



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-1

Mention : Physique

par

Yan PENG

Synthèse et caractérisation de poussières carbonées dans une décharge radiofréquence

Soutenue publiquement le 7 décembre 2009 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Rapporteurs :	M. A. Plain	Professeur, Université d'Orléans
	M. A. Coppalle	Professeur, Université de Rouen
Examineurs :	Mme. P. Roubin	Professeur, Université d'Aix-Marseille I
	M. C. Grisolia	Ingénieur, DRFC CEA/Cadarache
	M. J. Bougdira	Professeur, Université Henri Poincaré
	M. R. Hugon	Maître de Conférence, Université Henri Poincaré
	M. D. Lacroix	Professeur, Université Henri Poincaré

Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'Institut Jean Lamour (IJL), laboratoire rattaché à l'université Henri-Poincaré et à Paul Verlaine Université-Metz. J'exprime en premier lieu mes remerciements envers Jamal Bougdira (Chef du département chimie et physique des solides et des surfaces), tout d'abord pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et proposé un sujet de recherche aussi intéressant, puis pour avoir contribué à la direction de cette thèse.

Je tiens aussi à exprimer ma très vive reconnaissance envers mon co-directeur de thèse, Robert Hugon, pour ses conseils et encouragements au quotidien et pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ces trois années.

Je souhaiterais remercier David Lacroix, Professeur au laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée pour son aide en ce qui concerne la modélisation numérique et ses conseils qui ont amélioré certains diagnostics expérimentaux.

Je remercie profondément M. André Plain et M. Alexis Coppalle pour avoir accepté de rapporter sur ce travail. Je remercie Mme. Pascale Roubin et M. Christian Grisolia d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je remercie également Messieurs Jean-Luc Briançon et Stéphane Vialle qui ont réalisé l'ensemble des programmes pour l'acquisition des données expérimentales, mais aussi pour leur écoute et disponibilité. J'associe à ce travail Monsieur Jean-Luc Vasseur et tout l'atelier de mécanique, particulièrement Monsieur Dominique Mulot pour les nombreuses solutions techniques ingénieuses qui ont été installées sur notre réacteur.

Je n'oublierai pas Messieurs Ludovic De Poucques, Frédéric Brochard, Mohammed Belmahi, Philippe Pigeat et Thomas Easwarakhantan, pour les nombreuses et riches discussions que nous avons eues.

Je remercie Messieurs Alain Kohler et Jaafar Ghanbaja pour les caractérisations des films respectivement par MEB et MET.

Toutes mes pensées à Mesdames Nathalie Turki et Sophie Klein pour les nombreux services rendus au secrétariat. Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Madame Martine Gaulier qui m'a apporté tout son soutien et sa gentillesse dès mon arrivée à Nancy.

Je n'oublie pas mes collègues doctorants et tous les personnels du LPMIA. Ce fut un plaisir de travailler avec vous.

Remerciements

Enfin, je tiens à remercier de tout mon cœur : mes parents, ma sœur et mon mari Jieshu Jiang pour leur soutien, leurs encouragements et leur amour inconditionnel.

Que ceux que j'ai oubliés par inadvertance me pardonnent, j'exprime ici ma reconnaissance sincère envers vous.

Merci infiniment à tous et à toutes

yan

Sommaire

SOMMAIRE

U	INTRODUCTION GENERALE.....	3
	Références	7
Chapitre I :	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
I.1	Réacteurs de fusion.....	11
	I.1.1 La fusion thermonucléaire	11
	I.1.2 Le projet ITER	13
	I.1.3 Les interactions plasma/parois	14
	I.1.3.1 Introduction.....	14
	I.1.3.2 Les matériaux.....	14
I.2	Formation des poussières dans un réacteur à fusion.....	15
I.3	Les études expérimentales.....	17
	I.3.1 Synthèse des poussières	17
	I.3.2 Formation et transport des poussières.....	17
	I.3.2.1 Formation des poudres dans une décharge RF de SiH ₄	17
	I.3.2.2 Formation et transport de poudres dans une décharge RF de CH ₄ pur ou dans le mélange CH ₄ /N ₂	19
	I.3.2.3 Formation et transport des poudres dans une décharge RF de mélange Ar/C ₂ H ₂ ou Ar/CH ₄	21
	I.3.2.4 Production des poudres par l'injection de micro-particules dans une décharge RF d'Ar	24
	I.3.2.5 Production de poussières carbonées par pulvérisation cathodique dans une décharge lumineuse d'Ar pur	26
I.4	Piégeage de poudres et leur positions.....	27
	I.4.1 Bilan des forces exerçant sur les poudres	27
	I.4.1.1 Force de gravité.....	28
	I.4.1.2 Force électrique.....	28
	I.4.1.3 Force ionique	30
	I.4.1.4 Force résistive des neutres	31
	I.4.1.5 Force thermophoretique	31
	I.4.2 Relation entre ces forces et le rayon de poudres.....	32
I.5	Conclusion	34
	Références	35

Chapitre II : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET VISUALISATION DE POUSSIERES GROSSES.....	41
II.1 Réacteur et conditions expérimentales.....	41
II.2 Dispositif diagnostique	43
II.2.1 Diagnostics plasma	43
II.2.2 Diagnostics ex-situ des poussières	44
II.3 Visualisation de poussières de taille importante	45
II.3.1 Observation des poudres.....	45
II.3.1.1 Distribution spatiale des poudres de différentes tailles	45
II.3.1.2 Agglomérats en chaîne	47
II.3.2 Trajectoire des poudres.....	47
II.3.3 Transport des poudres lors de l'augmentation de la puissance	49
II.3.4 Effet du dépôt sur le transport des poudres	50
II.4 Conclusion.....	51
Références	53
Chapitre III : CARACTERISTIQUES DES POUDRES	57
III.1 Caractéristiques structurales des poudres par MEB	57
III.1.1 Procédé de formation des poudres	57
III.1.2 Evolution temporelle de la distribution de taille des poudres	58
III.1.3 Effet du pourcentage de C ₂ H ₂ sur la distribution de taille des poudres	60
III.1.4 Effet de la puissance sur la distribution de taille des poudres.....	63
III.1.5 Effet de la pression sur la distribution de taille des poudres.....	65
III.2 Caractéristiques chimiques des poudres par FTIR ex-situ	67
III.3 Conclusion	69
Références	71
Chapitre IV : MESURES DE LA DIFFUSION DU RAYONNEMENT PAR LES POUSSIERES CARBONEES	75
IV.1 Introduction.....	75
IV.2 Dispositifs expérimentaux et mesures.....	76
IV.2.1 Diffusion par les poudres d'une source laser dans le visible	76
IV.2.2 Transmittance par spectroscopie à transformée de Fourier dans l'infrarouge	77
IV.2.3 Transmittance par spectroscopie dans le visible et le proche infrarouge.....	78
IV.3 Evolution temporelle et spatiale de la distribution des poudres.....	79
IV.3.1 Distribution spatiale des poudres dans un plasma	80
IV.3.2 Déplacement des poudres à la coupure du plasma.....	81
IV.3.3 Evolution temporelle de l'intensité de diffusion mesurée par une diode laser	82
IV.4 Mesures de la transmittance du plasma poussiéreux dans l'infrarouge.....	84
IV.4.1 Evolution spectrale de l'absorbance dans l'infrarouge	85
IV.4.2 Evolution temporelle de l'absorbance dans l'infrarouge	89
IV.4.3 Modèle de diffusion de la lumière	90

IV.5 Mesures de la transmittance du plasma poussiéreux dans le visible et le proche infrarouge.....	93
IV.5.1 Etude spatiale	95
IV.5.2 Effet du pourcentage d'acétylène.....	99
IV.5.3 Effet de la pression.....	101
IV.6 Conclusion	102
Références	105
Chapitre V : SIMULATION NUMERIQUE DE LA DIFFUSION DU RAYONNEMENT PAR LES POUSSIERES	109
V.1 Diffusion du rayonnement	109
V.1.1 Introduction	109
V.1.2 Théorie de Mie	112
V.1.2.1 Absorption et diffusion du rayonnement par une particule.....	112
V.1.2.2 Calcul des propriétés radiatives d'un ensemble de particules.....	116
V.1.2.3 Fonction de phase.....	117
V.1.2.4 Diffusion de Rayleigh	120
V.2 Modèles et simulations numériques.....	121
V.2.1 Calcul des propriétés optiques.....	122
V.2.2 Modélisation des expériences de transmission spectrale	127
V.2.3 La méthode de Monte Carlo.....	128
V.3 Résultats de simulations numériques	132
V.3.1 Propriétés optiques du milieu actif.....	132
V.3.2 Distributions uniforme et normale	134
V.3.3 Distribution bimodale.....	137
V.4 Conclusion.....	139
Références	141
CONCLUSION GENERALE	145
TABLE DES FIGURES.....	151

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La première communication publique sur les plasmas poussiéreux a été donnée par Irvin Langmuir le 18 septembre 1924 lors de la célébration du centenaire de l'Institut Franklin de Philadelphie (USA)^[1]. I. Langmuir étudiait alors une décharge continue dans un tube en Pyrex, à une pression de 2 à 4 torr, entre un filament chaud en tungstène et une anode plane en forme de disque. En coupant le chauffage du filament durant environ 0,5 s, la température est momentanément abaissée, l'émission thermoélectronique diminue, causant l'augmentation de la différence de potentiel entre le filament et l'anode. Ceci se traduit alors par l'augmentation de l'énergie des ions bombardant le filament, ce qui cause la pulvérisation du tungstène permettant la croissance de particules observables après environ une minute. Ces "globules" de tungstène, dont les tailles de particules pouvaient être de l'ordre de la centaine de micromètres, avaient un effet drastique sur la décharge. Ces observations expérimentales l'amènèrent à conclure : "We have observed some phenomena of remarkable beauty which may prove to be of theoretical interest".

Plus tard, K. G. Emeleus et ses collègues observèrent les effets de ces poudres sur la colonne positive d'une décharge électrique continue à basse pression. Ils conclurent "Observation of small particles in positive columns shows that considerable interaction can occur between them and the plasma".^[2]

L'essor qu'a connu et continue de connaître la recherche sur les plasmas poussiéreux est dû en fait à deux observations capitales. La première a été celle effectuée par les sondes spatiales Voyager I et II en 1982, relative aux taches noires (Spokes) sur l'anneau B de Saturne^[3,4]. La seconde est celle réalisée par Gary Selwin (IBM Yorktown, USA) sur l'apparition de poudres dans les réacteurs industriels utilisés pour la gravure du silicium, ce qui constitue une contamination extrêmement néfaste pour les procédés industriels. Ces deux observations ont été les éléments "catalyseurs" d'une recherche très prolifique comme le montre l'évolution exponentielle du nombre de publications jusqu'à nos jours.

Les plasmas poussiéreux, que l'on trouve dans la littérature sous le nom "Dusty plasma" ou "Complex plasma", sont des plasmas contenant des particules (poudres) solides dont les tailles peuvent s'échelonner de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Ces poussières peuvent être formées et croître in-situ à partir de réactions chimiques homogènes en phase gazeuse. C'est ce qu'on observe dans les plasmas naturels dans

l'espace^[5 - 7] et dans les plasmas utilisés dans l'industrie^[8] (technologies de la microélectronique par exemple).

Dans les réacteurs de fusion de type tokamak comme JET ou Tore Supra^[9-12], il a été montré l'effet négatif de la présence de poussières. Les pré-études concernant le développement du futur réacteur fusion (ITER) mettent également en avant ce problème.

En effet le contact direct entre certains éléments de la paroi du réacteur (antenne, limiteur ou divertor) avec le plasma situé à l'extérieur de la dernière surface magnétique fermée (SOL*) conduit à la formation de poussières, ce qui soulève de nombreux problèmes :

- La rétention du tritium par les parois, principalement due à un phénomène de co-déposition ou de redéposition peut générer des poussières activées lors du contact entre le plasma et la paroi. Cela pose également des problèmes de sécurité liés à la radioactivité du tritium, et d'économie du combustible.
- L'impact du flux de particules et d'énergie sur les éléments de la paroi, ce qui provoque l'érosion de ces dernières, générant des impuretés qui peuvent ensuite venir polluer le plasma central et fortement rayonner par bremsstrahlung inverse, conduisant à une dégradation du confinement et à une perte de rendement pouvant aller jusqu'à l'extinction du plasma.

L'objectif de cette thèse est d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes de croissance des nanoparticules ou microparticules carbonées en phase plasma. Pour cela, nous avons développé un dispositif de décharge radiofréquence (RF), qui permet de synthétiser ces particules carbonées soit par apport de carbone grâce à l'ajout d'acétylène à l'argon dans le cas où une cathode en inox est utilisée, soit par pulvérisation ionique d'une cathode en graphite dans un plasma d'Ar pur. Nous avons principalement étudié la formation des particules carbonées et leur croissance dans un plasma de mélange Ar/C₂H₂. Nous avons pris en compte l'effet de différents paramètres plasma susceptibles d'intervenir dans les mécanismes de formation des poudres tels que : la durée de la décharge, le pourcentage de C₂H₂, la puissance injectée ou encore la pression dans le réacteur. Nous avons observé ensuite, à l'aide de différents diagnostics in-situ, la formation des poudres, leur croissance, leur distribution spatiale et leur transport dans le plasma sous ces différentes conditions. De plus l'évolution des caractéristiques électriques du plasma du fait de la formation des poudres est

* SOL : Scrape-off Layer

analysée. En parallèle, nous avons utilisé certaines techniques de caractérisation ex-situ, comme la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie d'absorption à transformée de Fourier dans l'infrarouge (FTIR) pour observer les caractéristiques structurales des poudres collectées, la distribution de leur taille et leur composition chimique.

En tenant compte des analyses in-situ et ex-situ, nous pouvons établir un modèle de croissance des nanoparticules que nous synthétisons et nous évaluons l'évolution de leur distribution en taille en cours du temps. Afin de confirmer cette évaluation, une modélisation numérique basée sur la théorie de Mie a été réalisée. Des comparaisons entre les résultats numériques et expérimentaux, sont réalisées. Finalement, nous présentons une nouvelle méthode visant à évaluer directement la distribution de taille des poudres dans le plasma. Ces outils, que nous continuons à développer devraient pouvoir être utilisés pour caractériser et détecter les poussières dans les plasmas de tokamaks.

Le **chapitre I** présente de façon générale l'intérêt de la fusion thermonucléaire pour produire de l'énergie électrique dans le cadre du projet ITER. Une étude bibliographique présente les mécanismes de formation des poussières dans des plasmas de laboratoire avec des conditions s'approchant du plasma de bord dans les tokamaks.

Dans le **chapitre II**, je présente d'abord le dispositif expérimental ainsi que les diagnostics optiques utilisés pour caractériser le plasma. Je décris également les méthodes de caractérisation ex-situ des poussières.

Ensuite la distribution spatiale des poudres de taille importante dans le plasma est décrite par la caméra rapide. A l'aide d'une méthode de suivi d'une particule image par image, j'analyse la trajectoire de déplacement d'une particule dans la face perpendiculaire à la cathode. Par ailleurs, l'effet de la puissance du plasma et du dépôt à la cathode sur le nuage des poudres sont étudiés.

Dans le **chapitre III**, je présente les propriétés structurales et chimiques des poussières obtenues et également une analyse de la taille en fonction des paramètres expérimentaux.

Le **chapitre IV** est dédié à l'étude de l'évolution spatiale et temporelle de la distribution en taille des poudres en utilisant un diagnostic de diffusion à plusieurs longueurs d'onde et les résultats obtenus sont discutés.

Une modélisation de la diffusion du rayonnement sonde dans le réacteur est développée dans le **chapitre V**. Elle consiste en une simulation numérique de type Monte Carlo à l'aide de la théorie de Mie, qui permet d'étudier les caractéristiques d'absorption et de diffusion du

rayonnement dans un plasma contenant des particules sphériques mono et poly-dispersés. Les résultats numériques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Un diagnostic de la cinétique de croissance des poudres carbonées est proposé à partir de ce modèle.

Finalement, la conclusion générale permet de faire le bilan du travail effectué et résume les points importants concernant la croissance de particules dans une décharge RF de mélange Ar/C₂H₂. Les perspectives pour la poursuite de cette étude sont également proposées.

Références

- [1] I. Langmuir, C. G. Found, et A. F. Detmer, *Science* 60, 392 (1924)
- [2] K. G. Emeleus, E. W. Gray, J. R. M. Coulter et G. A. Moosley, *Int. J. Electron.* 5, 367 (1968)
- [3] B. A. Smith, et *al.*, *Science* 215, 504 (1982)
- [4] G. S. Selwyn, J. E. Heidenreich, et K. L. Haller, *Appl. Phys. Lett.* 57, 1876 (1990)
- [5] T. L. Roush, *Planet Space Sci.* 43(10), 1297 (1995)
- [6] N. D'angelo, *Phys. Rev. Lett.* A304, 102 (2002)
- [7] F. Rouleau et P. Martin, *Astrophys. J.* 377(2), 526 (1991)
- [8] J. L. Dorier, C. Hollenstein et A. A. Howling, *J. Vac. Sci. Technol.* A13, 918 (1995)
- [9] J. Winter, *Plasma Phys. Control. Fusion* 46(12B), B583 (2004)
- [10] J. Winter, *Plasma Phys. Control. Fusion* 40, 1201 (1998)
- [11] R. Mitteau, D. Guilhem, R. Reichle, J. C. Vallet, H. Roche, Y. Buravand, et *al.*, *Nucl. Fusion* 46, S49 (2006)
- [12] C. Martin, M. Richou, W. Saikaily, B. Pégourié, C. Brosset et P. Roubin, *J. Nucl. Mat.* 363-365,1251 (2007)

Chapitre I :
Etude bibliographique

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

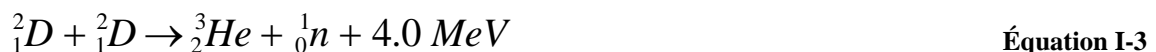
I.1 Réacteurs de fusion

I.1.1 La fusion thermonucléaire

La consommation d'énergie pourrait être, en 2050, deux à trois fois supérieure à celle que l'on connaît actuellement. L'épuisement des combustibles fossiles et l'adaptation difficile des énergies renouvelables à une production d'énergie capable de subvenir aux besoins des pays à forte densité de population rendent indispensables le développement de nouvelles énergies. Ces nouvelles formes d'énergie devront bien évidemment satisfaire des critères économiques mais aussi prendre en compte des exigences en termes d'environnement, de sûreté de fonctionnement, de disponibilité des ressources. La fusion répond à l'ensemble de ces exigences.^[1]

La fusion met en jeu des noyaux légers jusqu'au fer 56^[1]. Pour ces noyaux, plus le nombre de masse augmente, plus les noyaux sont liés. La fusion de deux noyaux légers s'accompagne de la libération d'énergie.

La plupart des réactions envisagées impliquent^[1] les isotopes de l'hydrogène. (D : Deuterium, T : Tritium, n : neutron, p : proton)



Cependant pour pouvoir faire fusionner deux noyaux, il faut les rapprocher suffisamment pour vaincre la répulsion coulombienne des deux noyaux chargés positivement. Pour ce faire, il est nécessaire de chauffer le gaz de deutérium jusqu'à des températures de plusieurs millions de degrés. A ces températures, nous sommes alors dans le quatrième état de la matière : le plasma, un gaz ionisé contenant des électrons, des ions, des neutres (des atomes et molécules), etc..

La réaction D-T (**Eq. I-1**) est celle qui permet d'obtenir le meilleur compromis sur le rendement et qui a été retenue pour les réacteurs de fusion par confinement magnétique.

Contrairement à la fission, la fusion est intrinsèquement stable. Etant donné les conditions mises en jeu pour pouvoir faire fusionner deux noyaux, les risques d'emballement de la réaction sont inexistantes alors que dans les centrales nucléaires classiques la sûreté est la préoccupation première et les dispositifs de sécurité sont nombreux. De plus, les quantités de combustible nécessaires à produire la même quantité d'énergie seraient inférieures aux quantités d'uranium utilisées actuellement dans les centrales nucléaires et il n'y aura pas besoin d'enrichir le combustible. Enfin les ressources de deutérium sont quasiment illimitées puisqu'il est extrait de l'eau de mer et sa réserve est estimée à plusieurs millions d'années.

En outre, la fusion ne devrait pas produire une grande quantité de déchets radioactifs à durée de vie importante. Cela éviterait les problèmes de stockage, ainsi que le transport de ces déchets. En plus, le tritium pourrait être produit in-situ. En effet, dans le réacteur de fusion, le tritium sera fabriqué à partir du lithium qui est très abondant dans la croûte terrestre et les océans.

Pour réussir à atteindre les 100 millions de degrés nécessaires à faire fusionner les noyaux, deux pistes sont possibles : la fusion inertielle et la fusion par confinement magnétique. Pour que la fusion soit énergétiquement rentable, il faut que l'énergie produite par les réactions de fusion compense au minimum ces pertes (par la conductibilité calorifique du plasma, le transport de particules et les pertes par rayonnement électromagnétique). Le critère de Lawson est introduit pour présenter les conditions qu'il faut réaliser pour faire s'entretenir la réaction de fusion D-T. Ce maintien est assuré lorsque $n \times T \times \tau > 5.10^{21} \text{ m}^{-3} \cdot \text{keV} \cdot \text{s}$, où n : la densité du plasma en particule. m^{-3} , T : la température du plasma en keV et τ : le temps de confinement en seconde.

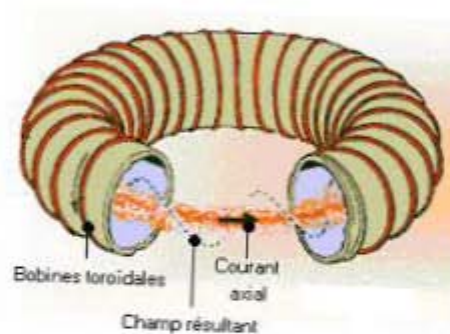


Figure I-1 : Schéma d'un tokamak^[1]

En ce qui concerne la fusion magnétique, la configuration « tokamak » est la plus couramment rencontrée (Figure I-1). Celle-ci consiste en un ensemble de bobines (parfois supra conductrices) qui produisent un champ magnétique dans la direction du tore, auquel

vient s'ajouter le champ magnétique créé par un courant intense axial circulant. Les deux champs génèrent la structure hélicoïdale des lignes de champs nécessaire pour minimiser les fuites de particules.

Parmi les différents dispositifs permettant d'obtenir ces plasmas chauds ($\sim 10^8$ K), la configuration magnétique toroïdale des tokamaks a été très largement développée. En France, le site de Cadarache héberge depuis une vingtaine d'années le tokamak Tore Supra et hébergera le projet de recherche international ITER.

I.1.2 Le projet ITER

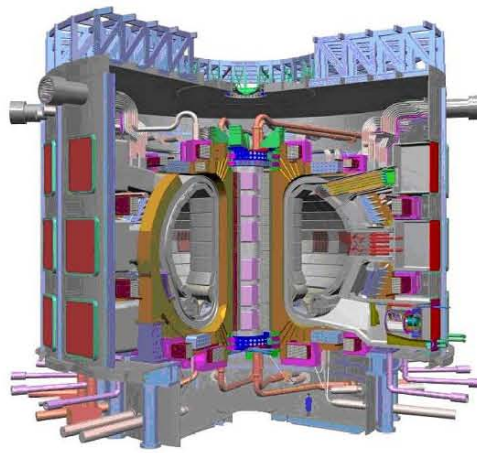


Figure I-2 : Vue d'artiste d'ITER^[1]

Le projet ITER^[1], pour *International Thermonuclear Experimental Reactor* a pour but de valider la faisabilité de la production d'énergie issue de la fusion thermonucléaire. Comme son nom l'indique ITER est basé sur une coopération internationale entre la Chine, la Corée du Sud, les Etats-Unis, l'Inde, le Japon, la Russie et l'Union Européenne. C'est le 28 mai 2005 que le site de Cadarache, dans les Bouches-du-Rhône, a été désigné pour accueillir ITER.

Le projet ITER est basé sur la technologie tokamak, tout comme JET* au Royaume-Uni ou Tore Supra en France. ITER a pour objectif d'allier la capacité de Tore Supra à maintenir des décharges longues (le record étant détenu par Tore Supra avec 6 min 30 s) avec la capacité de JET à produire de la puissance. En utilisant des aimants supraconducteurs qui permettent l'accès aux décharges de longue durée, ITER sera un tokamak de taille sans précédent (avec un volume de plasma de 827 m^3 contre 155 m^3 pour JET) qui a pour objectif de produire 500 MW thermique (contre une dizaine pour JET). Tout comme JET, ITER

* Joint European Torus

utilisera un mélange Deutérium-Tritium et des longues décharges seront assurées par l'utilisation de bobines supraconductrices tout comme dans Tore Supra.

I.1.3 Les interactions plasma/parois

I.1.3.1 Introduction

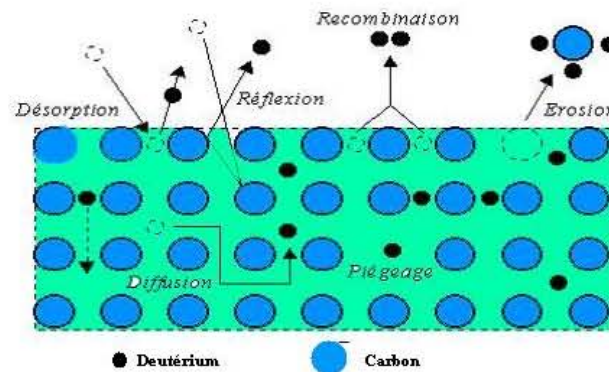


Figure I-3 : Schéma des différents phénomènes pouvant se produire lorsqu'un ion interagit avec la paroi^[1]

Malgré le piégeage magnétique de la configuration tokamak, le confinement des particules dans le plasma n'est pas parfait, et nous observons une diffusion de la chaleur et de la matière du centre vers l'extérieur de la décharge. En effet, des flux de chaleur mesurés sont supérieurs à ceux qui règnent dans le soleil. La Figure I-3 décrit les principaux mécanismes d'interaction plasma/paroi. Lors de la collision entre le flux de particules et la paroi, les particules chargées se neutralisent et deviennent alors insensibles au champ magnétique, libres de se déplacer au gré des collisions avec les composants face au plasma ou les autres particules, jusqu'au moment où elles s'ionisent à nouveau par contact avec le plasma. Elles recommencent alors à suivre les lignes de champ, et peuvent soit réalimenter le plasma en particules si elles ont été ionisées dans la zone centrale de la décharge, soit faire à nouveau une collision avec un solide si elles ont été ionisées dans la zone de bord. Ces processus se poursuivent ainsi jusqu'à ce que la particule soit extraite du système, en étant absorbée soit par la paroi, soit par le système de pompage externe. On appelle l'ensemble de ces phénomènes le recyclage.

I.1.3.2 Les matériaux

Le cœur chaud du plasma est confiné au sein de surfaces magnétiques toroïdales emboîtées portant des lignes de champ fermées. Il existe deux types de configurations pour définir la dernière surface magnétique fermée au-delà de laquelle les lignes de champ atteignent les parois : la configuration limiteur (cas de Tore Supra, Figure I-4) pour laquelle

c'est la rencontre avec une surface matérielle (le limiteur) qui force l'ouverture des lignes de champ, et la configuration divertor (cas d'ITER ou JET, Figure I-5) pour laquelle une structure magnétique spécifique crée un point "X" et permet d'éloigner le plasma chaud des parois. Dans les deux cas, les parois reçoivent des flux ioniques et des flux thermiques importants ($\sim 10^{22}$ - 10^{24} ions $m^{-2}s^{-1}$; 10 MWm^{-2}). De plus, il faut prendre en compte le fait que, dans le régime de hautes performances prévu pour ITER, il y a des instabilités au bord du plasma qui conduisent à des flux transitoires et périodiques beaucoup plus importants ($\sim 1 \text{ MJm}^{-2} / 100 \text{ ms}$). Les surfaces exposées aux flux de particules sont appelées composants face au plasma : ce sont les surfaces sur lesquelles arrivent les lignes de champ magnétique.^[2]

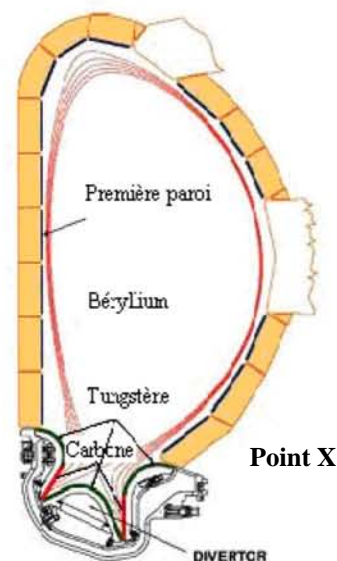
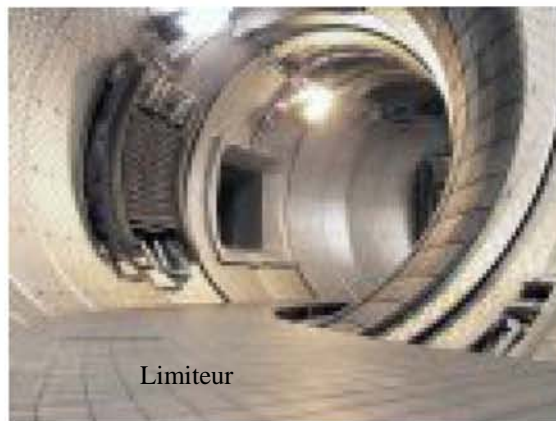


Figure I-4 : Photographie du limiteur dans Tore Supra^[1] Figure I-5 : Schéma du divertor dans ITER^[1]

Une première idée a été de changer le matériau de la paroi, et on est passé des premières machines en métal à des composants en matériaux dits légers, comme le carbone ou le béryllium^[1] dans le tokamak JET. En effet, en plus de leurs bonnes propriétés thermiques, ces matériaux présentent l'avantage de rayonner moins fortement que les métaux lorsqu'ils sont pulvérisés dans le plasma. Ainsi, le limiteur de Tore Supra est formé par un assemblage de 12000 tuiles d'un composite C/C, c'est-à-dire un matériau qui associe un réseau 3D de fibres de carbone (assurant une bonne conductivité thermique quasi-isotrope) à une matrice de carbone pyrolytique (assurant la cohésion et une bonne tenue mécanique).

I.2 Formation des poussières dans un réacteur à fusion

Malheureusement, le carbone a aussi des inconvénients majeurs qui laissent de grosses incertitudes sur les possibilités réelles de fonctionnement dans ITER. Les multiples réactions

des particules chargées avec les parois en composite de fibre de carbone (CFC) en contact direct avec le plasma de bord engendrent la formation d'espèces réactives carbonées. Certaines d'entre elles peuvent être transportées et atteindre le plasma de cœur, ce qui a pour conséquence une perte d'énergie importante par rayonnement continu de freinage (Bremsstrahlung).

On peut observer la présence de poudres sphériques pendant l'opération de fusion dans un tokamak. Leur taille varie entre quelques nanomètres et quelques dizaines de micromètres. De plus, des dépôts se forment sur la paroi du réacteur, on peut les observer après une série d'opération de fusion (Figure I-6) ^[3-6].



Figure I-6 : Dépôt à la surface de limiteur de TEXTOR-94^[3]

La formation des poussières conduit une large rétention des isotopes de l'hydrogène ($H/C > 0,2$) comme le tritium, ce qui, outre la consommation du combustible, entraîne un problème de sécurité lié à la radioactivité du tritium^[5, 7, 8]. Par ailleurs, les poussières sont chassées sous l'effet de plusieurs forces^[9-11]. Enfin, sous l'effet d'évaporation et condensation répétitive, elles se déposent dans les zones les plus froides du réacteur. En conséquence, la paroi du réacteur est érodée, ce qui implique une réduction de sa durée de vie.^[4] En outre, le transfert de chaleur vers les composants refroidis activement peut être entravé par la haute résistance thermique des couches de dépôts^[4]. Ce point limite le rendement énergétique du réacteur.

C'est pourquoi, le problème d'interaction plasma/parois est devenu de première importance pour le développement des tokamaks, en particulier pour le futur réacteur ITER. L'interaction plasma-paroi concerne les réacteurs de fusion, mais aussi d'autres domaines des applications industrielles des plasmas, telles que : le traitement, le dépôt, la gravure par plasma. Lors de la fabrication de circuits électroniques, les poussières sont considérées

comme une source de contamination pour la surface traitée. Ce problème de contamination par les poussières est très important particulier lors de la croissance de nano-matériaux cristallins.^[12]

I.3 Les études expérimentales

I.3.1 Synthèse des poussières

Kobayashi^[13] et *al.*, ainsi que Tibbitt^[14] et *al.* ont proposé un schéma de la polymérisation des poudres. Celui-ci est constitué en six étapes : (1) initialisation, (2) propagation en phase gazeuse, (3) terminaison, (4) réinitialisation, (5) absorption et (6) propagation de surface. La polymérisation est initialisée par collision d'un électron avec un monomère (molécule). Les atomes produits vont réagir avec les monomères pour former un radical, qui lui aussi peut réagir avec un monomère afin de former une molécule plus grande. Lorsque deux radicaux réagissent et forment une nouvelle molécule, la polymérisation est terminée. La collision d'un électron avec un polymère va relancer une nouvelle polymérisation. Finalement, il y a absorption de ces molécules ou de ces radicaux à la surface du substrat.

I.3.2 Formation et transport des poussières

De nombreuses études ont été entreprises pour reproduire la croissance de poudres dans des réacteurs de laboratoire avec des conditions plus ou moins proches de l'environnement d'un réacteur de fusion. La compréhension et la description des interactions entre un plasma et une surface requièrent la connaissance de tous les mécanismes mis en jeu dans la phase gazeuse, au voisinage de la surface et sur la surface. Plusieurs groupes ont réalisé des études expérimentales dans le but de produire des poussières dans différents mélanges gazeux. Ils expliquent grâce à des modèles et des analyses qualitatives la cinétique de formation de ces poussières.

I.3.2.1 Formation des poudres dans une décharge RF de SiH₄

Les études sur les poudres ont débutées par l'observation de micro-particules et macro-particules pendant le procédé de dépôt de Si-H par voie plasma utilisé pour fabriquer des capteurs solaires.^[15]

Afin d'étudier le procédé de croissance des particules de silicium, Y. Watanabe et *al.*^[16, 17] à l'Université Kyushu au Japon, ont utilisé une décharge haute fréquence (CHF*) dans une phase de mélange gazeux de SiH₄ et Ar. Leur conditions expérimentales étaient les suivantes : Distance entre les électrodes = 4,3 cm, Fréquence de la décharge = 6,5 MHz, mélange gazeux = Ar + 10 % SiH₄, Pression = 13 Pa, Débit de gaz = 20 sccm et Puissance = 40 W. Principalement deux diagnostics ont été utilisés : le PSLLS*^[18, 19] et le MEB*. La technique PSLLS permet d'analyser l'évolution du nombre des particules et de leur densité.

L'auteur a montré que le procédé de croissance des particules est constitué de trois phases (Figure I-7) :

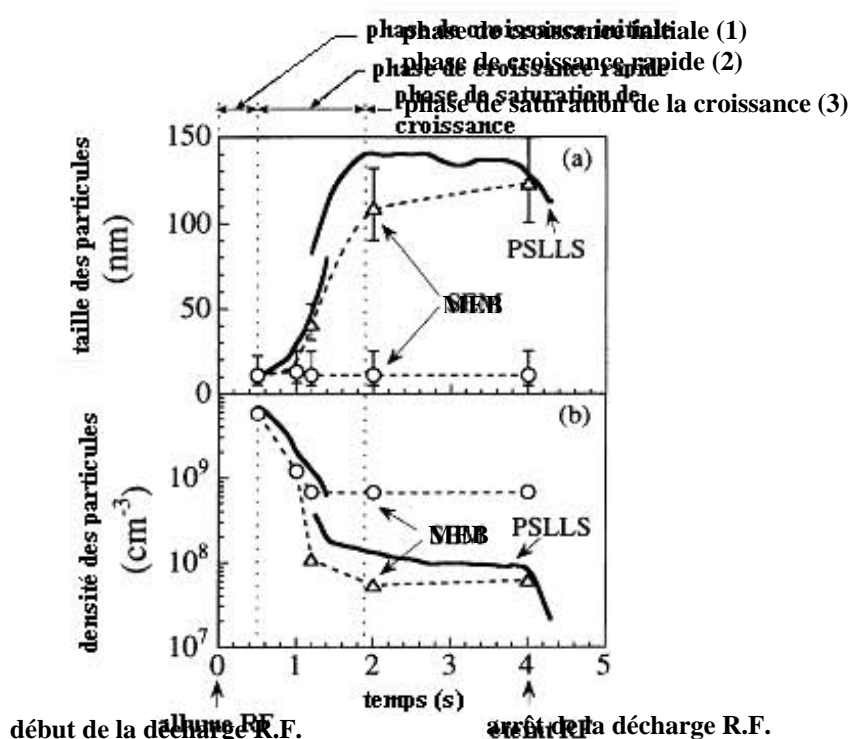


Figure I-7 : Evolutions temporelle de la taille (a) et de la densité (b) des particules mesurées par l'analyse in-situ PSLLS (courbe en trait plein) et l'analyse ex-situ MEB (courbe pointillé) : les cercles et les triangles représentent respectivement les groupes de particules petites tailles et de grandes tailles^[16, 17]

- Phase 1 : croissance initiale des particules de diamètre inférieur à 10 nm ($d \leq 10$ nm),
- Phase 2 : croissance rapide des particules de diamètre supérieur à 10 nm et inférieur à 140 nm ($10 \text{ nm} \leq d \leq 140 \text{ nm}$), avec une vitesse de croissance importante (environ 120 nm/s). La densité des particules diminue alors avec le temps de traitement,

* CHF : Capacitive high frequency discharges

* PSLLS : Polarization-sensitive laser-light-scattering pour mesurer l'intensité de laser Ar⁺ (488 nm) diffusé par les particules

* MEB: Microscopie électronique à balayage

- Phase 3 : saturation de la croissance : le diamètre des particules est alors d'environ 140 nm.

Durant la première phase, les particules sont piégées à l'interface plasma/gaine cathodique. Sur la Figure I-7, la densité des particules n_p à la fin de cette phase est plus élevée que la densité ionique $n_i \approx 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Durant les deuxième et troisième phases, il existe deux groupes de particules : petites tailles ($d \approx 10 \text{ nm}$) et grandes tailles ($d \approx 140 \text{ nm}$). De plus, la dispersion de taille est très étroite durant ces deux phases. Cette co-existence de deux groupes de taille indique que la croissance des poudres est soutenue par l'agglomération des petites particules.

La Figure I-8 montre la photographie, obtenu par MEB, d'une particule collectée après la phase de saturation de la croissance. Elle est composée de petites particules de diamètre proche de 10 nm.

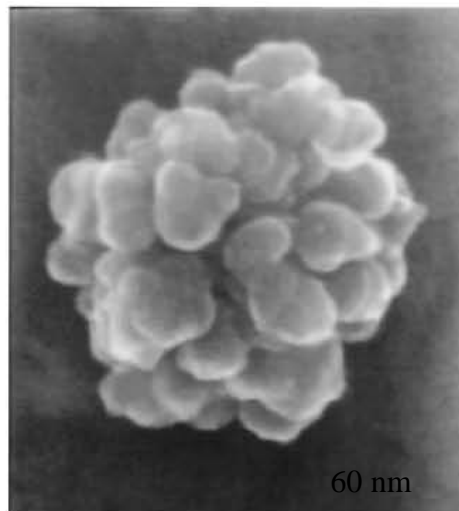


Figure I-8 : Photographie obtenue par MEB d'une particule de silicium récoltée en fin de décharge^[16, 17]

D'après les résultats expérimentaux du groupe de Watanabe, la croissance rapide des particules est due à l'agglomération de particules élémentaires. Les particules de taille importante sont des agrégats dits en forme de "chou-fleur".

1.3.2.2 Formation et transport de poudres dans une décharge RF de CH₄ pur ou dans le mélange CH₄/N₂

Les travaux expérimentaux du groupe A. Plain et *al.*^[20- 27] à la faculté de science rattachée à l'Université d'Orléans en France sont plus proches de notre étude. Ils ont étudié l'évolution temporelle et spatiale de la distribution des poussières dans un plasma RF de CH₄

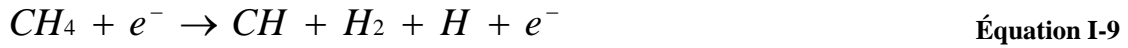
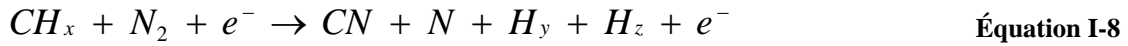
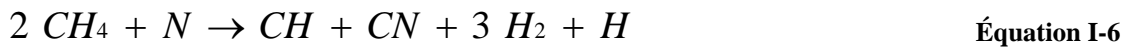
pur ou de mélange CH_4/N_2 . Plusieurs diagnostics sont utilisés afin d'étudier la formation des poussières :

- la diffusion laser qui permet d'étudier le transport des poudres. Les résultats de cette technique sont complétés par la mesure de la tension d'auto-polarisation V_{dc} ,
- la Spectroscopie Optique d'Emission (SOE) pour l'analyse dynamique des particules,
- l'absorption infrarouge (FTIR) in-situ pour détecter l'évolution de la composition chimique de la phase gazeuse,
- la microscopie Electronique à Balayage (MEB) qui permet d'obtenir la distribution en taille des poudres.

Les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes : la cathode a un diamètre de 13,5 cm et l'anode de 20 cm, les électrodes sont distantes de 2,5 cm ou 4,5 cm. Dans le cas d'un plasma RF de CH_4 pur (puissance : 80 W, pression : 120 Pa), une partie des poussières est piégée dans la gaine cathodique et l'autre dans la gaine anodique. Entre ces deux zones, il n'y a pas de poussières. L'analyse par MEB montre que les particules ont une forme sphérique avec des diamètres de 0,5 à 1,1 μm . Leur surface présente une faible rugosité.

Dans le cas d'un plasma de mélange (50 % CH_4 /50 % N_2) avec les paramètres ci-dessous : puissance = 80 W, pression = 120 Pa, débit = 5.6 sccm, les particules formées remplissent complètement le volume du plasma après quelques secondes de décharge. Les auteurs ont constaté des vibrations des particules au cours du temps dans la zone d'observation. Celles-ci montent et descendent entre les deux gaines, puis sont chassées en dehors de cette région soit vers les parois du réacteur soit vers l'anode. Les particules obtenues ont un diamètre qui varie entre 0,2 et 1,2 μm et ont une tendance à se regrouper en chaîne. Dans le cas d'un plasma de mélange 30 % CH_4 et 70 % N_2 , les poussières piégées dans la gaine cathodique tombent comme de la neige. Les plus grosses particules ont un diamètre compris entre 0,8 et 2 μm et leur surface présente plusieurs micro-fissures.

A l'aide des différents diagnostics utilisés, un schéma de la cinétique de formation a été proposé :



L'addition d'azote entraîne une croissance de la densité du plasma et du taux d'ionisation. Vandeveld et *al.*^[28] indiquent que l'ajout d'azote augmente la dissociation de CH₄ dans la phase gazeuse. En conséquence, l'augmentation du débit d'azote est favorable pour la formation des poudres et leur croissance.

1.3.2.3 Formation et transport des poudres dans une décharge RF de mélange Ar/C₂H₂ ou Ar/CH₄

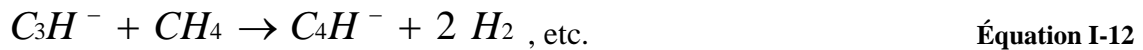
Le groupe de J. Winter^[11, 29-31] à l'Université de Bochum en Allemagne, a étudié la formation de poudres dans un plasma de mélange Ar/CH₄ ou dans un plasma de mélange Ar/C₂H₂.

Ils ont comparé l'évolution temporelle et spatiale de la distribution de poussières dans ces deux plasmas. Les expériences sont réalisées dans une cellule standard à couplage capacitif. Un générateur radiofréquence à 13,56 MHz est couplé capacitivement avec l'électrode placée en haut du réacteur par une boîte d'accord automatique. L'électrode basse est reliée à la masse. La distance inter électrodes est de 4 cm et leur diamètre est de 10 cm.

Dans le plasma de mélange Ar/CH₄, une puissance et une durée de décharge minimale (> 60 W, 15-30 s) sont nécessaires pour démarrer la formation des poussières qui se présentent sous la forme de poudres blanches. Une fois que cette formation est initiée, la taille des poussières continue à augmenter jusqu'à ce qu'elles quittent l'espace inter électrodes. La puissance délivrée est la valeur minimale pour initier la formation des poudres blanches, et cela quelle que soit la durée de la décharge. Par ailleurs, on observe la présence des flocons bruns déposés sur l'anode qui sont formés par une pulvérisation de l'électrode du fait du bombardement ionique.

