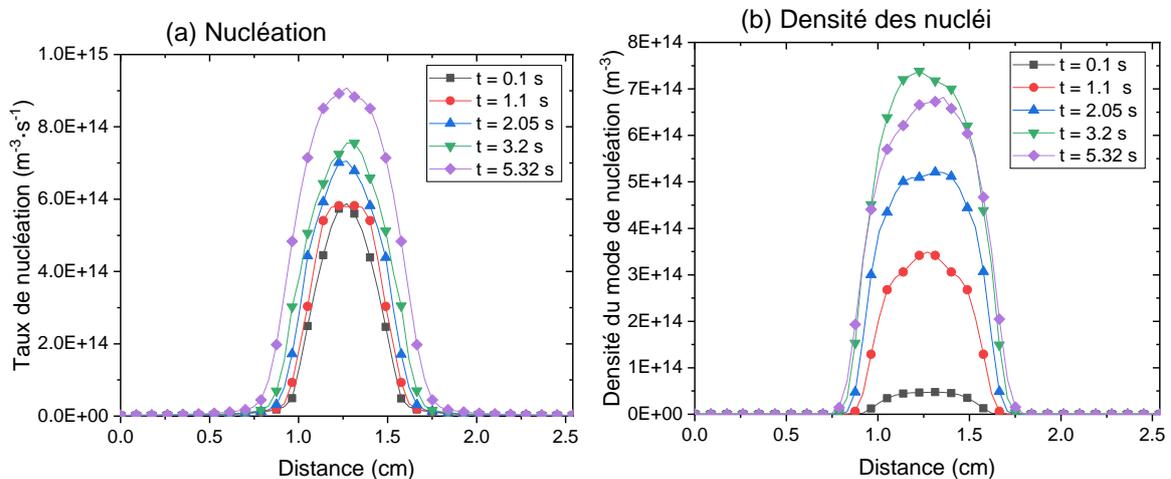


FIGURE 5.26 – Profil axial du taux de nucléation (a) et de la densité des nucléi (b) en fonction du temps

Nous pouvons analyser les processus de croissance des nucléi en vue de former des particules de plus grande taille. La figure 5.27 montre le profil axial à différents temps de simulation de la fréquence de coagulation (a) et de la fréquence de collage (b) sur les nucléi. Nous remarquons en (a) que la fréquence de coagulation augmente fortement avec le temps. Elle atteint 1.6 s^{-1} au centre de la décharge pour un temps de 5.3 s de simulation. Ceci est due à la fois à une augmentation de la densité des nucléi et, surtout, à celle des particules de grandes tailles qui va conduire à l'augmentation de la probabilité d'une coagulation intermodale comme discuté en 5.4.

A contrario, nous remarquons sur la figure 5.27 (b) que la fréquence de collage moléculaire des espèces du plasma sur les nucléi diminue au cours du temps. Elle est maximale, et vaut 1.2 s^{-1} , au début de la simulation, menant à la formation rapide de particules de diamètre supérieur à 1 nm. Toutefois le gain en volume des particules reste limité à cause de la faible surface des nucléi. Après 5.3 s de simulation, la fréquence de collage n'est plus que de 0.2 s^{-1} au centre et le collage est bien moins efficace alors que la densité du mode de nucléation a globalement augmentée.

La figure 5.28 représente le nombre de charges moyen porté par les particules de diamètre d_{nuc} (a) et le nombre moyen de charges (b) dans l'espace inter-électrode au début de la formation des particules et après 5.3 s de simulation. Notons que le nombre n'est pas entier pour les nucléi, il tient en effet compte de la fraction Ψ_0 des particules de charge non négative. Nous remarquons que les nombres de charges diminuent avec le temps. Cela est dû aux changements observés dans la décharge : il y a moins d'électrons disponibles et le courant des ions positifs est plus important limitant le gain de charge négative. Nous pouvons expliquer la baisse de la fréquence de collage, mais également la hausse de celle de la coagulation, par l'augmentation des fractions de particules de charge neutre ou positive dans le mode de nucléation. Cela conduit à une augmentation significative de la coagulation intermodale et une diminution de la croissance du mode de nucléation par collage des ions positifs. Pour les mêmes raisons, le collage diminue également dans le mode de croissance, le terme d'attraction étant plus faible, cf. équation (5.45).

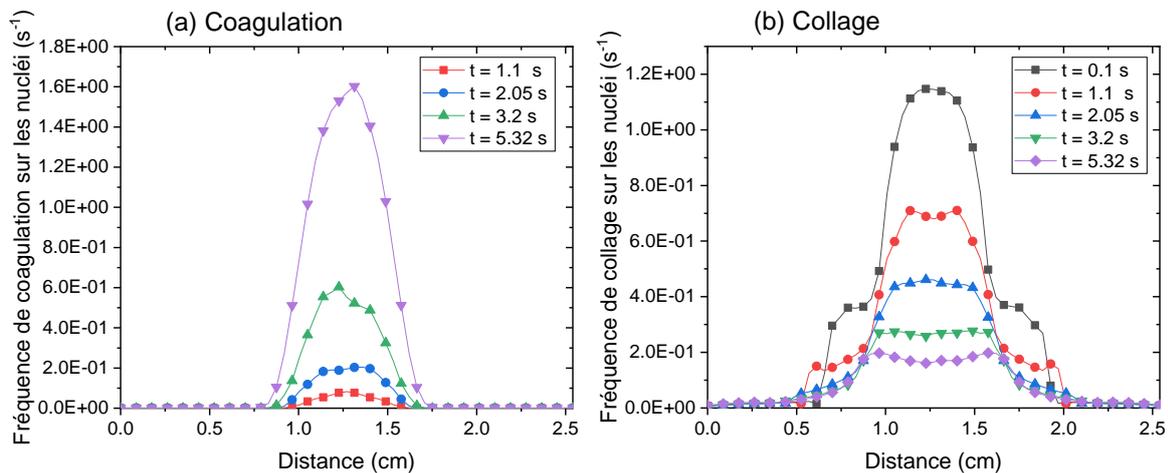


FIGURE 5.27 – Profils axiaux des fréquences de coagulation (a) et de collage sur les nucléi (b) pour différents temps de simulation