Lors de l'ajout d'un peu de C₂H₂ dans un plasma de mélange Ar/CH₄, les poussières sont formées spontanément même pour une puissance faible de 20 W. Cela indique que l'ajout de C₂H₂ est favorable à la formation des particules : tout d'abord, les ions C₂H⁻ sont formés par

la dissociation de C_2H_2 grâce à l'attachement de l'électron. Puis, ils réagissent avec les CH_4 pour former des ions plus lourds. A l'aide de Spectrométrie de masse d'ion négatif, les auteurs ont constaté que la décharge de mélange Ar/ CH_4 contient des ions négatifs en quantité importante, comme C_2H^- et C_4H^- , et une petite de l'hydrogène ^[32]:



Ce mécanisme ci-dessus est confirmé par les expérimentations de V. Helden^[33, 34] et le travail théorique de Schweigert et al^[35, 36].

S. Stoykov et ses collègues^[37] ont également discuté du procédé d'agglomération des particules dans une décharge RF de C_2H_2 à basse pression. Ils ont montré l'importance du rôle joué par les aromatiques hydrocarbonés sur la croissance des particules dans le plasma. A l'aide d'un modèle de cinétique chimique, ils ont indiqué que le procédé de nucléation des particules est dû à différents phénomènes parmi lesquels on peut citer : l'interaction neutre-neutre, la dissociation induite par les électrons, l'attachement électronique, la recombinaison d'ion-ion ou encore l'agglomération entre ions et neutres. L'analyse des résultats expérimentaux a permis d'étudier en détail le procédé d'agglomération des particules :

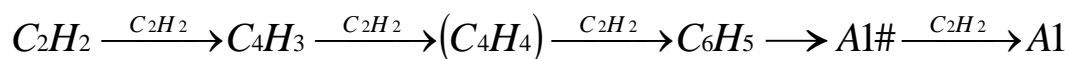
- 1) La réaction initiale est la dissociation de l'hydrogène présent dans les molécules d'acétylène par bombardement électronique. Ce processus est immédiat et est irréversible. Pour une concentration élevée d'acétylène, la réaction de dissociation est rapide, selon le schéma :



- 2) Lorsque la quantité de C_2H augmente suffisamment, les réactions successives deviennent importantes. Les radicaux H et C_2H réagissent avec l'acétylène et forment des radicaux C_2H et C_4H_3 , dont les équations sont présentées ci-dessous :



Le premier cycle benzénique se forme ensuite selon le schéma :



Équation I-16

où A1# représente les radicaux phényl et A1 les radicaux benzènes.

En comparant le plasma de CH₄/Ar et celui de C₂H₂/Ar, nous constatons que les poudres peuvent être formées spontanément à basse puissance dans le plasma C₂H₂/Ar du fait de la forte dissociation du C₂H₂. Un modèle de la cinétique chimique de la dissociation du C₂H₂, à l'aide de la spectrométrie de masse est utilisé pour comprendre le mécanisme de formation des poudres.

Dans la continuité de ces travaux, Stefanović et al.^[38, 39] ont étudié le processus de la formation de poudres dans un plasma de mélange C₂H₂/gaz nobles (Argon, Hélium, Xénon et Azote).

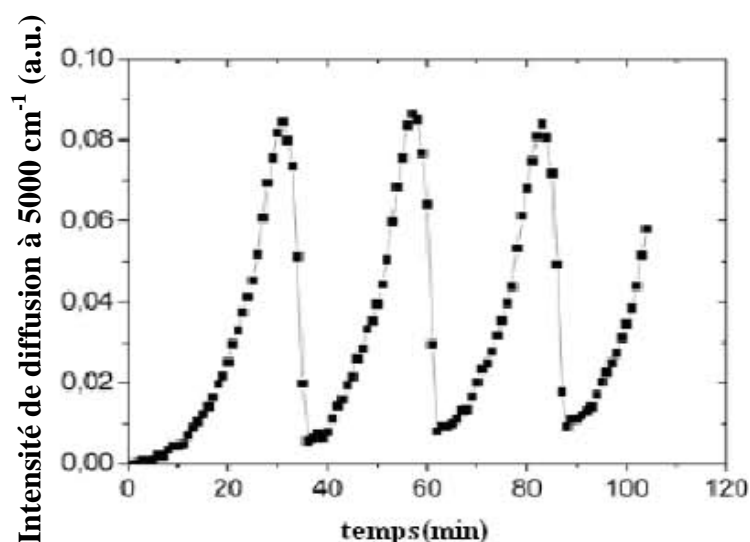


Figure I-9 : Evolution temporelle de la diffusion du rayonnement à 5000 cm⁻¹ [38, 39]

En utilisant la diffusion du rayonnement IR, les auteurs ont observé la présence des poudres, leur densité et leur diamètre. La Figure I-9 montre l'évolution de l'intensité de diffusion en fonction du temps pour le nombre d'onde à 5000 cm⁻¹. A cette longueur d'onde, il n'existe pas de pics caractéristiques. L'intensité de diffusion évolue périodiquement selon les processus de formation des poudres, leur croissance et leur disparition. L'équilibre des forces est détruit lorsque les poudres dépassent une taille critique, ces "grosses" poudres quittent le plasma, il en résulte une diminution de l'intensité diffusée. Immédiatement, un nouveau cycle de formation des poudres démarre et l'intensité de signal ré-augmente. Ce processus est répétitif, cela illustre une formation cyclique des poudres.

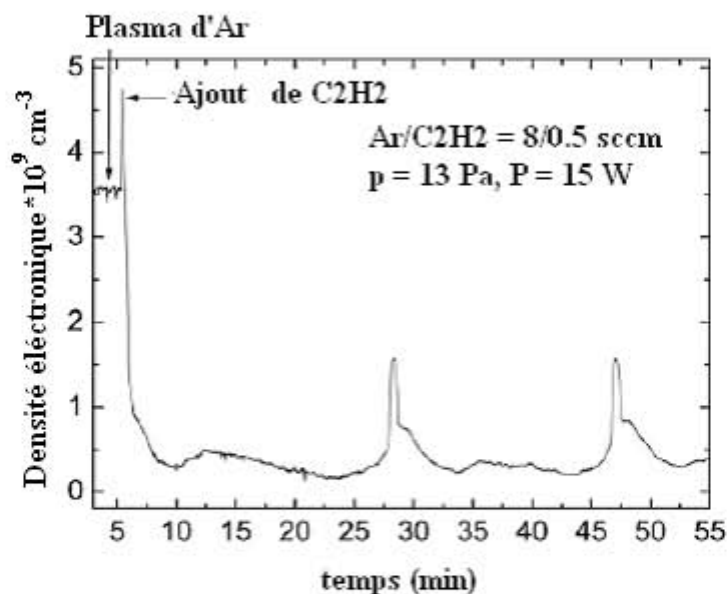


Figure I-10 : Evolution temporelle de la densité électronique durant deux cycles et demi de la formation des poudres^[38]

Les auteurs ont également utilisé l'interférométrie micro-onde hétérodyne afin de mesurer la densité électronique du plasma poussiéreux (Figure I-10). Après une décharge d'Ar pur de 5 min, un peu de C₂H₂ est ajouté, la densité électronique augmente immédiatement de $3,6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ à $4,8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Ceci est dû au fait que la capacité d'ionisation du C₂H₂ est faible. Après 20 s, la densité électronique diminue fortement. Une des raisons indiquées est que les électrons sont collectés par les poudres formées. Par ailleurs, les auteurs ont constaté une augmentation de la densité électronique 23 minutes après l'ajout de C₂H₂. Cette augmentation correspond à la disparition des poudres dans le plasma. Dans le même temps, un nouveau cycle de formation et de croissance des poudres est démarré. De nouveau cela conduit à une diminution de la densité électronique. Ces processus sont répétés périodiquement. La Figure I-10 montre deux cycles et demi de la formation des poudres.

1.3.2.4 Production des poudres par l'injection de micro-particules dans une décharge RF d'Ar

Dans les tokamaks, l'interaction entre le plasma et la paroi en graphite est la principale source de la formation des poudres. Lorsque ces poudres sont déposées sur les surfaces froides des parois du réacteur, elles sont pulvérisées par bombardement ionique. L. Boufendi^[40, 41] et son groupe ont étudié la production des poudres par injection de micro-particules dans une décharge RF d'Ar pur. Ils ont observé la distribution spatiale des poudres et leur transport sous microgravité.

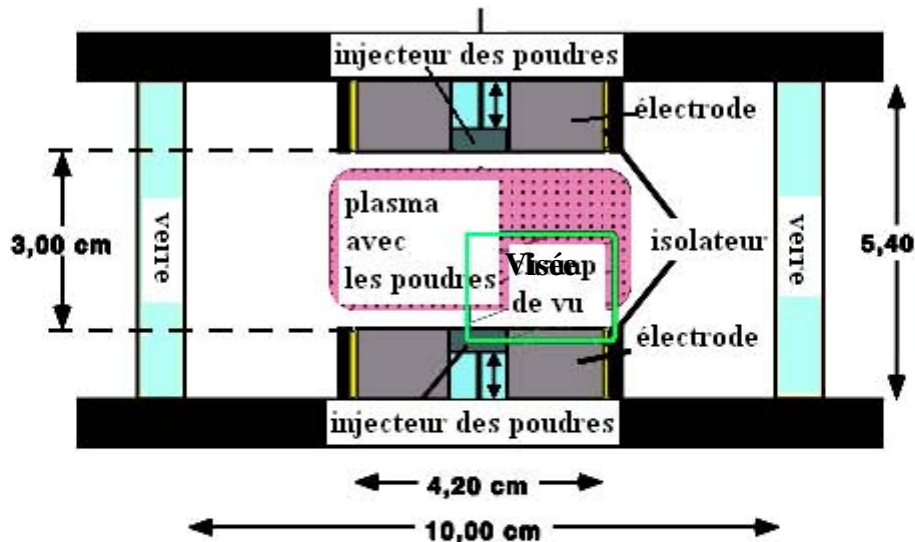


Figure I-11 : Schéma de la chambre du réacteur PKE-Nefedov^[42, 43]

Leurs études ont été réalisées dans un dispositif expérimental PKE-Nefedov^[42, 43] (Figure I-11) où les deux électrodes sont séparées par 3 cm et leur diamètre est 4 cm. Lorsque le plasma d'Ar pur est allumé, des particules de l'ordre du micromètre (mélanine formaldéhyde, MF~3,4 et 6,8 μm) sont injectées dans la chambre du réacteur par deux injecteurs situés au centre des électrodes. Lors de l'allumage du plasma, ces particules sont maintenues entre deux électrodes sous l'effet des certaines forces. Après l'extinction du plasma, ces particules sont évacuées par le flux de gaz ou sont déposées sur les parois du réacteur. Lorsque le plasma est réamorcé, le dépôt sur la paroi est pulvérisé par bombardement ionique, ce qui produit alors une nouvelle source de particules. Ces particules ne peuvent être formées que sous certaines conditions. Une pression de 1,6 mbar, une puissance de 2,5 W et une durée critique de la décharge d'environ 2 min sont nécessaires. Les auteurs ont utilisé un faisceau laser perpendiculaire aux électrodes afin d'éclairer les poudres. Dans le même temps, deux caméras CCD (une caméra haute résolution (HR) $\times 1$ et autre basse résolution (LR) $\times 1/3$) ont été placées à 90° pour observer la diffusion laser.

On observe que les particules formées constituent un nuage qui remplit complètement la chambre du réacteur. Quand le nombre de particules est suffisant, après quelques minutes de décharge, on peut observer une zone exempte de poussières "void" au centre du plasma. Cela peut être dû à la variation des propriétés du plasma ou à l'évolution de la population des particules en terme de taille et densité. La Figure I-12 (a) montre la répartition entre les particules injectées se situant dans la couche inférieure du plasma et les grosses particules se situant dans la partie supérieure. La Figure I-12 (b) montre la distribution spatiale des

particules de différentes tailles, les plus petites sont au centre du plasma et les grosses sont proches du bord de la gaine.

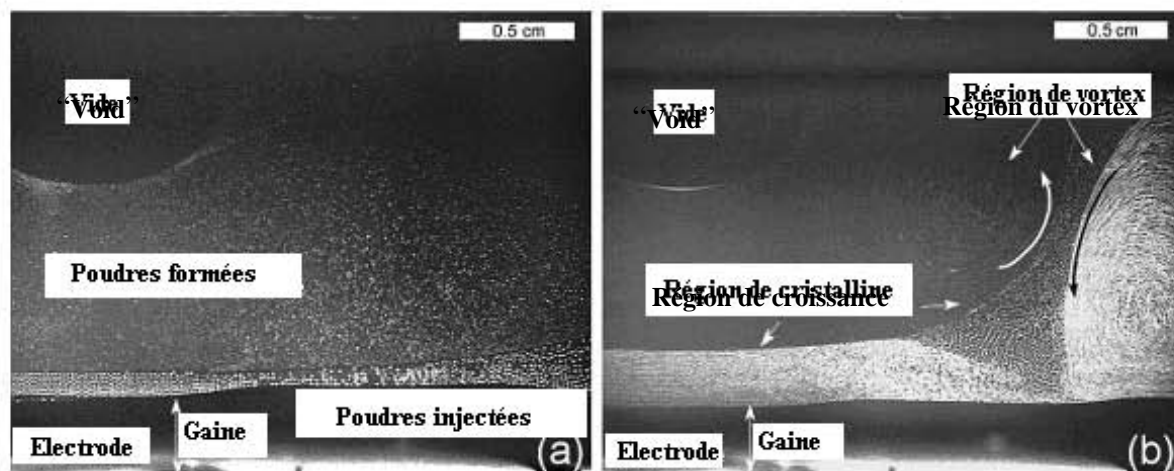


Figure I-12 : Distribution spatiale des particules : (a) mélange de particules injectées et agglomérés, (b) particules agglomérées se concentrant dans les zones de croissance et du vortex^[41]

Par ailleurs, ces mêmes auteurs ont observé une oscillation de la zone exempte de poussières “void”, qui est générée spontanément^[44]. Ils l’appellent “heartbeat” et sa fréquence est contrôlée par la puissance RF.

Les caractéristiques des particules sont analysées par MEB et Rayons X. Les particules formées, dont le diamètre varie de 0,2 à 0,8 μm , sont plus petites que les particules injectées de diamètre 3,4 μm et sont constituées principalement de carbone.

1.3.2.5 Production de poussières carbonées par pulvérisation cathodique dans une décharge lumineuse d’Ar pur

Plus proche du cas de tokamak, C. Dominique^[45] de l’Université de Provence, a étudié les mécanismes de formation de poudres à partir de la pulvérisation d’une cathode de graphite. La décharge est réalisée avec une alimentation haute tension (0-1 kV), réglée en courant (0-300 mA). La cathode en graphite polycristallin a un diamètre de 9,8 cm et l’anode en acier inoxydable a un diamètre de 14 cm, la distance entre les électrodes peut être modifiée. La pression est fixée à 0,6 mbar. Plusieurs diagnostics, tels que les sondes de Langmuir, la spectroscopie optique d’émission, la diffusion laser et la spectroscopie FTIR ex-situ, sont utilisés pour caractériser le plasma et les nanoparticules.

L’auteur a synthétisé des nanoparticules pour deux distances inter-électrodes de 5 et 14 cm. Dans les deux cas les particules produites sont relativement sphériques et amorphes. Les analyses chimiques ont révélé un mélange d’hybridation sp^2 et sp^3 du carbone ainsi que

l'incorporation d'hydrogène et d'oxygène. Il a établi, pour ces deux distances, la distribution des tailles des nanoparticules. Ainsi, pour un espace inter électrodes $d = 5$ cm, celle-ci peut être approchée par une loi normale dont la valeur moyenne est de 34,4 nm, alors que pour $d = 14$ cm, la distribution suit une loi log-normale et la valeur moyenne est de 53,8 nm. (La durée de la décharge est de 10 min dans chaque cas)

De plus, pour $d = 14$ cm, les poudres obtenues gardent globalement une forme sphérique mais présentent une porosité de surface plus importante que celles obtenues dans le cas pour $d=5$ cm. Elles sont moins compactes et présentent une forme "chou-fleur", qui indique une croissance radiale produite par effet d'ombrage, caractéristique d'une agglomération d'espèces neutres isotropes et de mobilité de surface réduite.

I.4 Piégeage de poudres et leur positions

Afin d'expliquer la distribution spatiale des poudres et leur transport dans le plasma, plusieurs auteurs ^[9-11, 21, 46-47, 48, 49] ont étudié les forces agissant sur les poudres, telles que la force de gravité, la force électrique (F_e), la force ionique (F_i), la force résistive des neutre (F_n) et la force thermophoretique (F_{th}).

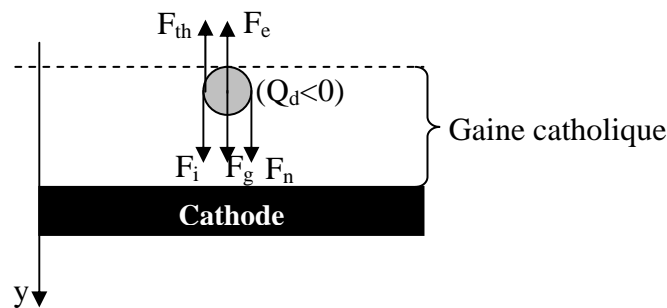


Figure I-13 : Forces principales agissant sur une particule

Sous l'effet de ces différentes forces avec différents sens, les poudres peuvent être piégées dans la gaine cathodique. La Figure I-13 montre les directions de ces forces agissant sur les poudres chargées négativement lorsque la cathode est placée en bas. Ces forces sont proportionnelles au rayon des poudres. De plus, à part la force de gravité, les autres forces dépendent de la distance de la cathode. La position spatiale de poudres avec différentes tailles est donc différente.

I.4.1 Bilan des forces exerçant sur les poudres

Les travaux de T. Nitter donnent une analyse relativement complète^[10]. Il a choisi une décharge asymétrique : la surface de l'électrode basse couplée avec le générateur RF est

moins importante que celle de l'électrode haute reliée à la masse. Ils ont étudié les différents cas : la gaine RF sans collision et la gaine RF avec collisions^[50-56].

1.4.1.1 Force de gravité

L'intensité de la force de gravité F_g est donnée par :

$$F_g = m_d \times g \quad \text{Équation I-17}$$

où m_d est la masse d'une particule et g l'accélération de gravité.

Dans le cas de poussières sphériques on peut écrire

$$F_g = \frac{4}{3} \pi r^3 \gamma_d g \quad \text{Équation I-18}$$

avec r le rayon d'une particule et γ_d la masse volumique des poudres.

1.4.1.2 Force électrique

Le physicien français, Charles Augustin de Coulomb, a proposé une force électrique qui accélère les particules chargées dans le champ électrique. Selon la loi de Coulomb, cette force est donnée par :

$$F_e = q \times E \quad \text{Équation I-19}$$

où $E = -dV/dx$ est le champ électrique local et q est la charge d'une particule.

Afin de détailler l'équation **I-19**, ici nous étudions la charge d'une particule sphérique isolante dans le plasma.

Des poudres sont chargées continuellement par les collections électronique et ionique dans le plasma.^[57-64] Le flux des charges en moyenne s'exerçant sur une particule est donné par :

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_j I_j \quad \text{Équation I-20}$$

où j représente les différentes espèces dans le plasma (les électrons et les ions).

Du fait que les électrons, qui ont une vitesse très élevée par rapport à celle des ions, rencontrent les poudres en premier, ces poudres se chargent négativement, ce qui provoque la répulsion des électrons et l'attraction des ions. Pour une particule isolée, il se crée un équilibre entre le flux d'ions et le flux d'électrons, ainsi que $\sum_{j0} I_{j0} = 0$, où I_{j0} représente le courant à l'équilibre, ce qui signifie que la surface des particules acquiert un certain potentiel

communément appelé “potentiel flottant V_f ”. De plus, ce potentiel est généralement inférieur au potentiel du plasma.

Un modèle fondamental OML* est proposé pour prédire les courants électrique et ionique s’exerçant sur une particule.^[65, 66] Les courants électronique et ionique collectés par une particule sphérique isolante sont calculés par ^[67] :

$$I_e(t) = -n_e(t)e\pi \cdot r^2 \left(\frac{8kT_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{eU}{kT_e}\right) \quad \text{Équation I-21}$$

$$I_i(t) = n_i(t)e\pi \cdot r^2 \left(\frac{8kT_i}{\pi m_i} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{eU}{kT_i}\right) \quad \text{Équation I-22}$$

où k est la constante de Boltzmann, $n_e(t)$ et $n_i(t)$ sont les densités électronique et ionique, et U est le potentiel de surface de poudre relativement au potentiel du plasma et $U = V_p - V_f$ où V_p est le potentiel du plasma et V_f le potentiel flottant.^[68]

Lorsqu’un équilibre entre le flux d’ions et le flux d’électrons vers une particule est créé, la somme des courants électrique et ionique est égale à zéro. Après l’équation **I-21** et **I-22**, nous pouvons acquérir ($V_p - V_f$).

Si l’on considère une particule sphérique, de rayon (r) inférieur à la distance moyenne entre les particules, la charge q de cette particule est donnée par ^[69, 70] :

$$q = 4 \pi \epsilon_0 r \times (V_p - V_f) \quad \text{Équation I-23}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide.

Ici, nous avons considéré une particule sphérique isolante chargée. Cependant, dans la réalité, plusieurs effets^[64], tels que la concentration de poudres^[71], l’émission d’électrons^[71, 72], le piégeage des ions^[73, 74] et la fluctuation des charges^[74, 75], etc., influent sur la charge des poudres. En conséquence, il est très difficile de préciser la charge réelle des poudres. En fait, nous ne pouvons analyser les caractéristiques électriques des poudres que qualitativement. La charge électrique d’une poudre est directement liée à sa taille, une poudre de 1 μm peut porter plus d’un millier d’électrons sur sa surface.

* OML: orbit motion limited

1.4.1.3 Force ionique

Le flux ionique exerce une force sur une particule principalement par deux façons : (1) les ions transfèrent la quantité de mouvement à une particule par l'action directive, (2) les ions transfèrent la quantité de mouvement par les collisions Coulomb avec les poudres chargées, cela concerne deux mécanismes (la résistance de collection et la résistance de Coulomb).^[76]

Utilisant les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement angulaire, la résistance de Coulomb et la résistance de collection sont calculées par les formules suivantes :

$$F_{i,coul} = \sigma_{coul} \times \Gamma_m = -\frac{2\pi r^2 n_i (eU)^2}{m_i v_i^2} \ln \Lambda \quad \text{Équation I-24}$$

$$F_{i,coll} = \sigma_{coll} \times \Gamma_m = -\pi r^2 m_i n_i v_i^2 \left(1 - \frac{2eU}{m_i v_i^2}\right) \quad \text{Équation I-25}$$

où σ_{coul} : la section transversale du transfert de la quantité de mouvement pour la résistance de Coulomb,

σ_{coll} : la section transversale du transfert de la quantité de mouvement pour la résistance de collection,

Γ_m : le flux de quantité de mouvement, $\Gamma_m = -m_i \cdot n_i \cdot v_i^2$

r : le rayon des poudres,

n_i : la densité des ions,

U : le potentiel des poudres lié au potentiel local du plasma dans la gaine,

m_i : la masse ionique,

v_i : la vitesse du flux ionique,

$$\Lambda = \left(\frac{\lambda_D^2 + b_0^2}{b_{coll}^2 + b_0^2} \right), \text{ où } \lambda_D \text{ est la longueur de Debye, } b_0 = \frac{aeU}{m_i v_i^2} \text{ et } b_{coll} = a \left(1 - \frac{2eU}{m_i v_i^2}\right)^{1/2}.$$

Remarque : lorsque les poudres ont une vitesse v_d , la vitesse v_i dans les formules ci-dessus doit être remplacée par la vitesse relative ($v_i - v_d$).

1.4.1.4 Force résistive des neutres

La force résistive des neutres est introduite lorsqu'il existe une vitesse relative entre les poudres et le gaz neutre.

Pour $s \ll 1$, où $s = \frac{|v_d - v_n|}{\sqrt{2}v_{Tn}}$ (v_d est la vitesse de la particule, v_n la vitesse du flux de gaz

neutre et v_{Tn} la vitesse thermique de gaz neutre), cette force peut être donnée par l'expression Epstein^[77, 78] pour la réflexion spéculaire (pour une surface lisse) et la réflexion diffusée (pour une surface rugueuse) :

$$F_{neu,s} = -\frac{8}{3} \sqrt{2\pi} r^2 m_n n_n v_{Tn} (v_d - v_n) \quad \text{Équation I-26}$$

$$F_{neu,d} = -\frac{8}{3} \sqrt{2\pi} r^2 m_n n_n v_{Tn} \left(1 + \frac{\pi}{8}\right) (v_d - v_n) \quad \text{Équation I-27}$$

Pour $s \gg 1$ ($|v_d - v_n| \gg v_{th}$), les deux expressions sont synthétisées par l'équation suivante :

$$F_{neu} = -\pi r^2 n_n m_n |v_d - v_n| \cdot (v_d - v_n) \quad \text{Équation I-28}$$

Avec la température ambiante, la vitesse thermique de l'Argon $v_{th} \approx 400 \text{ m.s}^{-1}$, est plus importante que celle des poudres. En conséquence, l'expression Epstein est plus appropriée.

Les réflexions spéculaire et diffuse sont deux hypothèses extrémales pour décrire les collisions entre les particules et le gaz neutre. En prenant en compte la situation intermédiaire, on a introduit un coefficient α_{ac} pour signer la probabilité de la réflexion diffuse et il dépend de la propriété de surface des particules. En conséquence, Perrin et al.^[79] et Bœuf et al.^[80] ont modifié l'expression d'Epstein (Eq. I-26 et I-27) :

$$F_{neu} = -\frac{8}{3} \sqrt{2\pi} r^2 m_n n_n v_{Tn} \left(1 + \alpha_{ac} \frac{\pi}{8}\right) \cdot (v_d - v_n) \quad \text{Équation I-29}$$

où $\alpha_{ac} = 0$ pour la réflexion spéculaire et $\alpha_{ac} = 1$ pour la réflexion diffuse.

1.4.1.5 Force thermophorétique

Lorsqu'il existe un gradient de température dans le gaz neutre, une force thermophorétique va agir sur les poudres. Sa direction est opposée à celle du gradient de température. Cette force est calculée par^[81, 82] :

$$F_{th} = - \frac{16}{15} \pi r^2 \frac{\lambda_{trans}}{v_{th}} \nabla T_n \quad \text{Équation I-30}$$

où λ_{trans} est la conductibilité thermique du gaz et ∇T_n est le gradient de température du gaz neutre.

I.4.2 Relation entre ces forces et le rayon de poudres

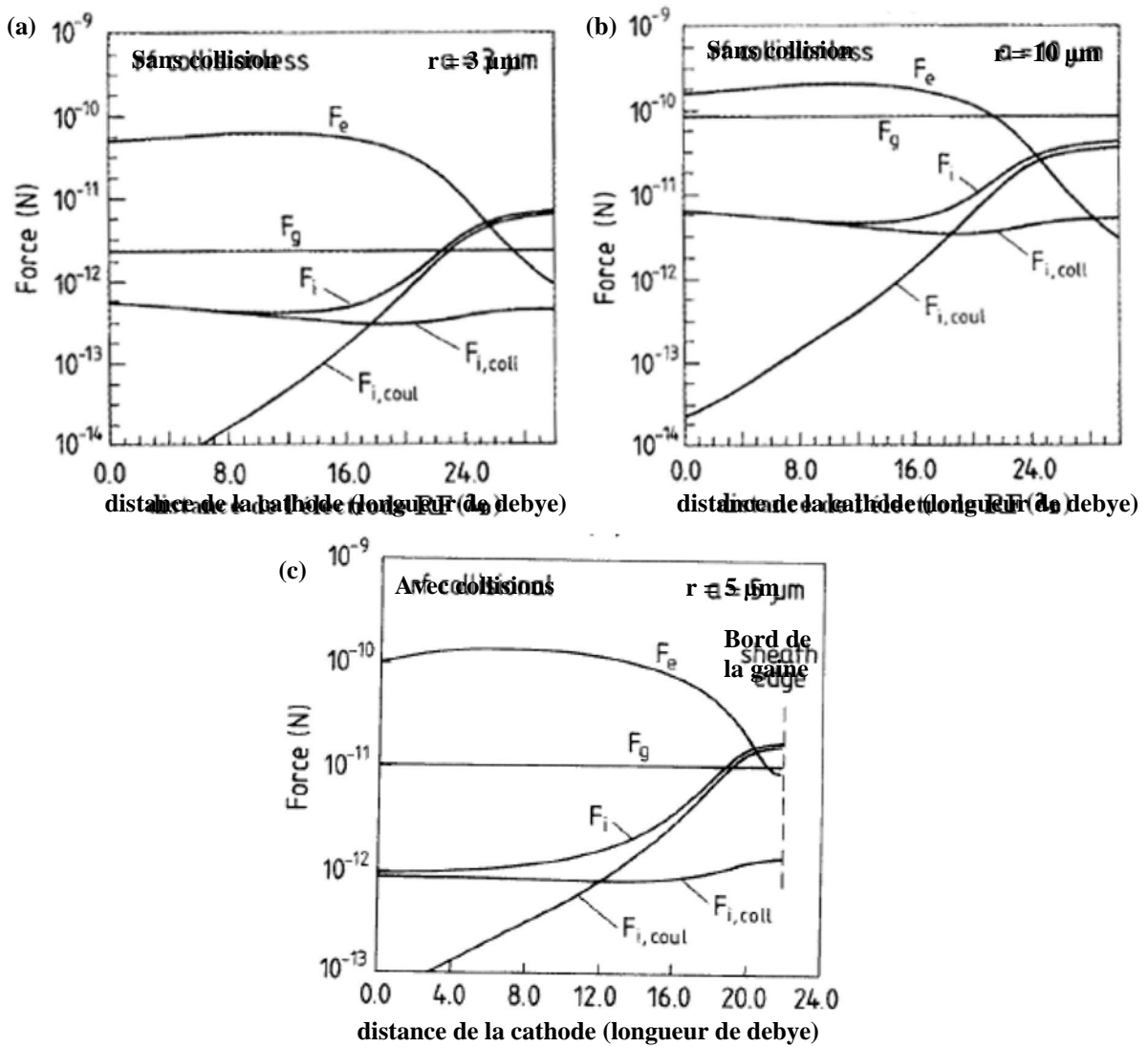


Figure I-14 : Evolution des forces en fonction de la distance à la cathode pour les poudres de rayon 3 µm (a) et 10 µm (b) dans la gaine sans collision et 5 µm dans la gaine avec collisions (c)^[10]

En général, la force de gravité (F_g), la force électrique (F_e) et la force ionique (F_i) sont les plus importantes. Ces forces dépendent de la distance de la cathode. M. Nitter a donc étudié l'évolution de ces trois forces en fonction de la distance à la cathode (Figure I-14) pour les poudres de rayon 3 µm (a) et 10 µm (b) dans la gaine RF sans collision et 5 µm dans la gaine RF avec collisions (c).

En correspondant d'un rayon de poudres, l'auteur a calculé la somme de ces trois forces : $F_s = F_g + F_i + F_e$. Ainsi, l'évolution de la somme de ces forces (F_s) en fonction de la distance à la cathode est montrée sur la Figure I-15 : (a) pour différents rayons des poudres ($a=5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ et $15 \mu\text{m}$) dans la gaine RF sans collision et (b) pour différents rayons des poudres ($a=3 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ et $17 \mu\text{m}$) dans la gaine RF avec collisions.

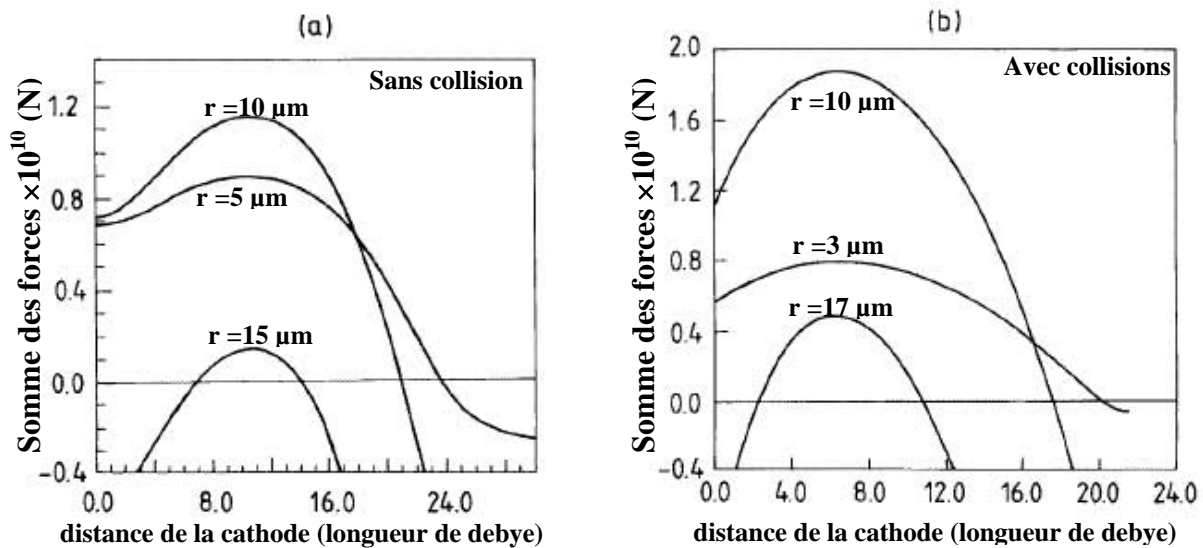


Figure I-15 : Evolution de la somme des forces (F_s) en fonction de la distance à la cathode pour différents rayons de poudres : (a) dans la gaine sans collision et (b) dans la gaine avec collisions^[10] (● les positions de balance)

Pour différents rayons des poudres, la force F_s existe toujours un maximum local, qui correspond à une position, nommée “point critique”. Pour la gaine RF, le point critique est au milieu de la gaine. Dans la Figure I-15 (a), pour les poudres de rayons $5 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$, il existe une position de balance ($F_s = 0$). Mais pour les poudres de rayon $15 \mu\text{m}$, il existe deux positions de balance : la position intérieure n'est pas stable ($dF_n/dx > 0$) mais celle extérieure est stable. Dans la Figure I-15 (b), nous constatons le même phénomène.

D'après la Figure I-15, les poudres avec différents rayons correspondent à différentes positions de balance ($F_s=0$). Ainsi, l'auteur a tracé l'évolution du rayon des poudres en fonction des positions de balance (Figure I-16). La courbe pointillée montre cette évolution dans le cas sans collision et la courbe en trait plein montre l'évolution dans le cas avec collision. De plus, lors de la prise en compte des gradients de température de -2500 K/m et 2500 K/m , la courbe en trait plein est corrigée, comme les deux courbes en trait plein extérieures, pour signifier l'effet de la force thermophorétique.

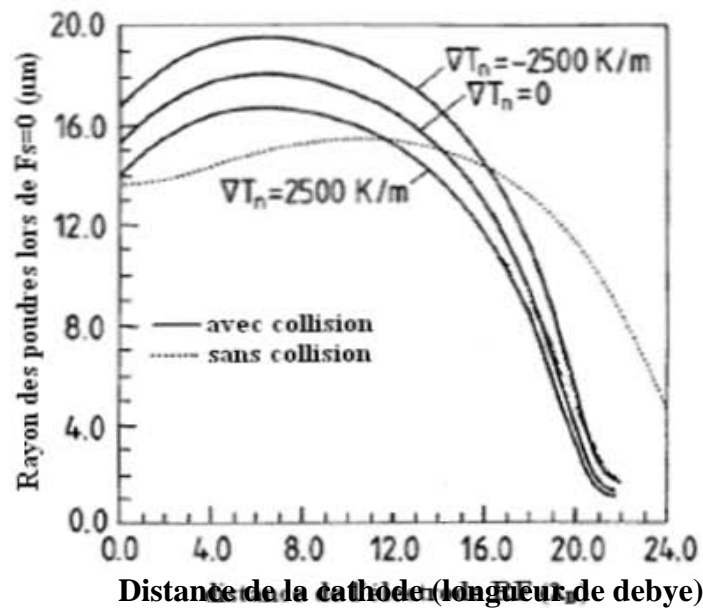


Figure I-16 : Evolution du rayon des poudres en fonction de la distance à la cathode lors de $F_s=0$ ^[10]

Enfin, nous constatons que plus près de la cathode, la taille des poudres correspondante à ce point de balance est plus grande.

I.5 Conclusion

D'après les études expérimentales précédentes, nous pouvons concevoir des schémas généraux pour la formation des poudres. Plusieurs techniques de diagnostic nécessaires afin de caractériser le plasma poussiéreux et les poudres collectées sont dès lors envisageables. De plus, plusieurs modèles liant la charge des poudres et les forces agissant sur elles existent.

Afin de comprendre l'origine des poudres, leur distribution spatiale et leur transport dans les tokamaks, nous réaliserons une série d'études expérimentales dans un plasma RF.

En prenant en compte la forte dissociation de C_2H_2 , nous choisissons ce gaz comme source de carbone auxiliaire afin de former les poudres carbonées dans un mélange avec l'Argon, qui est choisi pour sa bonne aptitude à l'ionisation. A l'aide de plusieurs diagnostics, tels que : la spectroscopie optique d'émission, la diffusion du rayonnement, la spectroscopie FTIR, les mesures de caméra rapide, la microscopie électronique à balayage, nous souhaitons comprendre les mécanismes de formation des poudres et leur croissance, ainsi que leur transport dans le plasma.

Références

- [1] <http://www.iter.org>
- [2] P. Roubin, C. Martin, M. Richou, C. Pardanaud, C. Brosset et B. Pégourié, X^{ème} congrès de la division plasmas de la société française de physique, Paris (2008)
- [3] J. Winter, Plasma Phys. Control. Fusion 46(12B), B583 (2004)
- [4] J. Winter, Plasma Phys. Control. Fusion 40, 1201 (1998)
- [5] R. Mitteau, D. Guilhem, R. Reichle, J. C. Vallet, H. Roche, Y. Buravand, et *al.*, Nucl. Fusion 46, S49 (2006)
- [6] C. Arnas, C. Dominique, P. Roubin, C. Martin, C. Brosset et B. Pégourié, J. Nucl. Mat. 353, 80 (2006)
- [7] G. Federici, Nucl. Fusion 41(12), 1967 (2001)
- [8] T. Hino, H. Yoshida, M. Akida, S. Suzuki, Y. Hirohata, Y. Yamauchi et K. Nakamura, Nucl. Fusion 45, 894 (2005)
- [9] D. Samsonov, S. Zhdanov, G. Morfill et V. Steinberg, New J. Phys. 5, 24.1 (2003)
- [10] T. Nitter, Plasma Sources Sci. Technol. 5, 93 (1996)
- [11] S. Hong, J. Berndt et J. Winter, Plasma Sources Sci. Technol. 12(1), 46 (2003)
- [12] O. Ishihara, J. Phys. D: Appl. Phys. 40, R121 (2007)
- [13] H. Kobayashi, A. T. Bell et M. Shen, Macromolecules 7, 277 (1974)
- [14] J. M. Tibbitt, R. Jensen, A. T. Bell et M. Shen, Macromolecules 10, 647 (1977)
- [15] A. A. Howling, B. Strahm, P. Colsters, L. Sansonnens et Ch. Hollenstein, Plasma Sources Sci. Technol. 16, 679 (2007)
- [16] Y. Watanabe, Plasma Phys. Control. Fusion 39, A59 (1997)
- [17] Y. Watanabe, J. Phys. D :Appl. Phys. 39, R329 (2006)
- [18] Y. Hayashi et K. Tachibana, Japan. J. Appl. Phys. 33, L476 (1994)
- [19] M. Shiratani, H. Kawasaki, T. Fukuzawa, T. Yoshioka, Y. Ueda, S. Singh et Y. Watanabe, Japan. Appl. Phys. 79, 104 (1996)
- [20] A. Plain, J. Appl. Phys. 83(8), 4012 (1998)
- [21] I. Géraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud et A. Plain, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 8, 83 (1999)
- [22] V. Massereau-Guilbaud, I. Géraud-Grenier et A. Plain, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 11, 71 (2000)

- [23] I. Géraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud et A. Plain, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 14, 187 (2001)
- [24] I. Géraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud et A. Plain, *High Technol. Plasma Process.* 8, 23 (2004)
- [25] I. Géraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud et A. Plain, *Surf. Coat. Tech.* 187, 336 (2004)
- [26] J. Pereira, V. Massereau-Guilbaud, I. Géraud-Grenier et A. Plain, *Plasma Process. Polym.* 2, 633 (2005)
- [27] J. Pereira, I. Géraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud et A. Plain, *Thin Solid Films* 482, 226 (2005)
- [28] T. Vandelde, T. D. Wu, C. Quaeys, J. Vlekken, M. D'Olieslaeger et L. Stals, *Thin Solid Films* 159, 340 (1999)
- [29] S. Hong, J. Berndt et J. Winter, *Surf. Coat. Technol.* 174-175, 754 (2003)
- [30] J. Berndt, S. Hong, E. Kovačević, I. Stefanović et J. Winter, *Vacuum* 71, 377 (2003)
- [31] J. C. Schauer, S. Hong et J. Winter, *Plasma Sources Sci. Technol.* 13, 636 (2004)
- [32] S. H. Hong, Rapport de thèse « From Thin Films to Nanoparticles : Investigation of Polymerization Processes in Capacitively Coupled Hydrocarbon Plasmas », Université de Bochum, Allemagne (2004)
- [33] G. V. Helden, M. T. Hsu, N. G. Gotts et M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* 97, 8182 (1993)
- [34] G. V. Helden, M. T. Hsu, N. G. Gotts et M. T. P. R. Kemper et M. T. Bowers, *Chem. Phys. Lett.* 204, 15 (1993)
- [35] V. A. Schweigert, A. L. Alexandrov, Y. N. Morokov et V. M. Bedanov, *Chem. Phys. Lett.* 238, 110 (1995)
- [36] V. A. Schweigert, A. L. Alexandrov, Y. N. Morokov et V. M. Bedanov, *Chem. Phys. Lett.* 235, 221 (1995)
- [37] S. Stoykov, C. Eggs et U. Kortshagen, *J. Phys. D : Phys* 34, 2160 (2001)
- [38] I. Stefanovic, E. Kovacevic, J. Berndt et J. Winter, *J. Phys. : Conference Series* 71, 012015 (2007)
- [39] I. Stefanovic, E. Kovacevic, J. Berndt et J. Winter, *New J. Phys.* 5, 39.1 (2003)
- [40] L. Boufendi et A. Bouchoule, *Plasma Sources Sci. Technol.* 11, A211 (2002)
- [41] M. Mikikian, L. Boufendi, A. Bouchoule, H. M. Thomas, G. E. Morfill, A. P. Nefedov, V. E. Fortov et l'équipe de PKE-Nefedov, *New J. Phys.* 5, 19.1 (2003)
- [42] <http://pacs.mpe-garching.mpg.de/theory/plasma-crystal/PKE/PKE-hardware.html>

- [43] D. Samsonov, S. Zhdanov, G. Morfill et V. Steinberg, *New J. Phys.* 5, 24.1 (2003)
- [44] A. P. Nefedov, G. J. Morfill, V. E. Fortov, et etc., *New J. Phys.* 5, 33.1 (2003)
- [45] C. Dominique, rapport de thèse « Etude d'une décharge à pulvérisation cathodique pour la production de poussières carbonées et étude de la croissance des nanoparticules produites », Université de Provence, France (2006)
- [46] I. Denysenko, M. Y. Yu, L. Stenflo et S. Xu, *Phys. Rev. E* 72, 016405 (2005)
- [47] O. Havnes, T. Nitter, V. Tsytovich, G. E. Morfill et T. Hartquist, *Plasma Sources Sci. Technol.* 3, 448 (1994)
- [48] S. A. Khrapak et G. E. Morfill, *Phys. Rev. E* 69, 066411 (2004)
- [49] I. Denysenko et M. Y. Yu, *Phys. Plasma* 12, 042102 (2005)
- [50] J. W. Coburn et E. Kay, *J. Appl. Phys.* 43, 4965 (1972)
- [51] K. Köhler, J. W. Coburn, D. E. Horne et E. Kay, *J. Appl. Phys.* 57, 59 (1985)
- [52] K. U. Riemann, *J. Appl. Phys.* 65, 999 (1989)
- [53] S. Biehler, *Appl. Phys. Lett.* 54, 317 (1989)
- [54] V. A. Godyak, *J. Plasma Phys.* 2, 78 (1976)
- [55] M. A. Lieberman, *Plasma Sci.* 16, 638 (1988)
- [56] N. Sternberg et V. A. Godyak, *J. Comp. Phys.* 111, 347 (1994)
- [57] E. Thomas et M. Watson, *Phys. Plasma* 7(8), 3194 (2000)
- [58] D. Z. Wang, D. Y. Liu et J. Y. Liu, *J. Appl. Phys.* 88(3), 1276 (2000)
- [59] S. Nunomura, N. Ohno et S. Takamura, *Phys. Plasma* 5(10), 3517 (1998)
- [60] A. A. Mamun et P. K. Shukla, *Phys. Plasma* 10(5), 1518 (2003)
- [61] L. J. Hou, Y. N. Wang et Z. L. Miskovic, *Phys. Rev. E* 68, 016410 (2003)
- [62] S. Robertson, A. A. S. Gulbis, J. Colwell et M. Horanyi, *Phys. Plasma* 10(10), 3874 (2003)
- [63] C. Arnas, M. Mikikian et F. Doveil, *Phys. Rev. E* 60(6), 7420 (1999)
- [64] J. Goree, *Plasma Sources Sci. Technol.* 3, 400 (1994)
- [65] I. B. Bernstein et I. N. Rabinowitz, *Phys. Fluids* 2, 112 (1959)
- [66] F. F. Chen, *Plasma Phys.* 7, 47 (1965)
- [67] J. E. Allen, *Phys. Scr.* 45, 497 (1992)
- [68] O. Havnes, C. K. Goertz, G. E. Morfill, E. Grun et W. Ip, *J. Geophys. Res.* 92, 2281 (1987)
- [69] E. C. Whipple, T. G. Northrop et D. A. Mendis, *J. Geophys. Res.* 90, 7405 (1985)

- [70] K. R. Rajkhowa et H. Ramachandran, *Phys. Plasma*, 11(3), 1203 (2004)
- [71] O. Havnes, T. K. Aanesen et F. Melands, *J. Geophys. Res.* 95, 6581 (1990)
- [72] M. Meyer-Vernet, *Astronphys.* 105, 98 (1982)
- [73] J. Goree, *Phys. Rev. Lett.* 69, 277 (1992)
- [74] S. J. Choi et M. J. Kushner, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 22, 138 (1994)
- [75] C. S. Cui et J. Goree, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 22, 151 (1994)
- [76] T. G. Northrop et T. J. Birmingham, *Planet Space Sci.* 38, 319 (1990)
- [77] P. S. Epstein, *Phys. Rev.* 23, 710 (1924)
- [78] P. K. Shukla et A. A. Mamun, *Plasma Phys. Control. Fusion* 44, 395 (2002)
- [79] J. Perrin, P. Molinas-Mata et P. Belenguer, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 27(12), 2499 (1994)
- [80] C. Punset, S. Cany et J. P. Bœuf, *J. Appl. Phys.* 86, 124 (1999)
- [81] L. Waldmann et K. H. Schmitt, *J. Aerosol Sci.* 137 (1966)
- [82] O. Havnes, T. Nitter, V. Tsytovich, G. E. Morfill et T. Hartquist, *Plasma Sources Sci. Technol.* 3, 448 (1994)

Chapitre II :

Dispositifs expérimentaux et visualisation de poussières grosses

Chapitre II : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET VISUALISATION DE POUSSIÈRES GROSSES

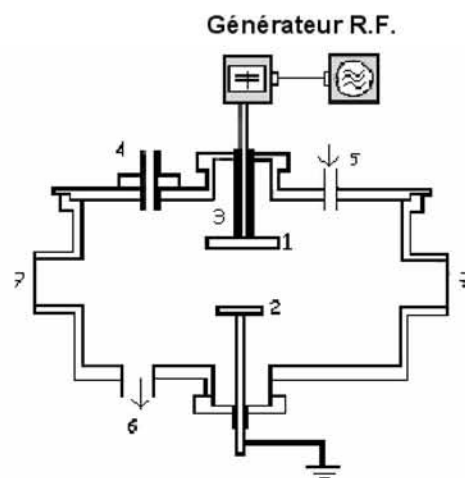
Dans ce chapitre, nous présentons d'abord notre réacteur expérimental et diagnostique que nous avons utilisé. Ensuite nous montrons les premiers résultats obtenus à l'aide de la caméra rapide.