La détermination de la densité et de la charge des particules couplée à la résolution de la densité des électrons dans la décharge nous permet de déterminer la force du couplage entre la décharge et la dynamique d'aérosol en calculant le paramètre de Havnes. Celui-ci est présenté figure 5.29 dans l'espace inter-électrode et pour différents temps de simulation. La force du couplage s'amplifie à mesure que le temps augmente, principalement par la croissance des particules et l'augmentation de leur densité. La baisse observée de la densité d'électrons participe également à l'augmentation de cette valeur. Le couplage est très rapidement signi-

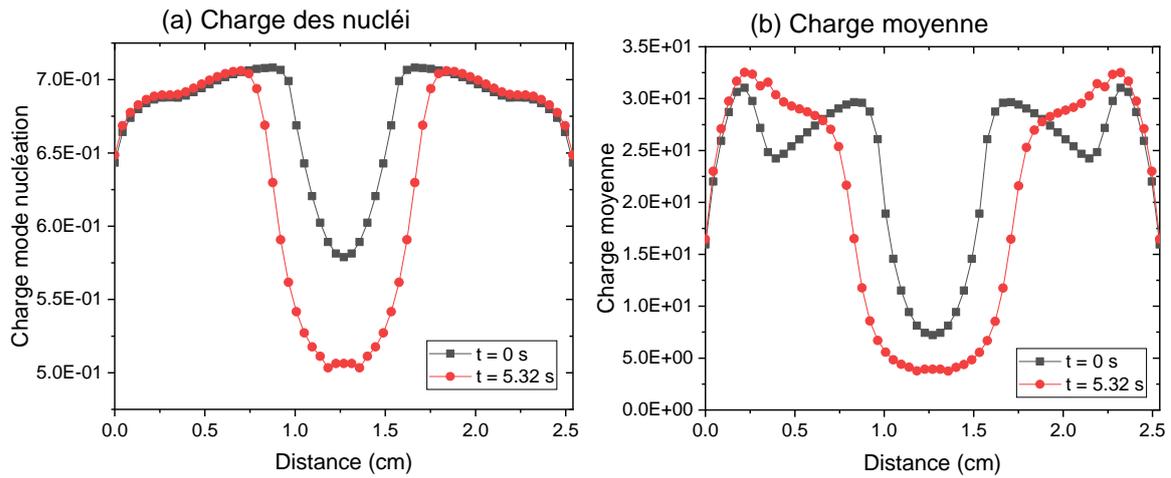


FIGURE 5.28 – Profil axial de (a) la charge portée par les nucléi et (b) de la charge moyenne

ficatif, à 1,1 s, nous avons une valeur de P_H proche de 2. Après 5.3 s de simulations, nous obtenons au centre $P_H=12$. Le plasma est donc fortement couplé. Bien que très largement surestimé, la paramètre de Havnes calculé à 5,3 s pour le code non-couplé dans les mêmes conditions d'alimentation donnait les même tendances. La forte valeur de ce paramètre justifie la nécessité d'effectuer les simulations de manière couplée si l'on souhaite appréhender les phénomènes complexes entre les dynamiques de décharge et d'aérosol.

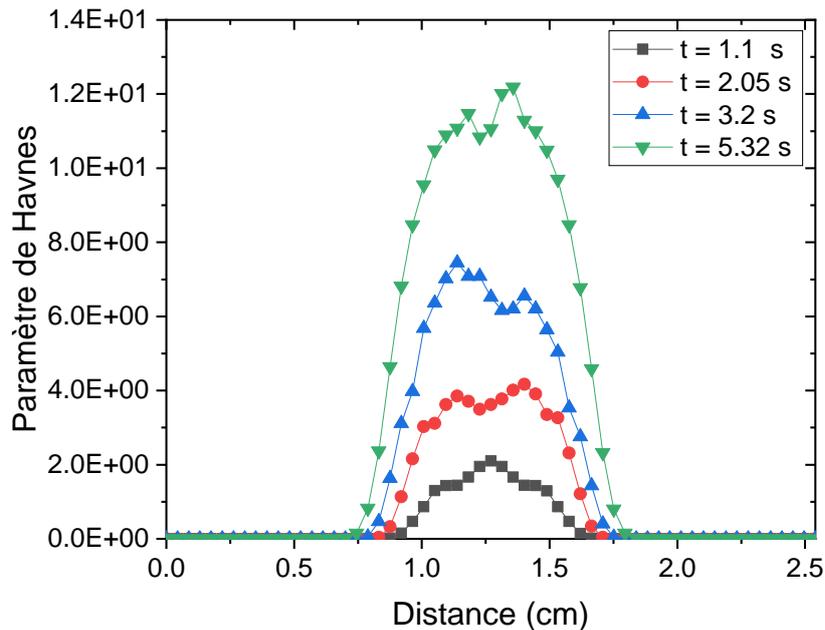


FIGURE 5.29 – Profil axial du paramètre de Havnes obtenue pour différents temps

Ces processus de formation et de croissance des particules ainsi que les changements provoqués sur la décharge par la présence de particules vont modifier la dynamique d'aérosols. Nous présentons figure 5.30 les distributions en tailles des particules dans l'espace inter-électrode après 2.05 s (a), 3.2 s (b) 4.2 s (c) et 5.3 s de simulation (d) ; le trait coloré tracé au diamètre 1 nm représente la distribution spatiale des particules du mode de nucléation. Nous pouvons constater que le profil spatial de la densité des particules du mode de nucléation augmente et s'élargit peu à peu autour du centre de l'espace inter-électrode.

La distribution spatiale des particules n'évolue pas dans le temps et son maximum reste localisé au centre de la décharge car les particules ne sont pas suffisamment grosses pour être entraînée vers les électrodes par l'action de la force de traînée ionique. La distribution

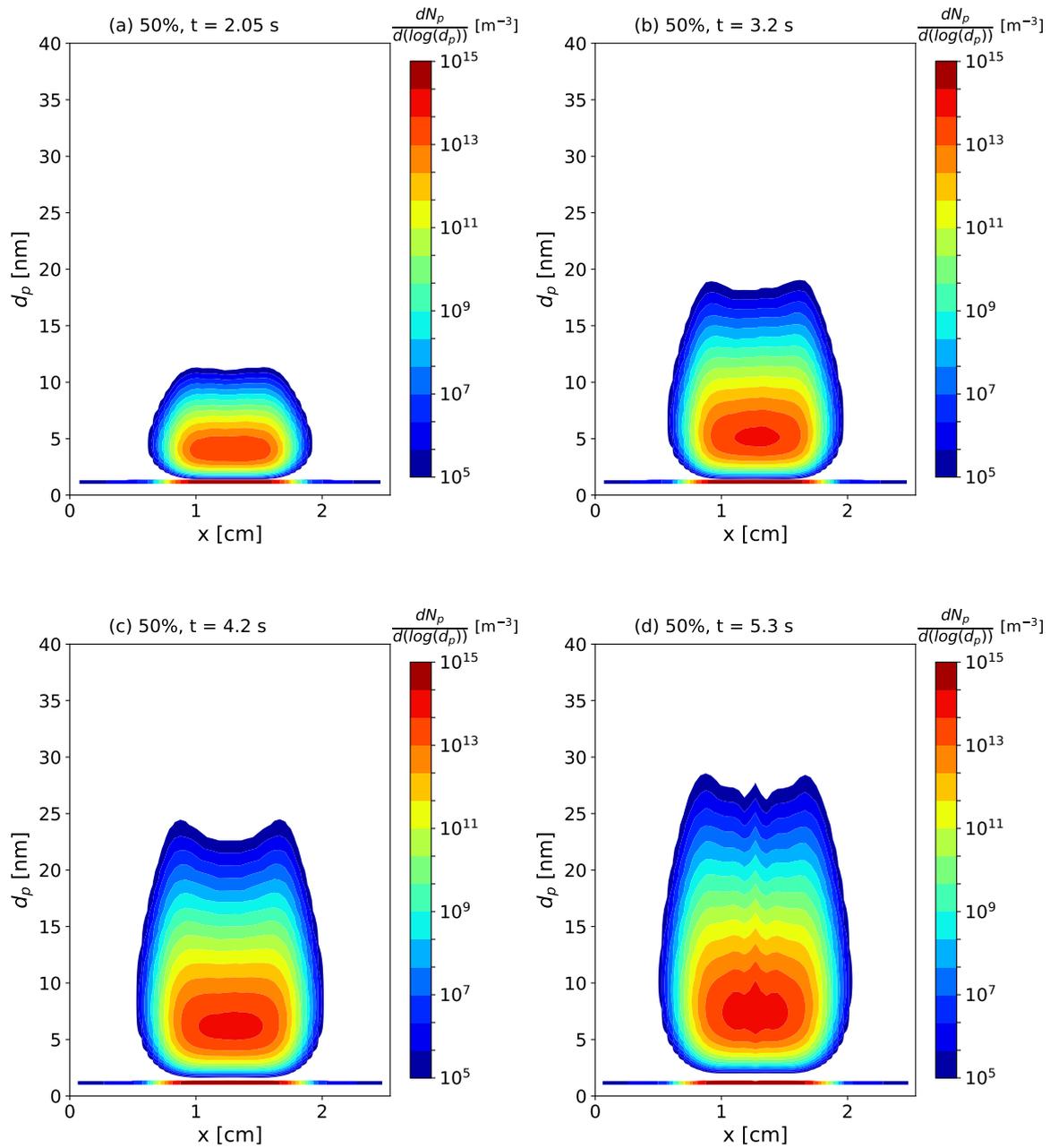


FIGURE 5.30 – Distribution en taille dans l'espace à différents temps pour le cas couplé à 50% de C_2H_2

évolue dans l'espace des tailles en fonction du temps. Le maximum et le diamètre moyen sont dans un premier temps resserré près des nucléi puis augmente petit à petit à mesure que les particules croissent en taille. Les mêmes effets conduisent à l'élargissement de la distribution. Nous pouvons comparer la distribution obtenue en (d) après 5.3 s de simulation avec celle obtenue dans le cadre du modèle non-couplé pour 50% de C_2H_2 au même temps et présentée figure 5.18 (b). Du fait d'une croissance des particules moins efficace, la distribution du modèle couplé est légèrement moins large que celle obtenue par un calcul non-couplé. Surtout, le diamètre moyen est plus faible, au alentours de 7 nm au centre de la décharge, que le cas non-couplé qui est de l'ordre de 12 nm. Le couplage des particules sur la décharge a donc un impact direct sur la croissance et la dynamique de la distribution de celle-ci.