II.1 Réacteur et conditions expérimentales

Les différentes études présentées dans cette thèse ont été réalisées dans un réacteur cylindrique en inox de diamètre 30 cm et de hauteur 35 cm. Cette enceinte est équipée de nombreux hublots en quartz permettant l'observation du plasma. L'arrivée de gaz et la jauge de pression sont installées au dessus de la chambre du réacteur. Une photographie de l'enceinte et son schéma sont présentés sur la Figure II-1 (a) et (b), respectivement.



(a) Photographie du dispositif



(b) Schéma de l'enceinte : 1 cathode, 2 anode, 3 isolant, 4 entrée de gaz, 5 jauge de pression, 6 pompe, 7 hublot

Figure II-1 : Photographie et schéma de l'enceinte

Une pompe à palettes (Leybold AS 8-16) équipée d'un filtre à poussières permet d'atteindre un vide inférieur à 10^{-3} torr. Le gaz est injecté dans l'enceinte par une micro-fuite et le débit des gaz est contrôlé par des débitmètres massiques. La pression est mesurée à l'aide d'une jauge capacitive (Balzers TPG252).

Le temps de résidence moyen des molécules de gaz ($T_{\text{Résidence}}^{[1-3]}$) est donné par :

$$T_{\text{Résidence}} = \frac{V \times p}{Q \times p_0} = \frac{p}{760} \cdot \frac{60}{Q} V$$

Équation II-1

où p_0 est la pression atmosphérique et p est la pression dans la chambre réactionnelle en Torr, Q le débit d'injection des gaz en sccm* et V le volume total de l'enceinte en cm³. Dans nos expériences, la pression varie de 200 mtorr à 1 torr, le débit total d'injection des gaz de 10 à 20 sccm et le volume du réacteur est de 25000 cm³. Donc le temps de résidence moyen de gaz évolue de 39 à 197 s.

Nous réglons la pression et le débit de gaz afin d'assurer un renouvellement suffisant du mélange gazeux en espèces réactives.

La cathode placée en haut du réacteur est alimentée grâce à un générateur radiofréquence fonctionnant à 13,56 MHz (Dressler Cesar 133). Une boîte d'accord automatique placée entre le générateur et l'enceinte permet d'optimiser le couplage de la puissance. L'anode, reliée à la masse, est disposée à 8 cm en-dessous de la cathode (Figure II-2). Le diamètre des deux électrodes est de 5cm.

La source en carbone nécessaire à la synthèse des poussières est apportée soit par pulvérisation d'une cathode en graphite en utilisant comme gaz de l'argon, soit par addition d'acétylène au plasma en utilisant une cathode en inox.

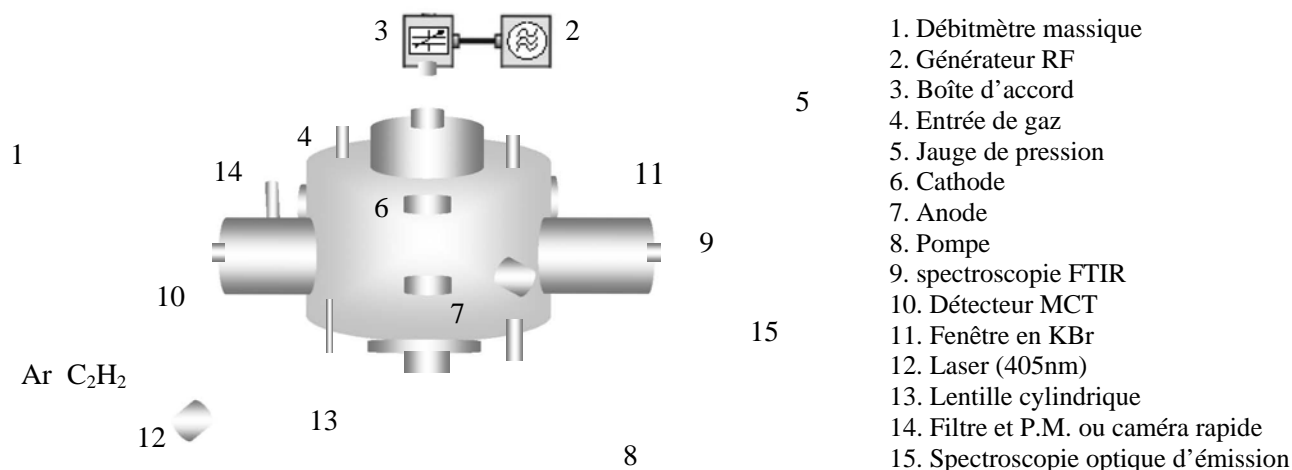


Figure II-2 : Montage du réacteur et de certains diagnostics in-situ

Les poussières sont récupérées en fin de traitement sur un substrat de silicium précédemment disposé au centre de l'anode. Le substrat de silicium est de qualité infra-rouge (bonne transmission dans l'IR) permettant une caractérisation par FTIR.

* Standard Cubic Centimeters per minute (cm³/min)

Après chaque décharge, le réacteur est nettoyé à l'alcool et le dépôt sur les électrodes est enlevé par polissage.

L'enceinte est ensuite mise sous vide pendant une durée minimale de deux heures afin d'obtenir un vide inférieur à 10^{-3} torr. Dans le cas de l'utilisation d'acétylène comme source de carbone, un plasma d'hydrogène (20 Watt, 200 mTorr) est utilisé pour finir le nettoyage de l'enceinte. Après refroidissement du réacteur, la synthèse des poussières peut alors débuter.

II.2 Dispositif diagnostic

II.2.1 Diagnostics plasma

Pour appréhender la réactivité des espèces présentes dans le plasma, et étudier les mécanismes de croissance des poussières dans la phase gazeuse, ainsi que l'évolution temporelle et spatiale de leur distribution en volume, plusieurs moyens de diagnostics in-situ du plasma sont à notre disposition.

- La Spectroscopie Optique d'Emission (OES) résolue temporellement : l'objectif est d'étudier l'évolution de certaines espèces dans des états excités électroniquement, en particulier : le carbone atomique à 247 nm, C_2 à 516 nm, CH à 431 nm, H_α à 656 nm et H_β à 486 nm...
- La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre atomes, permet de détecter différents radicaux au cours du temps (CH, OH, CN...)
- Une caméra vidéo rapide FASTCAM-SA1 (Figure II-3) à haute sensibilité permet d'observer le transport des poudres de grandes tailles et de déterminer leurs trajectoires par le suivi individuel.



Figure II-3 : Caméra FASTCAM-SA1

La caméra rapide dispose d'un capteur CMOS 12 bits et de 1024x1024 pixels de résolution et permet la saisie de 5400 images/s à pleine résolution. En plus, elle dispose de 8

Go de mémoire interne lui permettant l'acquisition et le stockage de 12 s de vidéo à pleine résolution à la cadence de 1000 images/s.

Différentes optiques peuvent être adaptées sur la caméra. En pratique, les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant un objectif macro de 105 mm associé à une bague allonge ce qui permet d'obtenir un meilleur grossissement. En contrepartie, cela réduit la zone de netteté, correspondant à la profondeur du champ focal. La conséquence directe est que seules les poussières situées dans cette zone de netteté réduite peuvent être étudiées, ce qui limite le temps de suivi, les poussières pouvant en effet sortir du champ à cause de leur déplacement.

Le réglage de la caméra pour des cadences d'acquisition élevées s'est avéré délicat car la quantité de lumière arrivant au détecteur est faible. La réduction du champ d'observation engendre les mêmes difficultés.

- La diffusion d'un rayonnement (laser ou polychromatique) est utilisée pour analyser l'évolution de la distribution de la taille des poussières en fonction du temps. Dans notre étude, nous utilisons différents types de rayonnement :
 - Laser diode ($\lambda = 405$ nm et 638 nm),
 - Source infrarouge ($\lambda = 2000 - 25000$ nm),
 - Lampe visible Deutérium Halogène ($\lambda = 200 - 1000$ nm).

Le principe de ces diagnostics et leurs opérations expérimentales seront détaillés dans les chapitres VI et V.

II.2.2 Diagnostic ex-situ des poussières

Afin d'analyser les poussières ex-situ deux techniques ont été utilisées :

- La microscopie électronique à balayage (MEB) qui permet de déterminer la taille des particules récoltées en fin de manipulation sur un substrat de silicium. Ces mesures ont été effectuées au service commun de microscopie de l'Université Henri Poincaré. Le dispositif est un microscope HITACHI-FEG (modèle S4800), sa résolution est 1nm.
- La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR)

Un spectromètre FTIR (BRUKER equinox55) est utilisé afin de détecter les liaisons chimiques des poussières récupérées par un substrat de silicium (Figure II-4). Cet appareil permet d'étudier la gamme de longueur d'onde de 2 μm à 25 μm . La taille du faisceau est de

2×3 cm. Un ordinateur permet de régler les différents paramètres du spectromètre : nombre de scans, résolution spectrale et plage de longueur d'onde à analyser. Les paramètres classiquement utilisés sont : 60 scans, 2 cm^{-1} et $500\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$. Les poudres sont analysées immédiatement après l'ouverture du réacteur.

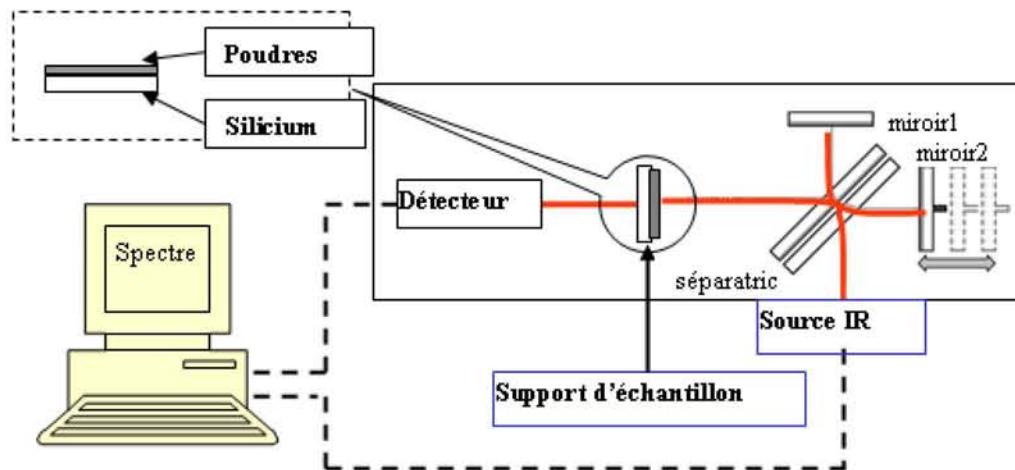


Figure II-4 : Montage expérimental de FTIR pour analyse ex-situ des poussières

II.3 Visualisation de poussières de taille importante

L'observation directe de poussières est possible si leur taille est suffisante. L'utilisation d'une caméra permet alors l'étude du mouvement des particules. L'analyse des trajectoires a été réalisée grâce à l'utilisation d'une méthode de suivi individuel image par image obtenu par caméra rapide.

II.3.1 Observation des poudres

II.3.1.1 Distribution spatiale des poudres de différentes tailles

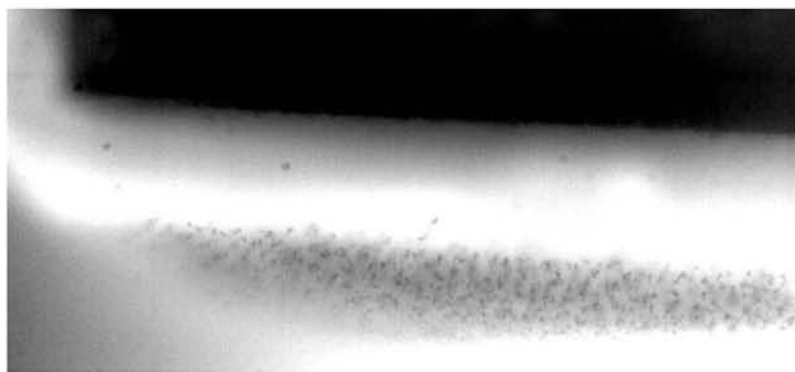


Figure II-5 : Piégeage des poudres dans la gaine

La distribution spatiale des poudres dans le plasma a été étudiée grâce à la caméra rapide (Figure II-5). Les poudres sont piégées dans la gaine cathodique à la lisière du plasma.

La densité des poudres étant très importante, il est difficile de les identifier individuellement. De plus, cette figure présente un manque de netteté incompatible avec le suivi temporel des particules.

Nous avons donc remplacé la cathode circulaire par une cathode rectangulaire (1 cm × 1 cm × 10 cm) et choisi des conditions expérimentales plus favorable à l'observation ($p = 75$ mtorr, $P = 10$ W, 89 % Ar + 14 % C₂H₂).

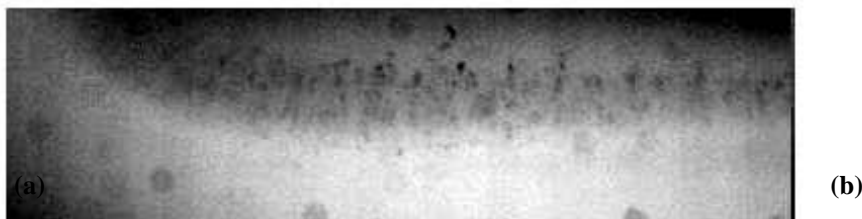


Figure II-6 : Distribution spatiale des poudres avec différentes tailles :
(a) photographie obtenue par Caméra rapide et (b) Modèle supposé

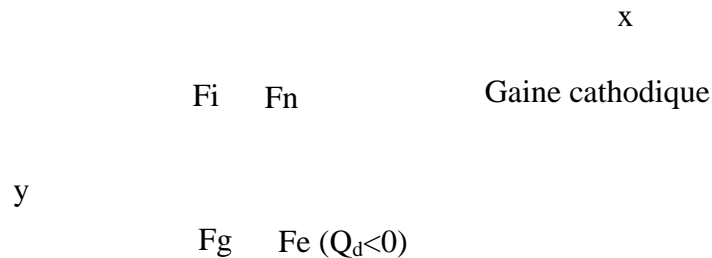


Figure II-7 : Schéma des forces agissant sur une particule dans la gaine cathodique

La Figure II-6 (a) montre la photographie des poudres obtenue par la caméra rapide. On peut observer que suivant leur taille les poudres sont piégées plus ou moins loin de la cathode (Figure II-6 (b)). Les poudres les plus proches de la cathode sont de grands agglomérats dont la taille moyenne est d'environ 200 μm . Au milieu de la zone piégée, la taille des poussières est d'environ 120 μm . Les poudres plus petites sont concentrées en bas de la gaine et ont une taille moyenne de 60 μm . Cette observation est en bon d'accord avec l'analyse de T. Nitter^[4] discutée dans la **section I.4.2**. Mais, une différence avec cette étude est que la direction de la force ionique (F_i) est opposée à celle des forces de gravité (F_g) et électrique (F_e) dans notre plasma (Figure II-7). Cette répartition spatiale ne peut être étudiée qu'en prenant en compte les différentes forces agissant sur les particules. Ceci fera l'objet d'un travail ultérieur.

II.3.1.2 Agglomérats en chaîne



Figure II-8 : Agglomérats en chaîne

Lorsque la durée de la décharge est augmentée, dans les mêmes conditions que précédemment, nous observons un nouveau phénomène : les poudres sont agglomérées en chaîne (Figure II-8) dont la longueur moyenne est d'environ 950 μm . Ces agglomérats en chaîne oscillent lentement horizontalement. Ce phénomène nous pousse à découvrir le lien entre le transport des poudres et les forces exerçant sur eux.

II.3.2 Trajectoire des poudres

Pour pouvoir obtenir les trajectoires des particules nous avons procédé à un suivi individuel de ces particules.

Nous avons visualisé les films obtenus par la caméra rapide image par image et suivi les poussières sur chaque image pixel par pixel. Certaines particules ont été suivies sur plus de 600 pas de temps et plus de 100 trajectoires ont été réalisées. Lors de ces suivis plusieurs obstacles ont été rencontrés : les poussières ne sont pas toujours dans le plan focal de la caméra, on peut donc les perdre de vue ; de plus, lorsque la poussière traquée se situe dans un nuage de poussière, le suivi devient délicat car les poussières se chevauchent.

Nous avons suivis une poudre piégée à l'intérieur d'un nuage de poudres dans la gaine (Figure II-9).

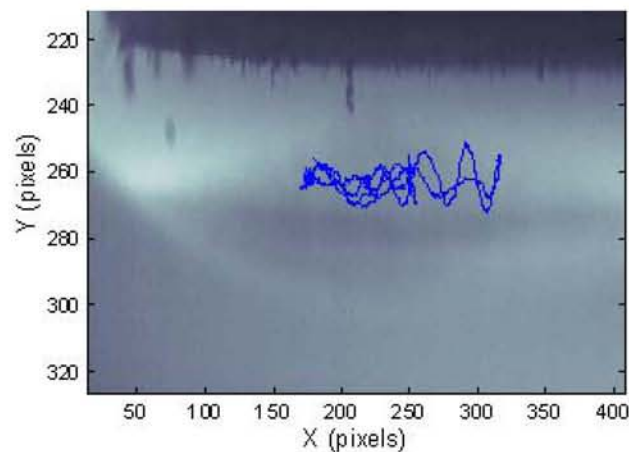


Figure II-9 : Trajectoire d'une poussière^[5]

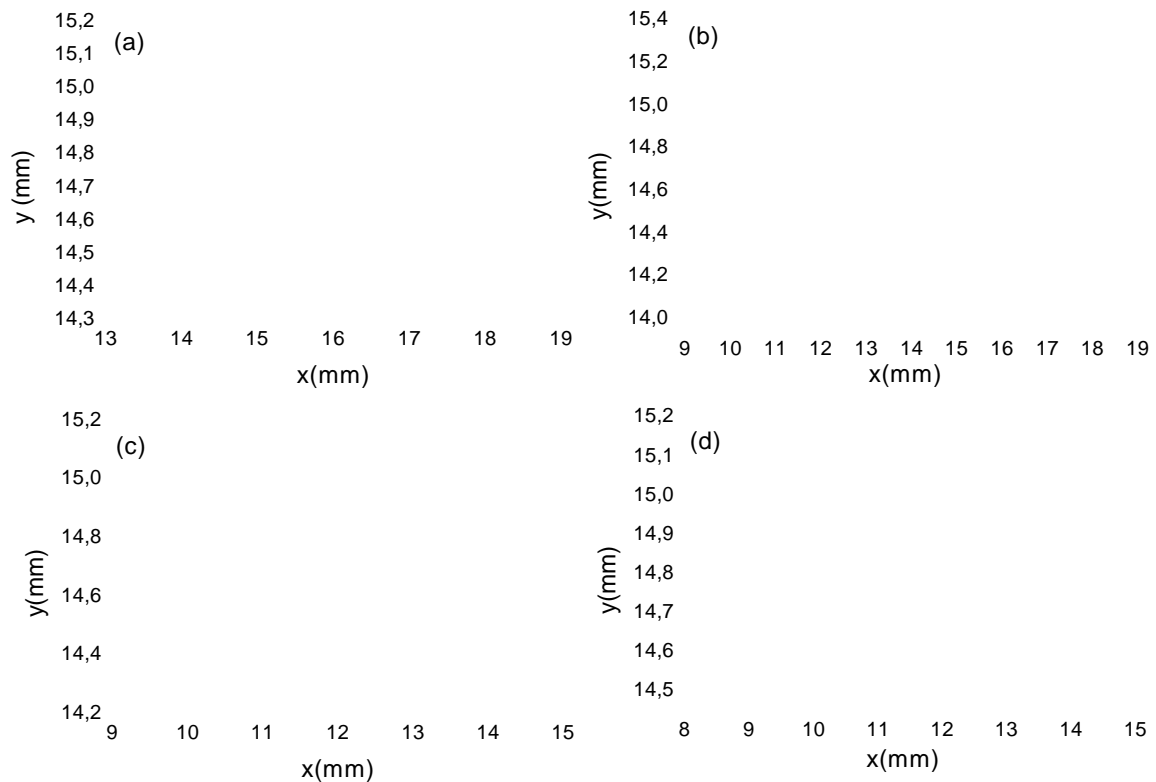


Figure II-10 : Trajectoire d'une poussière pour différente durée : (a) pour 0-64 ms, (b) 65-425 ms, (c) 426-531 ms et (d) 532-642 ms

Afin de mieux préciser la trajectoire de cette poussière, nous séparons sa trajectoire pour différentes durées (Figure II-10 : (a) de 0 à 64 ms, (b) de 65 à 425 ms, (c) de 426 à 531 ms et (d) de 532 à 642 ms). Les flèches signifient le sens du déplacement de la poussière en la direction "x", ainsi que les cercles montrent la tête de ligne et les carrés sont pour le terminus. Nous observons un mouvement de fluctuation des poudres.

Nous avons décomposé le mouvement dans la direction "x" (radiale) (Figure II-11 (a)) et la direction "y" (verticale) (Figure II-11 (b)).

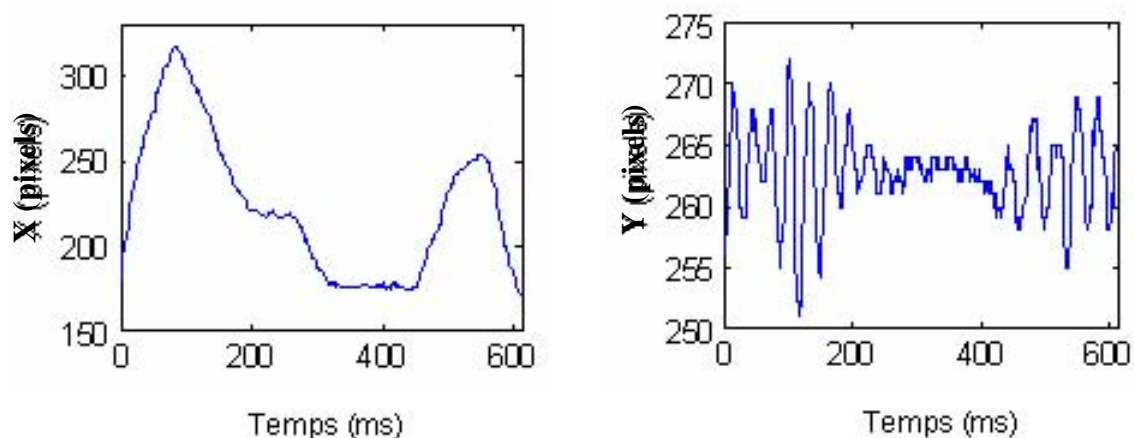


Figure II-11 : Mouvement de la particule en direction "x" (a) et en direction "y" (b)^[5]

Dans la direction “x”, la poudre vibre vers la gauche ou la droite. Et en la direction “y”, la poudre oscille rapidement vers la cathode ou l’anode, avec une fréquence d’environ 33 Hz en moyenne (la période est de 30 ms).

En parallèle, nous mesurons l’évolution de la luminosité de la gaine en fonction du temps. Nous avons constaté une fluctuation lumineuse de la gaine (Figure II–12), dont la fréquence est environ 325 Hz en moyenne (la période de 3 ms).

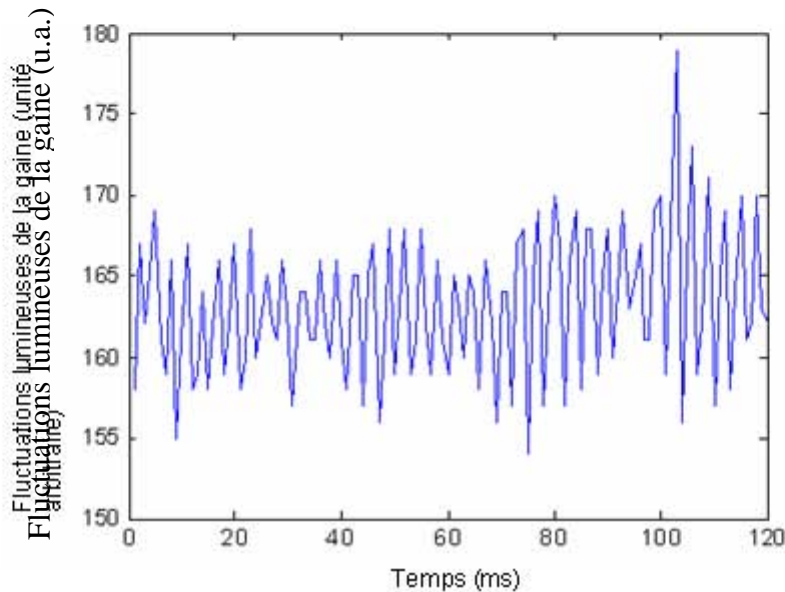


Figure II–12 : Oscillations de la gaine^[5]

En comparant la vibration de poudre en “y” et la fluctuation lumineuses de la gaine, nous constatons que la fluctuation de la gaine ainsi que le mouvement de poudre en “y” présente la même forme d’oscillation^[6-12]. Il se peut donc que le mouvement en “y” soit corrélé avec la fluctuation de la gaine, du fait que la hauteur des poudres enlevées au bord de la gaine cathodique est liée à la tension bias V_{DC} ^[13], la pression^[14, 15] et à la longueur de Debye.^[16, 17]

Cette observation a motivé de nouvelles recherches afin de déterminer s’il existe un lien entre la taille de la poussière et sa réponse à la fluctuation extérieure, ce qui pourrait ouvrir des perspectives pour le contrôle du transport des poussières dans d’autres installations.

II.3.3 Transport des poudres lors de l’augmentation de la puissance

La Figure II–13 montre le transport des poudres lors de l’augmentation de la puissance de 20 W à 100 W. Lorsque $t = 0$ ms, la puissance est à 20 W. Sous les conditions stables du plasma, les poudres sont piégées dans la gaine cathodique. Une fois que la puissance est augmentée, la distribution spatiale des poudres est modifiée, comme $t=120$ ms. Avec la

croissance de la puissance, les poudres sont chassées rapidement à l'extérieur sous l'action de la force électrique. Lorsque $t=360$ ms, un peu de poudres reste dans la gaine cathodique. Après 360 ms, il n'existe plus de poudres dans la gaine. Ce fait met en évidence que la force électrique est dirigée vers l'extérieur (les parois du réacteur et l'anode), comme la Figure II-7.

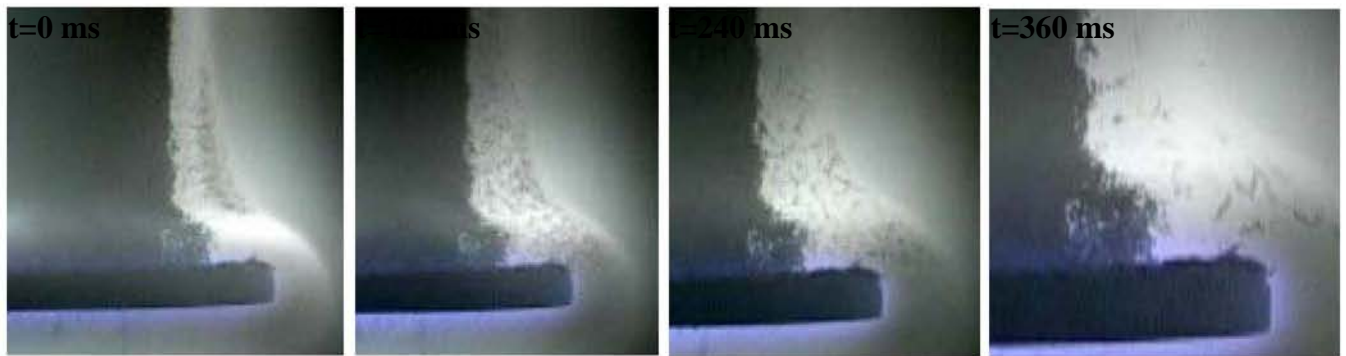


Figure II-13 : Transport des poudres lors de l'augmentation de la puissance

II.3.4 Effet du dépôt sur le transport des poudres

Les poudres sont piégées au bord de la gaine cathodique, puis elles se déposent sur la cathode durant la décharge (d'une durée de 10 minutes Figure II-14 (a)). En agrandissant la zone de dépôt 'A' (Figure II-14 (b)), nous constatons que le dépôt sur la cathode déforme le nuage des poudres : les poussières dans ce nuage ont tendance à se déplacer vers le dépôt, mais ne sont pas attirées par le dépôt. L'effet de pointe est matérialisé par la modification locale des forces coulombiennes s'exerçant sur les poussières présentes dans le plasma.

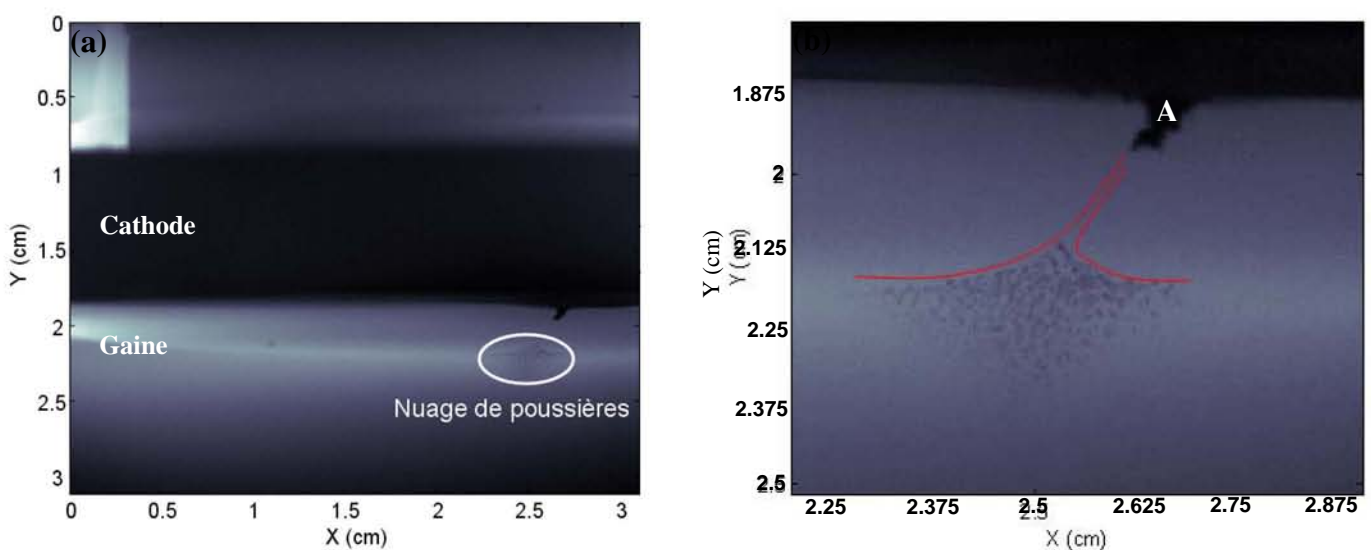


Figure II-14 : Vue du nuage de poussières après quelques minutes de la décharge (a), Zoom du nuage de poussières (b) (7 sccm Ar + 3 sccm C₂H₂, 20 W et 200 mtorr)^[5]

Après une durée de décharge plus longue, le dépôt à la même position (zone “A”) est plus important (Figure II–15) que précédemment. Les poussières du nuage semblent migrer le long du bord de la gaine vers le dépôt, mais seule une partie de celles-ci est attirée par le dépôt, l’autre vibre autour du dépôt.

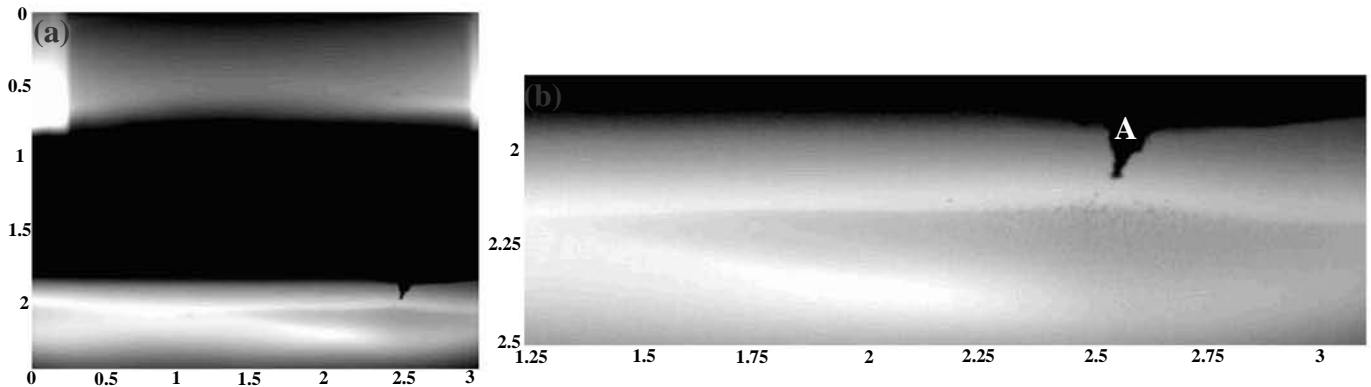


Figure II–15 : Distribution spatiale des poussières après une durée de décharge de 11 min (a), agrandissement des trajectoires dans la zone A (b)

Afin d’expliquer ces phénomènes migratoires, plusieurs hypothèses peuvent être envisagées selon les forces en présences et leur importance^[4, 18-20].

- les poudres captent les électrons (elles se chargent négativement). Elles devraient se diriger vers l’anode par effet de répulsion coulombienne, mais aussi par l’action du champ électrique et de la force de gravité,
- le champ électrique augmente dans la zone de dépôt, les ions sont fortement attirés et déplacent les particules vers la cathode,
- l’action de la force dite de thermophorèse n’est pas prise en compte car la température au voisinage de la cathode est homogène.

En conséquence, les poudres vibrent sous l’effet de ces forces. Lorsque la force ionique dirigée vers la cathode est plus importante que les autres forces dirigées vers l’anode, les poudres sont attirées vers le dépôt.

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, notre réacteur et les conditions expérimentales sont d’abord décrits. Et puis la liste des outils de diagnostics in-situ et ex-situ des poudres réalisées est proposée. Pour tous ces appareillages et dispositifs de mesures, les caractéristiques principales sont décrites. Les conditions d’utilisation de certains matériels de mesure sont aussi données.

Ensuite, nous montrons plusieurs observations des poussières de taille importante obtenues par la caméra rapide. D'après cette observation, nous constatons que les poudres sont piégées dans la gaine cathodique, et forment un nuage des poudres, sous l'action de certaines forces. De plus, les poudres plus grosses sont plus proches de la cathode.

A l'aide de la méthode de suivi individuel image par image des films obtenus par la caméra rapide, nous observons un mouvement de fluctuation des poudres, qui correspond à la vibration lumineuse de la gaine. Cette observation est à l'origine de nouvelles études pour déterminer le lien existant entre la taille de la poussière et sa réponse aux fluctuations extérieures.

Nous constatons également que lors de l'augmentation de la puissance, les poudres sont chassées vers les parois et disparaissent du plasma.

Finalement, plusieurs poudres se déposent sur la cathode au cours de la décharge. Ce dépôt déforme le nuage de poudres. Sous l'effet de ce dépôt, les poudres ont tendance à migrer vers le dépôt mais ne sont pas attirées fortement par celui-ci.

A la suite de la visualisation des poudres dans le plasma, nous allons analyser leurs caractéristiques structurales par MEB et chimiques par FTIR dans le chapitre suivant (**chapitre III**).

Références

-
- [1] I. Géraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud et A. Plain, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 14, 187 (2001)
- [2] J. Goree, *Plasma Sources Sci. Technol.* 3, 400 (1994)
- [3] R. S. Pessoa, H. S. Maciel, G. Petraconi, M. Massi et A. S. da Silva Sobrinho, *Appl. Surface Sci.* 255, 749 (2008)
- [4] T. Nitter, *Plasma Sources Sci. Technol.* 5, 93 (1996)
- [5] F. Brochard, R. Hugon, Y. Peng, J. L. Vasseur, D. Lacroix, J. Bougdira, 35^{ème} EPS Plasma Phys. Conférence, Hersonissos, Crete, Grèce (2008)
- [6] O. S. Vaulina, A. A. Samarian, A. P. Nefedov, V. E. Fortov, *Phys. Lett. A* 289, 240 (2001)
- [7] V. E. Fortov, O. F. Petrov, V. I. Molotkov, M. Y. Poustylnik, V. M. Torchinsky, A. G. Khrapak et A. V. Chernyshev, *Phys. Rev. E* 69, 016402 (2004)
- [8] V. E. Fortov, O. F. Petrov, V. I. Molotkov, M. Y. Poustylnik, V. M. Torchinsky, V. N. Naumkin et A. G. Khrapak, *Phys. Rev. E* 71, 036413 (2005)
- [9] C. Arnas, M. Mikikian et F. Doveil, *Phys. Rev. E* 60(6), 7420 (1999)
- [10] V. E. Fortov, *Physica Scripta*. T107, 90 (2004)
- [11] D. Samsonov et J. Goree, *Phys. Rev. E* 59(1), 1047 (1999)
- [12] G. Praburam et J. Goree, *Phys. Plasma* 3(4), 1212 (1996)
- [13] E. V. Johnson, Y. Djeridane, A. Abramov et P. R. Cabarrocas, *Plasma Sources Sci. Technol.* 17, 035029 (2008)
- [14] M. Mikikian et L. Boufendi, *Phys. Plasma* 11(8), 3733 (2004)
- [15] M. Mikikian, L. Boufendi, A. Bouchoule, H. M. Thomas, G. E. Morfill, A. P. Nefedov, V. E. Fortov et le groupe de PKE-Nefedov, *New J. Phys.* 5, 19.1 (2003)
- [16] J. Kong, J. C. Reyes, J. Creel et T. Hyde, *Plasma Sci.* 35(2), 323 (2007)
- [17] L. J. Hou, Y. N. Wang et Z. L. Miskovic, *Phys. Rev. E* 68, 016410 (2003)
- [18] H. Kersten, R. Wiese, G. Thieme, M. Fröhlich, A. Kopitov, D. Bojic, F. Scholze, H. Neumann, M. Quaas, H. Wulff et R. Hippler, *New J. Phys.* 5, 93.1 (2003)
- [19] O. Havnes, T. Nitter, V. Tsytovich, G. E. Morfill et T. Hartquist, *Plasma Sources Sci. Technol.* 3, 448 (1994)
- [20] D. Samsonov, S. Zhdanov, G. Morfill et V. Steinberg, *New J. Phys.* 5, 24.1 (2003)

Chapitre III :
Caractéristiques des poudres

Chapitre III : CARACTERISTIQUES DES POUDRES

Dans ce chapitre, les analyses ex-situ des poussières par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie FTIR sont présentées. Différents paramètres ont été étudiés : la durée de la décharge, le pourcentage d'acétylène, la puissance et enfin la pression.

III.1 Caractéristiques structurales des poudres par MEB

III.1.1 Procédé de formation des poudres

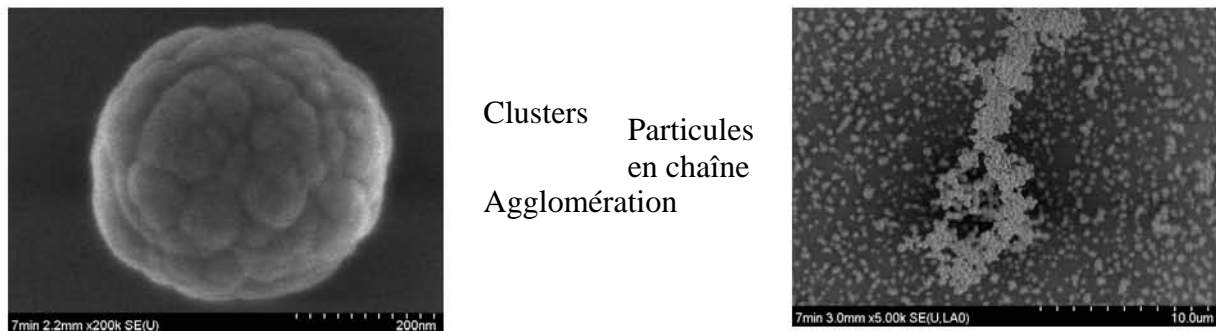


Figure III-1 : Microstructure des poudres par MEB

Les résultats de MEB permettent d'identifier l'organisation des poudres. On peut distinguer plusieurs niveaux de structures (Figure III-1) :

- les clusters (particule élémentaire)
- les agglomérats
- les poudres en chaîne

A partir de ces différents niveaux de structurations, nous proposons un procédé décrivant la formation des poudres (Figure III-2 ^[1-5]).

Les plus petites structures sont constituées de radicaux carbone-hydrogènes. Dans la phase gazeuse du plasma, la dissociation ou l'association des constituants de la phase gazeuse permettent la formation de ces radicaux carbone-hydrogènes.

Lorsque ces radicaux saturent, ils se regroupent en cluster. Ils se présentent généralement sous forme presque sphérique, avec un diamètre variant de 40 à 80 nm, c'est le second niveau de structuration identifié.

Ces clusters s'agglomèrent en particules plus grosses. Leurs diamètres se situent entre 100 à 400 nm. Les particules ainsi formées ont une dimension fractale élevée et une forme dite en "chou-fleur".