5.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la dynamique d'aérosol et son influence sur la dynamique des décharges dans différentes conditions de plasma RF d'Ar/ C_2H_2 . Pour ce faire, nous sommes tout d'abord revenus sur les phénomènes de transport des particules et avons analysé plus particulièrement la force de traînée ionique. En effet, l'expression de cette force est encore sujet à débat dans la littérature. Nous avons mis en évidence les problèmes posés par l'expression de cette force et proposé de la traiter de manière cohérente avec la théorie de charge OML qui met également en jeu l'interaction ion-particule. Ceci est d'autant plus important que cette force induit un couplage extrêmement fort entre la dynamique des aérosols et celle de la décharge. Nous avons ensuite présenté un modèle de dynamique d'aérosol s'appuyant sur une hypothèse de distribution bimodale de la population des particules inspirées par la forme de distributions obtenues par des modèles sectionnels dans divers plasmas de décharge. Nous avons en particulier détaillé le travail que nous avons effectué pour implémenter les différents termes de flux et de sources dans l'espace des phases apparaissant dans les équations de moments de la distribution dérivant du bilan de population des particules. La méthode de résolution des équations par les moments de distribution a été détaillée. Nous avons validé cette approche par comparaison avec l'approche sectionnelle de référence. Nous avons pour cela simulé des situations dominées par un seul des effets intervenant dans la dynamique d'aérosol : collage moléculaire, coagulation des particules et transport, par les approches bimodales et sectionnelles. Nous avons montré que les deux approches donnent des résultats très similaires, ce qui nous a permis de valider l'approche bimodale beaucoup plus légère et permettant d'envisager des calculs couplés décharge-chimie-aérosol sur des temps physiques significatifs en des temps de simulations raisonnables. Enfin nous avons présenté le schéma numérique implémenté pour la résolution du couplage décharge-chimie-aérosol.

Nous avons ensuite appliqué cette approche bimodale à l'étude de la formation et de la dynamique de nanoparticules dans les décharges argon-acétylène dans les deux situations asymptotiques discutées au chapitre précédent et permettant soit :

- une nucléation forte correspondant à 50% d'acétylène dans le gaz de charge ;
- une nucléation modérée correspondant à 10% d'acétylène dans le gaz de charge.

Nous n'avons pas, dans cette première étude, pris en compte le couplage avec la décharge et avons supposé que les paramètres physiques de celle-ci impactant la chimie et les aérosols, à savoir les fréquences d'ionisation, flux d'électron, champ électrique, etc., sont constants.

Cette étude nous a permis de confirmer, au moins sur les temps inférieurs ou égal à 100 s de simulation, que pour le cas à 10% d'acétylène dans le gaz de charge où la croissance moléculaire des précurseurs est dominée par la voie neutre, la nucléation restait très modérée. Ceci résulte en une densité de particules de l'ordre de 10^8 m^{-3} à 100 s de décharge. La nucléation reste toutefois importante et des densités de particules plus importantes devraient être obtenues pour des temps de décharge plus longs. De plus, dans cette condition, la coagulation n'est pas efficace et la croissance en taille des particules est le fait du collage moléculaire des ions

positifs et des neutres à la surface des particules. Ce collage est très efficace et l'on observe une distribution en taille typique très large avec des populations significatives sur une gamme de taille allant de 40 à 250 nm.

Dans le cas à 50% d'acétylène dans le gaz de charge, où la croissance moléculaire est dirigée par la voie positive, la forte nucléation engendrée permet la formation rapide d'une densité importante de poussières de l'ordre de 10^{15} m^{-3} . La distribution en taille du mode de croissance est beaucoup moins large que dans le cas précédent. En effet, bien que le collage moléculaire, des espèces ioniques principalement, soit élevé, la coagulation joue un rôle significatif sur la croissance des particules mais aussi sur la forme de la distribution en taille de l'aérosol en réduisant la largeur de cette distribution qui reste resserrée autour du diamètre moyen. En termes de dynamique, la population du mode de nucléation reste localisée au centre du gap alors que celle du mode de croissance est entraînée par la force de traînée ionique jusqu'aux lisières des gaines où cette force s'équilibre avec la répulsion électrostatique. Nous avons par ailleurs montré par une analyse des différents effets intervenant dans la dynamique d'aérosol que la population du mode de nucléation possède une dynamique rapide gouvernée par une nucléation importante au centre de la décharge, suivi de coagulations intra puis intermodal qui interviennent au bout de quelques secondes pour stabiliser la population de ce mode à des valeurs relativement faibles par rapport à la valeur maximale atteinte au bout de quelques secondes. Nous avons également montré que, pour des temps plus longs, les populations de ce mode de nucléation sont fortement couplées à celles du mode de croissance. En particulier, l'évolution de la population du mode de nucléation est couplée au transport des particules du mode de croissance vers les gaines via le terme de coagulation intermodale qui possède un poids important dans le bilan du mode de nucléation. Ce transport provoque notamment une remontée de la population du mode de nucléation et une baisse de la coagulation intermodale concomitants à la décroissance de la population du mode de croissance au centre de la décharge et la création d'un *void* dans cette région. Nos simulations laissent ainsi présager la reprise d'une formation d'une nouvelle génération de particules à partir d'un collage et d'une coagulation intramodal plus importants. Ce résultat est tout à fait cohérent avec les effets de variations périodiques observées expérimentalement dans ces décharges. Nos simulations montrent enfin que contrairement à ce qui a été suggéré dans le cas des plasmas de silane, la nucléation reste active en permanence dans les décharges d'argon/acétylène. Les paliers de populations observés ne sont pas dus à l'arrêt de la nucléation, mais plutôt à la coagulation des petites particules sur les particules du corps de la distribution (coagulation intermodale). Cette effet arrête momentanément la production de nouvelles particules dans le mode de croissance au centre de la décharge le temps que les forces de traînée ioniques puissent transporter une quantité significative de ces particules à la lisière des gaines. Par ailleurs, les simulations réalisées dans cette partie montrent très clairement que la densité de charge portée par les particules devient significative devant celle portée par les électrons et l'aérosol joue alors un rôle important dans la décharge et un couplage fort entre équilibre de la décharge, croissance moléculaire et dynamique d'aérosol est observé. Une estimation du paramètre de Havnes bien plus grand que 1 a montré l'importance de prendre en compte ces couplages existant entre les différents modules du modèle.

Bien qu'elle n'ait pu être réalisée que sur un temps physique de l'ordre de 5 s, l'approche couplée développée dans ce travail a permis de très clairement mettre en évidence l'impact des particules sur la décharge. On observe tout d'abord que le dépôt des espèces moléculaires a peu d'influence sur leur bilan. En revanche ces espèces seront impactées par l'adaptation de la décharge à la présence des particules chargées.

Nous retrouvons les effets de baisse de la densité des électrons et d'augmentation de la température des électrons mentionnés dans la littérature dès que la densité des particules devient significative. Nos simulations montrent en effet qu'avec un paramètre de Havnes qui atteint la valeur de 12 dès les premières secondes de décharge, le couplage décharge-aérosol devient très rapidement significatif. Nos simulations montrent plus particulièrement un effet d'amplifica-

tion de la nucléation due au couplage aérosol-décharge. Cet effet provient de l'intensification de l'ionisation, et par là même de la cinétique de nucléation par croissance des ions positifs, due à l'augmentation de la T_e . Cet effet très non linéaire provient du fait que ce sont les ions positifs qui sont responsables de la croissance moléculaire. En revanche nous avons montré que la baisse des densités des électrons et l'augmentation associée des densités d'ions positifs a pour conséquence une baisse de la densité de population portant une charge négative dans le mode de nucléation et de la charge moyenne du mode de croissance. Il en résulte une forte limitation de la cinétique de collage des ions et, par voie de conséquence, de la croissance en taille du mode de croissance. Ce dernier reste confiné au centre de la décharge sur les temps de simulation réalisés dans ce travail. Ceci ne nous a pas permis de statuer sur l'effet du couplage décharge-aérosol sur les effets dynamiques de *void* couplant le mode de croissance au mode de nucléation sur des temps de simulation beaucoup plus longs.

5.8 Références

- [1] F Zheng. Thermophoresis of spherical and non-spherical particles : a review of theories and experiments. *Advances in colloid and interface science*, 97(1-3) :255–278, 2002.
- [2] Sheldon Kay Friedlander. Smoke, dust and haze : Fundamentals of aerosol behavior. *New York*, 1977.
- [3] MR Akdim and WJ Goedheer. Modeling the effect of dust on the plasma parameters in a dusty argon discharge under microgravity. *Physical Review E*, 67(6) :066407, 2003.
- [4] Paul S Epstein. On the resistance experienced by spheres in their motion through gases. *Physical Review*, 23(6) :710, 1924.
- [5] V Land and WJ Goedheer. Effect of large-angle scattering, ion flow speed and ion-neutral collisions on dust transport under microgravity conditions. *New Journal of Physics*, 8(1) :8, 2006.
- [6] MR Akdim and WJ Goedheer. Modeling of voids in colloidal plasmas. *Physical Review E*, 65(1) :015401, 2001.
- [7] T Nitter. Levitation of dust in rf and dc glow discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 5(1) :93, 1996.
- [8] SA Khrapak, AV Ivlev, GE Morfill, and HM Thomas. Ion drag force in complex plasmas. *Physical review E*, 66(4) :046414, 2002.
- [9] Sergey Khrapak and Gregor Morfill. Basic processes in complex (dusty) plasmas : Charging, interactions, and ion drag force. *Contributions to Plasma Physics*, 49(3) :148–168, 2009.
- [10] C Zafiu, A Melzer, and A Piel. Ion drag and thermophoretic forces acting on free falling charged particles in an rf-driven complex plasma. *Physics of plasmas*, 9(11) :4794–4803, 2002.
- [11] Kathleen De Bleeker, Annemie Bogaerts, and Wim Goedheer. Modeling of the formation and transport of nanoparticles in silane plasmas. *Physical review E*, 70(5) :056407, 2004.
- [12] SJ Warthesen and SL Girshick. Numerical simulation of the spatiotemporal evolution of a nanoparticle–plasma system. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 27(3) :292–310, 2007.
- [13] JE Allen, BM Annaratone, and U De Angelis. On the orbital motion limited theory for a small body at floating potential in a maxwellian plasma. *Journal of plasma physics*, 63(4) :299–309, 2000.
- [14] Jae In Jeong and Mansoo Choi. A bimodal moment model for the simulation of particle growth. *Journal of aerosol science*, 35(9) :1071–1090, 2004.
- [15] A Michau, P Swaminathan, S Longo, and K Hassouni. Particle charge fluctuation and its consequences on aerosol dynamics in dusty plasmas : from continuous to discrete statistical models. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 62(1) :014002, 2019.
- [16] Evan Ross Whitby. Modal aerosol dynamics modeling. 1991.
- [17] Evan R Whitby and Peter H McMurry. Modal aerosol dynamics modeling. *Aerosol Science and Technology*, 27(6) :673–688, 1997.
- [18] Armelle Michau, Khaled Hassouni, Cécile Arnas, and Guillaume Lombardi. On the competition between the phenomena involved in the aerosol dynamics in sputtering nonequilibrium plasma. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 44(4) :528–534, 2016.