Les deux niveaux de structuration précédents (clusters et agglomérats) mettent en jeu des liaisons fortes de type covalent. L'organisation en chaîne implique des liaisons de type Van Der Waals. C'est le quatrième niveau de formation des poudres. Leur longueur est de l'ordre de 20 μm , et dépendent fortement des conditions expérimentales.

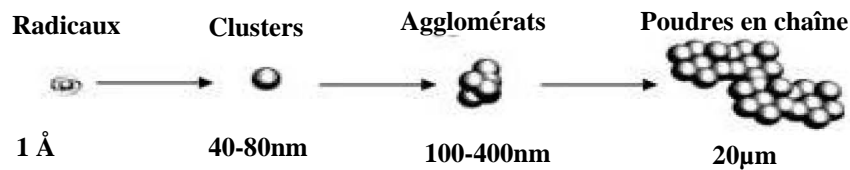


Figure III-2 : Procédé de formation des poudres^[5]

III.1.2 Evolution temporelle de la distribution de taille des poudres

La Figure III-3 présente des photographies des poudres collectées après différentes durées de la décharge, obtenues dans les conditions suivantes : Ar 7 sccm + C₂H₂ 3 sccm, P = 20 W, p = 200 mtorr, pour des durées de décharge de : 1 min, 2 min, 5 min et 10 min.

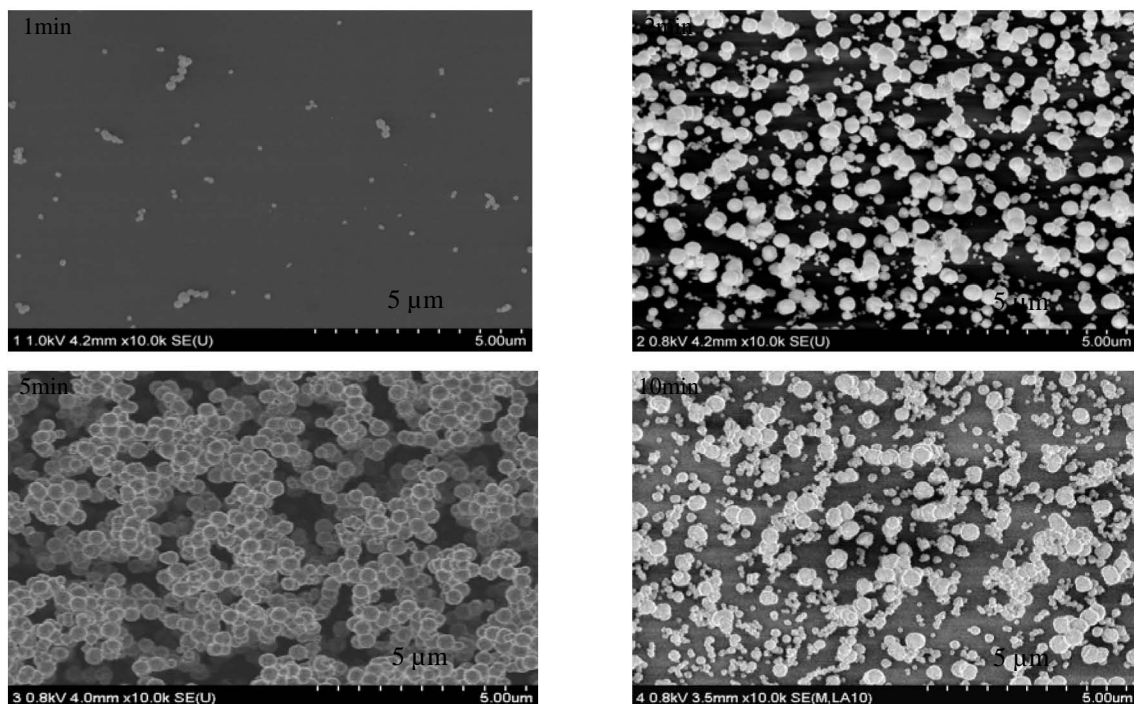


Figure III-3 : Photographies MEB des poudres en fonction du temps
(Ar 7 sccm + C₂H₂ 3 sccm, P = 20 W, p = 200 mtorr)

Nous avons choisi arbitrairement environ 300 particules et mesuré leurs tailles. La Figure III-4 montre l'évolution temporelle de la distribution en taille des poudres pour des durées de décharge de : 1 min, 2 min, 5 min, 7 min et 10 min.

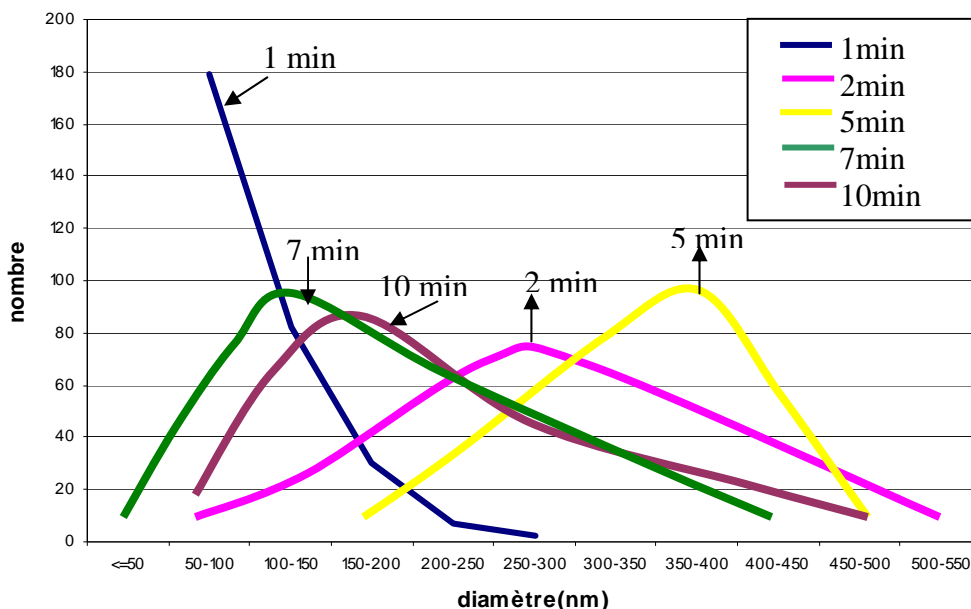


Figure III-4 : Evolution temporelle de la distribution en taille des poudres

Le nombre et la taille des particules évoluent en fonction de la durée expérimentale. Pour une durée d'une minute, seulement un petit nombre de particules est formé et déposé sur l'anode. Certaines d'entre elles sont isolées, tandis que les autres sont agglomérées. Les particules sont sphériques avec un diamètre moyen d'environ 50 nm. Les plus grosses particules peuvent atteindre jusqu'à 200 nm.

Après 2 min de décharge, la distribution en taille des particules a augmenté (diamètres compris entre 100 et 400 nm), la taille moyenne étant d'environ 300 nm.

Après 5 min de décharge, les particules ont une distribution homogène en taille centrée sur 400 nm de diamètre. Elles se sont agglomérées en grands clusters.

Après 10 min de décharge, la distribution en taille des particules change nettement. La taille des particules n'est plus homogène (le diamètre varie de 70 nm à 350 nm). Il existe de nombreuses particules de diamètre voisin de 200 nm. Certaines petites particules se sont groupées et attachées à des plus grosses, conduisant à des agglomérats sous forme de chaîne. Nous pouvons constater que la distribution en taille des poudres après 10 min de décharge est similaire à celle obtenue après 2 min, ce qui suggère un phénomène cyclique de formation des

particules. Les mesures des distributions de taille des poudres obtenues après 7 min sont en accord avec cette hypothèse.

Selon les analyses MEB, les particules croissent au cours du temps durant les cinq premières minutes de la décharge. Le diamètre moyen des particules atteint un maximum d'environ 400 nm qui doit résulter de l'équilibre entre les différentes forces agissant sur les particules. Ces forces sont : la force électrique F_e , la force de la gravité F_G , la force de résistance ionique F_i , la force de résistance des neutres F_n , la force thermique due au gradient de la température F_{TH} et la force de la diffusion due au gradient de densité des particules F_D .^[6-8] Ces différentes forces sont fonction du rayon de la particule. En outre, le confinement des particules dans le plasma dépend fortement de leur taille.^[7]

Lors de la première étape de croissance des particules, la force ionique F_i est suffisamment importante pour maintenir les petites particules au bord de la gaine cathodique. Cette force ionique contre-balance la force de gravité F_G et la force électronique F_e qui toutes deux ont tendance à faire chuter les poudres vers l'anode. Avec la croissance des particules, ces deux forces sont de plus en plus importantes et deviennent prédominantes. Cela implique que les particules se déposent sur l'anode ou sur les parois du réacteur lorsqu'elles atteignent une taille critique.

Lorsque la décharge est éteinte, des particules de toutes les tailles se déposent sur l'anode, et recouvrent celles qui ont déjà été déposées durant la décharge. Ce mécanisme pourrait expliquer la co-existence des petites et grosses particules après 2 min et 10 min de fonctionnement du réacteur. Cependant, nous ne trouvons presque aucune petite particule après 5 min de décharge. Une explication possible est que les radicaux carbone-hydrogènes à cet instant sont collectés directement par les poussières déjà présentes dans le plasma et ne passent plus par la seconde étape (cluster).

Les paramètres de la décharge, tels que la concentration de C_2H_2 , la puissance de RF et la pression, influent grandement sur les caractéristiques du plasma (ionisation, dissociation des molécules C_2H_2 , création d'espèces réactives....)

Dans les sections suivantes, nous allons présenter l'effet de plusieurs paramètres du plasma sur la distribution en taille des poudres.

III.1.3 Effet du pourcentage de C_2H_2 sur la distribution de taille des poudres

Afin d'étudier l'effet du pourcentage de C_2H_2 sur la distribution de taille des poudres, nous fixons les autres conditions du plasma ($P=20$ W, $p=200$ mtorr, $t=5$ min). Les

pourcentages choisis sont : 5 % C_2H_2 (1 sccm C_2H_2 + 19 sccm Ar), 10 % (1 sccm C_2H_2 + 9 sccm Ar), 30 % (3 sccm C_2H_2 + 7 sccm Ar) et 50 % (5 sccm C_2H_2 + 5 sccm Ar). La Figure III-5 montre les photographies des poudres correspondant à ces différents pourcentages. L'évolution de la distribution en taille en fonction du pourcentage de C_2H_2 est représentée sur la Figure III-6. Cependant, comme les poudres sont très compactes pour 50 % de C_2H_2 , il est difficile de mesurer leur taille. En conséquence, nous n'avons pas montré la distribution en taille des poudres pour 50 % de C_2H_2 sur la Figure III-6.

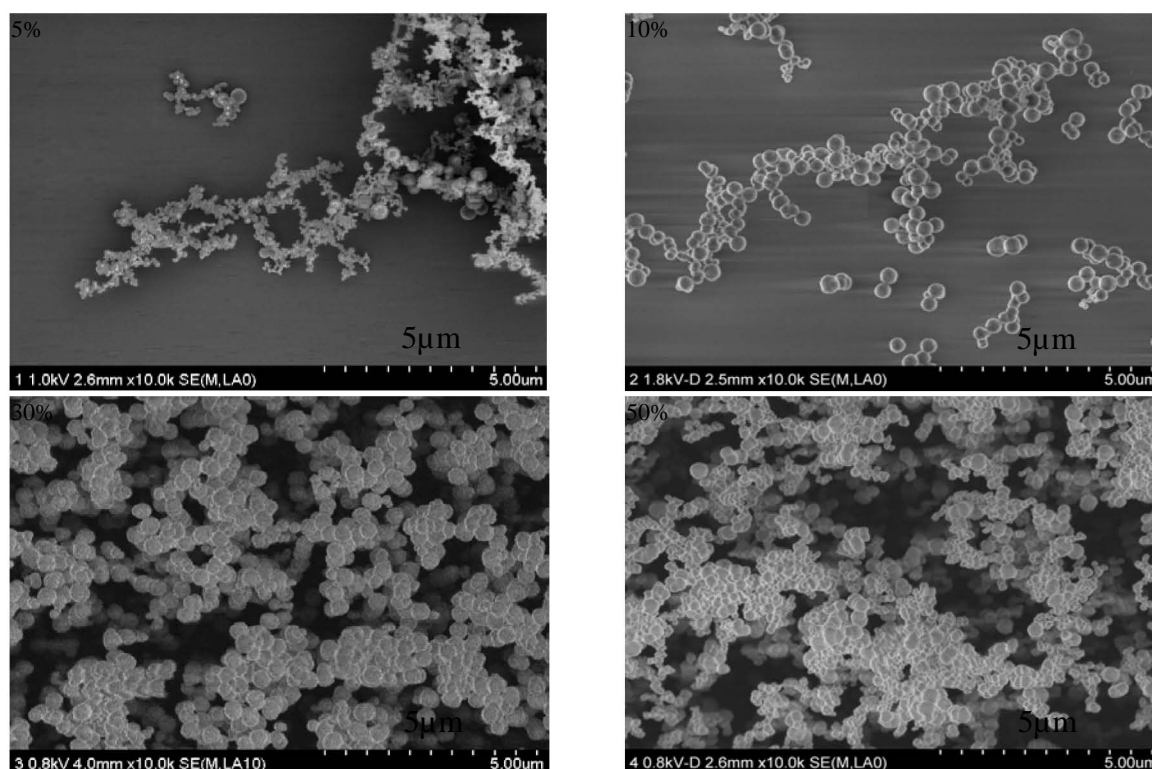


Figure III-5 : Photographies MEB des poudres pour différents pourcentages de C_2H_2

(P=20 W, p=200 mtorr, t=5 min)

Pour 5 % de C_2H_2 , plusieurs clusters dont le diamètre moyen est d'environ 70 nm sont agglomérés en chaînes, dont la longueur varie de 10 à 30 μm . Il existe un peu de poudres de grands diamètres. Avec l'augmentation du pourcentage de C_2H_2 , le nombre des petites particules diminue et celui des grosses particules augmente de plus en plus : le diamètre moyen est d'environ 300 nm pour 10 % de C_2H_2 et d'environ 400 nm pour 30 % de C_2H_2 .

Cette observation montre que les particules grandissent rapidement avec l'augmentation de la concentration de C_2H_2 . Il existe une taille maximale d'environ 400 nm. En revanche, pour 50 % de C_2H_2 , le nombre des particules augmente évidemment, mais la taille maximale

des particules est moins importante que lors de l'utilisation d'un taux plus faible de C_2H_2 . La plupart des particules ont un diamètre de 100 nm et sont groupées en gros agglomérats et en chaînes.

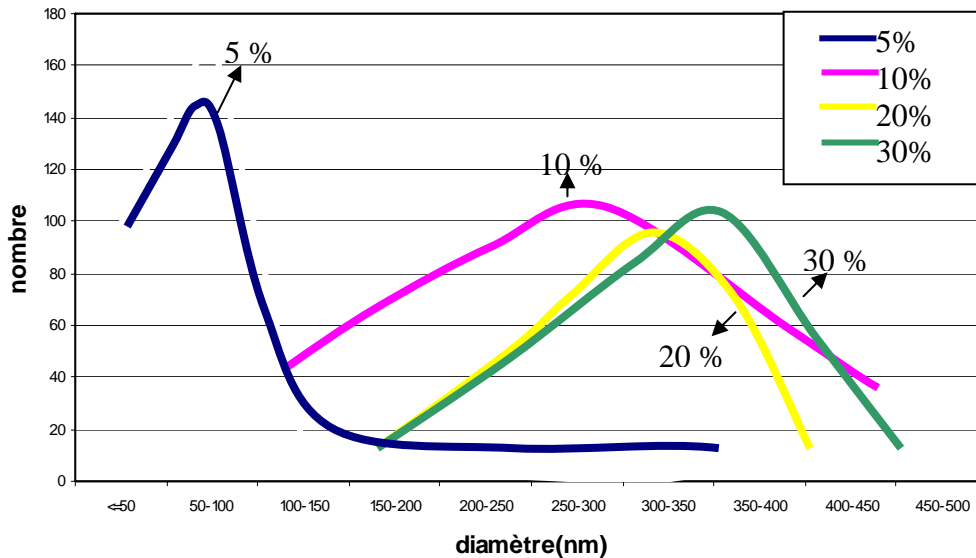


Figure III-6 : Distribution de la taille des poudres pour différents pourcentages de C_2H_2

L'évolution de la distribution en taille des particules de 5 % à 30 % de C_2H_2 peut être expliquée par l'augmentation de la concentration des radicaux carbone-hydrogène du fait de la croissance du taux de C_2H_2 .

Pour 5 % de C_2H_2 , cette concentration est faible, il en résulte une cinétique très lente de formation des particules. Seul un petit nombre de particules peut se former et se développer durant les 5 minutes de la décharge.

A partir de 10 % de C_2H_2 , la concentration des radicaux carbone-hydrogène est suffisante pour former rapidement de nombreuses petites particules. Ces petites particules peuvent s'agglomérer en de plus grandes. L'absence de petites particules pour 30 % de C_2H_2 suggère que, sous ces conditions, les petites particules formées sont collectées directement par les grandes poussières. Ce processus produit des grosses particules atteignant alors une taille critique d'environ 400 nm de diamètre.

Pour 50 % de C_2H_2 , la cinétique de formation des particules est plus rapide. Du fait du grand nombre de radicaux carbone-hydrogène, de nombreux clusters sont produits très rapidement, ce qui perturbe la décharge elle-même. En effet, les particules sont chargées négativement^[9, 10], et avec l'augmentation de leur concentration, la densité électronique diminue de façon significative, d'où une diminution de l'efficacité de la dissociation et de

l'ionisation de la phase gazeuse. Les particules contaminent la décharge qui s'éteint après environ 2 min. De nombreux clusters se déposent alors sur l'anode. Après une dizaine de secondes, la décharge se rallume (la concentration en particules diminue fortement). Le plasma s'est éteint seulement une fois pendant la durée totale de l'expérience (5 min). En conséquence, l'échantillon de particules collectées dans la décharge avec 50 % de C_2H_2 montre de nombreuses particules avec une distribution en taille très hétérogène.

Il est possible de conclure que, sous ces conditions expérimentales, un maximum d'homogénéité de la taille des poussières est observé dans une décharge contenant 30 % de C_2H_2 .

III.1.4 Effet de la puissance sur la distribution de taille des poudres

Pour étudier l'effet de la puissance sur la distribution de taille des poudres, nous modifions la puissance (20 W, 40 W, 60 W, 80 W et 100 W) en conservant les autres paramètres constants (Ar 7 sccm + C_2H_2 3 sccm, $p = 200$ mtorr, $t = 3$ min). La Figure III-7 et la Figure III-8 montrent respectivement les photographies de MEB et l'évolution de la distribution en taille des poudres en fonction de la puissance injectée dans le plasma.

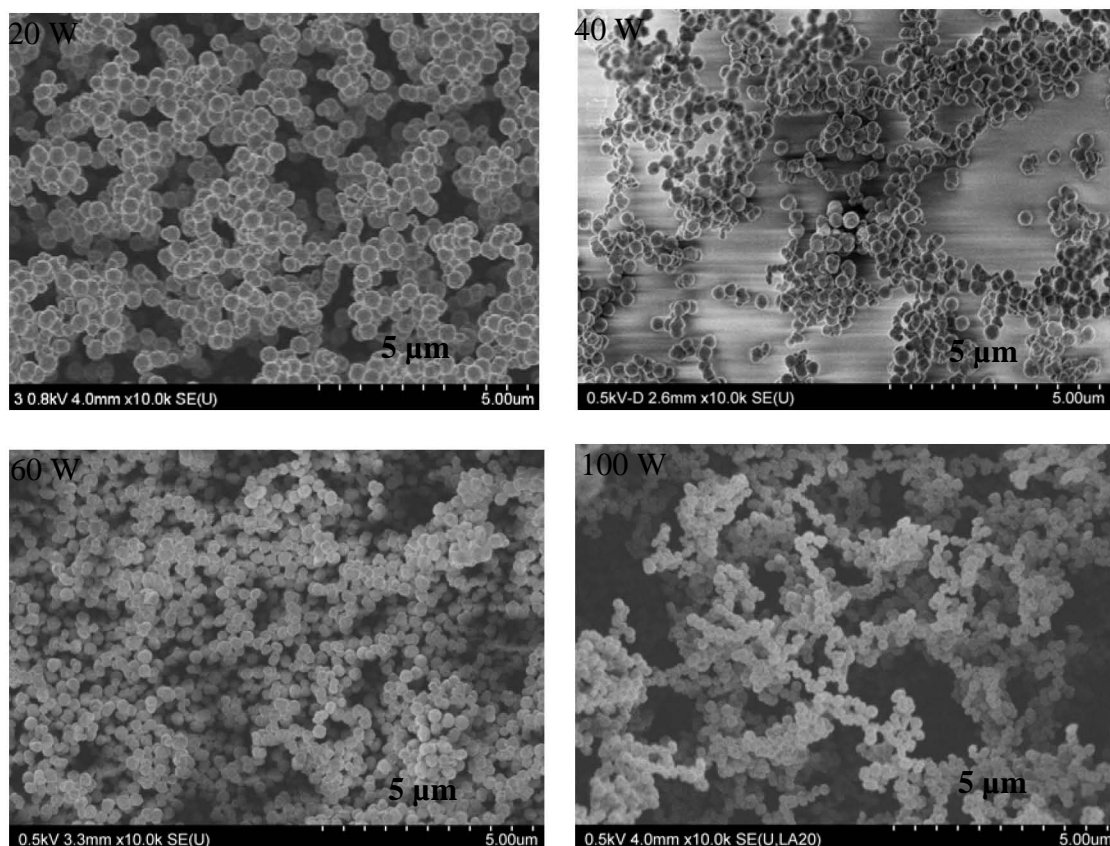


Figure III-7 : Photographies des poudres pour différentes puissances
(Ar 7 sccm + C_2H_2 3 sccm, $p = 200$ mtorr, $t = 3$ min)

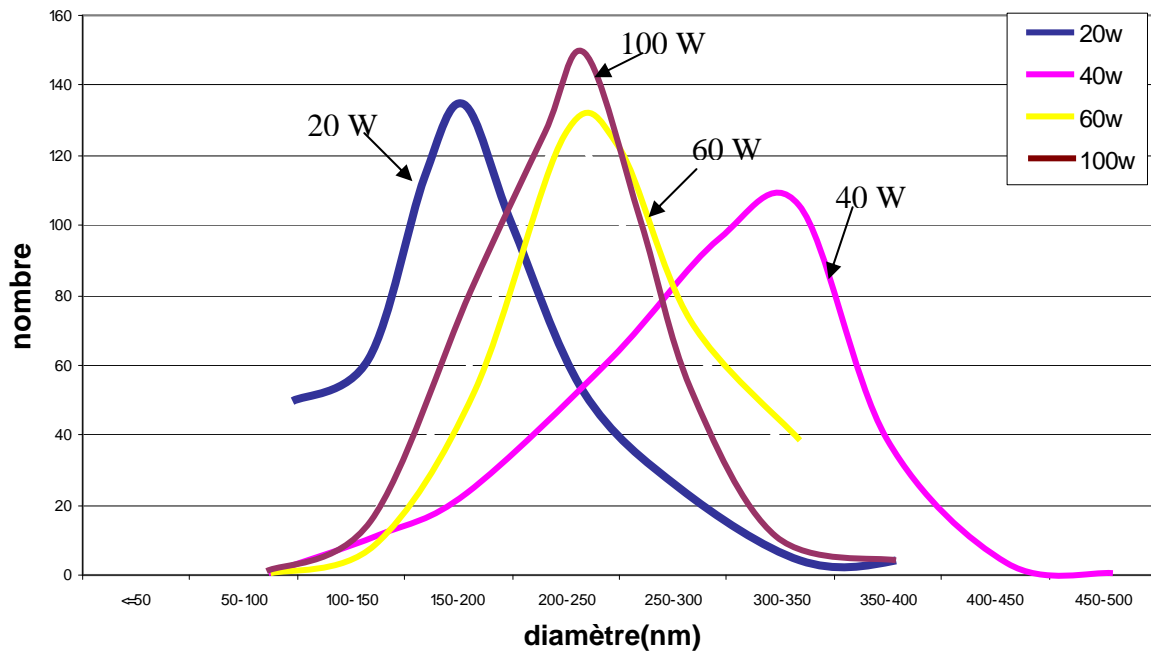


Figure III-8 : Distribution de taille des poudres pour différentes puissances du plasma

D'après les photographies MEB, il semble que le nombre des particules augmente en fonction de la puissance.

Avec 20 W de puissance, la distribution en taille des particules varie de 50 à 400 nm et une majorité des poudres a un diamètre centré sur 200 nm.

Pour 40 W, la taille varie de 100 à 400 nm, avec un maximum autour de 350 nm.

Pour 60 W et 100 W, de nombreuses particules sont empilées en couches qui se superposent. Leur distribution en taille est presque symétrique de type Gaussien et est centrée sur 250 nm.

L'expérience réalisée avec une puissance de 80 W (non présentée ici) est similaire aux cas correspondant à 60 W et à 100 W. Pour les hautes puissances, la quantité des particules formées est si grande qu'une couche épaisse de particules est déposée sur le substrat de silicium, ce qui rend difficile l'observation des particules par MEB.

Un modèle pour interpréter ces résultats en fonction de la puissance injectée dans la décharge est le suivant. La performance d'une décharge dépend du ratio $E/N^{[11, 12]}$ ou E/p , où E est le champ électrique et N est la densité des neutres qui est proportionnelle à la pression (p). Fondamentalement, l'augmentation de E contribue à accélérer les électrons, alors que la croissance de la pression (p) contribue à diminuer le libre parcours moyen. Le rapport de E à p influe sur le bilan global de la fonction de distribution de l'énergie électronique. Avec

l'augmentation de la puissance, le champ électrique proche de la cathode est croît, ce qui conduit l'augmentation du ratio E/p lorsque la pression est fixée. En conséquence, l'énergie électronique augmente avec la puissance et le plasma est de plus en plus réactif, ce qui renforce la dissociation de la phase gazeuse. Ainsi, les radicaux carbone-hydrogène atteignent rapidement la saturation. Il en résulte la formation de nombreuses particules élémentaires, ce qui explique pourquoi le nombre de particules augmente avec l'accroissement de la puissance RF incident.

Par ailleurs, il semble que la taille critique des poussières diminue de 400 nm à 250 nm avec l'augmentation de la puissance de 20 W à 100 W. Une explication simple est que la force électrique augmente également avec la puissance. En conséquence, cela modifie l'équilibre des forces agissant sur les poudres. La taille maximale des poudres piégées dans la décharge diminue puisque la force électrique augmente. Le cycle de formation des poudres est arrêté et seule des petites particules sont formées en volume.

En conclusion, nous observons que la durée d'un cycle de croissance est diminuée lorsque la puissance augmente. Nous allons faire plus d'expériences avec des puissances intermédiaires ou des durées de décharge différentes pour répondre à cette question. Par ailleurs, les mesures optiques de diffusion du rayonnement dans le visible (**chapitre V**) semblent confirmer cette hypothèse.

III.1.5 Effet de la pression sur la distribution de taille des poudres

En maintenant les paramètres autres que la pression constants (Ar 7 sccm + C₂H₂ 3 sccm, P = 20 W, t = 3 min), nous modifions celle-ci : 200 mtorr, 400 mtorr, 800 mtorr et 1 torr. La Figure III-9 et la Figure III-10 décrivent l'évolution de la distribution en taille des poudres en fonction de la pression.

Le nombre de particules collectées diminue avec l'augmentation de la pression du plasma.

Pour 200 mtorr, la distribution de taille des particules s'étend de 50 nm à 400 nm de diamètre et le diamètre moyen est environ de 200 nm.

Sous 400 mtorr, certaines particules sont isolées et grosses, elles atteignent un diamètre maximal d'environ 500 nm. Les autres particules regroupent de nombreuses petites particules en grands agglomérats ou en chaînes.

Sous 800 mtorr, les particules ont une distribution de taille homogène et leur diamètre moyen est d'environ 400 nm.

Sous 1000 mtorr, il est évident que les particules collectées sont beaucoup plus petites que celles collectées pour les autres pressions. La plupart d'entre elles ont un diamètre d'environ 50 nm, elles sont agglomérées en chaînes ou en clusters.

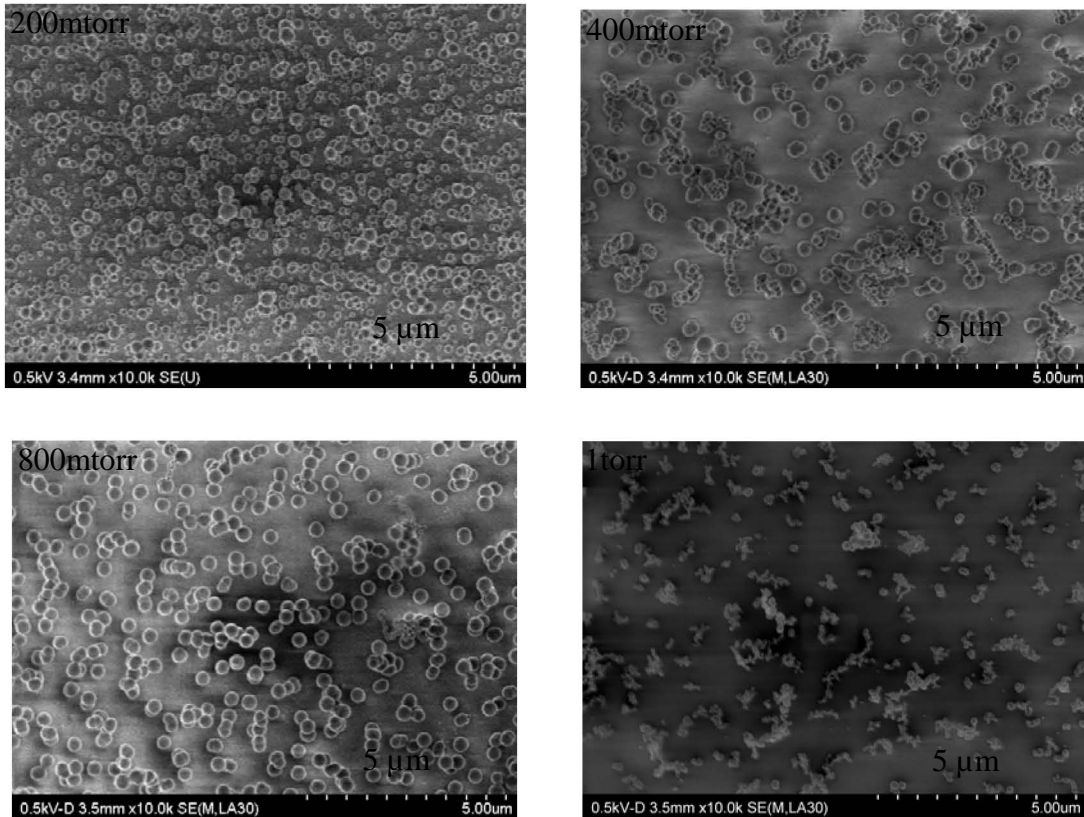


Figure III-9 : Photographies MEB des poudres pour différentes pressions du plasma
(Ar 7 sccm + C₂H₂ 3 sccm, P = 20 W, t = 3 min)

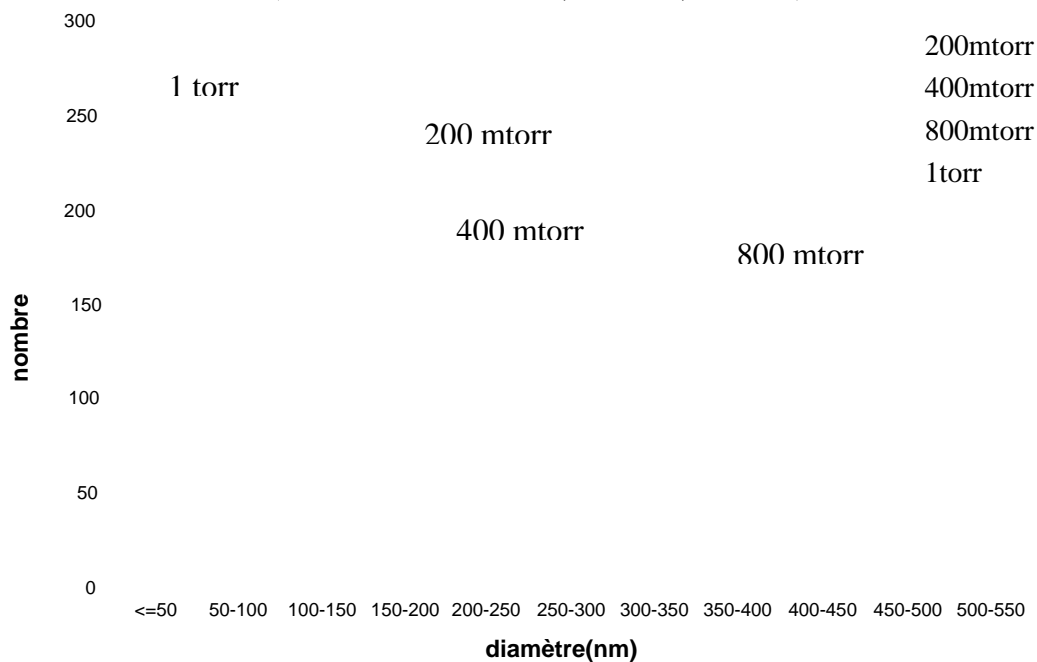


Figure III-10 : Distribution de taille des poudres pour différentes pressions du plasma

L'effet de la pression sur la formation de particules est très complexe car la pression influe beaucoup sur la décharge. Comme dans la section précédente, le rapport de E / p est important pour comprendre la décharge. Afin d'obtenir une esquisse préliminaire de l'influence de la pression sur la formation des poussières, nous ignorons la variation du champ électrique lorsque la pression varie. Lorsque la pression augmente, la fréquence de collision entre les électrons et les neutres augmente également, il en découle une réduction de la température électronique. Avec la diminution de la température électronique, la dissociation et l'ionisation^[13] sont de plus en plus faibles, ce qui limite la formation de particules. Cette explication est en bon accord avec les observations, qui montrent que la quantité de poussières diminue lorsque la pression croît. Nous constatons également que la taille moyenne des poussières augmente quand la pression passe de 200 mtorr à 800 mtorr. Dans cette gamme, nous pouvons supposer que les poussières grandissent grâce à l'augmentation de la fréquence de collision entre les particules et les radicaux carbone-hydrogènes, ce qui implique aussi la diminution de la quantité de poussières élémentaires.

III.2 Caractéristiques chimiques des poudres par FTIR ex-situ

Afin d'étudier la composition chimique des poudres récupérées, nous utilisons la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR ex-situ). Les spectres d'absorption infrarouge obtenus sont corrigés en éliminant la ligne de base. La Figure III-11 présente un spectre d'absorption infrarouge des poudres collectées dans la décharge de mélange Ar/C₂H₂.

Ce spectre d'absorption des poudres montre l'existence de plusieurs pics caractéristiques.^[13-18] De nombreuses bandes aliphatiques (sp³) sont présentes. Il y a la bande de déformation symétrique de -CH₃ à $1375 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, la bande de la déformation asymétrique de -CH₃ à $1450 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ et un triple pic très intense à 2850-3000 cm⁻¹ (bande d'élongation symétrique de -CH₃ à 2849 cm⁻¹, asymétrique à 2952 cm⁻¹, et la bande d'élongation asymétrique de -CH₂- à 2911 cm⁻¹). Le pic large entre 1540-1750 cm⁻¹ est dû à la superposition de plusieurs pics caractéristiques. Le pic à 1604 cm⁻¹ indique une vibration aromatique d'élongation -C=C-. Un pic entre 1660 et 1730 cm⁻¹ est attribué à une connotation aromatique et une combinaison des bandes, la plus probable est une vibration carbonyle d'élongation -C=O. Ce pic provient de l'oxydation des poudres carbonées par l'eau ou l'oxygène dans l'air. Cette oxydation est inévitable quand on ouvre le réacteur pour collecter les poudres. Par ailleurs, les pics à 666 cm⁻¹ sont attribués à une triple bande de déformation du carbone $\equiv\text{C-H}$.^[19] Une bande de déformation d'un hydrocarboné aromatique est observée

avec le pic à 883 cm^{-1} . Le pic large à $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ est attribué à une bande du groupe hydroxyl -OH (contamination des poudres par l'air ambiant lors de la sortie de l'échantillon du réacteur). La Tableau III-1 synthétise toutes les données concernant les pics caractéristiques.

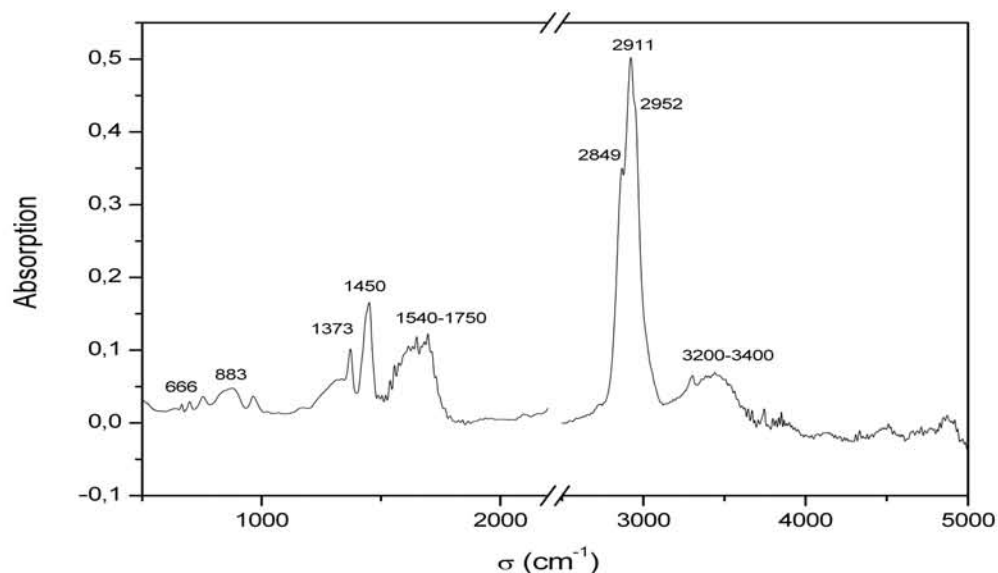


Figure III-11 : Spectre d'absorption infrarouge des poudres collectées dans la décharge
($P = 20\text{ W}$, $p = 200\text{ mtorr}$, $t = 30\text{ min}$, $7\text{ sccm Ar} + 3\text{ sccm C}_2\text{H}_2$)

Pics caractéristiques (cm^{-1})	Bandes correspondantes
666	Une bande de déformation d'un carbone $\equiv\text{C-H}$
883	Une bande de déformation d'un hydrocarboné
1375 ± 5	Une bande de déformation symétrique $-\text{CH}_3$
1450 ± 5	Une bande de déformation asymétrique $-\text{CH}_3$
1604	Une bande aromatique d'élongation $-\text{C}=\text{C}-$
1660-1730	Une connotation aromatique et une combinaison de bande carbonyle d'élongation $-\text{C}=\text{O}$
2849 ± 5	Une bande d'élongation symétrique $-\text{CH}_3$
2911 ± 5	Une bande d'élongation asymétrique $-\text{CH}_2$
2952 ± 5	Une bande d'élongation asymétrique $-\text{CH}_3$
3200-3400	Une bande du groupe hydroxyl -OH

Tableau III-1 : Liste des pics caractéristiques des poudres collectées

III.3 Conclusion

Les poudres présentent différents niveaux de structuration, il y a : des clusters, des agglomérats en “chou-fleur” et des poudres en chaîne. Ces structures nous renseignent sur le procédé de formation des poudres. D’après l’évolution temporelle de la distribution en taille des poudres, nous observons que leur formation est cyclique (Figure III–12). Dans un premier temps, la dissociation et l’association des molécules du mélange gazeux forment les radicaux carbone-hydrogènes. Lors de la saturation de ces radicaux, de nombreux clusters (particules élémentaires) sont produits. Puis, les particules croissent et deviennent des clusters par agglomération (en forme chou-fleur ou en chaîne). Lorsque les clusters atteignent une taille critique, ils quittent le plasma sous l’action de différentes forces (F_e et F_G principalement). Dans le même temps, plusieurs nouvelles poudres sont produites et le cycle redémarre.

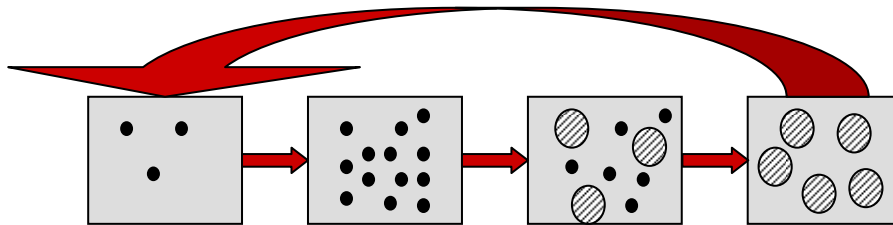


Figure III–12 : Modèle de la formation cyclique des poudres

Le diamètre critique est approximativement de 400 nm. Il est déterminé par l’équilibre des forces agissant sur les poudres au sein du plasma. Lorsque les poudres croissent jusqu’à la taille critique, elles vont se déposer sur l’anode ou sur les parois du réacteur. La distribution de taille des poudres dépend des conditions expérimentales, telles que la durée de la décharge, le pourcentage de l’acétylène, la puissance et la pression du plasma, etc.. Il existe toujours une distribution homogène de taille sous certaines conditions expérimentales, dans ce cas les poudres élémentaires sont souvent absentes. Ce qui suggère qu’il est possible que les radicaux carbone-hydrogène soient collectés directement par les grandes poussières présentes dans le plasma au lieu de s’agglomérer en cluster.

En se basant sur les résultats de FTIR ex-situ, nous avons pu analyser la composition chimique des poudres collectées. Les différents pics caractéristiques de la dissociation des molécules d’acétylène ont été observés. Toutefois, il apparaît que notre dépôt a subi une oxydation à la sortie du réacteur comme en témoigne la présence de liaisons oxygénées.

Pour faire suite aux analyses ex-situ des poudres par MEB et FTIR, nous allons observer la formation des poudres et leur transport au milieu du plasma à l'aide de la diffusion du rayonnement. C'est l'objet du chapitre suivant.

Références

- [1] M. Moreno, Rapport de thèse « Synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre », Ecole des Mines de Paris, France (2006)
- [2] Y. Watanabe, Plasma Phys. Control. Fusion 39, A59 (1997)
- [3] P. R. Cabarocas, « Plasmas Froids – Réactivité en volume et en surface », Université de Saint-Etienne : F. Massines (2004)
- [4] O. Ishihara, J. Phys. D : Appl. Phys. 40, R121 (2007)
- [5] H. Aguas, L. Raniero, L. Pereira, E. Fortunato et R. Martins, Thin Solid Films 451, 264 (2004)
- [6] I. Géraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud et A. Plain, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 8, 53 (1999)
- [7] S. Hong, J. Berndt et J. Winter, Plasma Sources Sci. Technol. 12, 46 (2003)
- [8] V. Massereau-Guilbaud, I. Géraud-Grenier et A. Plain, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 11, 71 (2000)
- [9] E. Thoms, Jr., Phys. Plasma 7(8), 3194 (2000)
- [10] J. Goree, Plasma Sources Sci. Technol. 3, 400 (1994)
- [11] G. Cernogora, O. C. Szopa, P. Coll et L. Boufendi, « Plasmas Froids – Réactivité en volume et en surface », Université de Saint-Etienne : F. Massines (2004)
- [12] F. F. Chen, « Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion », 2ième ed. (1984)
- [13] S. Stoykov, C. Eggs et U. Kortshagen, J. Phys. D: Appl. Phys. 34, 2160 (2001)
- [14] I. Stefanovic, E. Kovacevic, J. Berndt, Y. Pendleton et J. Winter, Plasma Phys. Control. Fusion 47, A179 (2005)
- [15] J. Berndt, S. Hong, E. Kovacevic, I. Stefanovic, J. Winter, Vacuum 71, 377 (2003)
- [16] E. Kovacevic, I. Stefanovic, J. Berndt et J. Winter, J. Appl. Phys. 93(5), 2924 (2003)
- [17] I. Géraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud et A. Plain, High Technology Plasma Processes 8, 23 (2004)
- [18] <http://webbook.nist.gov/chemistry/vib-ser.html>
- [19] K. W. Chang et W. R. M. Graham, J. Chem. Phys. 76, 5238 (1982)

Chapitre IV :

Etudes de la diffusion du rayonnement par les poussières carbonées

Chapitre IV : MESURES DE LA DIFFUSION DU RAYONNEMENT PAR LES POUSSIÈRES CARBONÉES

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats expérimentaux relatifs aux différents diagnostics optiques mis en œuvre pour caractériser les poudres de carbone créées dans une décharge plasma. Les techniques utilisées sont de différentes natures : spectroscopie, caméra rapide, photo-détection. Pour plusieurs mesures un rayonnement sonde, mono ^[1-5] ou polychromatique ^[6-9], éclaire le plasma poussiéreux. Nous observons les effets de l'interaction avec les particules de ce rayonnement et essayons d'en retirer des informations concernant la cinétique de croissance des poudres et la distribution en taille de celles-ci.