- [19] Pulkit Agarwal and Steven L Girshick. Sectional modeling of nanoparticle size and charge distributions in dusty plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 21(5) :055023, 2012.
- [20] Isabelle Géraud-Grenier, Maxime Mikikian, Francois Faubert, and Véronique Massereau-Guilbaud. Plasma chemistry and dust-particle generation in pure methane plasma : Influence of the rf electrode cleanliness. *Journal of Applied Physics*, 126(6) :063301, 2019.
- [21] Franko Greiner, André Melzer, Benjamin Tadsen, Sebastian Groth, Carsten Killer, Florian Kirchschrager, Frank Wieben, Iris Pilch, Harald Krüger, Dietmar Block, et al. Diagnostics and characterization of nanodust and nanodusty plasmas. *The European Physical Journal D*, 72(5) :1–12, 2018.
- [22] Rui Qiao, Aaron P Roberts, Andrew S Mount, Stephen J Klaine, and Pu Chun Ke. Translocation of c60 and its derivatives across a lipid bilayer. *Nano Letters*, 7(3) :614–619, 2007.
- [23] Lavanya Ravi and Steven L Girshick. Coagulation of nanoparticles in a plasma. *Physical Review E*, 79(2) :026408, 2009.
- [24] Romain Le Picard and Steven L Girshick. The effect of single-particle charge limits on charge distributions in dusty plasmas. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 49(9) :095201, 2016.
- [25] S Prasanna, A Michau, K Hassouni, and S Longo. Effect of charge fluctuation on nanoparticle heating in dusty plasma. *Plasma Sources Science and Technology*, 28(3) :03LT03, 2019.
- [26] Christian Seigneur, A Belle Hudischewskyj, John H Seinfeld, Kenneth T Whitby, Evan R Whitby, James R Brock, and Harold M Barnes. Simulation of aerosol dynamics : A comparative review of mathematical models. *Aerosol Science and Technology*, 5(2) :205–222, 1986.
- [27] S Hong, J Berndt, and J Winter. Growth precursors and dynamics of dust particle formation in the ar/ch4 and ar/c2h2 plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 12(1) :46, 2002.
- [28] Ann-Pierra Herrendorf, Vladimir Sushkov, and Rainer Hippler. Mass spectrometric investigations of plasma chemical reactions in a radiofrequency discharge with ar/c2h2 and ar/c2h2/o2 gas mixtures. *Journal of Applied Physics*, 121(12) :123303, 2017.
- [29] Benjamin Tadsen, Franko Greiner, Sebastian Groth, and Alexander Piel. Self-excited dust-acoustic waves in an electron-depleted nanodusty plasma. *Physics of Plasmas*, 22(11) :113701, 2015.
- [30] A Bouchoule and L Boufendi. Particulate formation and dusty plasma behaviour in argon-silane rf discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 2(3) :204, 1993.
- [31] Pulkit Agarwal and Steven L Girshick. Numerical modeling of an rf argon–silane plasma with dust particle nucleation and growth. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 34(3) :489–503, 2014.
- [32] L Boufendi, W Stoffels, and E Stoffels. Diagnostics of a dusty plasma, 1999.
- [33] F Carelli, M Satta, T Grassi, and FA Gianturco. Carbon-rich molecular chains in protoplanetary and planetary atmospheres : quantum mechanisms and electron attachment rates for anion formation. *The Astrophysical Journal*, 774(2) :97, 2013.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet collaboratif MONA soutenu par l'ANR. Il vise la compréhension des processus fondamentaux menant à la formation de nanoparticules dans des décharges radiofréquence d'hydrocarbure. Plus spécifiquement, cette thèse a pour objectif la compréhension fine des phénomènes physicochimiques intervenant dans cette formation par le biais d'une étude numérique permettant de remonter aux caractéristiques fondamentales des décharges considérées. Ce travail est couplé à des études expérimentales et sur l'obtention de données de base effectués par les autres partenaires du projet.

Nous avons développé un outil numérique qui distingue quatre modules, traitant différents aspects aux temps caractéristiques très différents de la physico-chimie complexe des plasmas poussiéreux. Un premier est dédié à la dynamique de la décharge, il s'agit d'un modèle fluide au temps caractéristique très court pour pouvoir résoudre la période RF. Un deuxième décrit la chimie en phase plasma et à l'interface plasma-surface des espèces moléculaires. Nous avons en particulier développé une approche basée sur des ions images, copies des ions de la décharge intégrées dans le module de chimie, pour traiter efficacement le couplage entre chimie et décharge sur des temps très longs. Le troisième module permet la résolution de l'écoulement du gaz de charge dans l'enceinte du réacteur. Il est couplé au module de chimie et aux réactions de dépôt en surface à travers des conditions aux limites non linéaires. Ceci permet d'assurer des simulations conservatives garantissant le respect de l'abondance des éléments, ce qui est particulièrement important dans le cas des décharges étudiées. Enfin, le dernier module correspond à la résolution de la dynamique d'aérosol. Nous avons en particulier adapté un modèle de distribution bimodale aux cas des plasmas où les phénomènes de charge affectent les termes de transport, de coagulation et de collage. Ce modèle nous permet de résoudre des décharges poussiéreuses très fortement couplées, de nombre de Havnes supérieur à 10 sur des temps physiques relativement longs de plusieurs secondes en des temps de calcul qui restent raisonnables. C'est, à notre connaissance, la première fois qu'un tel couplage est résolu numériquement.

Dans un premier temps, nous avons utilisé notre outil de modélisation en l'appliquant à des décharges RF d'Ar/C₂H₂ en l'absence de particules. L'utilisation couplée des modules de décharge, chimie et d'écoulement nous a permis d'étudier la dynamique des décharges, l'effet de l'écoulement et la croissance moléculaire des espèces hydrocarbonées menant à la nucléation.

Nous avons en particulier montré qu'il est très important de tenir compte du temps de séjour du gaz de charge dans l'espace inter-électrode pour la gamme de débits usuellement adoptée dans les procédés mettant en œuvre le type de décharges étudiées. En effet, selon la valeur du débit, nous pouvons passer de décharges où l'acétylène est converti quasi-totalement à des décharges avec une teneur significative en C₂H₂. Dans le premier cas, l'acétylène présente des concentrations faibles et n'interagit pas avec les électrons de la décharge, tandis que dans le second cas, il peut interagir avec les électrons et participer à la réactivité en volume. Dans les deux cas, le métastable de l'argon, Ar*, joue un rôle très important dans le maintien de la décharge. Il est en effet responsable de la production de l'ion Ar⁺ par ionisation par étapes dans les décharges à forte conversion d'acétylène et de la production de l'ion C₂H₂⁺ par Penning sur C₂H₂ dans les décharges à court temps de séjour. Enfin, nous avons montré que les configurations d'écoulement en point d'arrêt et de type réacteur parfaitement agité

continu (RPAC) conduisaient à des résultats similaires hormis pour la production d'hydrogène moléculaire pour lequel la configuration RPAC prédit des teneurs très élevées.

Nous avons également montré que lorsqu'on augmente la concentration d'acétylène dans le gaz de charge, la décharge évolue vers un régime d'ionisation gouverné par l'impact des électrons sur l'acétylène. Nous avons mis en évidence que, de manière générale, la décharge se structure en deux régions : l'une électronégative et l'autre électropositive. La zone électronégative, relativement étroite, est située au centre du gap, alors que la zone électropositive est située aux lisières des gaines et occupe près de 70% de l'espace inter-électrode. L'électronégativité du plasma dans la zone centrale augmente avec la teneur en acétylène dans le gaz de charge. Elle atteint près de 50 pour des plasmas d'acétylène pur. Cette région est dominée par les ions de grande taille. Cette structuration de la décharge en deux zones a une forte conséquence sur la topologie des profils de densité des ions. Ceux-ci présentent une très forte augmentation de densité, de près d'un ordre de grandeur, dans la zone électronégative où leurs densités sont très supérieures à celle des électrons.

Nous avons ensuite menée une étude visant à comprendre les mécanismes à l'œuvre dans la croissance moléculaire menant à la nucléation. Cette étude a permis de mettre en évidence deux situations expérimentales en fonction de la concentration en acétylène dans le gaz de charge.

La première situation correspond au cas où l'acétylène se maintient à un niveau de concentration élevé dans la décharge. Nous avons montré que, dans ce cas, la croissance moléculaire est très majoritairement le fait d'une croissance par addition de C_2H_2 sur les ions positifs. Ceux-ci vont former, en se recombinant sur les surfaces des électrodes, des polyynes neutres de grande taille. Nous avons clairement mis en évidence que ce sont les ions positifs qui assurent une croissance efficace permettant la nucléation des particules carbonées observée expérimentalement. Ce résultat va à l'encontre de ce qui est largement suggéré dans la littérature où la plupart des auteurs supposent que ce sont les ions négatifs qui sont responsables de la croissance. Nos résultats montrent néanmoins que le caractère électronégatif de la décharge est nécessaire à la formation des particules. Par ailleurs, malgré le rôle clef des ions dans le processus de croissance, ce sont les molécules de grande taille neutres qui sont dominantes. Ceci montre en particulier qu'il est pratiquement impossible de déduire un mécanisme de nucléation uniquement à partir de mesures de concentration des espèces par spectrométrie de masse ou autre. En tout état de cause, notre modèle permet d'expliquer la formation des particules dans ces conditions dans les décharges RF d'argon/acétylène. La seconde situation correspond au cas où l'acétylène est presque totalement dissocié dans le volume de la décharge. La croissance moléculaire a alors lieu par la voie neutre, peu efficace. En fait, le C_2H_2 conduit surtout à la formation d'un dépôt sur les électrodes. Notre modèle ne permet donc pas d'expliquer la nucléation pourtant bien observée expérimentalement dans ces conditions. Il est fort probable que les processus de surface tels que la gravure ou la pulvérisation, non pris en compte dans ce travail, permettent le recyclage des hydrocarbures déposés dans la phase gazeuse remobilisant ainsi les précurseurs de nanoparticules et ouvrant de nouvelles voies de nucléation.

Dans la dernière partie de ce travail, l'approche bimodale développée nous a permis, dans un premier temps de manière non-autocohérente, d'analyser les dynamiques d'aérosols obtenues pour les deux situations de mélange gazeux mises en évidence pour la croissance moléculaire. Dans le cas à basse densité de C_2H_2 dans la décharge, la nucléation n'est pas efficace et la densité des particules n'est pas significative. Seul le collage moléculaire des espèces sur les particules permet une croissance en taille. À fort taux d'acétylène dans le gaz de charge, la nucléation permet d'obtenir rapidement une forte densité de particules, celles-ci vont croître en taille à la fois par les processus de coagulation et de collage moléculaire.

La forme des distributions en taille des particules obtenues dans les deux cas est révélatrice des processus de croissance prépondérants. Ainsi, quand la nucléation est lente, la cinétique de croissance est dominée par le collage moléculaire et les distributions de particules sont

très étalées dans les espaces des tailles et physique. Cependant, si la nucléation est rapide, la coagulation intermodale devient très vite significative dans le bilan du mode de nucléation. Ceci a pour conséquence, dans une deuxième phase, la réduction de la densité de ce derniers, l'augmentation de la taille moyenne du mode de croissance et la stabilisation de la densité de ce dernier. Dans une troisième phase, la densité des particules localisée au centre de la décharge est couplée au transport des particules du mode de croissance vers les lisières de gaines et la formation d'un *void*. Les distributions obtenues seront plus resserrées et l'ont tend à une forme mono-disperse. Au sein du *void* formé. Nos simulations laissent clairement présager une reprise significative de la croissance par collage et par coagulation intramodale du mode de nucléation, avec pour conséquence la formation d'une nouvelle génération de particules. Ce résultat est tout à fait cohérent avec les effets de variations périodiques observées dans ces décharges.