La physique associée à l'interaction rayonnement – matière, et en particulier la théorie de la diffusion du rayonnement par des particules sphériques ^[10] : “Théorie de Mie”, n'est pas abordée dans ce chapitre. Elle est détaillée dans le chapitre suivant concernant la modélisation de la diffusion. Le lecteur pourra se reporter à la **section V.1.2**, pour plus d'informations si besoin est, afin de suivre les commentaires et interprétations des résultats expérimentaux.

Ce chapitre est composé de plusieurs sections où les résultats expérimentaux propres à chaque technique de diagnostic sont présentés et commentés selon les paramètres de la décharge plasma. La première partie est uniquement dédiée à la présentation des outils de caractérisation et aux différentes configurations expérimentales retenues pour les mesures. Les sections suivantes sont dédiées aux résultats expérimentaux obtenus par :

- Mesure de la diffusion dans le visible d'une source monochromatique,
- Mesure de la transmission avant dans l'infrarouge,
- Mesure de la transmission avant dans le visible et proche infrarouge.

La dernière partie dresse un bilan et propose un certain nombre de perspectives et de recommandations concernant les expériences à venir.

IV.2 Dispositifs expérimentaux et mesures

IV.2.1 Diffusion par les poudres d'une source laser dans le visible

Les premières mesures réalisées pour mettre en évidence la présence de poussières dans le plasma produit au sein du réacteur "Diode" ont été obtenues en observant la diffusion du rayonnement émis par un laser à diode de 1,4 mW émettant dans le bleu (à la longueur d'onde de 405 nm). Le diamètre du faisceau laser utilisé pour sonder le plasma poussiéreux est de l'ordre de 2 mm.

D'une part, nous avons mesuré l'intensité du rayonnement rétro-diffusé (l'angle entre la direction d'incidence du faisceau et la direction d'observation est de 135°) à l'aide d'un tube photomultiplicateur. Un filtre spectral, centré sur la longueur d'onde de 405 nm est utilisé pour s'affranchir du rayonnement émis par le plasma lors de la mesure.

Les résultats obtenus avec le premier dispositif mettent clairement en évidence la présence des poudres de carbone dans le plasma. Toutefois, ce dispositif ne permet qu'une mesure locale et moyenne du rayonnement du fait de la dimension réduite du faisceau sonde et du détecteur qui intègre tout le rayonnement reçu. Une seconde expérience mettant en œuvre une nappe laser générée à l'aide d'une lentille cylindrique a été développée pour visualiser spatialement la présence des poudres. La différente configuration expérimentale a été retenue (Figure IV-1). Le faisceau émis par la diode laser est étalé sur une surface de 4 mm × 80 mm et donne une représentation en coupe du plasma poussiéreux. Afin d'obtenir une mesure qualitative du rayonnement diffusé par ce nouveau dispositif, nous avons remplacé le tube photomultiplicateur par une caméra rapide focalisée dans le plan de la nappe laser. Le traitement numérique des images obtenues nous a permis de reconstruire la distribution des poudres de carbone dans la décharge.

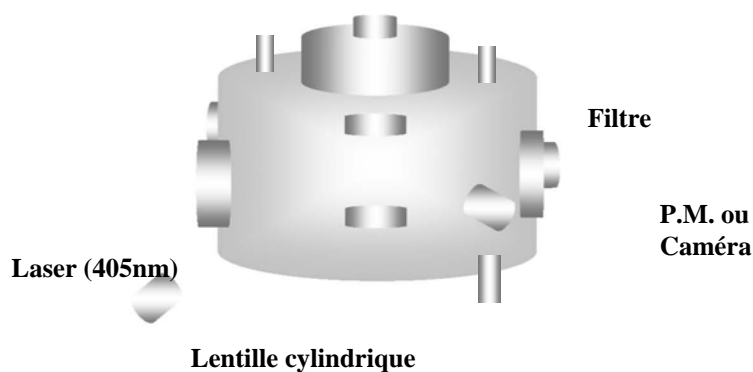


Figure IV-1 : Dispositif de visualisation des poussières dans le plasma

IV.2.2 Transmittance par spectroscopie à transformée de Fourier dans l'infrarouge

Lors d'une mesure optique, la présence de particules carbonées dans le plasma se traduit par une interaction rayonnement-matière. Les dispositifs de mesures monochromatiques utilisés précédemment nous ont permis de confirmer la présence de poussières et leur répartition spatiale. Toutefois, ces mesures ne donnent qu'une information partielle sur leurs tailles et aucune information sur la cinétique de croissance des poudres lors de la décharge.

Pour avoir une information quantitative susceptible de nous permettre de remonter à la distribution en taille des particules carbonées nous avons mis au point un dispositif d'acquisition basé sur l'emploi d'un spectromètre à transformée de Fourier opérant dans l'infrarouge (FTIR). Ce dernier est un appareil de la marque BRUKER (modèle Equinox 55) dont la plage spectrale est comprise entre $2\ \mu\text{m}$ et $25\ \mu\text{m}$ (400 à $5000\ \text{cm}^{-1}$). Nous utilisons le faisceau infrarouge après passage dans l'interféromètre comme source externe de rayonnement collimaté afin de sonder le plasma. Ce faisceau d'un diamètre moyen de $3\ \text{cm}$ est dirigé sur un hublot en KBr (transparent dans la gamme spectrale nous intéressant) et éclaire le plasma (Figure IV-2). Le faisceau transmis dans la direction d'incidence est en partie atténué par absorption et diffusion, il traverse une seconde fenêtre KBr (symétrique à la première) et est focalisé par un miroir en or sur un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure). Seul le rayonnement issu du spectromètre est susceptible d'interférer au niveau du détecteur, en conséquence le rayonnement thermique IR du plasma est incohérent et ne vient pas perturber la mesure. Le détecteur est refroidi à l'azote liquide pour obtenir de meilleures performances. Les spectres de transmittance obtenus sont échantillonnés avec un pas en nombre d'onde de $4\ \text{cm}^{-1}$ afin de préserver des acquisitions suffisamment rapides. Chaque spectre résulte d'une moyenne de 20 interférogrammes. L'ensemble du dispositif de mesure est piloté depuis un PC.

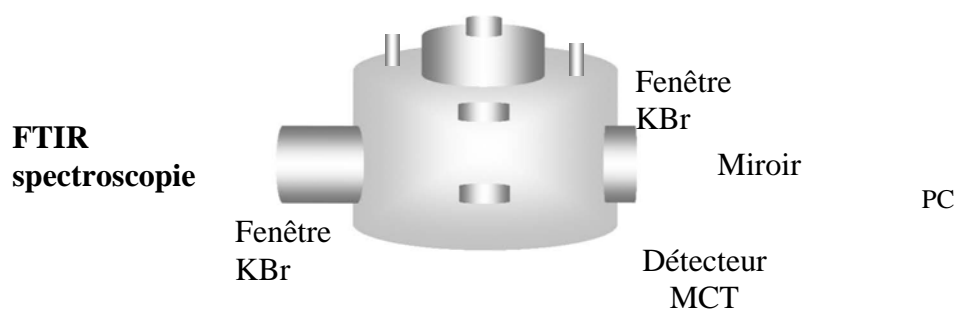


Figure IV-2 : Diffusion d'un rayonnement infrarouge par le plasma

IV.2.3 Transmittance par spectroscopie dans le visible et le proche infrarouge

Les mesures de transmittance effectuées dans l'infrarouge nous ont apporté une masse d'informations concernant la cinétique de croissance des particules carbonées présentes dans le plasma. Toutefois, les limites imposées par l'optique (critère de Rayleigh) font qu'il devient délicat voir impossible de caractériser des objets dont la taille caractéristique est inférieure à la longueur d'onde du rayonnement sonde. Partant de ce constat et compte tenu des résultats intéressants obtenus dans l'infrarouge, nous avons décidé de transposer le dispositif d'acquisition précédant aux plus courtes longueurs d'ondes (visible et proche infrarouge).

Pour ces mesures la configuration expérimentale retenue (Figure IV-3) met en œuvre un spectromètre UV-visible-proche IR qui opère sur la plage spectrale allant de 300 nm à 1100 nm. Cet appareil de la marque OCEAN Optics n'a pas une résolution spectrale fine, mais il peut être utilisé avec des fréquences d'acquisition élevées. Pour nos mesures, le but recherché est de connaître l'évolution de la transmittance (fond continu) en fonction de la longueur d'onde et pas de mesurer finement la largeur de raies d'émission.

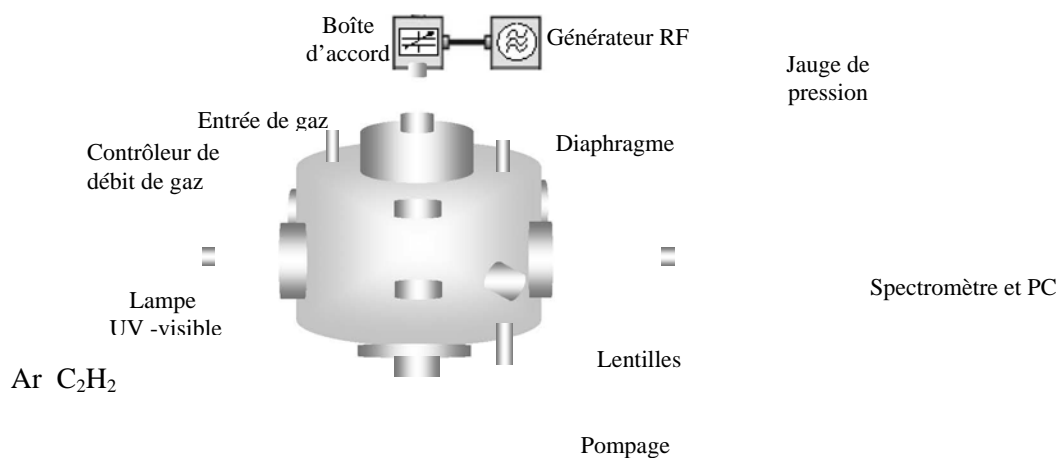


Figure IV-3 : Diffusion d'un rayonnement UV-visible par le plasma

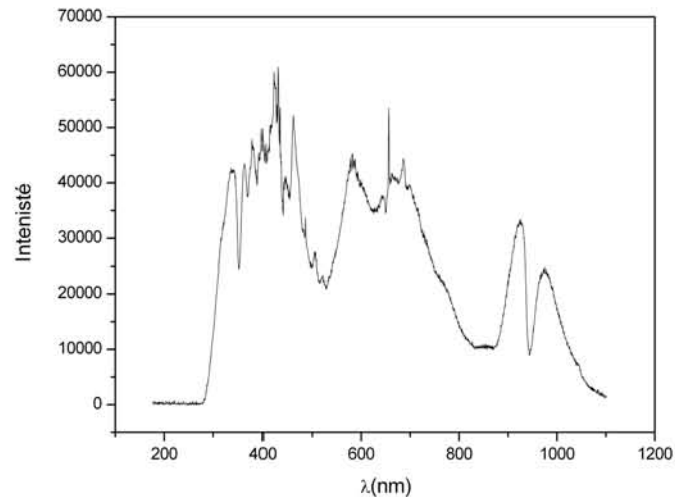


Figure IV-4 : Spectre de la lampe UV/visible

La source de rayonnement utilisée pour éclairer le plasma est une lampe UV-visible (DH2000-BAL Deuterium Tungsten Halogen Light Source). Le spectre d'émission de la lampe est donné Figure IV-4. Il s'étend sur le domaine de 270 nm à 1100 nm. Le rayonnement émis par cette source est collimaté sur le hublot d'entrée du réacteur, le diamètre typique du faisceau peut varier de 3 à 10 mm. Toutes les optiques présentes sur le trajet du faisceau sonde ont été choisies (quartz) de manière à ne pas couper le rayonnement UV indispensable à la caractérisation des plus petites particules. Enfin, afin de réduire la part liée à l'émission propre du plasma dans la plage spectrale nous intéressant, nous avons placé un diaphragme en sortie du réacteur. Pour s'affranchir complètement de ce rayonnement parasite il est possible de moduler la source et de réaliser la détection à la fréquence de modulation.

Le rayonnement collecté après passage dans le réacteur passe par un diaphragme puis est focalisé sur une fibre optique connectée au spectromètre.

IV.3 Evolution temporelle et spatiale de la distribution des poudres

L'emploi du laser et plus précisément de la nappe laser créée avec la lentille cylindrique, visait dans un premier temps à réaliser une cartographie des poudres présentes dans le plasma par éclairage de ce dernier à une longueur d'onde spécifique avec prise de clichés à l'aide d'une caméra rapide. Ce sont les expériences décrivant la répartition spatiale des poudres qui sont discutées ci-après. En outre, il est apparu que lors de son passage dans le plasma, le faisceau laser est observable dans différentes directions, autres que celle d'incidence. Sachant que ce type de source est clairement directionnel, nous en avons déduit que les poudres

généérées par la décharge diffusaient le rayonnement dans différentes directions. Nous avons donc mesuré l'intensité de l'énergie diffusée à l'aide d'un tube photomultiplicateur afin d'essayer d'obtenir des informations sur la croissance des poudres ainsi que sur leur nombre. Ces mesures sont également discutées.

IV.3.1 Distribution spatiale des poudres dans un plasma

Pour ces expériences nous avons réalisé des décharges dans des mélanges argon/acétylène, pour différentes concentrations et différentes puissances. Pour réaliser des images exploitables de la distribution des poussières dans le plasma il est indispensable de s'affranchir de toutes les sources de rayonnement parasites. Nous avons mis au point un protocole expérimental permettant de faire, en post-traitement, l'analyse des images de diffusion du rayonnement réalisées avec la caméra rapide. Le principe de la mesure est le suivant : nous prenons dans un premier temps un cliché de la nappe laser en l'absence de plasma dans le réacteur. Cette mesure permet d'obtenir une image de l'intensité de la nappe laser et des multiples réflexions de celle-ci avec les parois et les différents éléments du réacteur. Une seconde image du plasma, non éclairé par le laser, est ensuite réalisée. On se place dans les conditions de travail où le plasma est stable avec le système d'injection et de pompage en fonctionnement. Cette image donne accès à l'émission propre du plasma. Enfin, des images sont prises à différents moments de la décharge, le plasma étant illuminé par la nappe laser. Dans ce cas, une part du rayonnement arrivant à la caméra résulte de la diffusion du plan laser par les particules de carbone formées dans la décharge. Ces images sont ensuite traitées sous MATLAB, l'émission propre du plasma et de la nappe laser sont retranchés, l'image résultante donne accès à la répartition spatiale des poudres. L'analyse d'un de ces clichés en fausses couleurs est proposée sur la Figure IV-5. Les zones rouges et jaunes correspondent aux endroits où les poudres sont les plus concentrées. Les zones vertes et bleues contiennent moins de poussières. On observe que les poussières sont principalement localisées dans la gaine cathodique. Cette répartition est asymétrique du fait de la circulation induite par l'injection de gaz et le pompage décalés par rapport à l'axe du réacteur.

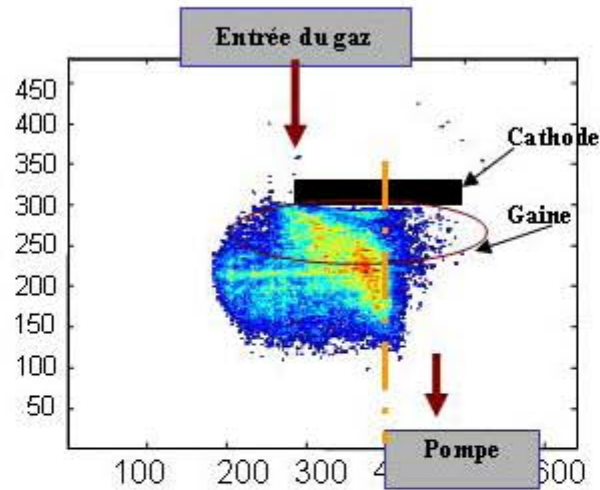


Figure IV-5 : Distribution spatiale des poudres dans un plasma éclairé par une napper laser à 405 nm

Cette première mesure de l'intensité diffusée est purement qualitative, elle donne accès aux zones où les poussières sont concentrées, toutefois on ne peut avoir accès à la taille des particules ni à leur concentration exacte.

IV.3.2 Déplacement des poudres à la coupure du plasma

L'emploi de la napper laser et de la caméra rapide permet d'autres mesures, notamment l'observation du déplacement des poudres lors de l'extinction du plasma. La Figure IV-6 nous permet d'observer le mouvement des poudres dans les premiers instants qui suivent l'interruption de la décharge. L'idée est d'essayer de comprendre à l'échelle du laboratoire la dynamique des poudres résultant de l'interaction plasma – paroi telle que l'on peut l'observer dans les tokamaks. Cette expérience réalisée dans le réacteur Diode permet notamment de faire des hypothèses sur les mécanismes et les forces impliqués dans le déplacement des particules suite à l'extinction du plasma.

Dans le cas étudié, nous éteignons le plasma à $t = 0$ s. Sur la première photo de la Figure IV-6, on observe bien la zone de concentration élevée en poudres au centre de l'image telle qu'elle apparaît dans la Figure IV-5, avec la déformation du nuage de particules du fait de l'injection et du pompage. Dans les instants qui suivent l'extinction du plasma ($t = 0,5$ et $t = 1$ s) on observe une zone sombre sous la cathode, celle-ci est bordée par une frontière plus lumineuse qui se déforme progressivement. Ce sont les poudres qui continuent à diffuser le rayonnement tout en se déplaçant sous la cathode du centre du réacteur vers ses parois. Sur le dernier cliché ($t = 1,5$ s), le nuage de poussières sort du champ de la caméra pour aller se déposer sur les parois du réacteur et sur l'anode. Etant donné l'absence de plasma les forces électronique et ionique agissant sur les particules deviennent négligeables. Seuls persistent

les mécanismes liés à la gravité et à la thermophorèse. Compte tenu de la très faible taille des particules produites par la décharge, la force gravitationnelle est probablement petite relativement à la force induite par le gradient thermique entre le centre du réacteur et les parois. L'utilisation de l'imagerie rapide pourrait alors servir à mesurer l'importance des gradients thermiques aux voisinages de la décharge et donc d'accéder à une cartographie thermique à proximité des parois.

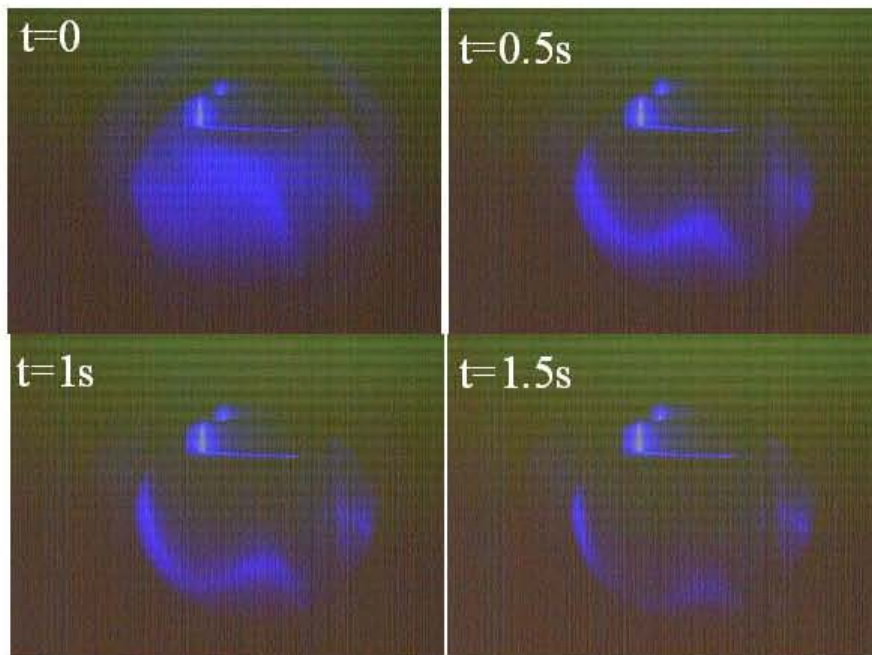


Figure IV-6 : Visualisation du déplacement des poudres à la coupure du plasma

IV.3.3 Evolution temporelle de l'intensité de diffusion mesurée par une diode laser

Les mesures réalisées avec la nappe laser avaient pour objectif la visualisation du champ spatial de répartition des poudres produites dans la décharge. En ce sens, ce ne sont que des mesures qualitatives qui nous informent de la présence des poudres et des zones de plus ou moins forte concentration compte tenu de l'intensité diffusée. Ces mesures ne donnent pas accès à la distribution en taille des poudres ni à leur cinétique de croissance. Pour essayer d'obtenir une information plus quantitative nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'intensité diffusée du faisceau sonde lors de son passage dans le plasma poussiéreux. Lors de ces expériences nous avons créé des plasmas dans des mélanges argon-acétylène sous différentes stoechiométries. La caméra rapide est remplacée par un tube photomultiplicateur équipé de filtres spectraux pour être sensible dans le domaine d'émission du laser. La mesure présentée sur la Figure IV-7 décrit l'évolution temporelle de l'intensité de diffusion mesurée

à 135° en rétro-diffusion. Cette mesure est intégrée sur tout le volume du plasma où se situent la majorité des poudres (zone de la gaine de forte concentration située sous la cathode).

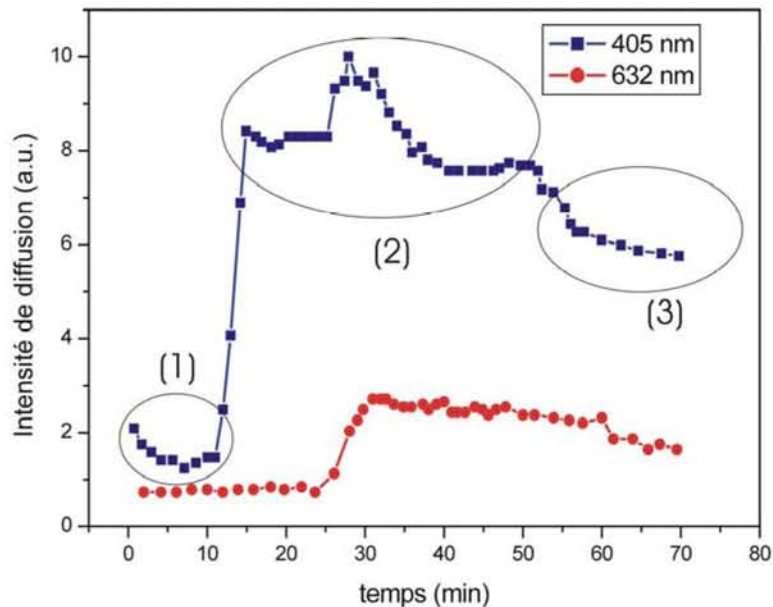


Figure IV-7 : Evolution temporelle de l'intensité de diffusion de laser dans une DC décharge à deux longueurs d'ondes ($\lambda = 405$ nm et $\lambda = 632$ nm)

Trois étapes peuvent être identifiées à partir de cette mesure de l'intensité diffusée à la longueur d'onde de 405 nm. La première étape (1) correspond à un palier où l'intensité de diffusion est faible. Durant cette période la concentration en poudres dans le plasma reste petite, en outre la taille des poussières reste globalement inférieure à la longueur d'onde du rayonnement sonde (diamètres de l'ordre de 100 à 300 nm mesurés au MEB). Dans ces conditions, et comme on le montrera par la suite, la diffusion dans la direction du tube photomultiplicateur reste faible. La seconde étape (2) se traduit par une croissance rapide de l'intensité de diffusion dans le plasma. A ce stade, il est probable que la concentration en poussière dans la décharge a atteint le seuil critique pour diffuser de manière notable le rayonnement sonde. Compte tenu de la longueur d'onde du laser et des propriétés d'absorption et de diffusion des poudres carbonées, la taille médiane des particules doit être de l'ordre d'une centaine de nanomètre. En effet, dans ces conditions, la part de rayonnement rétro-diffusé reste conséquente.

Au fur et à mesure que la densité de petites particules dans le plasma augmente, un phénomène d'agrégation semble se produire. L'intensité de diffusion augmente puis commence à décroître progressivement. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées. Premièrement, on peut supposer que la taille des particules est telle que du fait des forces de

gravité et de thermophorèse, les plus grosses poussières sont évacuées du plasma. En conséquence, l'intensité de diffusion diminue, la concentration en particules étant plus faible dans la décharge. Cependant, si ce mécanisme était le seul à retenir, on devrait observer une évolution cyclique du fait de l'agglomération des petites particules en poussières plus grosses qui, à leur tour, seraient amenées à chuter. Une autre explication à cette décroissance de l'intensité de diffusion est à chercher dans la théorie électromagnétique caractérisant les interactions rayonnement-matière (détaillée dans le chapitre suivant). En effet, à mesure que la ratio diamètre de la particule sur longueur d'onde du rayonnement sonde augmente on se place dans un régime de diffusion dit "vers l'avant". Ce qui signifie que le rayonnement du laser, initialement diffusé de manière isotrope, aura tendance à être principalement diffusé dans des directions autour de la direction d'incidence au fur et à mesure que la taille des particules sera grande devant la longueur d'onde. Ce mécanisme bien connu en transfert radiatif et complètement détaillé par la théorie de Mie, dans le cas de particules sphériques, semble être confirmé par les mesures que nous avons réalisées à une autre longueur d'onde ($\lambda = 632 \text{ nm}$). En effet sur la seconde courbe de la Figure IV-7, on observe que l'intensité de diffusion dans le rouge augmente plus tardivement que dans le bleu. La croissance des particules dans la décharge plasma peut expliquer ce phénomène. La dernière partie de la courbe de diffusion (3) montre une diminution de l'intensité de diffusion. Cette décroissance, plus ou moins rapide, est cohérente avec le mécanisme de diffusion vers l'avant évoqué précédemment. Au fur et à mesure que les particules croissent en taille, le rayonnement, à une longueur d'onde comparable à la dimension des particules, sera de moins en moins rétro-diffusé et donc détecté par le tube photomultiplicateur.

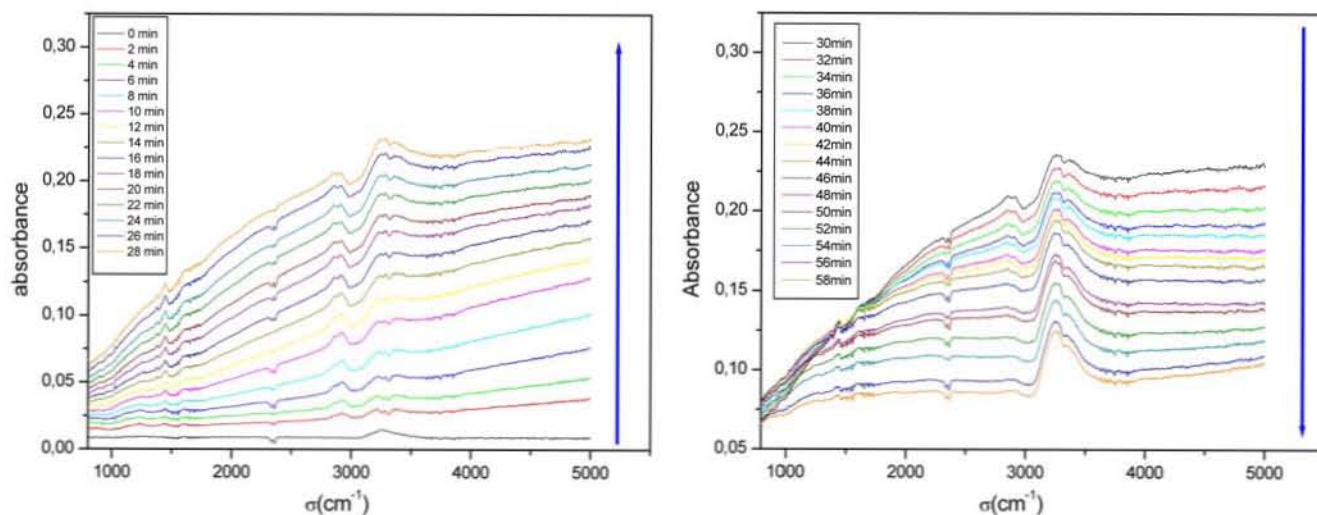
Ce mécanisme n'est sûrement pas le seul à prendre en compte des pertes de matières (dépôt sur les parois, pompage). Toutefois, il apporte des éléments de réponse sur la cinétique de croissance des poudres et fait l'objet des expériences menées dans la suite avec des sources de rayonnement polychromatique dans l'infrarouge et dans le visible.

IV.4 Mesures de la transmittance du plasma poussiéreux dans l'infrarouge

Les mesures monochromatiques réalisées précédemment ont montré que l'intensité de diffusion laser pouvait être en partie reliée à la concentration des poudres dans le plasma ainsi qu'à leur cinétique de croissance. L'idée sous-jacente aux mesures présentées dans cette section est d'affiner ce diagnostic en utilisant plusieurs longueurs d'ondes pour sonder le

plasma. Pour obtenir des informations spectrales, la source de rayonnement doit être associée à un système de mesure capable de représenter les évolutions de l'intensité diffusée à différentes longueurs d'onde. L'emploi de dispositifs spectroscopiques est donc indispensable. Dans un premier temps, nous ne disposions pas d'un spectromètre UV-visible capable de réaliser des spectres sur une gamme spectrale suffisamment étendue et rapidement. Les appareils à notre disposition étant plutôt dédiés à l'analyse fine de raie spectrale. Nous avons donc utilisé un matériel dédié à la spectroscopie infrarouge (FTIR) dont les caractéristiques étaient compatibles avec le type de mesures que nous voulions réaliser. La source de rayonnement infrarouge est produite par un globalar (barreau de carbure de silicium) sur une gamme étendue (2,5 à 25 μm) et l'enregistrement des spectres peut être réalisé à une cadence suffisamment élevée (en pratique toutes les 2 min). Les limites inhérentes à ce type de mesures dans les plasmas poussiéreux sont essentiellement liées à l'intensité de la source. La source infrarouge utilisée dans le FTIR n'est pas assez puissante pour observer l'intensité de diffusion dans des directions éloignées de la direction d'incidence. Nous n'avons donc réalisé que des mesures de transmittance ($T_r = I/I_0$) : rapport de l'intensité transmise par le plasma sur l'intensité incidente. Ces mesures, présentées ci-après, sont tracées en terme d'absorbance.

IV.4.1 Evolution spectrale de l'absorbance dans l'infrarouge



(a) Durant les 30 premières minutes

(b) Durant les 30 dernières minutes

Figure IV-8 : Evolution temporelle des spectres d'absorption de l'infrarouge

(P=20 W, p=200 mtorr, t=60 min et Ar7 sccm+C₂H₂3 sccm)

Plusieurs séries de mesures ont été réalisées dans le cadre de cette campagne expérimentale. Les paramètres testés sont ceux déjà décrits pour d'autres mesures tels que : la stoechiométrie du mélange gazeux argon/acétylène, la puissance de la décharge, ou encore la

pression dans le réacteur. Pour toutes ces manipulations nous avons collimaté le faisceau infrarouge sur la partie centrale de la décharge où la concentration en poussières est la plus importante. Un résultat typique de l'évolution de l'absorbance au cours du temps pour la gamme spectrale du spectromètre FTIR est proposé sur les Figure IV-8 (a) et (b). La première figure montre que l'absorbance du plasma croît rapidement pour les grands nombres d'ondes (petites longueurs d'ondes dans l'infrarouge $5000 \text{ cm}^{-1} \leftrightarrow 2 \mu\text{m}$). En d'autres termes la transmittance du plasma dans cette plage spectrale diminue rapidement. Cette évolution est cohérente avec la production de particules dont la taille caractéristique est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, comme on le verra par la suite. Au-delà de 15 minutes, l'absorbance, à plus grandes longueurs d'ondes ($1000 \text{ cm}^{-1} \leftrightarrow 10 \mu\text{m}$), commence à devenir significative. Une explication à ce phénomène est l'agrégation des particules nanométriques en poussières de tailles micrométriques. Cette évolution se poursuit jusque 30 minutes de décharge, la transmissivité du plasma diminuant globalement à toutes les longueurs d'ondes. Au-delà de 30 minutes un processus intéressant apparaît. En effet, on observe qu'il y a diminution de l'absorbance aux plus grands nombres d'ondes alors que celle-ci continue à croître dans les nombres d'ondes petits et moyens. Nous pensons que cette évolution est relative à l'agglomération de clusters de particules dont la distribution en taille fluctue sur plusieurs microns, voire plusieurs dizaines de microns comme nous l'avons observé avec la caméra rapide.

En plus de l'évolution globale du fond continu du spectre d'absorbance dans l'infrarouge, on visualise clairement sur les Figure IV-8 (a) et (b) la présence de pics dus aux espèces moléculaires dissociées dans la décharge.

Afin de comparer les analyses ex-situ des poudres collectées dans la **section III.2** (Figure III-11), nous analysons le spectre d'absorption infrarouge du plasma mesuré après 30 minutes de décharge. Ce spectre est corrigé en éliminant la ligne de base associée à la diffusion par les particules (Figure IV-9). On observe plusieurs nouveaux pics caractéristiques, mais également la disparition de certains d'entre eux dans le spectre d'absorbance du plasma.

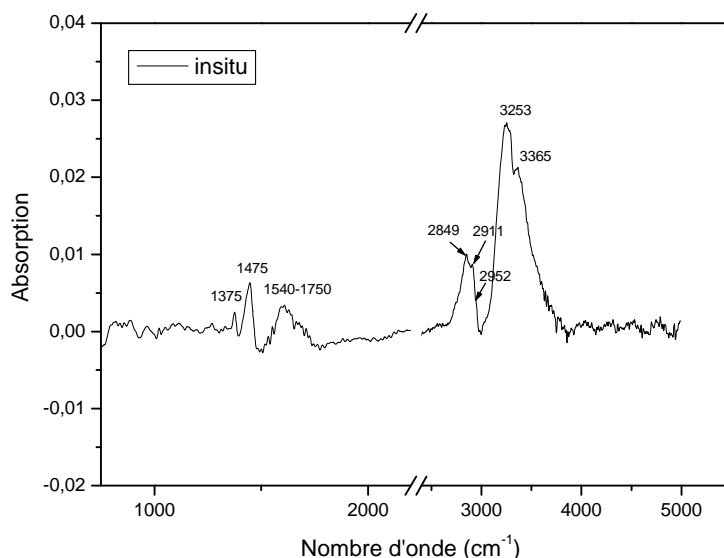
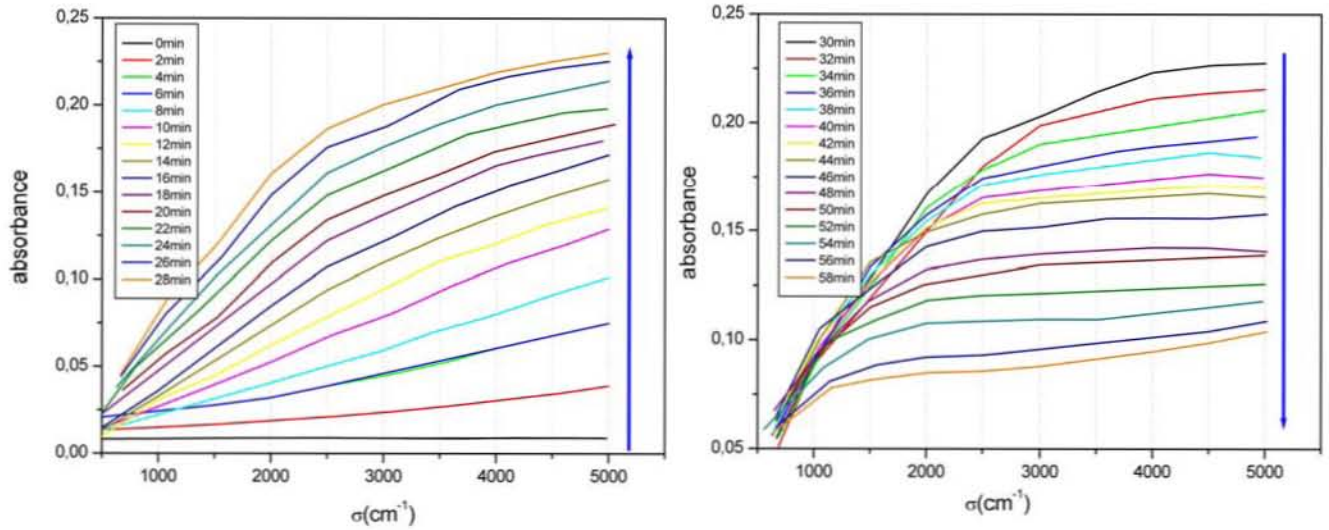


Figure IV-9 : Spectre d'absorption infrarouge du plasma à 30 min de décharge
(P = 20 W, p = 200 mtorr, 7 sccm Ar + 3 sccm C₂H₂)

Pour le spectre d'absorbance du plasma, les pics à 1375 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} , $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux bandes aliphatiques: $-\text{CH}_3$ bande de la déformation symétrique, $-\text{CH}_3$ bande de la déformation asymétrique et un triple pic (bande d'élongation symétrique de $-\text{CH}_3$ à 2849 cm^{-1} , asymétrique à 2952 cm^{-1} , et bande d'élongation asymétrique de $-\text{CH}_2-$ à 2911 cm^{-1}). Un nouveau double pic intense et large à $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ est attribué à une combinaison d'une tripe bande d'élongation du carbone $\equiv\text{C-H}$ à 3300 cm^{-1} et une bande d'élongation du groupe Hydroxyl (OH) à $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$. En revanche, la tripe bande de déformation du carbone $\equiv\text{C-H}$ à 1223 cm^{-1} et les bandes d'un hydrocarboné aromatique à 883 cm^{-1} et $1660\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ sont très faibles et sont absentes de ce spectre.^[8, 11-14]

Pour interpréter simplement ces spectres et s'affranchir des bandes spectrales associées aux vibrations moléculaires nous avons lissé le fond continu pour chaque courbe d'absorbance des figures précédentes. Les courbes d'absorbance résultantes sont tracées sur les Figure IV-10 (a) et (b), elles seront comparées aux résultats de simulations numériques discutés dans le chapitre suivant.



(a) Durant les 30 premières minutes

(b) Durant les 30 dernières minutes

Figure IV-10 : Evolution temporelle des spectres d'absorption lissés dans l'infrarouge

(P=20 W, p=200 mtorr, t=60 min et Ar7 sccm+C₂H₂3 sccm)

Pour la suite de nos interprétations les spectres d'absorbance sont transformés en spectres de transmittance. Les relations reliant ces deux quantités sont :

$$A_{\nu} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\nu} \tag{Équation IV-1}$$

$$\text{et } T_{\nu} = \left(\frac{I}{I_0} \right)_{\nu} \tag{Équation IV-2}$$

où A_{ν} est l'intensité d'absorption à la fréquence ν , et T_{ν} est la transmittance à la même fréquence. I_0 et I sont respectivement les intensités incidente et transmise par le plasma poussiéreux. La relation entre A_{ν} et T_{ν} est donc :

$$T_{\nu} = 10^{-A_{\nu}} \tag{Équation IV-3}$$

Les Figure IV-11 (a) et (b) donnent l'évolution temporelle de la transmittance spectrale dans le plasma. Le but recherché à travers cette nouvelle représentation des résultats expérimentaux est de pouvoir réaliser des coupes dans la dimension temporelle à une fréquence donnée afin de localiser la position du minimum de transmittance, à une longueur d'onde, au cours du temps. En effet, on peut supposer que ce minimum de transmittance correspondra à un maximum d'extinction du rayonnement, et compte tenu des propriétés optiques des particules étudiées, à un maximum de l'intensité diffusée.

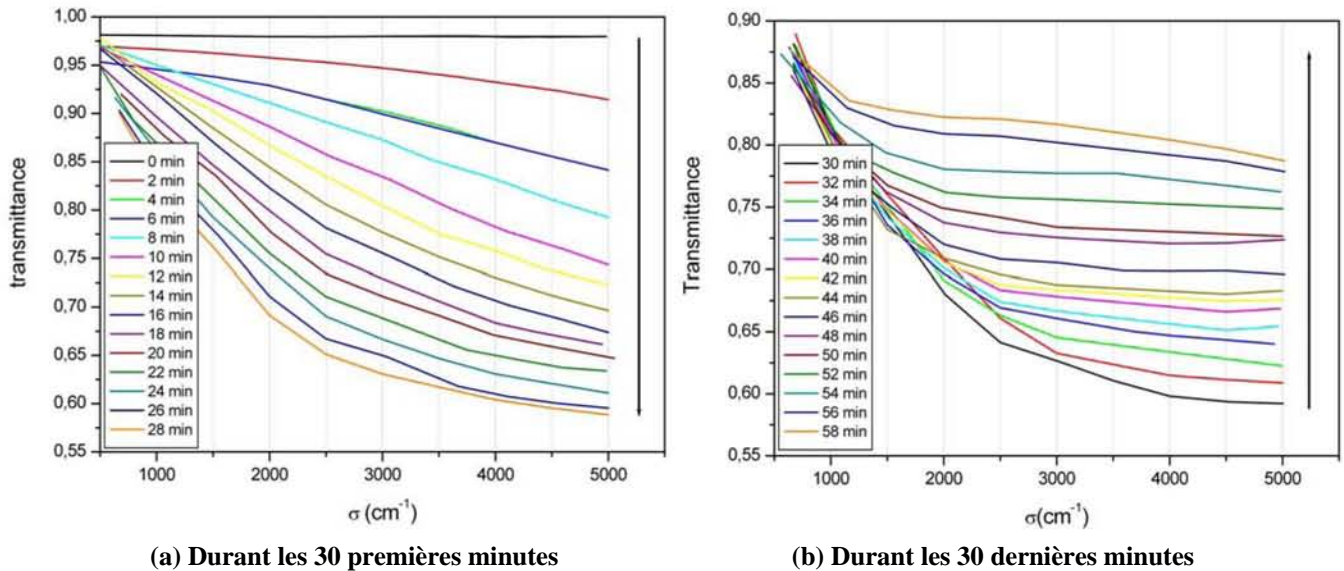


Figure IV-11 : Evolution temporelle des spectres de transmittance dans l'infrarouge

IV.4.2 Evolution temporelle de l'absorbance dans l'infrarouge

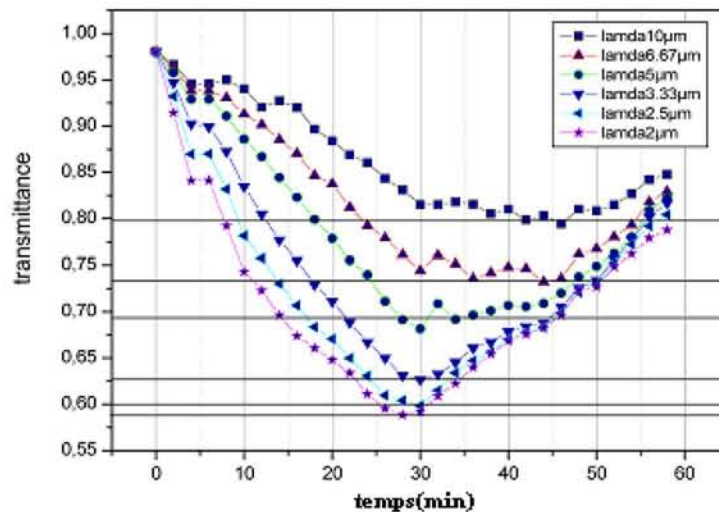


Figure IV-12 : Evolution temporelle de transmittance pour différentes longueurs d'onde

L'exploitation des données de transmittance spectrale, dans la représentation temporelle est donnée sur la Figure IV-12. On observe qu'à différentes longueurs d'onde le minimum de transmission se décale progressivement. Pour $\lambda = 2 \mu\text{m}$ ($\leftrightarrow \eta = 5000 \text{ cm}^{-1}$) ce minimum est atteint au bout de 28 min. Pour les grandes longueurs d'ondes $\lambda = 10 \mu\text{m}$ ($\leftrightarrow \eta = 1000 \text{ cm}^{-1}$) la durée nécessaire pour observer un minimum de transmittance est voisine de 46 min. Cette évolution est cohérente avec le mécanisme de diffusion du rayonnement évoqué précédemment. Toutefois, à la différence de ce qui avait été mesuré avec les expériences de diffusion du rayonnement laser dans le bleu et dans le rouge, les données de transmittance infrarouge doivent être considérées avec précaution. En effet, la variation de l'intensité du

faisceau sonde peut être imputée à plusieurs mécanismes, qui ne sont pas nécessairement simplement dé-corrélabes. Les phénomènes responsables de ces modifications de l'intensité mesurée par le détecteur sont essentiellement de deux natures :

- Le déplacement des poudres hors de la zone sondée par le faisceau infrarouge (action mécanique),
- La modification de la granulométrie des poudres (mécanismes de croissance) entraînant une modification de leurs propriétés radiatives.