Le couplage intégral de l'ensemble des modules de notre modèle nous a permis d'étudier l'impact des particules sur la dynamique de la décharge. Dans le cas de nos décharges RF d'Ar/C₂H₂, la dynamique d'aérosol présente un schéma totalement différent de celui communément admis dans le cas du silane. De manière générale, le couplage aérosol-décharge a lieu à travers deux effets. Le premier, déjà décrit dans la littérature, est lié au transport des particules du mode de croissance vers la lisières des gaines. Il induit un élargissement de la zone ambipolaire, une diminution significative de la densité d'électrons et une légère augmentation de la température des électrons dans le plasma. Le second, plus spécifique aux cas des décharges d'Ar/C₂H₂, provient de l'intensification significative de la cinétique d'ionisation de l'acétylène avec l'augmentation de la température des électrons. Cet effet mène à la production d'une quantité plus importante de C₂H₂⁺ et donc à une croissance moléculaire puis une nucléation plus forte par la voie positive majoritaire. On observe alors, au moins lors des premiers instants de la décharge, un effet d'auto-entretien de la nucléation. Un autre effet de l'augmentation de la densité de C₂H₂⁺ réside dans l'augmentation du courant des ions positifs diminuant le nombre de charges portées par les particules, ce qui limite les processus de collage mais augmente ceux de coagulation. La conséquence majeure de cet effet est que la croissance en taille des particules du mode croissance, essentiellement gouvernée par le collage, est beaucoup plus lente lorsque l'on prend en compte les effets de couplage entre décharge et aérosol.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Certains points sur le volet numérique pourraient être améliorés. Les très forts couplages existant entre les dynamiques d'aérosol et de décharge restent très compliqués à résoudre efficacement et limitent une étude complète aux temps longs. De ce point de vue, le schéma d'intégration numérique du modèle complet doit être amélioré pour que l'on puisse étudier la physique de ces décharges, notamment les effets de fluctuations périodiques ayant des temps caractéristiques importants.

Des incertitudes demeurent sur certaines données du modèle cinétique pour les chimies en volume et en surface. Les données de réactions impliquant la croissance des ions négatifs ne sont que théoriques et souvent adaptées des études précédentes pour les plasmas de silane. Les produits de réactions de neutralisations mutuelles sont également mal définis par la théorie. Sur ces points, l'apport de l'ITODYS au projet devrait permettre d'obtenir des données théoriques plus précises. Nos travaux ont mis en évidence l'importance de développer un schéma cinétique précis et complet à l'interface plasma-surface. L'intégration des résultats de calculs de dynamique moléculaire confrontés aux observations expérimentales de dépôt à la surface des électrodes, tous deux effectués au GREMI, permettra de prendre compte le couplage entre processus de surface et formation de particules en phase gazeuse.

Enfin, une dernière perspective est d'adapter notre modèle au cas des décharges en argon-méthane. La modification du schéma cinétique pourrait être facilitée par le fait que la formation de poussières dans le cas du méthane nécessite dans un premier temps la formation d'une quantité suffisante d'acétylène. Ce passage à l'acétylène est confirmé expérimentalement au GREMI. Le schéma sera donc à étoffer en intégrant les données de réaction du méthane.

Modélisation de la formation de nanoparticules et des effets *dusty plasma* dans les décharges radio-fréquence d'argon-acétylène

Résumé : Ce travail traite de la modélisation des plasmas RF réactifs d'argon/acétylène en vue d'élucider la cinétique de formation des nanoparticules et leur dynamique dans ces plasmas. Nous avons modélisé la décharge RF, le transport des précurseurs et leur croissance moléculaire couplés à la dynamique d'aérosol des particules. Nous avons développé des schémas de résolution pour traiter ces phénomènes couplés aux temps caractéristiques très différents et mis en œuvre un modèle de dynamique d'aérosol bimodal. Nous avons mis en avant le rôle clé d'Ar* sur l'ionisation et montré que, même à faible %C₂H₂, les hydrocarbures participent à l'équilibre de la décharge. Nous avons montré que la croissance se fait par les espèces neutres mais reste peu efficace à faible %C₂H₂. À plus fort %C₂H₂, la croissance des ions positifs devient très efficace. Elle est responsable d'une forte nucléation de particules. Nous avons étudié la dynamique de ces particules et leur couplage avec la décharge. Nous avons montré que les particules croissent principalement par dépôt moléculaire bien que la coagulation soit efficace. Nous avons étudié l'influence des particules sur la dynamique et la composition du plasma. Nous avons montré que dès les premières secondes de la décharge, les particules provoquent une légère augmentation de la température électronique qui, malgré la diminution de la densité électronique, induit une augmentation significative de la cinétique d'ionisation et de la nucléation contrôlée par les ions.

Mots-clés : plasmas poussiéreux, modélisation, décharge RF, croissance moléculaire, dynamique d'aérosol.

Modeling of nanoparticle formation and dusty plasma effects in argon-acetylene radio frequency discharges

Abstract : This work deals with the modeling of reactive RF argon/acetylene plasmas in order to elucidate the kinetics of nanoparticle formation and their dynamics in these plasmas. We have modeled the RF discharge, precursor transport and molecular growth coupled to the aerosol dynamics of the particles. We have developed resolution schemes to treat these coupled phenomena with very different characteristic times and implemented a bimodal aerosol dynamics model. We have highlighted the key role of Ar* on ionization and shown that, even at low %C₂H₂, hydrocarbons participate in the discharge equilibrium. We have shown that the growth is done by neutral species but remains limited at low %C₂H₂. At higher %C₂H₂, the growth of positive ions becomes very efficient. It is responsible for a strong nucleation of particles. We studied the dynamics of these particles and their coupling with the discharge. We have shown that the particles grow mainly by molecular deposition although coagulation is efficient. We studied the influence of the particles on the dynamics and composition of the plasma. We have shown that from the very first seconds of the discharge, the particles cause a slight increase of the electronic temperature which, in spite of the decrease of the electronic density, induces a significant increase of the ionization kinetics and the nucleation controlled by the ions.

Key words : dusty plasma, modeling, RF discharge, molecular growth, aerosol dynamics.