Le premier point ne peut être simplement analysé dans la mesure où un bilan des forces appliquées aux particules et agrégats présents dans le plasma reste à définir précisément. En revanche, des hypothèses sur la cinétique de croissance et la distribution en taille des poudres, dans un régime stationnaire où l'injection d'acétylène compense les pertes des petites et grosses particules, est envisageable.

IV.4.3 Modèle de diffusion de la lumière

La diffusion du rayonnement par des particules sphériques sera détaillée dans le chapitre suivant. Cependant, certains mécanismes usuels peuvent être ici décrits pour essayer d'explicitier les mesures de transmittance spectrales et temporelles réalisées lors de cette étude.

Concernant la mesure que nous réalisons, notons que l'évolution de la transmittance mesurée dépend de deux phénomènes : l'absorption et la diffusion du rayonnement. L'importance de chacun de ces modes d'interaction rayonnement-matière est fortement liée aux propriétés radiatives du milieu (indice optique complexe, taille et concentration des particules). Dans le type de problème couplé qui nous intéresse (milieu absorbant – diffusant), des hypothèses peuvent être néanmoins faites pour essayer d'obtenir des tendances sur la transmission du rayonnement sonde et donc interpréter nos résultats.

Si l'on considère de très petites particules, relativement à la longueur d'onde du rayonnement sonde, on se place dans l'hypothèse de diffusion isotrope ou du modèle de Rayleigh. Le rayonnement est principalement absorbé par les particules. La part diffusée est faible et est directionnellement uniforme. Ce régime est observé quand le paramètre de taille (rapport du diamètre à la longueur d'onde $x = \pi D/\lambda$) des diffuseurs est petit ($x \ll 1 \leftrightarrow x < 0,1$). A mesure que le diamètre des particules ou des agrégats croît, ce paramètre de taille augmente également et le régime de diffusion change progressivement. La diffusion du rayonnement se fait de manière préférentielle vers l'avant. En outre, l'efficacité d'absorption a aussi tendance

à diminuer au-delà du diamètre critique, où D est de l'ordre de λ . Ainsi si l'on considère deux longueurs d'ondes distinctes, λ_1 et λ_2 telles que $\lambda_1 < \lambda_2$ on peut faire le raisonnement suivant :

- Aux premiers instants la densité en petites particules croît progressivement, on observe une augmentation de l'atténuation à toutes les longueurs d'ondes. Ce phénomène est toutefois plus marqué pour les particules dont le diamètre est proche de la longueur d'onde du rayonnement sonde. Dans ce cas de figure, la transmittance à la longueur d'onde λ_1 diminue plus rapidement qu'à la longueur d'onde λ_2 (Figure IV–13).
- Quand la densité de petites particules dans le plasma est suffisante, les processus d'agrégation (Brownienne, électrostatique, ...) conduisent à une augmentation du diamètre des particules. A ce stade les mécanismes d'absorption et de diffusion changent. D'une part il peut y avoir un peu moins de petites particules, le milieu serait donc formellement moins absorbant. D'autre part, les particules de grand diamètre vis-à-vis de la longueur d'onde ont la faculté de diffuser vers l'avant. Ainsi, le rayonnement incident arrivant sur les particules est moins dévié et reste souvent dans l'angle solide de détection. Globalement, il résulte de ces différents processus une augmentation de la transmittance dans la direction avant, avec un décalage temporel selon la longueur d'onde utilisée pour sonder le plasma (Figure IV–13)
- Au fur et à mesure que les agrégats croissent en taille, les observations précédentes se répètent à des longueurs d'onde de plus en plus grandes.

En reprenant la Figure IV–12 nous avons cherché à localiser les minima de transmittance aux différentes longueurs d'onde considérées. Ces valeurs sont reportées sur la Figure IV–14. On observe bien le décalage temporel décrit dans le modèle précédent. On note également sur la Figure IV–14, que les minima de transmittance sont de plus en plus faibles et moins clairement identifiables à mesure que la longueur d'onde du faisceau infrarouge est petite. En ce qui concerne cette observation, il semble logique que la transmittance soit moins affectée aux grandes longueurs d'ondes, le nombre de "grosses" particules étant plus faible. Les coefficients d'absorption et de diffusion du milieu particulaire sont donc moins importants. Le second point, relatif à l'étalement de la zone du minimum de transmittance aux grandes longueurs d'ondes semble s'expliquer par un étalement de la distribution en taille des particules dans le plasma à mesure que la décharge dure. Ces observations sont reprises dans le chapitre suivant lors de la modélisation de la transmittance dans l'infrarouge.

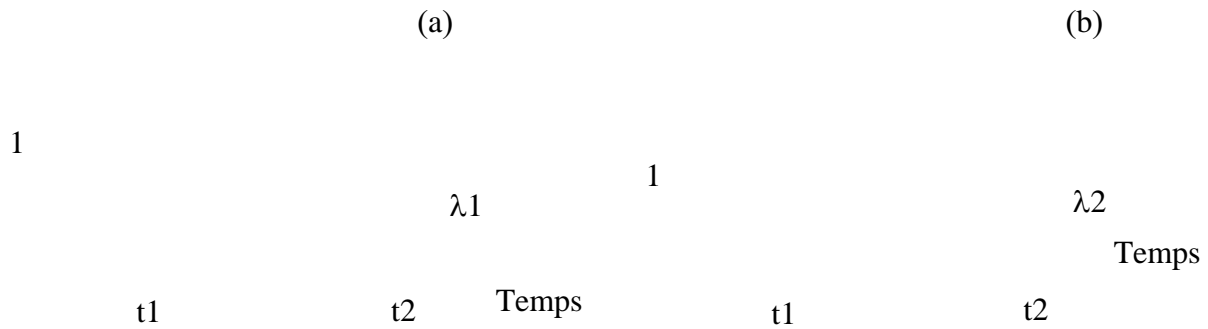


Figure IV-13 : Evolution schématique de transmittance à deux longueurs d’onde λ_1 (a) et λ_2 (b) au cours du temps

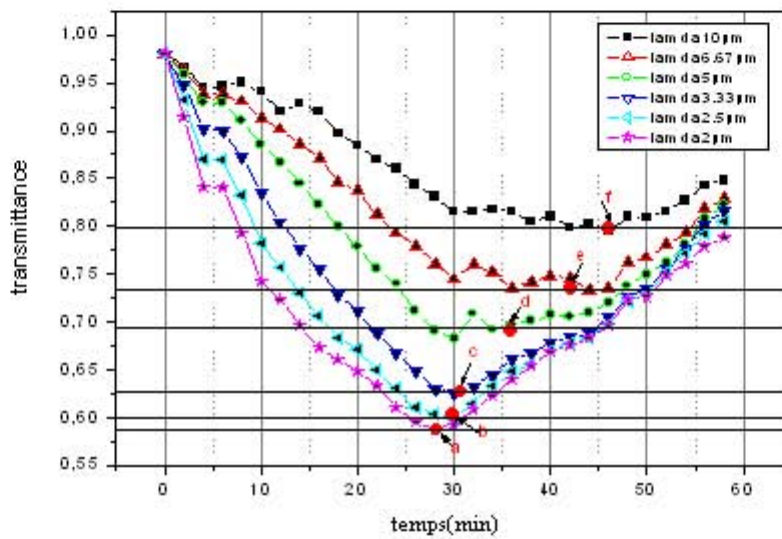


Figure IV-14 : Evolution temporelle de transmittance et minima aux différentes longueurs d’onde

Sur la Figure IV-15 nous avons représenté l’évolution du minimum de transmittance au cours du temps. En parallèle, le diamètre critique correspondant à la limite du critère de Rayleigh est aussi représenté. Ce diamètre limite d’application de la théorie de la diffusion isotrope est donné par ^[10]:

$$\tilde{D} = 0,1 \times \frac{\lambda}{\pi} \tag{Équation IV-4}$$

où λ est la longueur d’onde du rayonnement sonde. En appliquant ce critère, on note que le diamètre des poudres fluctue de 60 à 300 nm. Ces résultats ne sont pas aberrants en ce qui concerne les premiers instants de la décharge, pour lesquels nous disposons de quelques données obtenues en microscopie électronique à balayage (**chapitre III**) avec un diamètre caractéristique des poussières de l’ordre de 100 nm. En revanche, ces valeurs estimées aux

temps longs ne sont plus crédibles dans la mesure où les poussières, visualisées par caméra rapide, sont clairement de taille microscopique.

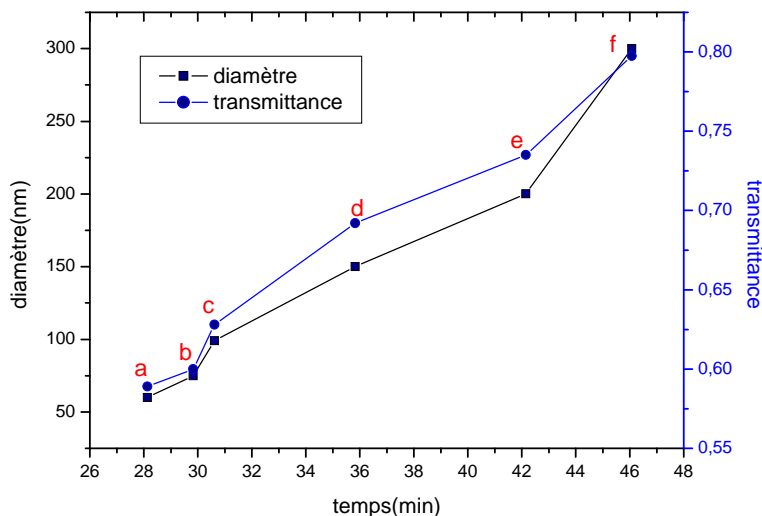


Figure IV-15 : Evolution temporelle du diamètre des poudres (carré noir) dans la limite du critère de Rayleigh et du minima transmittance dans l'infrarouge (cercle bleu)

Les mesures présentées dans cette section montrent qu'il y a clairement un intérêt à améliorer notre compréhension des mécanismes d'absorption et de diffusion de la lumière par les particules carbonées dans l'optique de réaliser des diagnostics in-situ de la distribution en taille de poudres dans les plasmas radiofréquences. Toutefois, ces mesures effectuées dans l'infrarouge et dans la direction "avant" n'apportent pas nécessairement toutes les réponses attendues sur la cinétique de croissance des poussières. C'est notamment le cas pour les très petits diamètres pour lesquels la plus basse longueur d'onde du spectromètre FTIR utilisée pour sonder le plasma est déjà grande ($\lambda_{\min} = 2,5 \mu\text{m}$). Afin d'obtenir des informations sur ces poudres de petits diamètres il semble indispensable de réaliser des mesures de transmittance à différentes longueurs d'onde du domaine visible. C'est l'objet de la section suivante.

En outre, comme nous le montrerons dans le chapitre suivant, ces mesures réalisées dans la gamme spectrale infrarouge ont été utiles pour mettre en place un modèle décrivant une cinétique probable de croissance des poudres dans la décharge.

IV.5 Mesures de la transmittance du plasma poussiéreux dans le visible et le proche infrarouge

Afin de détecter les poudres de petites tailles et d'étudier leur cinétique de formation, nous avons utilisé un rayonnement visible large bande (200-800 nm). Dans la première partie de ce paragraphe, la distribution spatiale des poussières sera décrite. L'influence des

différents paramètres expérimentaux (pourcentage d'acétylène, puissance injectée et pression) sera ensuite présentée afin de les corrélérer aux résultats obtenus par l'analyse ex-situ des poussières (**chapitre III**).

Le protocole expérimental qui a été utilisé comporte plusieurs étapes. Pour chaque mesure nous respectons la chronologie suivante :

- (I) $T = 0$ s, la lampe visible est allumée et chauffe pendant 120 s afin d'obtenir une intensité stable pendant la manipulation,
- (II) $T = 120$ s, un plasma d'argon pur est allumé pendant 120 s,
- (III) $T = 240$ s, l'acétylène est introduit durant 1200 s lors de l'étude spatiale ou durant 3600 s lorsque nous étudions les paramètres du plasma susceptibles de produire plusieurs cycles de formation des poudres,
- (IV) $T = 1440$ s (ou 3840 s), l'injection d'acétylène est coupée, le plasma d'argon n'est pas éteint,
- (V) $T = 1740$ s (ou 4140 s), on éteint le plasma d'argon. A ce stade la transmittance doit progressivement atteindre 100 % à mesure que les dernières poussières sont évacuées.

Une spectre typique, représentatif de ces expériences, est présenté Figure IV-16. On y observe les cinq étapes explicitées ci-dessus. Cependant, lorsque la puissance injectée est supérieure à 40 W, nous constatons que la transmittance ne revient pas à 100 %. Une explication à ce phénomène est que l'augmentation de la puissance engendre la formation de nombreuses poudres, ainsi que l'augmentation de la force électrique. Sous l'effet de cette force électrique, une grande quantité de poudres est éjectée vers l'extérieur et est déposée sur les parois ou les hublots du réacteur. Ce film sur les hublots absorbe ou diffuse le rayonnement de la lampe, ce qui entraîne la diminution de la transmittance. Les courbes observées sont donc une addition de l'effet des particules en volume et des particules constituant le film. Les hublots devenant de plus en plus opaques au cours du temps. La transmittance due aux poudres en volume est donc de plus en plus sous-estimée.

En conséquence, afin d'étudier la transmittance du plasma à forte puissance, soit le taux d'acétylène doit être diminué afin de limiter le nombre de poudres produites, soit le réacteur doit être modifié pour placer les hublots plus loin du plasma. Cette dernière solution fera l'objet de travaux futurs.

Les études en fonction du pourcentage d'acétylène ou de la pression ont été réalisées à plus faible puissance. L'influence du dépôt sur les hublots et donc sur la transmittance réelle du plasma est relativement faible. Nous allons décrire les effets liés à la modification du pourcentage d'acétylène et de la pression sur la transmittance dans cette section.

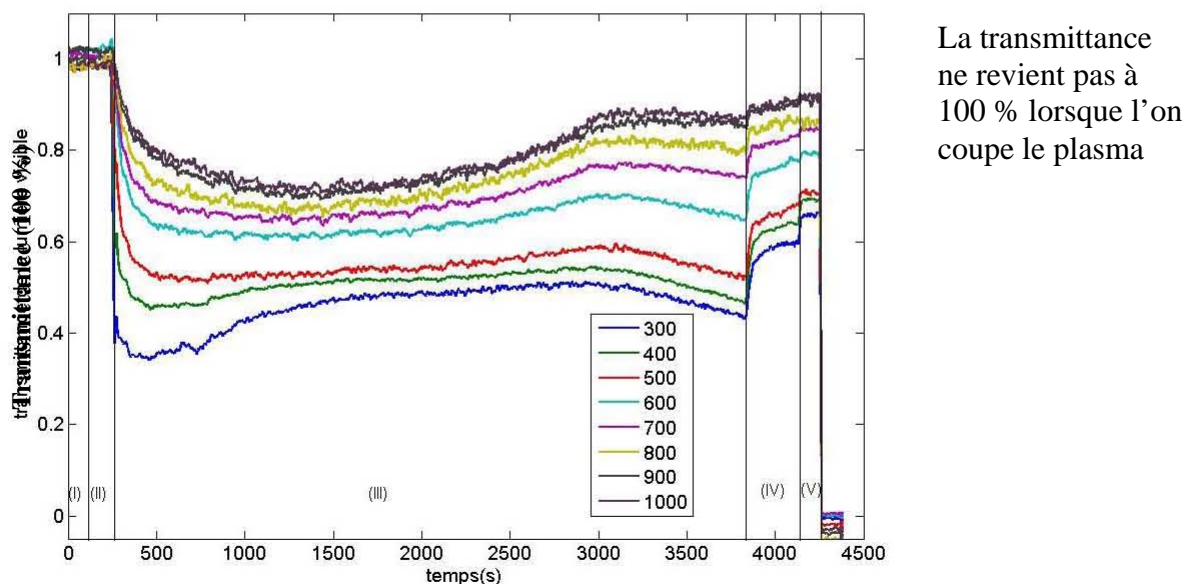


Figure IV-16 : Evolution temporelle de la transmittance de la lumière visible
(Ar7 sccm+C₂H₂3 sccm, 200 mtorr, 40W)

IV.5.1 Etude spatiale

Dans cette partie, nous étudions la transmittance en 3 positions différentes (Figure IV-17) sous les mêmes conditions plasma en prenant en compte le diamètre du faisceau sonde (lumière visible ($\varnothing=0,8$ cm)).

Des conditions identiques (hormis la puissance) à celles de la section précédente ont été utilisées pour cette étude spatiale (P = 20 W, p = 200 mtorr et Ar 7 sccm+C₂H₂ 3 sccm).

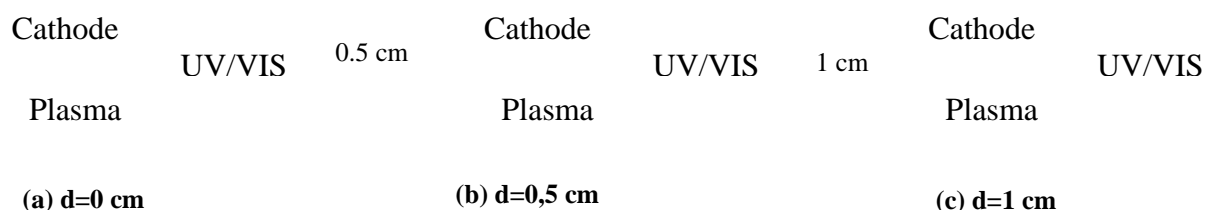


Figure IV-17 : Position du faisceau lumineux par rapport à la cathode

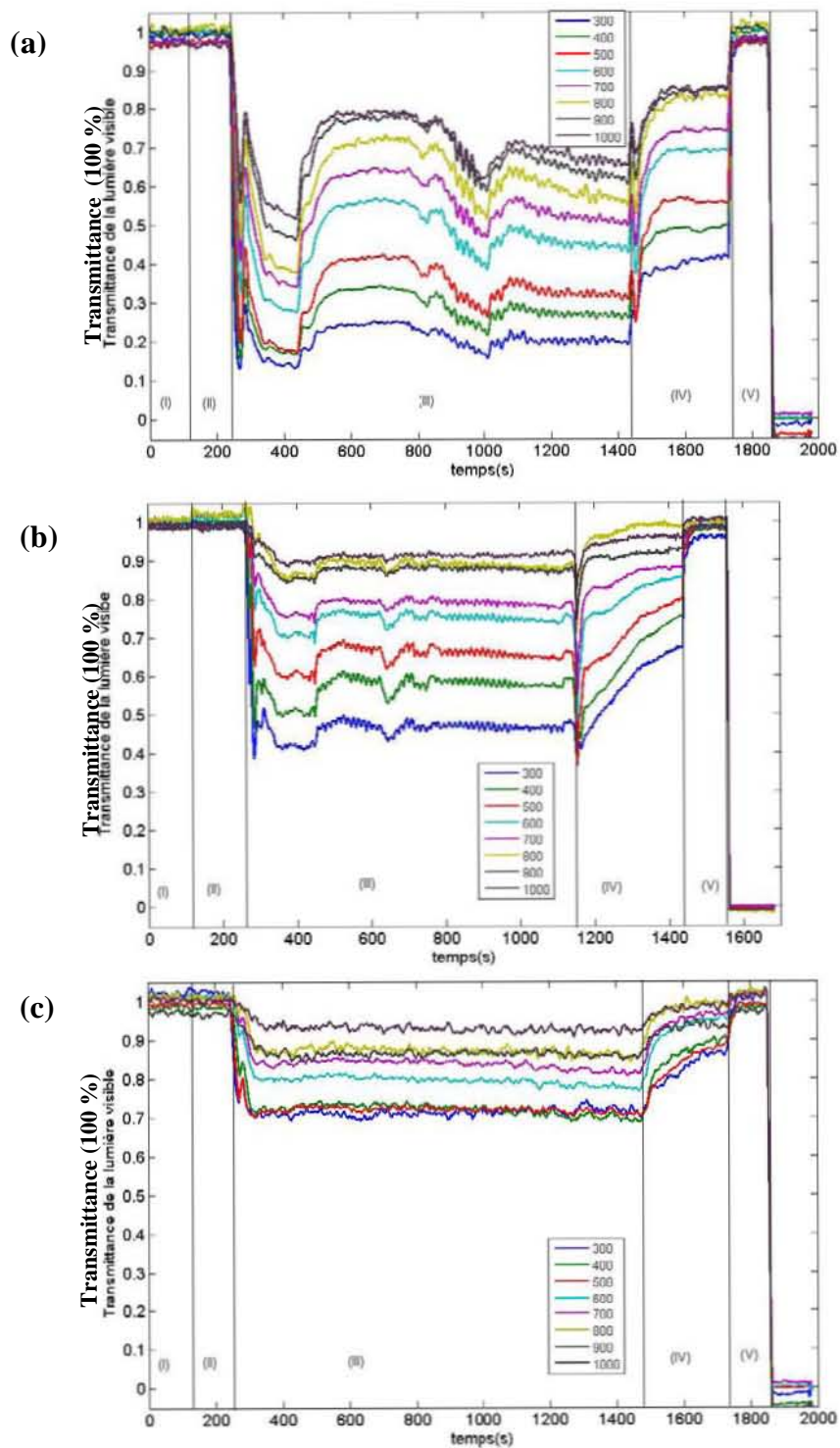


Figure IV-18 : Evolution temporelle de la transmittance de la lumière visible dans un plasma poussiéreux en 3 positions : (a) $d= 0$ cm (b) $d= 0,5$ cm (c) $d= 1$ cm

L'évolution de la transmittance de la lumière visible en fonction du temps pour différentes longueurs d'onde est montrée sur la Figure IV-18, où (a), (b) et (c) correspondent aux différentes positions du faisceau par rapport à la cathode ((a) à 0 cm, (b) à 0,5 cm et (c) à 1 cm).

Ces courbes (Figure IV–18) amènent quelques commentaires:

- Quelque soit la longueur d'onde, pour une position donnée l'allure générale de la transmittance est la même. Pour une position donnée, la transmittance est d'autant plus faible que la longueur d'onde est courte. Ceci peut être en partie dû aux variations des propriétés optiques des poudres de carbone ainsi qu'aux mécanismes d'absorption et de diffusion par de très petites particules. (Théorie Rayleigh) (Figure IV–19). Les poudres sondées sont donc de petites tailles comparées à la longueur d'onde. On observe l'évolution progressive de l'intensité transmittance en fonction de la longueur d'onde. Plusieurs pics, dans la région de 750 nm à 850 nm, qui se détectent du fond continu correspondent à l'émission de certaines raies spectrales caractéristiques de la dissociation de l'argon qui saturent le détecteur.

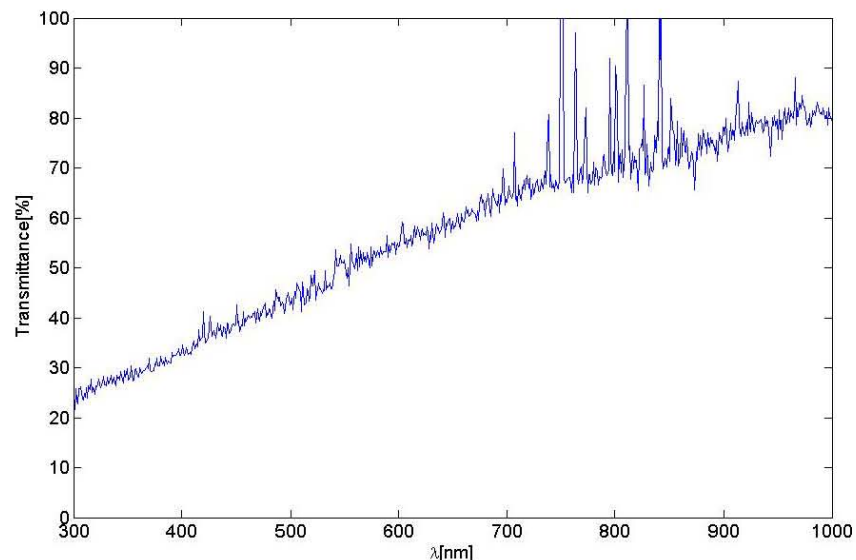


Figure IV–19 : Transmittance en fonction de λ à la position proche de la cathode après la durée de décharge de 600 s

- Pour une longueur d'onde donnée, la transmittance est plus faible lorsqu'on se rapproche de la cathode. Par exemple, pour une longueur d'onde de 300 nm, la transmittance diminue jusqu'à 15 % au voisinage de la cathode (a). Elle vaut 40 % à 0,5 cm (b) et 70 % à 1 cm (c). Il est possible d'attribuer cela à la baisse de densité de poudres lorsque le faisceau s'écarte de la cathode.

- Lors de la coupure de l'acétylène, la transmittance augmente lentement pour se stabiliser après une centaine de secondes dans le cas où la mesure est réalisée au plus proche de la cathode (Figure IV–20 (a)). Cette évolution progressive est liée à la diminution continue du nombre de poudres dans la zone sondée, mais les poudres restent

encore au plus proche de la cathode même qu'on coupe l'acétylène. Pour les deux autres positions, la décroissance se poursuit sur les 300 secondes étudiées. Pour la position (c) au bout des 300 s, la transmittance est pratiquement égale à 100 %, ce qui veut dire que pour cette position les poussières ont disparu.

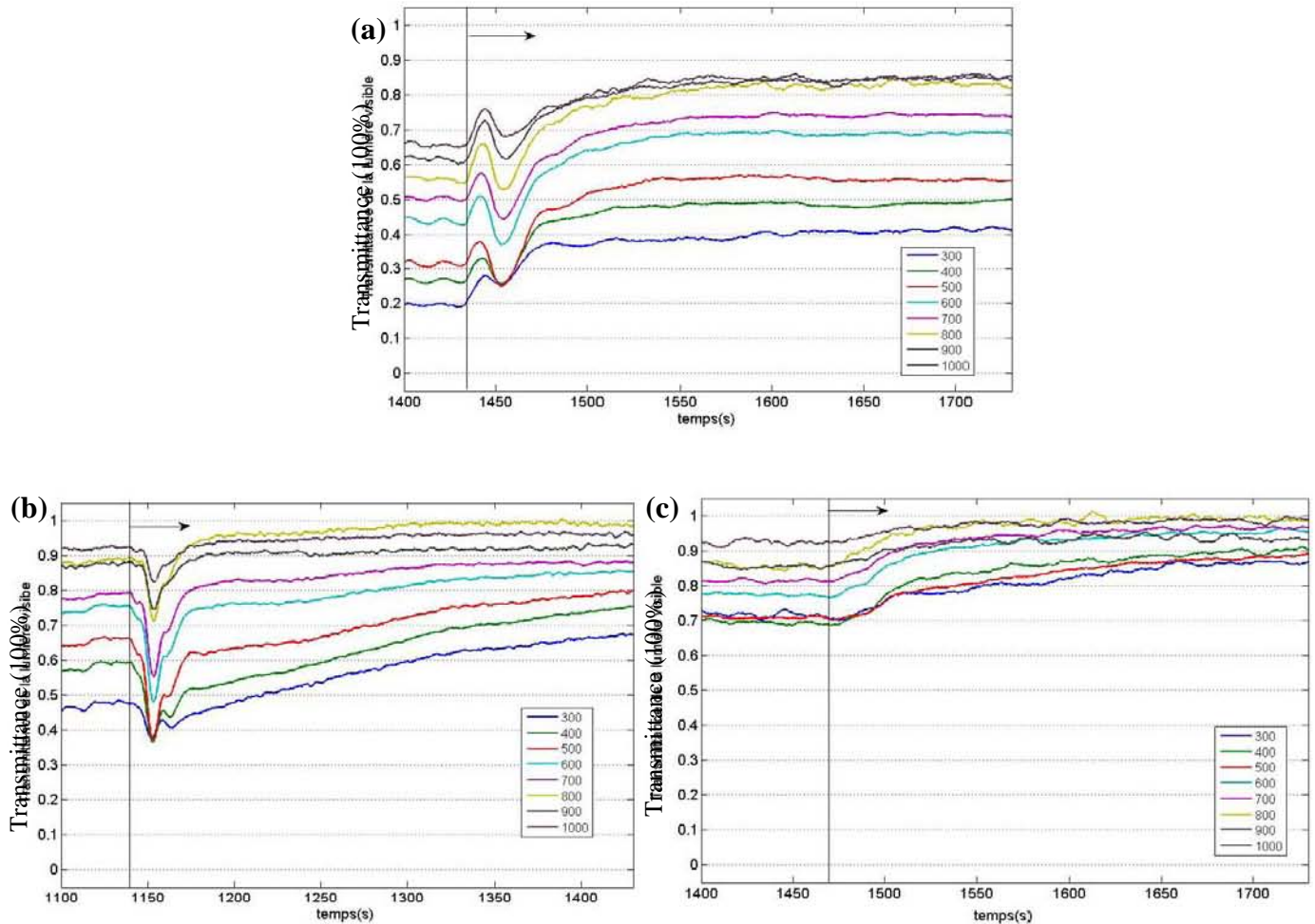
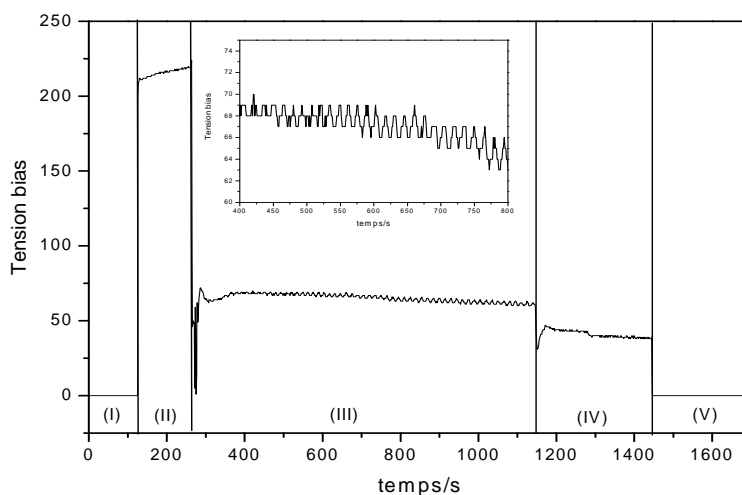


Figure IV-20 : Zoom la partie décroissante en trois positions : (a) $d= 0$ cm, (b) $d= 0,5$ cm et (c) $d= 1$ cm

Pour les trois positions, on peut observer, lorsque l'acétylène est injecté, une oscillation à basse fréquence de la transmittance, que l'on retrouve également sur la mesure de l'autopolarisation (Figure IV-21). La fréquence de cette oscillation est de 0,05 Hz soit une période de 20 s. Cette oscillation provient des modifications des paramètres électriques de la décharge due à la présence de poussières qui provoquent l'oscillation de gaine.^[15 - 18] Les perturbations électriques modifient la puissance réfléchie et la boîte d'accord ajuste la puissance en retour avec un temps réponse faible. Cette oscillation caractérise bien la présence de poussières.



**Figure IV-21 : Evolution de l'autopolarisation en fonction du temps
(Ar7sccm+C₂H₂3sccm, 200 mtorr, 20 W)**

IV.5.2 Effet du pourcentage d'acétylène

En Fixant la puissance à 20 W, la pression à 200 mtorr, quatre pourcentages d'acétylène sont étudiés: 5 % C₂H₂ (1 sccm C₂H₂+19 sccm Ar), 10 % C₂H₂ (1 sccm C₂H₂+9 sccm Ar), 30 % C₂H₂ (3 sccm C₂H₂+7 sccm Ar) et 40 % C₂H₂ (4 sccm C₂H₂+6 sccm Ar). Le protocole expérimental présenté dans la section précédente est utilisé, excepté la durée de la décharge fixée à 3600 s afin d'observer plusieurs cycles de la formation des poudres.

Les différentes courbes présentées sur la Figure IV-22, ont été réalisées avec une visée proche de la cathode.

Pour chaque valeur du pourcentage d'acétylène, les courbes de diffusion présentent des allures similaires. Dans les premiers instants, la transmittance oscille de façon cyclique puis atteint un régime quasi-stationnaire. Plus le pourcentage est élevé, plus la première phase est longue. (800 s pour 5 %, 1000 s pour 10 %, plus de 2000 s pour 30 % et environ 2500 s pour 40 %). Plus la quantité d'acétylène est grande plus courte est la durée d'un cycle.

Pour 5 % et 10 % de C₂H₂, la faible quantité de radicaux de carbone-hydrogène existant limite la formation de poudres. Une fois que les poudres sont formées, elles stagnent dans la gaine cathodique.

Pour 30 % et 40 % de C₂H₂, de nombreux radicaux carbone-hydrogène accélèrent la formation et la croissance des poudres, entraînant une diminution de la durée nécessaire pour la nucléation et la croissance de celles-ci. Lorsque les poudres atteignent une taille critique, elles disparaissent du plasma (chute) et un nouveau cycle est démarré.

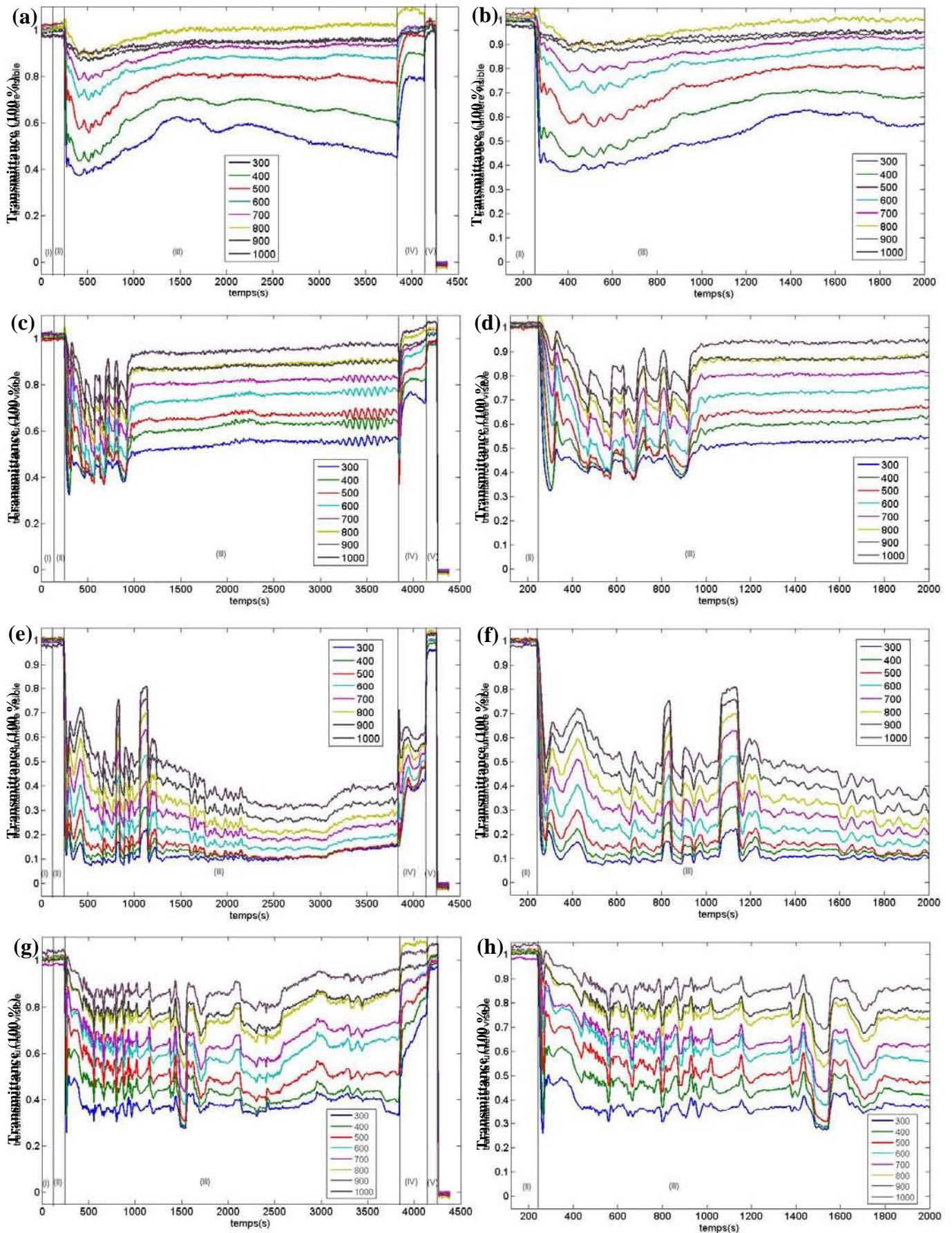


Figure IV-22 : Evolution temporelle de la transmittance de la lumière visible pour différents pourcentage de C_2H_2 : 5 % (a) et (b), 10 % (c) et (d), 30 % (e) et (f), 40 % (g) et (h)

IV.5.3 Effet de la pression

En conservant constants les paramètres autres que la pression (Ar 7 sccm + C₂H₂ 3 sccm, P = 20 W), nous modifions celle-ci : 200 mtorr, 400 mtorr, 800 mtorr et 1 torr. La Figure IV-23 représente les courbes de transmittance obtenues pour trois pressions (200, 400 et 800 mtorr).

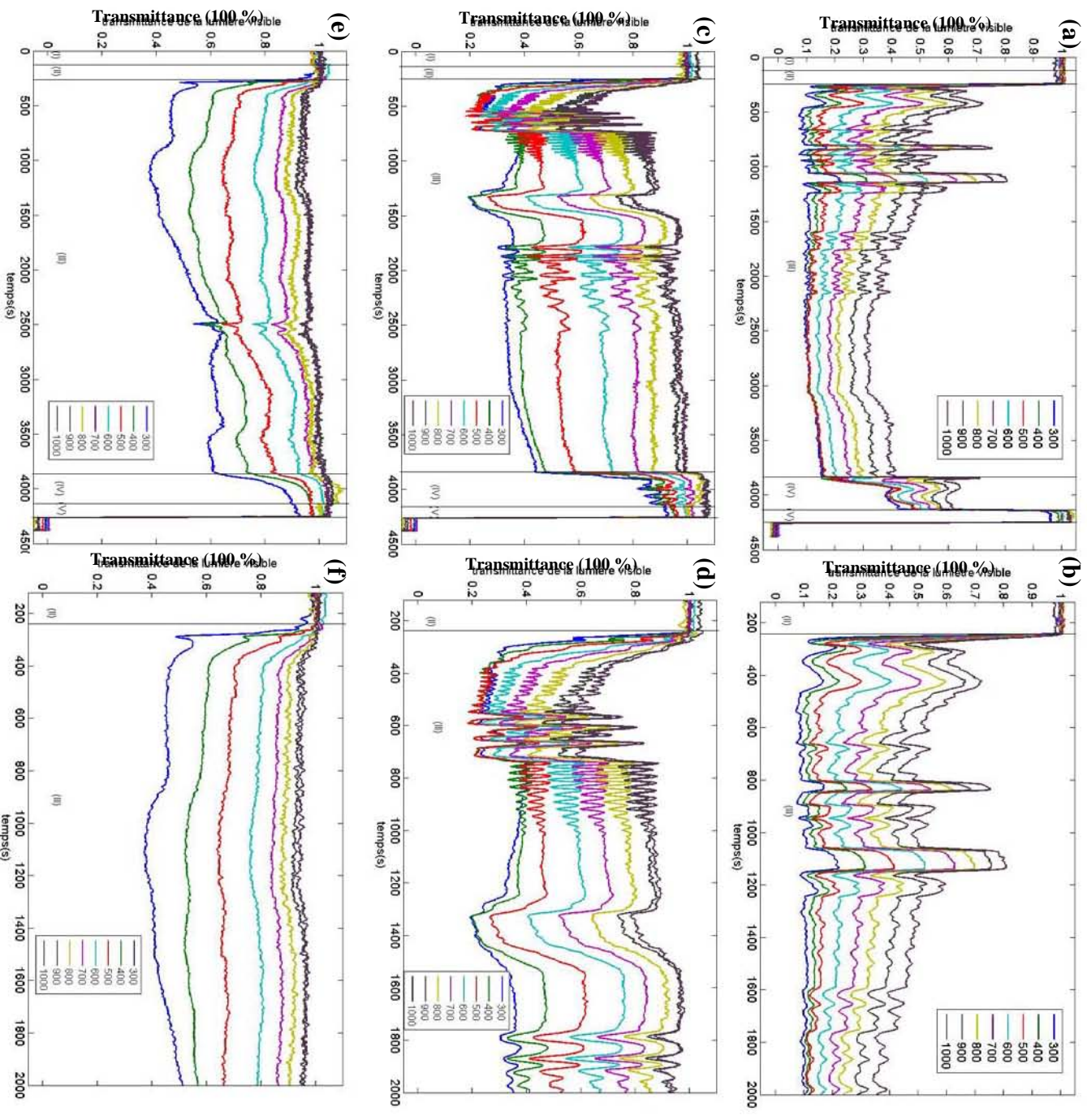


Figure IV-23 : Evolution temporelle de la transmittance de la lumière visible pour différentes puissances : (a) et (b) à 200 mtorr, (c) et (d) à 400 mtorr, (e) et (f) à 800 mtorr

Il existe deux régimes comme précédemment : la transmittance oscille d'abord de façon cyclique, puis atteint un régime quasi-stationnaire. Plus la pression est élevée, plus la première phase est courte (2100 s pour 200 mtorr et 1500 pour 800 mtorr). Avec l'augmentation de la pression, la durée d'un cycle s'allonge. L'augmentation de la pression atténue donc la formation et la croissance des poudres. Une raison générale est que les collisions entre les électrons et les neutres augmentent avec l'augmentation de la pression, entraînant dans ces conditions de décharge la diminution de la température électronique. Cela entraîne la diminution de la dissociation de l'acétylène et en conséquence, la formation des poudres est réduite.

IV.6 Conclusion

La diffusion d'un rayonnement permet non seulement d'observer la distribution spatiale des poudres dans le plasma au cours du temps, mais également d'étudier la distribution en taille des poudres, en utilisant la théorie de Mie. En combinant les résultats de la lumière visible à celle de l'infrarouge, nous pouvons observer les poudres de quelques dizaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres.

La première mesure présentée a été réalisée grâce à une nappe laser. Nous avons observé que les poudres sont concentrées dans la gaine cathodique et créent un flux de particules sous les effets combinés de l'injection de gaz et du pompage. Il est possible également d'observer le déplacement des poudres lors de l'extinction du plasma, à l'aide d'une caméra rapide. Nous avons constaté qu'une fois le plasma éteint, les poudres migrent du centre du réacteur vers les parois, sous l'effet des forces de gravité et de thermophorèse. Les poudres produites étant petites, la force thermophorèse est plus importante que la force de gravité. Cette observation pourrait nous servir à mesurer l'importance des gradients thermiques au voisinage de la décharge.

En second lieu, nous avons utilisé un faisceau infrarouge grâce à un dispositif FTIR. Pour nos conditions expérimentales, nous avons constaté que la transmittance diminue rapidement pour les grands nombres d'onde (petites longueurs d'onde) durant les 30 premières minutes. Au-delà 30 min, il y a une augmentation de la transmittance aux grands nombres d'onde (petites longueurs d'onde). En tenant compte du modèle de la théorie de Mie, cette évolution est cohérente avec la variation de la distribution en taille des poudres. Dans un premier temps, les poudres sont formées et leur taille caractéristique est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Elles sont petites comparées à la longueur d'onde du faisceau d'IR, la

transmittance diminue dans l'hypothèse de diffusion isotrope ou du modèle de Rayleigh. Les poussières carbonées dans le plasma résultent de l'agglomération de petites poudres, leur taille varie sur plusieurs microns. Lorsque les poudres sont grosses vis-à-vis de la longueur d'onde, elles ont la faculté de diffuser IR vers l'avant, la transmittance du faisceau sonde augmente en conséquence.

Finalement, afin d'obtenir des informations sur les poudres plus petites, nous avons utilisé le rayonnement dans la gamme UV-visible-proche IR.

Nous avons d'abord étudié l'effet de la position du faisceau sonde sur la transmittance : pour une longueur d'onde donnée, plus il est proche de la cathode, plus faible est la transmittance. Ce fait indique que la densité de poudres est plus forte lorsqu'on se rapproche de la cathode.

Par ailleurs, lors de la coupure de l'acétylène, nous avons constaté un phénomène intéressant : pour une position la plus proche de la cathode, la transmittance augmente lentement pour se stabiliser en dessous de 100 %. En revanche pour les 2 autres positions du faisceau sonde, à la coupure de l'acétylène, la transmittance ré-augmente progressivement jusque 100 %. Cette mesure met en évidence le fait qu'une petite quantité de poudres est toujours piégée au voisinage direct de la cathode.

Par la suite, nous avons étudié l'effet d'autres paramètres sur la transmittance du plasma, tels que : le pourcentage d'acétylène, la puissance et la pression.

Avec l'augmentation de la puissance du plasma, nous avons constaté que l'effet du dépôt d'un film sur les hublots sur le rayonnement UV-visible est important. Ce qui ne nous permet pas de mesurer correctement la transmittance du rayonnement par des poudres.

Pour différents pourcentages d'acétylène, la transmittance comprend deux phases : un régime d'oscillations cycliques et un régime quasi-stationnaire. Avec l'augmentation du pourcentage d'acétylène, la première phase est plus longue et la durée d'un cycle est plus courte. En conséquence, l'augmentation du pourcentage d'acétylène est favorable pour la formation de poudres et leur croissance.

Pour différentes pression, nous avons également observé ce phénomène : un régime d'oscillations cycliques et un régime quasi-stationnaire. Mais avec l'augmentation de la pression, la première phase est plus courte et la durée d'un cycle est plus longue. Enfin, la croissance de la pression n'est pas favorable pour la formation de poudres.

Dans cette section, nous détectons seulement la diffusion du rayonnement dans une direction (180° entre le rayonnement incident et le détecteur). Des études de la diffusion du rayonnement sonde dans plusieurs directions autour de la direction d'incidence du faisceau sonde sont d'ores et déjà prévues. Le dispositif spectroscopique permet notamment de réaliser simultanément trois spectres issus de sondes différentes (Figure IV-24). Pour ce faire, nous allons remplacer la source de lumière visible par des sources monochromatiques (laser He-Ne (405 nm) ou laser Ar (632,8 nm)) plus intenses.

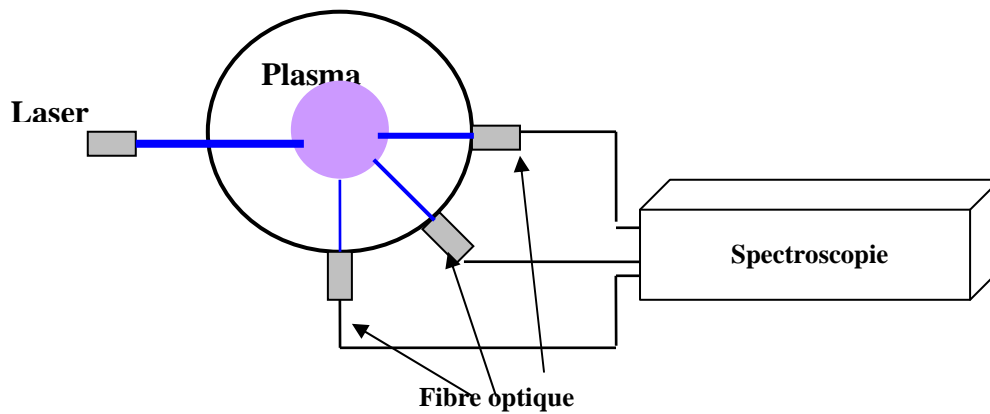


Figure IV-24 : Détection de la diffusion de laser en différentes directions

A la suite de ce chapitre sur les mesures optiques, et notamment sur l'étude de la transmittance spectrale d'un plasma poussiéreux, nous allons présenter un modèle de diffusion du rayonnement par des particules carbonées. Ce modèle qui associe la théorie de Mie et les simulation de Monte Carlo fait l'objet du chapitre suivant (**chapitre V**).

Références

- [1] C. Dominique, rapport de thèse « Etude d'une décharge à pulvérisation cathodique pour la production de poussières carbonées et étude de la croissance des nanoparticules produites », Université de Provence, France (2006)
- [2] L. Boufendi, W. Stoffels et E. Stoffels, « Dusty Plasma », Ed scientifique : A. Bouchoule (1999)
- [3] G. Praburam et J. Goree, *Phys. Plasmas* 3(4), 1212 (1996)
- [4] D. Samsonov et J. Goree, *Phys. Rev. E*, 59(1), 1047 (1999)
- [5] H. Kersten, R. Wiese, G. Thieme, M. Frohlich, A. Kopitov, D. Bojic, F. Scholze, H. Neumann, M. Quaas, H. Wulff et R. Hippler, *New J. Phys.* 5, 93.1 (2003)
- [6] W. W. Stoffels, E. Stoffels, G. M. W. Kroesen, M. Haverlag, J. H. W. G. Den Boer et F. J. Do Hoog, *Plasma Sources Sci. Technol.* 3, 320 (1994)
- [7] I. Stefanovic, E. Kovacevic, J. Berndt et J. Winter, *New J. Phys.* 5, 39.1 (2003)
- [8] J. Berndt, S. Hong, E. Kovacevic, I. Stefanovic et J. Winter, *Vacuum* 71, 377 (2003)
- [9] E. Kovacevic, I. Stefanovic, J. Berndt et J. Winter, *J. Appl. Phys.* 93(5), 2924 (2003)
- [10] M. F. Modest, « Radiative heat transfer », 2ième ed., New York : McGraw-Hill (2003)
- [11] S. Stoykov, C. Eggs et U. Kortshagen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34, 2160 (2001)
- [12] Ch. Deschenaux, A. Affolter, D. Magni, Ch. Hollenstein et P. Fayet, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 32, 1876 (1999)
- [13] I. Stefanovic, E. Kovacevic, J. Berndt, Y. Pendleton et J. Winter, *Plasma Phys. Control. Fusion* 47, A179 (2005)
- [14] I. Géraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud, A. Plain, *Surf. Coat. Technol.* 187, 336 (2004)
- [15] M. Mikikian et L. Boufendi, *Phys. Plasma* 11(8), 3733 (2004)
- [16] M. Mikikian, L. Couëdel, M. Cavarroc, Y. Tessier et L. Boufendi, *New J. Phys.* 9, 268 (2007)
- [17] A. Piel, A. Homann, M. Klindworth, A. Melzer, C. Zafiu, V. Nosenko et J. Goree, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 36, 533 (2003)
- [18] E. V. Johnson, Y. Djeridane, A. Abramov et P. R. Cabarrocas, *Plasma Sources Sci. Technol.* 17, 035029 (2008)

Chapitre V :

Simulation numérique de la diffusion du rayonnement par les poussières

Chapitre V : SIMULATION NUMERIQUE DE LA DIFFUSION DU RAYONNEMENT PAR LES POUSSIÈRES

Les mesures optiques présentées dans le chapitre précédent : diffusion laser et mesures de transmittance infrarouge et visible, s'avèrent être des techniques prometteuses pour le contrôle et l'analyse in situ des poussières formées dans le plasma. En effet, selon la longueur d'onde du rayonnement utilisé pour sonder le plasma, il est possible de suivre la croissance des particules. La mise en place d'outils d'inversion, susceptibles de remonter aux paramètres des populations à partir de ces mesures optiques, est également envisageable. Pour ce faire, il est indispensable de bien appréhender la physique décrivant la diffusion d'une onde électromagnétique par un ensemble de particules d'une part, mais aussi de pouvoir simuler cette interaction afin de confronter expérience et théorie^[1]. Dans ce chapitre, nous allons donc revenir plus en détail sur l'établissement de la théorie de Mie dans l'hypothèse de particules sphériques. Puis, un modèle numérique basé sur une approche statistique décrivant l'interaction du faisceau sonde avec un milieu diffusant équivalent est présenté. Des résultats de simulation, et leurs comparaisons avec certaines mesures proposées dans le chapitre précédent viennent conclure cette partie.

V.1 Diffusion du rayonnement

V.1.1 Introduction

L'étude de la diffusion d'une onde électromagnétique par une ou plusieurs particules a et continue de faire l'objet de nombreuses études, les domaines d'application de ces travaux étant extrêmement variés (combustion, polluants atmosphériques, procédés industriels, sciences des matériaux, ...). Les travaux fondateurs de Gustav Mie [Physicien Allemand (1868-1957)] décrivent l'interaction d'une onde plane avec une particule sphérique, homogène et isotrope, la théorie associée est appelée "Théorie de Mie". La diffusion est le phénomène global résultant de cette interaction, il peut être décrit par les mécanismes illustrés Figure V-1.^[2,3] Trois mécanismes coexistent : (1) la diffraction : l'onde passant au voisinage de la particule voit sa direction de propagation modifiée par la présence de cette particule, (2) la réflexion : l'onde est réfléchi à la surface de l'élément diffusant, (3) la réfraction : l'onde pénètre la particule et selon les propriétés d'absorption de celle-ci, elle sera en partie (ou en

totalité) atténuée, et après une ou plusieurs réflexions internes, ré-émerge dans une nouvelle direction. L'atténuation au sein de la particule suit la loi de Beer (décroissance exponentielle au prorata du coefficient d'absorption). La réflexion et la réfraction à la surface de la particule dépendent des indices optiques de la particule et du milieu dans lequel se propage l'onde.

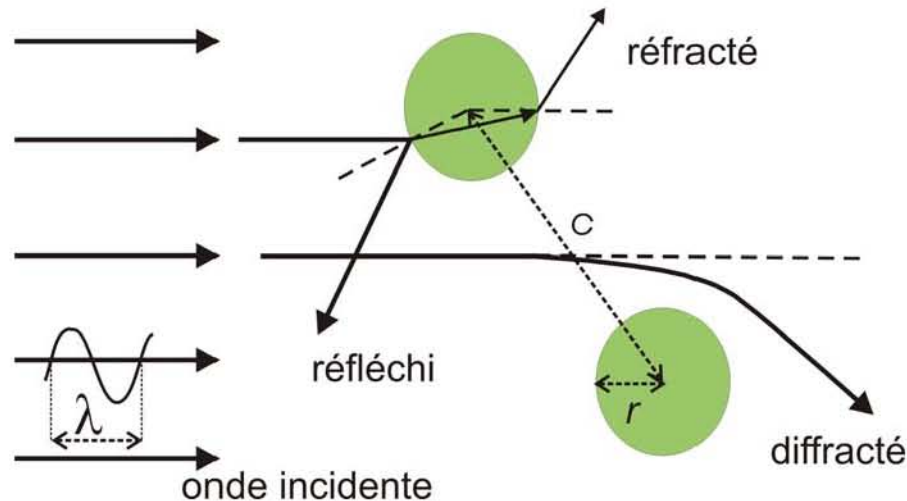


Figure V-1 : Les interactions rayonnement-matière^[2]

En pratique, pour mener à bien un calcul sur la diffusion du rayonnement à la longueur d'onde λ par une particule sphérique de diamètre D il est indispensable de connaître les trois paramètres suivants :

- l'indice optique complexe de la particule : $m = n - ik$,
- le paramètre de taille : $x = \pi D/\lambda$,
- le rapport distance entre deux particules c ramené à la longueur d'onde λ : c/λ .

Le paramètre de taille x et l'indice optique sont souvent utilisés pour caractériser le régime de diffusion. Deux régimes limites, correspondant à des simplifications de la théorie de Mie peuvent être identifiés :

- le régime de Rayleigh ($x \ll 1$), c'est généralement celui que l'on considère pour des très petites particules,
- le régime de l'optique géométrique ($x \gg 1$), qui est associé aux particules de grands diamètres.

Entre ces deux extrêmes, les propriétés radiatives de diffusion doivent être déterminées par la théorie de Mie. Nous allons détailler les grandes lignes de cette théorie dans le cas de particules sphériques, les poussières de carbone.

Le rapport c/λ (“clearance to wavelength ratio” en anglais) renseigne également sur un autre aspect important de la diffusion du rayonnement celui de la diffusion dépendante. Ici également, deux cas limites existent :

- le régime de diffusion indépendante ($c/\lambda \gg 1$), pour lequel les propriétés de diffusion d’un ensemble de particules se déduit simplement des propriétés d’une particule,
- le régime de diffusion dépendante ($c/\lambda < 0,5$), pour lequel la théorie de Mie ne peut pas donner de solution, des effets d’interférences entre ondes diffusées par plusieurs particules proches existants.

En pratique, le rapport c/λ est peu utilisé. On lui préfère la notion de fraction volumique f_v , qui caractérise le volume de particule ramené à l’unité de volume. On peut ainsi identifier le régime de diffusion d’un grand nombre d’applications dans le diagramme : $x = f(f_v)^{[2]}$, Figure V-2. On note que pour la plupart des applications, on est en situation de diffusion indépendante quand $f_v \ll 0,006$. Dans le cas des plasmas poussiéreux que nous étudions cette hypothèse est toujours validée.

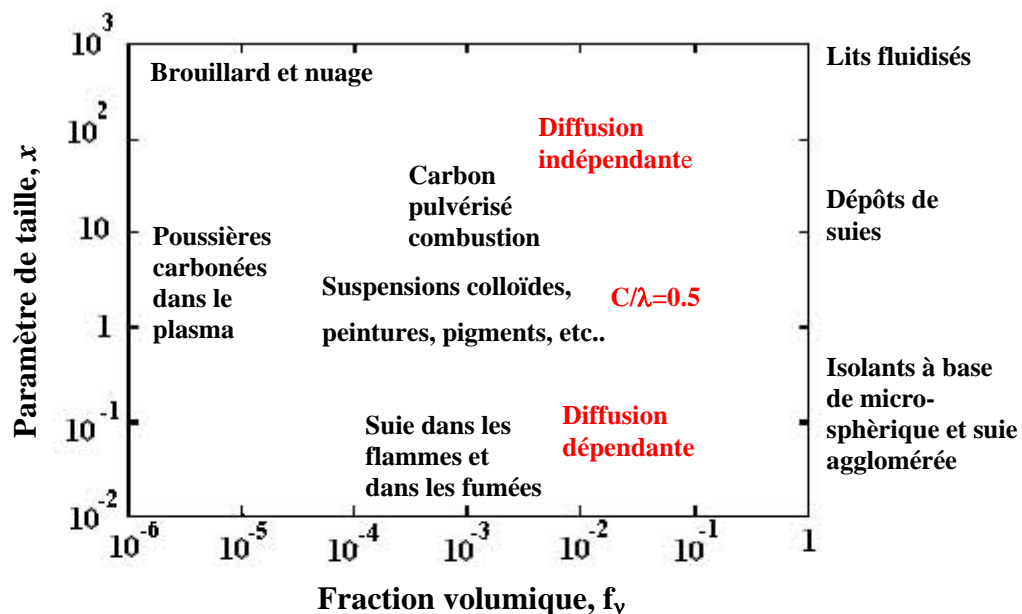


Figure V-2 : Régime de diffusion^[2]

Un dernier point de terminologie concernant la diffusion du rayonnement est également relatif à la concentration, ou quantité, d’éléments diffusant dans le milieu étudié. Il s’agit de la “diffusion multiple”. On parle de diffusion multiple à partir du moment où, dans le milieu diffusant étudié, l’onde se propageant est diffusée à plusieurs reprises. On peut observer ce phénomène de diffusion multiple sans pour autant se situer dans un régime de diffusion

dépendante. Dès lors, l'interprétation des courbes de transmittance obtenues expérimentalement peut s'avérer délicate. Le changement de direction d'un quantum pouvant être attribué à une ou plusieurs interactions avec des particules. Nous verrons dans la suite de ce chapitre comment la modélisation statistique par la méthode de Monte Carlo peut nous renseigner sur l'importance de ce phénomène.

V.1.2 Théorie de Mie

Nous allons à présent donner les bases de la théorie de Mie à travers le calcul des propriétés d'absorption et de diffusion d'une particule sphérique. Le cas limite de la diffusion de Rayleigh sera également abordé.

V.1.2.1 Absorption et diffusion du rayonnement par une particule

Pour réaliser un calcul radiatif dans un milieu particulier, ou de façon générale dans un milieu diffusant quelconque on est amené à résoudre l'équation du transfert radiatif (ETR). Cette équation permet de calculer les variations de la luminance $L(x, y, z, \theta, \lambda)$ qui est une grandeur énergétique correspondant à la puissance par unité de surface, d'angle solide et de longueur d'onde véhiculée dans le milieu par les photons. Sous sa forme stationnaire, en un point défini par le vecteur position \vec{r} , dans la direction de propagation $\vec{\Omega}$, à la longueur d'onde λ , cette équation s'écrit :

$$\vec{\Omega} \cdot \vec{\nabla} L(\vec{r}, \vec{\Omega}, \lambda) = \sigma_{a\lambda} L^0(T) - (\sigma_{a\lambda} + \sigma_{d\lambda}) L(\vec{r}, \vec{\Omega}, \lambda) + \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega=4\pi} \sigma_{d\lambda} L(\vec{r}, \vec{\Omega}_i, \lambda) \phi_\lambda(\vec{\Omega}_i, \vec{\Omega}) d\Omega_i$$

Équation V-1

Le terme de droite décrit les variations de la luminance dans la direction considérée comme :

- un renforcement par émission propre à température T ,
- une atténuation par absorption et diffusion, proportionnellement aux coefficients spectraux d'absorption $\sigma_{a\lambda}$ et de diffusion $\sigma_{d\lambda}$,
- un renforcement par diffusion du rayonnement dans la direction d'incidence considérée $\vec{\Omega}_i$ par le rayonnement issu d'autres directions selon la loi de probabilité donnée par la fonction de phase $\Phi(\vec{\Omega}_i, \vec{\Omega})$ et le coefficient de diffusion.

Pour résoudre cette équation de transport on a donc besoin de connaître les propriétés radiatives du milieu considéré, à savoir les coefficients $\sigma_{a\lambda}$ et $\sigma_{d\lambda}$, ainsi que la fonction de phase de diffusion Φ . Ces données sont obtenues par la théorie de Mie décrite ci-dessous.

Les propriétés radiatives d'un milieu absorbant diffusant peuvent être décrites, selon le formalisme de la théorie de Mie, en terme d'efficacité d'absorption Q_{abs} et de diffusion Q_{dif} . Ce sont des sections efficaces d'absorption et de diffusion, caractéristiques de l'interaction de l'onde avec la sphère de diamètre D , ramenées à la section droite de la particule ($\pi D^2/4$). Par ailleurs, on définit également une efficacité d'extinction Q_{ext} , telle que :

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{dif} \quad \text{Équation V-2}$$

Ces efficacités sont calculées en résolvant les équations de Maxwell associées à l'interaction d'une onde plane avec une sphère. Le vecteur de Poynting \vec{S} associé aux champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} de l'onde donne l'intensité et la direction de l'onde diffusée d'un angle Θ par rapport à sa direction d'incidence. L'intensité de l'onde diffusée I_{dif} est proportionnelle aux fonctions $S_1(\Theta)$ et $S_2(\Theta)$ qui sont les deux fonctions d'amplitudes complexes de \vec{S} pour les polarisations respectivement perpendiculaire et parallèle. On note, en lumière non polarisée le rapport de l'intensité diffusée à l'intensité incidente I_{inc} :

$$\frac{I_{dif}(\Theta)}{I_{inc}} = \frac{1}{2} \frac{|S_1(\Theta)|^2 + |S_2(\Theta)|^2}{x^2} = \frac{1}{2} \frac{i_1 + i_2}{x^2} \quad \text{Équation V-3}$$

A partir de cette définition de l'énergie diffusée dans une direction Θ on peut expliciter simplement la valeur de l'énergie diffusée dans toutes les directions (c'est-à-dire sur l'angle solide total $\Omega = 4\pi sr$) et donc l'efficacité de diffusion. On a :

$$Q_{dif} = \frac{1}{\pi} \int_{\Omega=4\pi} \frac{I_{dif}}{I_{inc}} d\Omega = \frac{1}{x^2} \int_0^\pi (i_1 + i_2) \sin \Theta d\Theta \quad \text{Équation V-4}$$

Avec $d\Omega = \sin\Theta d\Theta d\psi$ où ψ est l'angle azimutal. Compte tenu du fait que l'objet diffusant est une sphère il y a symétrie azimutale. On intègre donc $d\psi$ sur 2π , d'où $d\Omega = 2\pi \sin\Theta d\Theta$.

La fraction de l'énergie diffusée dans une direction Θ ramenée à l'énergie diffusée dans toutes les directions donne la fonction de phase de diffusion $\Phi(\Theta)$ on écrit :

$$\Phi(\Theta) = \frac{i_1 + i_2}{\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega=4\pi} (i_1 + i_2) d\Omega} = 2 \frac{i_1 + i_2}{x^2 Q_{dif}} \quad \text{Équation V-5}$$

La fonction de phase de diffusion est un paramètre important, elle décrit la géométrie de diffusion. Dans le cas de petites particules vis-à-vis de la longueur d'onde (diffusion de Rayleigh) cette fonction de phase est relativement isotrope, c'est-à-dire que le rayonnement diffusé par la particule est redirigé dans une quelconque direction des $4\pi sr$. En revanche, à mesure que le paramètre de taille augmente (grosses particules vis-à-vis de la longueur d'onde) la diffusion se fait essentiellement vers l'avant, c'est-à-dire que le rayonnement arrivant sur la particule est peu dévié de sa direction d'incidence. Ces aspects seront précisés dans la suite de ce chapitre.

Un autre point important est que la fonction de phase est une grandeur normée (c'est une densité de probabilité), on vérifie :

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega=4\pi} \Phi(\Theta) d\Omega = 1 \quad \text{Équation V-6}$$

Si l'on considère la direction de propagation $\Theta = 0$ de l'onde diffusée on peut exprimer l'efficacité d'extinction du rayonnement par la particule. Cette efficacité est proportionnelle à la partie réelle des fonctions d'amplitude $S_1(\Theta)$ et $S_2(\Theta)$. On a la relation fondamentale de l'efficacité d'extinction :

$$Q_{ext} = \frac{4}{x^2} \Re[S(0)] \quad \text{Équation V-7}$$

Avec $S(0) = S_1(0) = S_2(0)$, l'efficacité d'extinction prend en compte d'une part le rayonnement incident intercepté par la particule (absorption), mais aussi les phénomènes d'interférences destructives entre l'onde diffusée au voisinage de la particule avec l'onde incidente. L'efficacité d'absorption est obtenue par différence des efficacités d'extinction et de diffusion en appliquant la relation (**Eq. V-2**).

On vient de le voir le calcul des efficacités est étroitement lié à la connaissance des fonctions d'amplitude $S_1(\Theta)$ et $S_2(\Theta)$. La résolution des équations de Maxwell associées à la diffusion d'une onde par une particule sphérique est explicitée dans les ouvrages de références tels que ceux de H.C. Van de Hulst ou M. Kerker ^[4, 5]. Il y est démontré que les fonctions d'amplitude peuvent être écrites sous la forme de sommes infinies de polynômes de Legendre.

$$S_1(\Theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \pi_n(\cos \Theta) + b_n \tau_n(\cos \Theta)] \quad \text{Équation V-8}$$

$$S_2(\Theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [b_n \pi_n(\cos \Theta) + a_n \tau_n(\cos \Theta)] \quad \text{Équation V-9}$$

où π_n et τ_n sont des fonctions également associées aux polynômes de Legendre. En pratique, ce sont les coefficients de Mie a_n et b_n qui sont important pour la détermination des efficacités. En effet, après des calculs longs et délicats, sachant que les fonctions π_n et τ_n forment un ensemble de fonctions orthogonales, on démontre que les relations (Eq. V-4 à V-7) peuvent également s'écrire à partir des coefficients de Mie. Les efficacités deviennent :

$$Q_{dif} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{N_{max}} (2n+1) \left[|a_n|^2 + |b_n|^2 \right] \quad \text{Équation V-10}$$

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{N_{max}} (2n+1) \Re(a_n + b_n) \quad \text{Équation V-11}$$

Les sommes infinies sont tronquées à N_{max} , qui dépend du paramètre de taille x et de l'indice optique complexe m . Bohren et Huffman^[6] ont montré que le nombre de termes nécessaires suit le critère :

$$N_{max} = \max \left[x + 4x^{1/3}, |mx| \right] \quad \text{Équation V-12}$$

Les termes de Mie a_n et b_n sont dépendant des fonctions de Riccati-Bessel ψ_n et ζ_n :

$$\psi_n(z) = \left(\frac{\pi z}{2} \right)^{1/2} J_{n+1/2}(z) \quad \text{et} \quad \zeta_n(z) = \left(\frac{\pi z}{2} \right)^{1/2} H_{n+1/2}(z) \quad \text{Équation V-13}$$

où les J_n et H_n sont respectivement les fonctions de Bessel et Hankel. D'après Bohren et Huffman^[6], une formulation stable des coefficients de Mie, que nous avons utilisés, est la suivante :

$$a_n = \frac{[D_n(mx)/m + n/x] \Re[\zeta_n(x)] - \Re[\zeta_{n-1}(x)]}{[D_n(mx)/m + n/x] \zeta_n(x) - \zeta_{n-1}(x)} \quad \text{Équation V-14}$$

$$b_n = \frac{[mD_n(mx)/m + n/x] \Re[\zeta_n(x)] - \Re[\zeta_{n-1}(x)]}{[mD_n(mx)/m + n/x] \zeta_n(x) - \zeta_{n-1}(x)} \quad \text{Équation V-15}$$

Les termes D_n sont obtenus par dérivation des fonctions de Riccati-Bessel, la suite de ces termes est calculée par récurrence :

$$\begin{cases} D_{n-1}(mx) = \frac{n}{mx} - \frac{1}{D_n(mx) + n/mx} \\ D_{N_{max}} = 0 + i \cdot 0 \end{cases} \quad \text{Équation V-16}$$

Les coefficients de Mie a_n et b_n sont obtenus par récurrence, c'est la première étape du calcul des propriétés radiatives. Ces termes ne dépendent que du paramètre de taille et de l'indice optique complexe, il en va de même pour les efficacités calculées. Ces dernières grandeurs sont donc générales et l'évolution des efficacités peut être représentée pour

différents diamètres et longueur d'ondes comme nous le montrons dans la partie résultats numériques.

Pour le calcul de la fonction de phase de diffusion $\Phi(\Theta)$, il est obligatoire de déterminer la valeur des fonctions d'amplitude $S_1(\Theta)$ et $S_2(\Theta)$, pour lesquelles la sommation (Eq. V-8 et V-9) sera également tronquée à N_{max} .

V.1.2.2 Calcul des propriétés radiatives d'un ensemble de particules

On vient de le voir, le calcul électromagnétique mené dans le paragraphe précédent permet de prédire comment une onde sera diffusée et absorbée par une particule de diamètre et d'indice optique donnés, à une longueur d'onde spécifique. Dans l'hypothèse de diffusion indépendante évoquée précédemment on peut simplement généraliser les notions d'efficacité relatives à une particule à un ensemble de particules. Dès lors, on ne parle plus d'efficacité mais de coefficients d'absorption σ_a , de diffusion σ_d et d'extinction σ_e .

Pour un milieu constitué d'un ensemble de particules, nous avons besoin d'intégrer ces grandeurs sur la distribution de la taille des particules que l'on note $n(r)$. Cette quantité représente le nombre de particules par unité de volume dont le rayon est compris entre r et $r+dr$. Elle peut être définie de façon empirique (granulométrie), ou selon le problème considéré à partir de modèles prédéfinis (distributions normale, log-normale, bi-modale ...). Dans le problème qui nous intéresse de la diffusion du rayonnement par les plasmas poussiéreux la détermination "à priori" de cette distribution de taille est un point délicat.

La fraction volumique de particules qui caractérise les aspects de diffusion dépendante ou non est également calculée à partir du nombre de particules dans chaque classe. On a :

$$f_v = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{4}{3} \pi r^3 n(r) dr \quad \text{Équation V-17}$$

Les propriétés radiatives spectrales (indice " λ ") nous intéressant s'obtiennent donc par intégration sur chaque classe de particules à l'aide des efficacités correspondantes :

$$\begin{aligned} \text{Coefficient d'absorption: } \sigma_{a\lambda} &= \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \pi r^2 Q_{abs}(\lambda, r) n(r) dr \\ \text{Coefficient de diffusion: } \sigma_{d\lambda} &= \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \pi r^2 Q_{dif}(\lambda, r) n(r) dr \\ \text{Fonction de phase: } \phi_{\lambda}(\Theta) &= \frac{1}{\sigma_{d\lambda}} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \pi r^2 Q_{dif}(\lambda, r) \Phi(\Theta, \lambda, r) n(r) dr \end{aligned} \quad \text{Équation V-18}$$

La fonction de phase calculée donne la probabilité que le rayonnement incident soit diffusé dans une direction donnée. Son calcul fait intervenir l'angle de diffusion Θ . En pratique on est souvent amené à exprimer cette fonction de phase dans un certain nombre de directions discrètes repérées par deux angles ω (angle azimutal) et ζ (angle polaire), (Figure V-3). Dans le repère (x, y, z) lié à la particule, on identifie les directions d'incidence et de diffusion par les couples d'angle : (ω, ζ) pour la direction d'incidence et le couple (ω', ζ') pour la direction de diffusion. On définit également deux cosinus directeurs en posant $\mu = \cos(\zeta)$ et $\mu' = \cos(\zeta')$.

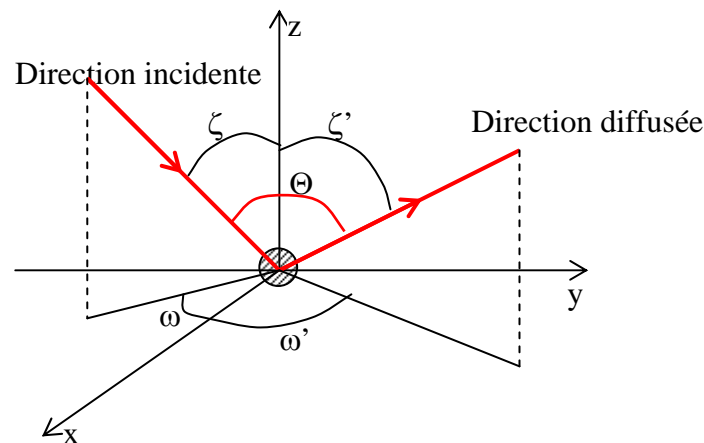


Figure V-3 : Direction de diffusion du rayonnement^[2]

L'angle de diffusion résultant s'exprime alors :

$$\cos(\Theta) = \mu\mu' + \sqrt{(1-\mu^2)(1-\mu'^2)} \cos(\omega - \omega') \quad \text{Équation V-19}$$

V.1.2.3 Fonction de phase

La fonction de phase donnée par l'équation VI-18, correspond à l'expression la plus générale possible, conforme à la théorie de Mie. Ce calcul n'est pas toujours simple à mener : de plus pour certaines applications le formalisme complet de la théorie de Mie n'est pas indispensable. C'est pourquoi des formulations plus ou moins simples de la fonction de phase existent. Nous allons décrire certaines d'entre elles dans la mesure où elles peuvent servir d'outils intéressants pour faire l'analyse inverse des résultats obtenus expérimentalement.

1. Fonction de phase en polynômes de Legendre.

La difficulté du calcul de la fonction de phase par la théorie de Mie repose sur le fait que cette grandeur doit être calculée pour chaque variable Θ, x, m à travers les coefficients de Mie a_n et b_n (dépendant de x et m) ainsi qu'à l'aide des fonctions d'amplitude $S_1(\Theta)$ et $S_2(\Theta)$

(dépendant de Θ , x , m). Pour simplifier ces calculs Chu et al.^[7] ont proposé une nouvelle formulation basée sur une décomposition en série de polynômes de Legendre :

$$\Phi(\Theta) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n P_{L_n}(\cos \Theta) \quad \text{Équation V-20}$$

où les termes A_n peuvent être calculés à partir des coefficients de Mie a_n et b_n uniquement. L'approximation sera d'autant plus fine que le nombre d'ordre de décomposition sera élevé.

2. Fonction de phase de Henyey-Greenstein.

La fonction de phase de Henyey-Greenstein est un outil intéressant dans la mesure où il est relativement simple à mettre en œuvre. La fonction est décrite par un seul paramètre : le facteur d'asymétrie g . L'expression de cette fonction de phase est la suivante :

$$\Phi(\Theta) = \frac{1 - g^2}{(1 - 2g \cos \Theta + g^2)^{3/2}} \quad \text{Équation V-21}$$

Dans le cas où $g = 0$, la diffusion est isotrope (pas de direction privilégiée). A l'opposé, quand $g = 1$ ou $g = -1$ on a respectivement de la diffusion en totalité vers l'avant ou vers l'arrière. Il existe différentes techniques pour remonter au paramètre d'asymétrie compte tenu des propriétés optiques et de la dimension de la particule. Il est ainsi possible d'utiliser directement la fonction de phase de Mie moyennée sur toutes les directions :

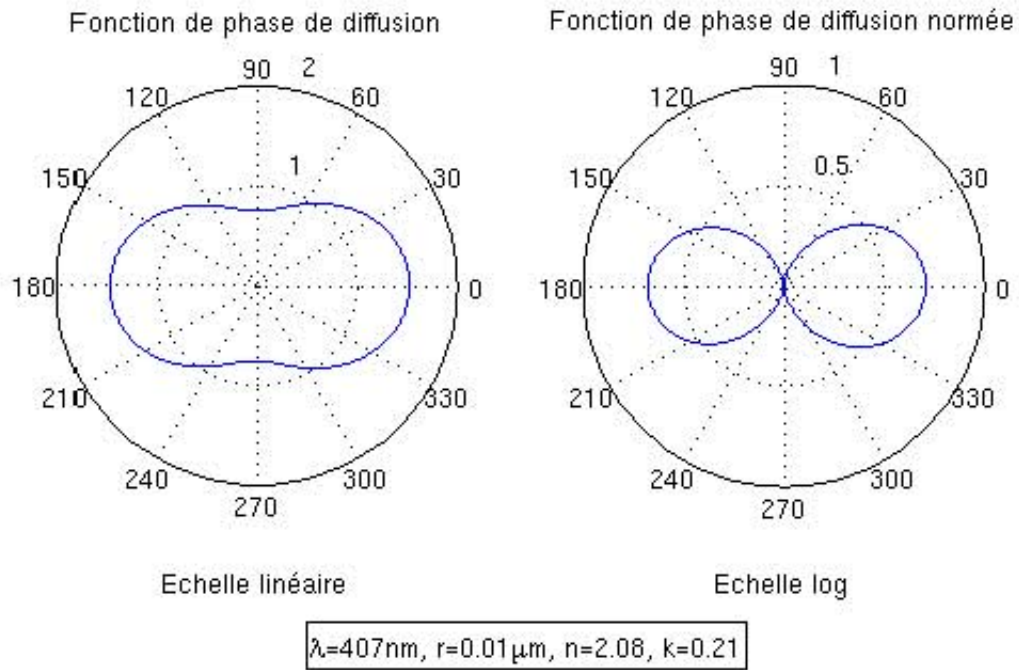
$$g = \overline{\cos \Theta} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega=4\pi} \Phi_{Mie}(\Theta) \cos \Theta d\Omega \quad \text{Équation V-22}$$

Une autre approche consiste à utiliser les coefficients de Mie a_n et b_n :

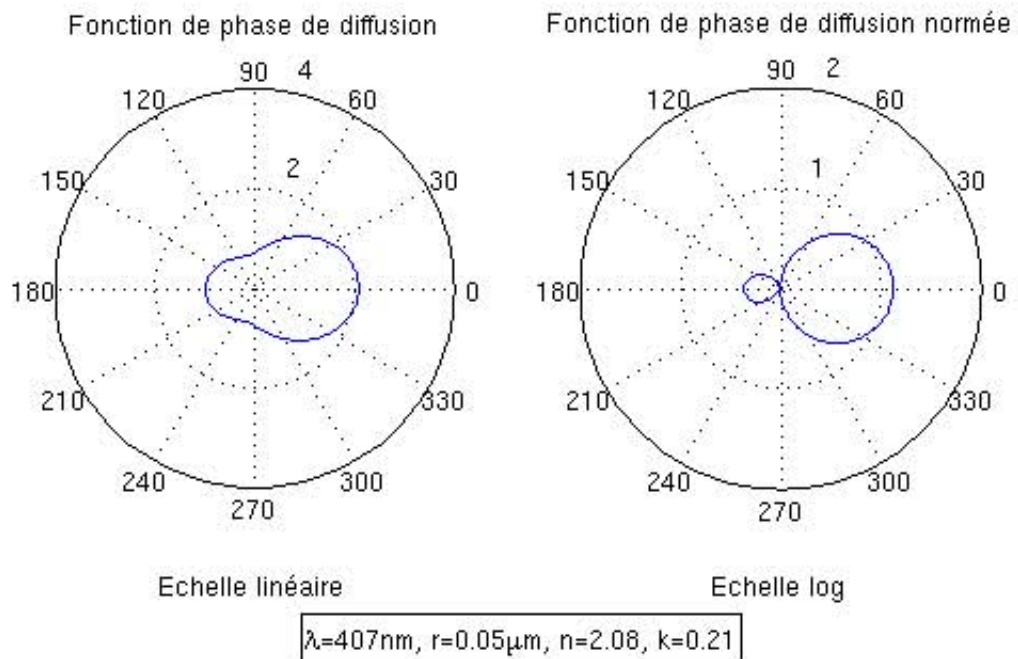
$$g = \frac{4}{x^2 Q_{dif}} \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{n(n+2)}{n+1} \Re[a_n a_{n+1}^* + b_n b_{n+1}^*] + \frac{2n+1}{n(n+1)} \Re[a_n b_n^*] \right\} \quad \text{Équation V-23}$$

où a_{n+1}^* est le nombre complexe conjugué de a_{n+1} . Le modèle de la fonction de phase de Henyey-Greenstein a été utilisé pour essayer d'estimer les propriétés globales de diffusion d'un plasma contenant des poussières de carbone.

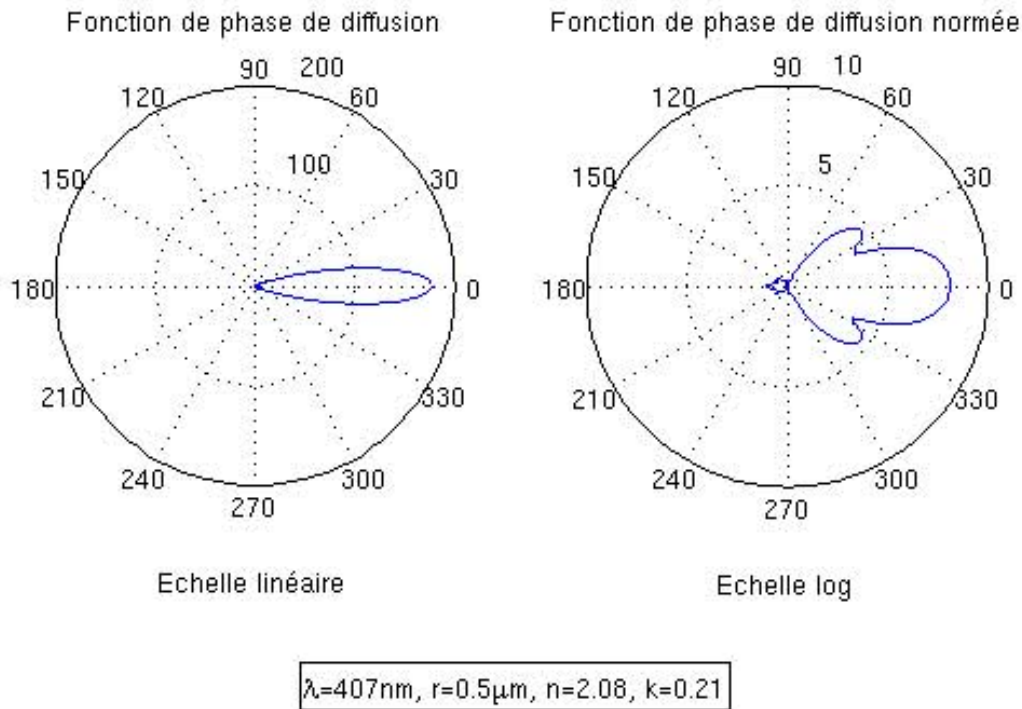
Différentes représentations de la fonction de phase sont proposées sur la Figure V-4 (a), (b) et (c). Elles donnent l'allure de la fonction de phase à une longueur d'onde fixe ($\lambda = 407$ nm), pour le carbone ($n = 2,08$ et $k = 0,21$) et différents diamètres : $D = 20$ nm, $D = 100$ nm et $D = 1\mu\text{m}$.



(a) Intensité de diffusion selon Θ pour $x = 0,154$ (petites particules)



(b) Intensité de diffusion selon Θ pour $x = 0,772$ (taille moyenne)

(c) Intensité de diffusion selon Θ pour $x = 7,72$ (grandes particules)Figure V-4 : Intensité de diffusion selon différent phase Θ

On observe clairement qu'au fur et à mesure que le paramètre de taille x augmente, la diffusion se fait de manière préférentielle vers l'avant. La rétro-diffusion est très faible pour les particules dont la taille est de l'ordre de la longueur d'onde du rayonnement incident. La représentation en échelle logarithmique de la géométrie de la fonction de phase permet d'observer les motifs liés aux interférences de l'onde diffractée qui interfère avec l'onde incidente. Dans le cas de très grosses particules relativement à la longueur d'onde, le lobe de diffusion avant sera très pointu.

Nos résultats de microscopie électronique à balayage (MEB) présentés dans le **chapitre III** montrent que la taille des poussières est de l'ordre de quelques dizaines de nm à quelques centaines de nm. Pour observer la diffusion de Mie par ces particules, on utilise deux sources de rayonnement : une dans l'infrarouge (2 à 25 μm) et une dans le spectre UV- visible proche IR (300 à 1100 nm). L'étude sur cette large gamme spectrale devrait nous permettre d'observer leur croissance et leur distribution en taille dans le plasma.

V.1.2.4 Diffusion de Rayleigh

Dans l'hypothèse où la taille des particules est petite devant la longueur d'onde du rayonnement, c'est-à-dire quand le paramètre x de taille est petit ($x \rightarrow 0$), on est dans l'hypothèse Rayleigh en ce qui concerne la diffusion du rayonnement. On parle alors de

“diffusion Rayleigh”. Il est possible de simplifier partiellement les expressions générales données par la théorie de Mie vue précédemment.

Si $x \rightarrow 0$, on peut montrer que seul le coefficient de Mie a_1 est non nul, de ce fait, les fonctions d’amplitude $S_1(\Theta)$ et $S_2(\Theta)$ sont grandement simplifiées et l’on a les **Eq. V-8** et **V-9** qui se réécrivent :

$$S_2(\Theta) = S_1(\Theta) \cos \Theta = i \cdot \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} x^3 \cos \Theta \quad \text{Équation V-24}$$

Les efficacités Q_{dif} (**Eq. V-4**) et Q_{ext} (**Eq. V-7**) deviennent alors :

$$Q_{dif} = \frac{8}{3} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 x^4 \quad \text{Équation V-25}$$

$$Q_{ext} = -4 \Im \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right] x \approx Q_{abs} \quad \text{Équation V-26}$$

On peut remarquer que l’efficacité de diffusion est proportionnelle à x^4 , c’est-à-dire en terme de longueur d’onde ou de fréquence à :

$$Q_{dif} \propto \frac{1}{\lambda^4} \propto \nu^4 \quad \text{Équation V-27}$$

En outre, on aura $x^4 \ll x$ et donc l’efficacité de diffusion dans le régime de Rayleigh sera bien plus faible que l’efficacité d’extinction.

Pour certaines applications, telles que celles de l’étude des suies de combustion, la théorie de la diffusion Rayleigh est une bonne approximation. Toutefois, dans le cas de ces très petites particules ($D \approx 10$ nm) les phénomènes d’agglomération, qui génèrent des structures plus ou moins complexes (chaînes, amas, sphéroïdes, ...), peuvent invalider l’hypothèse de diffusion indépendante, et donc conduire à une modification de la théorie. On prend alors en compte le facteur de structure qui est caractéristique des agrégats étudiés. Plus d’informations à ce sujet sont disponibles dans un article de revue de C.M Sorensen ^[8].

V.2 Modèles et simulations numériques

En ce qui concerne la simulation de l’interaction entre le rayonnement sonde et le milieu diffusant constitué par les poussières de carbone présentes dans le plasma, deux modèles ont été développés.

Le premier s’appuie sur la théorie de Mie exposée précédemment et vise à déterminer “à priori” les valeurs des propriétés optiques dans le plasma (coefficients d’absorption et de

diffusion, fonction de phase). Ce modèle s'appuie sur des données objectives telles que le diamètre des particules et l'indice optique complexe des poussières carbonées, ainsi que sur des données estimées telles que la distribution en taille des particules.

Le second modèle tente de reproduire les expériences réalisées au sein du réacteur Diode. Cette simulation numérique reprend d'une part la géométrie des différents éléments du réacteur et du plasma généré, d'autre part elle utilise les propriétés optiques établies avec le premier modèle. Dans ce modèle le rayonnement issu des sources visibles (lampe halogène) ou infrarouge (spectromètre IR à transformée de Fourier) est appréhendé comme un ensemble de quanta véhiculant une certaine énergie. Ces quanta peuvent être diffusés ou non et absorbés, en partie, totalement ou pas du tout selon leur longueur d'onde et compte tenu des propriétés radiatives du milieu sondé. Pour prendre en compte toutes les interactions possibles nous avons développé un modèle statistique basé sur les techniques de Monte Carlo qui est particulièrement adapté à ce type de problèmes.

Les deux modèles mis en place vont être décrit ci-après. En premier lieu, nous présentons le modèle dédié au calcul des propriétés radiatives, puis nous détaillerons le modèle statistique.

V.2.1 Calcul des propriétés optiques

Les paramètres d'entrée du code de Monte Carlo sont les propriétés d'absorption et de diffusion des poussières. Ces grandeurs sont obtenues par la théorie de Mie pour une distribution de particules de diamètres donnés à plusieurs longueurs d'onde. Pour réaliser ce calcul, la procédure FORTRAN résolvant le problème de Mie requiert :

- l'indice optique du matériau m ,
- le diamètre et la distribution des particules $D, n(D)$.

L'indice optique du matériau m (l'indice de réfraction n et l'indice d'absorption k) est un paramètre indispensable et complexe à estimer. On peut, d'une part à l'aide de modèles estimer cette grandeur en utilisant les constantes diélectriques du matériau, d'autre part il est également possible d'accéder expérimentalement (sous certaines conditions) à cette valeur en mesurant la réflectivité et la transmissivité d'un échantillon poli (théorie de Kramers–Kronig). Cependant, les indices ainsi déterminés sur matériau massif s'avèrent être différent de ceux observés pour les poussières générées dans le plasma. Etant donné que nous n'avons pas pu obtenir dans la littérature des données propres aux poussières carbonées générées dans les plasmas d'argon, nous avons décidé d'utiliser les données déjà collectée sur les suies

produites dans les flammes (notamment d'acétylène). Nous utilisons d'une part une formulation semi-empirique proposée par H. Chang et T.T. Charalampoulos^[9] dans le visible sur la gamme spectrale $300 < \lambda < 800$ nm.

$$n = 1.811 + 0.1263 \times \ln(\lambda) + 0.027 \times (\ln(\lambda))^2 + 0.0417 \times (\ln(\lambda))^3 \quad \text{Équation V-28}$$

$$k = 0.5821 + 0.1213 \times \ln(\lambda) + 0.2309 \times (\ln(\lambda))^2 - 0.01(\ln(\lambda))^3 \quad \text{Équation V-29}$$

Par ailleurs, pour l'infrarouge nous utilisons les relations de F. Rouleau et P.G. Martin^[10] mesurées sur du carbone amorphe (Figure V-5).

La première Figure V-5 (a) donne les caractéristiques optiques du carbone amorphe issu de la combustion du benzène (BE1). Ce sont ces données que nous avons utilisées pour simuler la formation des poussières dans les plasmas argon-acétylène. La Figure V-5 (b) représente également la variation de l'indice optique dans l'infrarouge de poussières de carbone produite à partir d'une décharge dans l'argon avec une cathode en graphite. On observe clairement avec ces deux jeux de données optiques, qu'en dépit du fait qu'il s'agisse toujours de carbone, la nature du procédé d'élaboration des poussières influe fortement sur leur caractéristiques optiques.

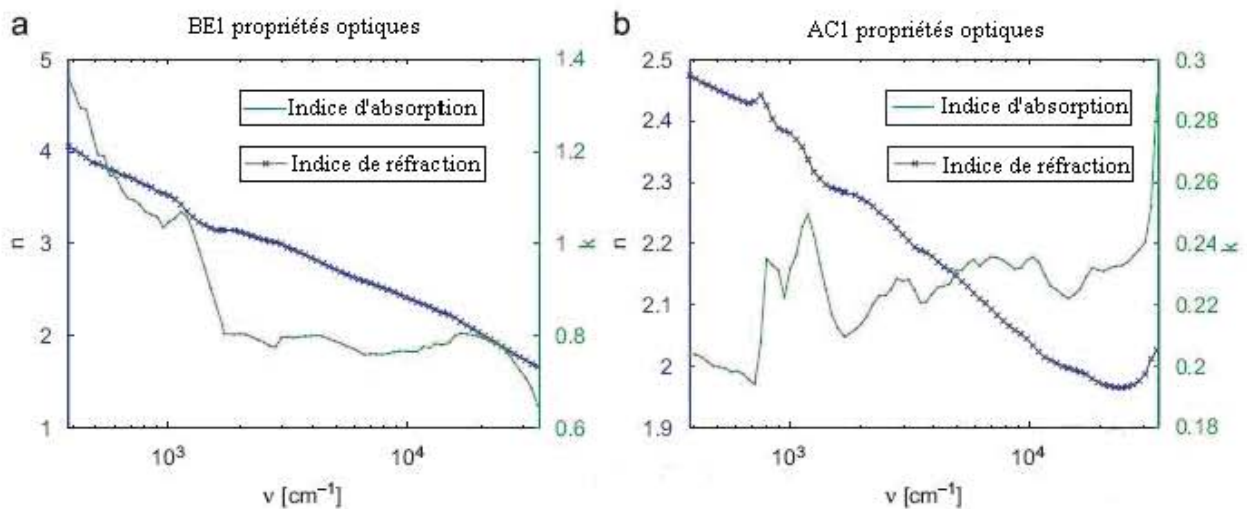


Figure V-5 : Propriétés optiques des carbones amorphes dans la gamme de UV-visible-infrarouge ($400 \text{ cm}^{-1} < \nu < 33300 \text{ cm}^{-1}$ soit $0,3 \mu\text{m} < \lambda < 25 \mu\text{m}$) : (a) poussières carbonées issues de la combustion de benzène et (b) poussières carbonées produites dans une décharge d'Ar par une cathode en graphite^[10]

Pour simuler un système constitué d'un ensemble de particules, nous avons besoin de la distribution en taille des particules, notée $n(D)$ [nombre de particules /unité de volume]. Les expériences de MEB nous permettent de faire des hypothèses raisonnables.

En utilisant un programme réalisé avec logiciel MATLAB, nous avons représenté ces distributions de taille de la manière suivante :

- distribution uniforme en masse,
- distribution normale autour d'un diamètre moyen,
- distribution bimodale autour de deux diamètres.

Distribution uniforme : avec ce type de distribution chaque classe de diamètre possède la même masse de matière m_i :

$$m_i = \frac{M_{tot}}{N_D} \quad \text{Équation V-30}$$

où M_{tot} est la masse totale de poussières dans le plasma ; N_D est le nombre de classes de diamètres des particules. La masse volumique retenue pour le carbone est $\rho = 2367 \text{ kg/m}^3$, le nombre de particules de chaque classe est donné par :

$$n(D) = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2}\right)^3 \times \rho = \left(\frac{6m}{\pi \times \rho}\right) \times \frac{1}{D^3} \quad \text{Équation V-31}$$

On peut aussi exprimer le nombre de particules sous la forme suivante :

$$n(D) = \left(\frac{6m}{\pi \times \rho}\right) \times \frac{1}{D^3} = \left(\frac{6M_{tot}}{\pi \times \rho \times N_D}\right) \times \frac{1}{D^3} \quad \text{Équation V-32}$$

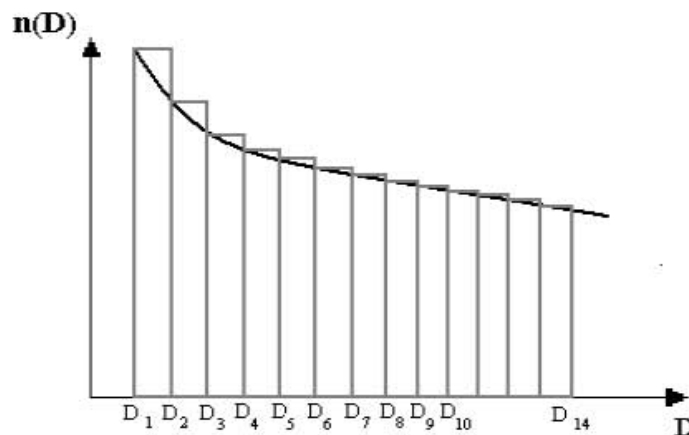


Figure V-6 : Distribution uniforme

La Figure V-6 montre l'évolution typique d'une distribution uniforme ($N_D = 14$). Au fur et à mesure que le diamètre de la particule croît on observe une décroissance rapide du nombre de particules. L'intérêt de ce type de distribution est de pouvoir faire des tests

numériques en supposant des monodispersions de particules. On peut ainsi simplement détecter les minima de transmission relativement à la longueur d'onde du rayonnement sonde. Dans la pratique, ce type de distribution n'est pas observé expérimentalement. Dans le plasma, il y a croissance et agglomération de petites particules en poussières plus grosses. Cette évolution est variable, elle dépend des paramètres de la décharge.

Pour essayer de représenter cette distribution de taille des particules au sein du plasma nous avons envisagé les deux types de distribution suivants.

Distribution normale : avec cette hypothèse de travail, la masse totale M_{tot} de particules initialement répartie uniformément sur chaque classe de diamètre se voit attribuer un poids défini par une loi normale centrée sur un diamètre moyen. Autour de ce diamètre moyen on suppose qu'il y a, à priori, une proportion importante des particules présentes dans le plasma. La Figure V-7 donne la variation typique du poids associé à chaque classe de diamètre. C'est la convolution des courbes représentées sur les Figure V-6 et Figure V-7 qui donne la distribution en taille utilisée pour calculer les coefficients radiatifs.

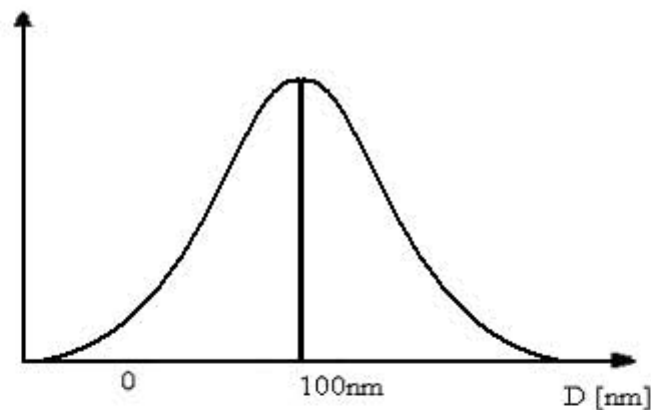


Figure V-7 : Poids de la distribution normale pour un diamètre centré sur $D=100$ nm

La formule analytique de cette fonction de poids est obtenue par la Loi normale :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \times 2\pi} \times e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-\mu}{\sigma} \right)^2} \quad \text{Équation V-33}$$

où μ est l'espérance de $f(x)$ qui correspond à la valeur du diamètre moyen (dans cet exemple $\mu=100$ nm), et σ est l'écart type, il donne la largeur de la courbe, c'est-à-dire la dispersion autour du diamètre moyen.

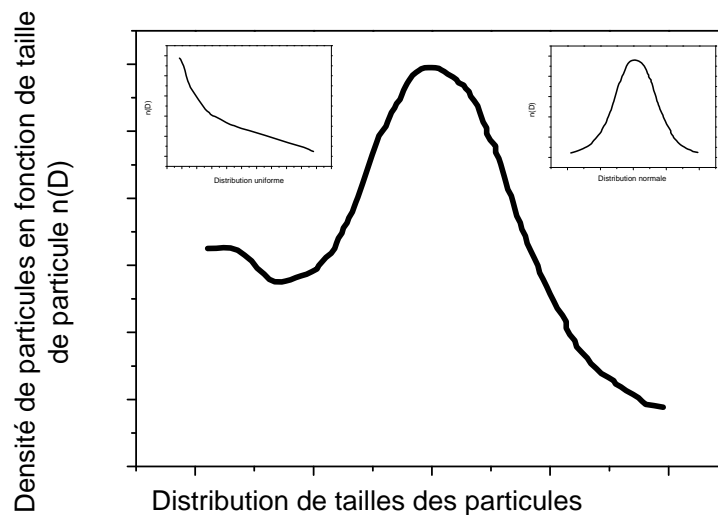
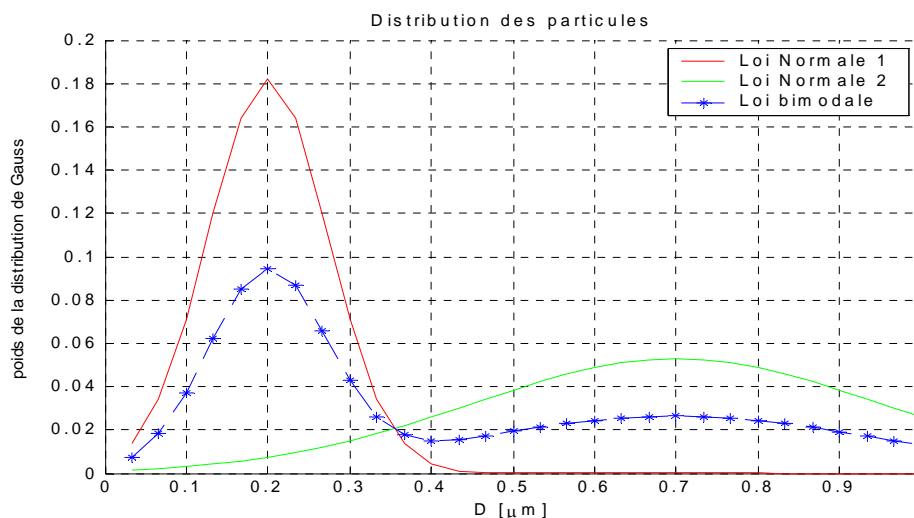


Figure V-8 : Distribution normale de taille des particules

Le produit de distribution uniforme avec la fonction de pondération précédente est utilisé pour créer la distribution normale de la masse. La Figure V-8 représente la fonction de distribution de tailles des particules. Le nombre de particules d'un diamètre donné, pour une fraction constante de la masse sera d'autant plus faible que D augmente et que le poids statistique diminue.

Figure V-9 : Poids de la distribution bimodale pour des diamètres centrés sur $D=200$ nm et $D=700$ nm

Distribution bimodale : Cette distribution est l'addition de deux distributions normales. Une pondération est attribuée à chaque distribution. L'intérêt de cette distribution est de pouvoir représenter l'évolution, au cours du temps, de la taille des particules dans le plasma. Les nombreuses petites particules, présentes en début de décharge, vont s'agglomérer et générer une distribution étendue qui implique de plus grosses particules. La Figure V-9 est un exemple de distribution bimodale. Ici de 33 à 1000 nm, les diamètres des particules sont

uniformément réparti en 30 classes. Une distribution normale “1” avec le diamètre moyen à 200 nm et une seconde distribution normale “2” avec un diamètre moyen à 700 nm sont combinées. La distribution bimodale résultante, (courbe bleue en traits mixtes sur la Figure V-9) est obtenue en attribuant les poids α et $1-\alpha$ à chaque distribution normale.

V.2.2 Modélisation des expériences de transmission spectrale

Les expériences de spectroscopie par transmission dans le réacteur diode sont reproduites à l’aide d’une simulation numérique qui décrit d’une part la géométrie du réacteur, du plasma et du faisceau lumineux utilisé pour le sonder, et utilise d’autre part les propriétés radiatives du milieu diffusant calculées avec les outils présentés précédemment.

Les paramètres géométriques caractéristiques du réacteur à décharge modélisé sont rappelés ci-dessous. Par ailleurs la Figure V-10 donne la représentation du réacteur diode modélisé. Les dimensions principales sont :

- diamètre du réacteur : 30 cm
- hauteur du réacteur : 35 cm
- diamètre du plasma : 10 cm
- hauteur du plasma : 3 cm
- diamètre du détecteur : 3 cm

Ces dimensions sont introduites dans un fichier paramètres du code développé, elles peuvent bien entendu être modifiées si les conditions expérimentales sont aussi changées (nouvelle cathode, diaphragme, détection dans une autre direction que celle d’incidence...).

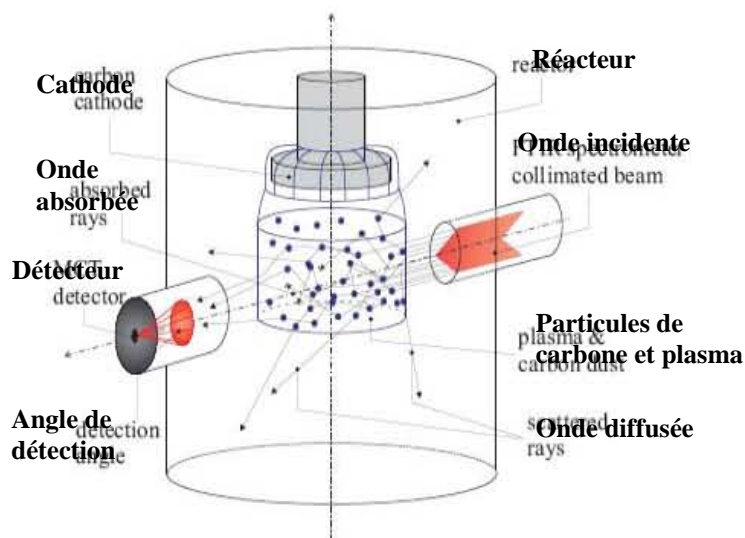


Figure V-10 : Réacteur à décharge simulé

Le second jeu de paramètres que nous sommes amenés à prendre en compte concerne la géométrie du faisceau sonde. Dans le cas des mesures dans l'infrarouge, le diamètre du faisceau sortant du spectromètre à transformée de Fourier est pris égal à 2 cm, il est supposé collimaté. Pour les mesures dans le visible, la source de lumière blanche est collimatée avec un diamètre pouvant varier du millimètre au centimètre selon le diaphragme et l'optique utilisée en sortie de fibre. Nous avons également fait des calculs avec des diamètres de faisceau inférieur au millimètre dans l'hypothèse de l'utilisation d'une source de type laser. L'intérêt d'une telle configuration est de pouvoir calculer la diffusion "aux petits angles", c'est-à-dire à proximité de la direction d'incidence du rayonnement sonde.

V.2.3 La méthode de Monte Carlo

On appelle la méthode de Monte-Carlo toute méthode visant à calculer une valeur numérique et utilisant des procédés aléatoires, c'est-à-dire des techniques probabilistes. Le nom de ces méthodes fait allusion aux jeux de hasard pratiqués à Monte-Carlo.

Ici, nous avons appliqué la méthode de Monte Carlo pour modéliser le rayonnement dans le plasma poussiéreux. Cette technique repose sur la représentation du rayonnement par des quanta d'énergie (ensemble des photons). La propagation de ces quanta, qui subissent une succession d'événements aléatoires dans un milieu semi-transparent (émission, absorption ou diffusion), conduit à une représentation proche de la réalité si le nombre de quanta est suffisamment grand. L'ensemble des paramètres caractéristiques du parcours d'un quantum (direction de propagation, distance, d'interaction...) est fixé de manière aléatoire. Dans cette étude l'émission propre du milieu est négligée, nous ne considérons que le rayonnement émis par la source collimatée qui éclaire le plasma. Les quanta se propagent jusqu'à absorption complète ou jusqu'à leur sortie du domaine d'étude après l'absorption partielle. L'objectif du calcul est de trouver l'intensité lumineuse transmise par le plasma I_t en connaissant l'intensité lumineuse de la source I_0 et les propriétés optiques des poussières dans le plasma (Figure V-11).

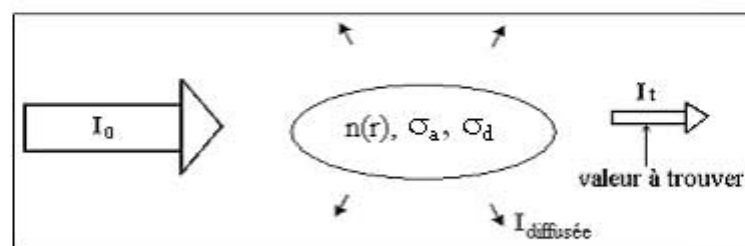


Figure V-11 : Méthode de Monte Carlo pour la mesure de transmittance

Les différentes étapes du suivi des quanta lors de la simulation sont exposées ci-dessous :

Point d'émission du quantum : nous supposons que les paquets de photons sont émis à partir d'une surface circulaire de rayon R_f , cette surface est la section droite du faisceau sonde (Figure V-12). Le point d'émission est défini de façon aléatoire dans la surface, la direction de propagation initiale est perpendiculaire à la surface (propagation vers l'avant $\theta = 0$).

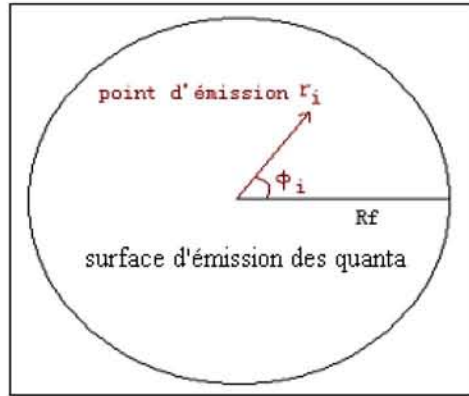


Figure V-12 : Définition du point d'émission d'un photon

La position du paquet de photon émis est donnée à partir de ses coordonnées polaires

$$r_i = R_f \times R_i \tag{Équation V-34}$$

$$\phi_i = 2\pi \times R_\phi \tag{Équation V-35}$$

où R_i et R_ϕ sont des valeurs aléatoires comprises entre 0 et 1.

Déplacement des quanta : Selon la dimension du faisceau sonde et du plasma, deux cas sont envisageables.

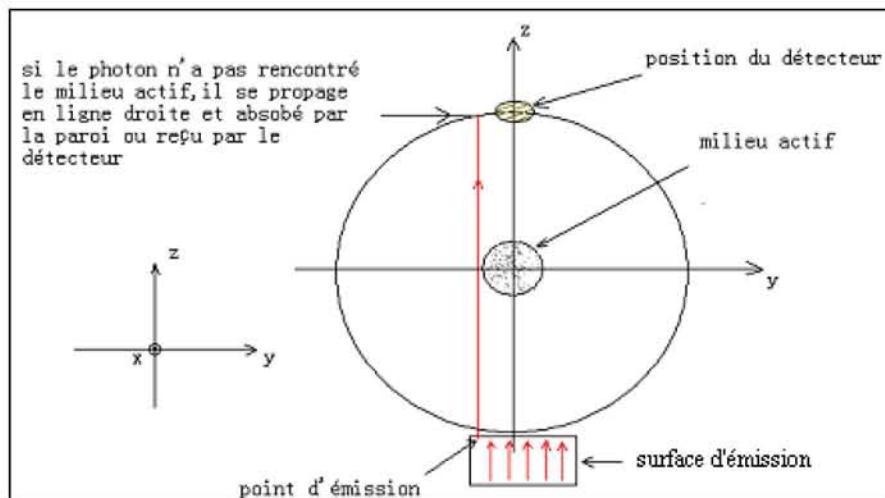


Figure V-13 : Photon n'a pas rencontré le plasma

- Les photons n'ont pas rencontré le milieu actif : ici, le milieu actif représente le volume du plasma sous la cathode. Lorsque les photons ne rencontrent pas le plasma, (Figure V-13), ils se propagent en ligne droite et sont soit absorbés par la paroi latérale du réacteur, soit reçus par le détecteur. Cette configuration ne présente d'intérêt que dans la mesure où l'on a utilisé pour valider les procédures de lancer de quanta.
- Les photons entrent dans le milieu actif : lors du passage dans le milieu absorbant diffusant, différents évènements susceptibles de changer l'énergie du quantum ainsi que sa direction de propagation sont possibles jusqu'à l'émergence du plasma. Les différentes étapes de l'interaction quantum-milieu actifs sont les suivantes :
 1. On définit une longueur de diffusion l_{dif} à partir du coefficient de diffusion spectral $\sigma_{d\lambda}$ en supposant une atténuation exponentielle (de type loi de Beer). Dans ces conditions, avec R_{dif} un nombre aléatoire compris entre 0 et 1 on a :

$$l_{dif} = -\frac{1}{\sigma_{d\lambda}} \ln(R_{dif}) \quad \text{Équation V-36}$$

Si la longueur de diffusion est plus grande que le milieu actif ($l_{dif} > R_{plasma}$), le quantum n'est pas dévié de sa direction initiale, il verra juste son énergie diminuée au prorata de la distance parcourue dans le plasma et du coefficient d'absorption spectral $\sigma_{a\lambda}$.

En revanche, si la longueur de diffusion est plus petite que la distance séparant le quantum de son point d'émergence dans le milieu actif (trajectoire rectiligne), on définit un nouveau point d'émission à présent au sein du plasma, ainsi qu'une nouvelle direction de propagation du quantum (Figure V-13).

Le nouveau point d'émission est obtenu en déplaçant le quanta de sa position initiale de la longueur de diffusion dans la direction initiale. La nouvelle direction de propagation est déterminée à partir de la fonction de phase de diffusion, qui, on le rappelle, est la loi de probabilité de diffuser un rayonnement dans une direction compte tenu de la taille de l'élément diffusant et de la longueur d'onde considérée. On travaille avec une fonction de phase cumulée-normée de sorte qu'il est possible d'échantillonner statistiquement la nouvelle direction de diffusion.

La procédure est réitérée jusqu'à émergence du paquet de photons du milieu actif, ou alors jusqu'à atténuation complète de l'énergie transportée par le quanta. Dans tous

les cas, après chaque nouveau déplacement du quantum dans le plasma on enregistre la longueur parcourue qui servira au calcul de l'atténuation.

2. A partir de la longueur d'absorption l_a calculée précédemment on applique la loi de Beer pour déterminer la fraction de l'énergie encore transportée par le quanta δI . Cette énergie vaut initialement δI_0 après atténuation on a :

$$\delta I = \delta I_0 \exp(-\sigma_{a\lambda} \cdot l_a) \quad \text{Équation V-37}$$

Selon le type de calcul réalisé on peut stocker cette valeur également en fonction de l'angle d'émergence du quantum vis-à-vis de la direction d'incidence initiale. On obtient alors la répartition angulaire de l'énergie absorbée et diffusée dans le plasma poussiéreux.

3. Après émergence du milieu actif, le paquet de photons continue sa trajectoire en ligne droite jusqu'à intercepter la paroi du réacteur ou une des électrodes. Dans la mesure de transmittance on ne prend en compte que les quanta arrivant sur la surface du détecteur, selon un angle solide de réception donné.

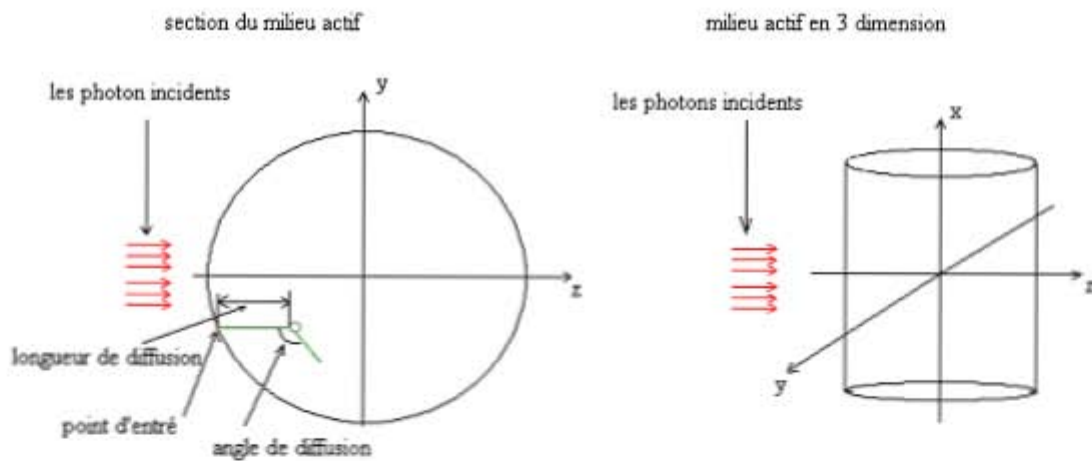


Figure V-14 : Propagation des photons dans le plasma

Mesure de la transmittance : on somme tous les quanta reçus par le détecteur

$$I_r = \sum_{i=1}^{N_{détecté}} \delta I \text{ que l'on ramène à l'énergie initiale de la source } I_0 = \sum_{i=1}^{N_{quanta}} \delta I_0, \text{ on obtient ainsi la}$$

transmittance :

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad \text{Équation V-38}$$

En parallèle à la notion de transmittance on définit également en physique des plasmas la notion d'absorbance Abs , qui traduit l'aptitude d'un milieu à absorber le rayonnement, on la note :

$$Abs = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad \text{Équation V-39}$$

Moyenne et écart type : Les calculs sont réalisés sur la base de 10^5 quanta émis à chaque longueur d'onde considérée. On fixe un critère d'arrêt du calcul sur l'écart type moyen à atteindre. Si ce critère n'est pas validé on double le nombre de quanta à chaque reprise du calcul.

V.3 Résultats de simulations numériques

Les résultats de simulations décrits dans cette partie sont relatifs aux mesures de transmittance effectuées dans l'infrarouge entre $2,5 \mu\text{m}$ et $25 \mu\text{m}$, avec le spectromètre à transformée de Fourier. Des simulations dans le visible ont été menées par ailleurs et ne figurent pas dans ce mémoire.

Les paramètres des simulations tels que les distributions de taille considérées ou les efficacités radiatives sont présentés en début de section, suivent ensuite les résultats de simulation, leurs interprétations et leurs comparaisons avec les données expérimentales quand cela est possible.

V.3.1 Propriétés optiques du milieu actif

L'indice optique complexe utilisé pour ces simulations est celui du carbone amorphe (Figure V-5 (a)) issu de mesures sur des flammes de benzène (indiqué BE1) réalisées par Rouleau et Martin^[10]. Nous avons retenu ces valeurs car les poussières produites dans le réacteur sont obtenues à partir d'injection d'acétylène dans la décharge. Ce choix n'est pas complètement satisfaisant, mais il s'agit d'un compromis raisonnable compte tenu de l'absence de données expérimentales fiables concernant les propriétés optiques de ces matériaux carbonés.

Les expériences réalisées avec injection d'acétylène permettent la formation de "grosses" poussières, de tailles micrométriques, susceptibles d'avoir une incidence sur la mesure de la transmittance infrarouge. Les expériences réalisées avec une cathode carbone, produisent par pulvérisation de l'électrode des poussières beaucoup plus petites (quelques centaines de nanomètre) que nous envisageons de sonder dans le domaine visible du spectre.

Les efficacités d'absorption et de diffusion Q_{abs} et Q_{dif} résultantes sont représentées Figure V-15. Les champs de chaque efficacité sont tracés en fonction du nombre d'onde η (en cm^{-1}) et du diamètre des particules D . Ces quantités ne dépendent pas de la distribution de taille des poussières $n(D)$. Dès lors ce sont des grandeurs générales qui permettent d'expliquer simplement l'évolution des spectres de transmittance. Sur la Figure V-15, le nombre d'onde dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} ($\lambda=2,5$ à 25 μm) est uniformément réparti en 121 classes de même largeur spectrale ($N_\eta = 121$).

Les efficacités d'absorption et de diffusion présentent des allures relativement similaires. On observe en premier lieu que pour des diamètres inférieurs à $D = 1,5 \mu\text{m}$ ces deux efficacités sont faibles (zone en bleu sur les courbes). C'est-à-dire que pour un nombre donné de particules diffusantes on observera une extinction relativement faible des petites particules en comparaison avec des plus grosses. On observe également que le lieu des maxima d'efficacité (zone en rouge foncé) se décale des grands nombres d'ondes (petites longueurs d'onde) pour les faibles diamètres vers les petits nombres d'onde (petites longueurs d'onde) pour les grands diamètres. En résumé, les maxima d'efficacité sont observés au voisinage du paramètre de taille $x = 1$.

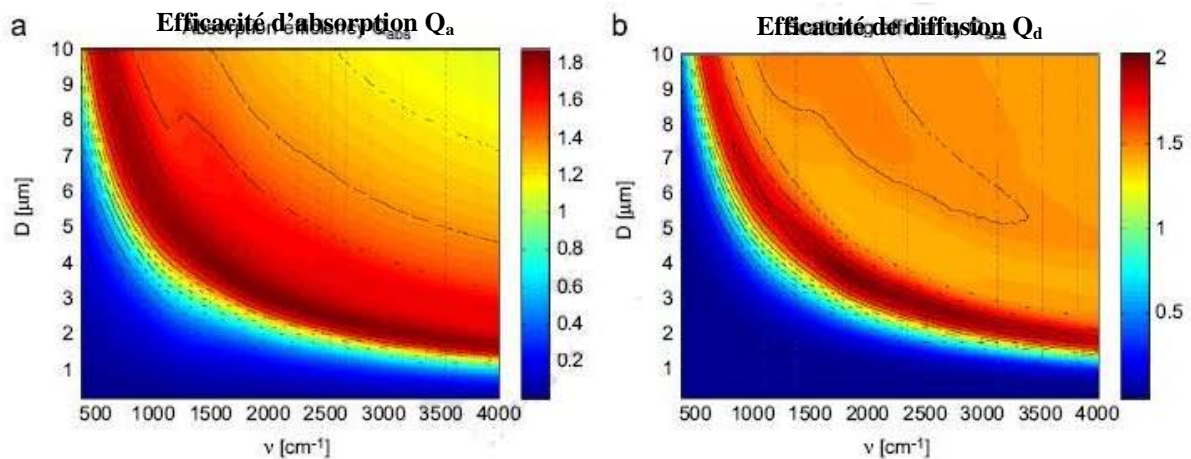


Figure V-15 : Efficacités d'absorption et de diffusion de poussière carbone sphérique ($200 \text{ nm} < D < 10 \mu\text{m}$) avec les valeurs optiques de BE1 : (a) Efficacité d'absorption Q_a (b) Efficacité de diffusion Q_d

Au-delà de cette zone, les efficacités d'absorption et de diffusion sont comprises entre 1 et 1,5 (zone orangée). On peut noter que les particules de grandes dimensions interagissent avec le rayonnement sonde, et ce quelque soit le nombre d'onde. Pour la gamme spectrale étudiée, et le matériau considéré, il n'y a pas d'effets d'interférences visibles, les fonctions de phase associées seront donc à priori peu perturbées.

En utilisant ces efficacités et les distributions en tailles des poudres correspondant aux différentes hypothèses évoquées dans la partie précédente (**section V-2-1**), nous calculons les propriétés radiatives du plasma modélisé. Ces résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.

V.3.2 Distributions uniforme et normale

Les premiers résultats de simulation de la transmittance (ou de l'absorbance) ont été obtenus sur des distributions en taille de particules simples à modéliser. Etant donné l'absence d'informations sur la densité de particules carbonées dans le plasma nous avons supposé qu'en première approche on pouvait faire l'hypothèse d'une répartition homogène des particules sur tout le volume du milieu actif. D'autre part la masse totale de ces particules est constante à un instant donné. Nous utilisons pour les calculs des distributions en taille de particules une décomposition sur 50 classes de diamètres espacées régulièrement. Deux cas sont envisagés :

- une distribution de petite particules $40 \text{ nm} < D < 2 \text{ }\mu\text{m}$, pour une masse totale de particules $m_{tot} = 1 \text{ g}$.
- une distribution de grosses particules $200 \text{ nm} < D < 10 \text{ }\mu\text{m}$, pour une masse totale de particules $m_{tot} = 10 \text{ g}$.

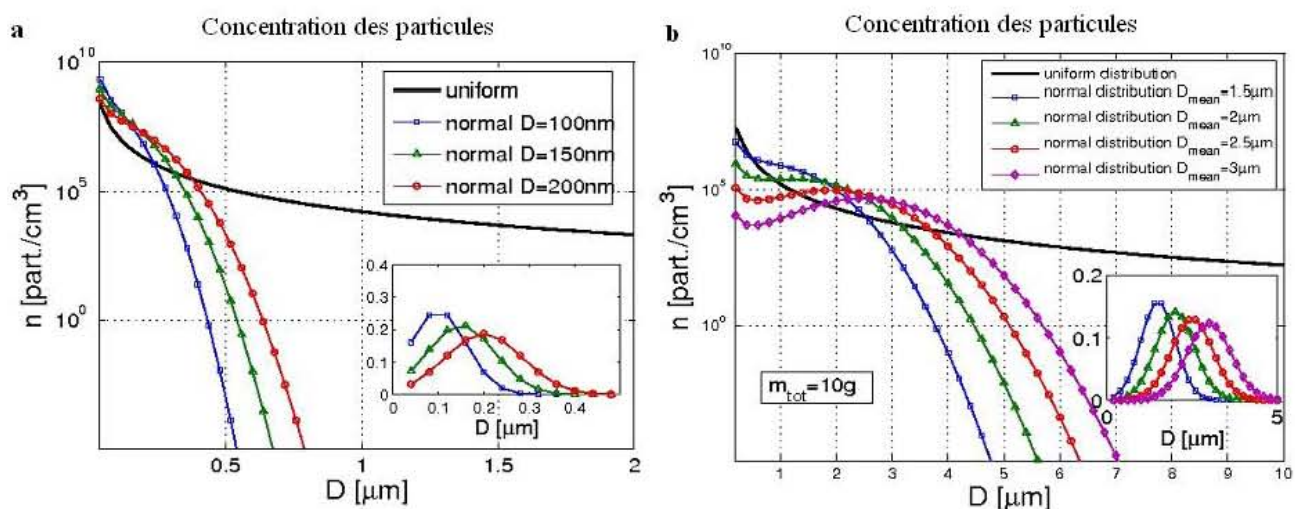


Figure V-16 : Distributions uniforme et normale de taille des particules

Dans le premier cas (Figure V-16 (a)), où l'on s'intéresse à des petites particules, la masse totale de poussière est supposée suffisamment faible de sorte qu'aux très petits diamètres ($D = 40 \text{ nm}$) le nombre d'éléments diffuseurs, dans la classe de diamètre considérée, ne soit pas excessif. En revanche, pour les plus grosses particules (Figure V-16 (b)), on

augmente la masse totale de poussière pour avoir un nombre de diffuseurs assez grand quand D approche de la limite supérieure ($10 \mu\text{m}$).

Les courbes en trait continu noir correspondent aux distributions de masse uniformément réparties sur les 50 classes de diamètres. Les courbes de couleurs avec les symboles sont associées à des distributions de tailles pondérées par une loi normale centrée sur un diamètre moyen. Les poids de Gauss associés à chaque loi normale pour les différents diamètres de la distribution en taille sont affichés dans les fenêtres en encart. On note, qu'au fur et à mesure que le diamètre moyen le plus probable augmente on décale la population en taille correspondante vers ce diamètre en perdant toutefois la symétrie de la distribution normale. En effet, la distribution uniforme augmente très rapidement à mesure que le diamètre de la particule décroît.

Les spectres d'absorbance associés aux propriétés radiatives calculées avec les efficacités présentées (Figure V-15 (a) et (b)) et les distributions en taille (Figure V-16 (a) et (b)), sont représentées sur les Figures Figure V-17 (a) et (b) pour les petites et les grosses particules respectivement.

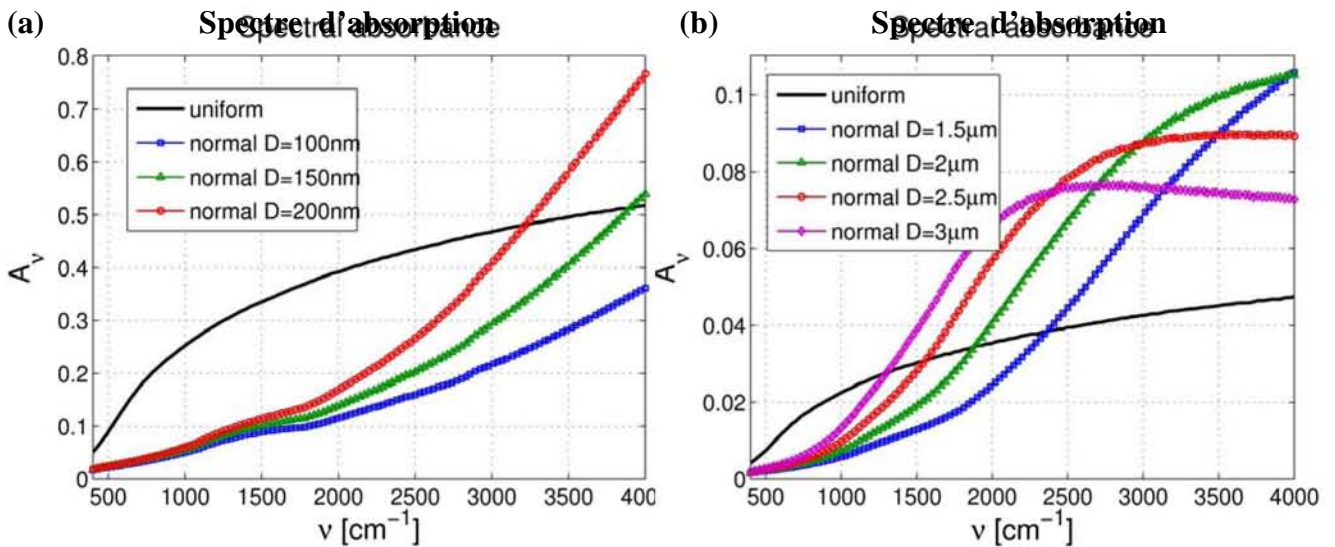


Figure V-17 : Résultats numériques de MC simulation pour les distributions uniforme et normale dans un plasma : (a) Spectres d'absorption $m_{\text{tot}}=1 \text{ g}$, (b) Spectres d'absorption $m_{\text{tot}}=10 \text{ g}$

Dans le cas de petites particules (Figure V-17 (a)), avec la distribution uniforme on observe que l'absorbance (Eq. V-39) augmente progressivement avec le nombre d'onde et devient maximum pour les grandes valeurs de η (c'est-à-dire les petites longueurs d'ondes ($\eta_{\text{max}} \equiv \lambda_{\text{min}}$)). Il est logique d'observer cette évolution pour deux raisons. D'une part les efficacités d'absorption et de diffusion décrites précédemment sont maximales dans cette zone

spectrale pour une grande variété de diamètres, d'autre part la distribution que l'on considère implique 5 ordres de grandeurs pour $n(D)$ quand D évolue de 40 nm à 2 μm . A l'opposé pour les grands nombres d'ondes, seules les plus grosses particules diffusent et absorbent notablement le rayonnement. Dans notre milieu équivalent de petites particules elles sont inexistantes, l'absorbance est donc très faible et la quasi-totalité du rayonnement incident est transmis vers l'avant. Dans le cas de plus grosses particules (Figure V-17 (b)), la distribution uniforme en taille donne une évolution de l'absorbance relativement similaire. L'amplitude de l'absorbance est en revanche un peu plus faible car la concentration en petites particules, les plus efficaces pour l'atténuation du rayonnement, est moindre dans cette distribution. Quoiqu'il en soit, comme on le verra un peu plus loin, les distributions uniformes sont incapables de représenter correctement la cinétique de croissance des particules dans le plasma si l'on se réfère aux données expérimentales.

Si l'on s'intéresse à présent aux résultats obtenus à l'aide des mêmes distributions pondérées par une loi normale centrée sur un diamètre moyen on obtient des résultats numériques différents. Dans le cas des petites particules, les pondérations considérées ($100 < \bar{D} < 200$ nm) font qu'il n'y a quasiment pas de particules dont le diamètre excède 500 nm. De ce fait dans la gamme spectrale considérée le paramètre de taille x est toujours inférieur à l'unité, et cela sera d'autant plus marqué que le nombre d'onde diminue (grandes longueurs d'onde). On valide alors les conditions de diffusion du rayonnement propre au régime de Rayleigh. L'extinction du rayonnement est principalement pilotée par l'absorption, la diffusion redistribuant l'énergie de manière équivalente dans toutes les directions de propagation des quanta. Ce régime d'atténuation du rayonnement sonde est assez proche de ce qui est observé expérimentalement dans les premiers instants de la décharge, quand les plus petites poussières apparaissent dans le plasma.

Pour les plus grosses particules le fait de pondérer la distribution uniforme par des lois normales telles que $1,5 < \bar{D} < 3$ μm modifie nettement le spectre de transmittance. En effet, au fur et à mesure que le diamètre moyen des particules croît on observe un maximum d'absorbance au voisinage du paramètre de taille égal à l'unité. En outre, l'amplitude de ce maximum diminue avec l'augmentation du diamètre aux longueurs d'onde considérées (infrarouge). Ce phénomène s'explique par la transition progressive du régime de diffusion Rayleigh au régime de diffusion vers l'avant. Pour les plus grosses particules, le rayonnement est très peu dévié, seule l'absorption est responsable de l'extinction de l'énergie arrivant au

détecteur. Cette transition est observée sur les décharges expérimentales au temps longs, l'absorbance du plasma diminuant progressivement.

L'emploi d'une distribution en taille pondérée par une seule loi normale ne peut expliquer toutes les étapes de la formation des poussières dans le plasma. On note toutefois que certaines phases de cette cinétique peuvent s'expliquer par une distribution judicieuse de la taille des particules. Pour aller plus loin il nous a semblé utile d'associer deux pondérations de Gauss à notre distribution d'uniforme, cette étude est décrite dans la section suivante.

V.3.3 Distribution bimodale

Les mesures réalisées en microscopie électronique à balayage (MEB) sur des échantillons de poudres carbonées collectées sur les électrodes à différents instants de la décharge montrent qu'il y a croissance des particules. Le diamètre initialement de l'ordre d'une centaine de nanomètres augmente progressivement selon les conditions expérimentales (pression, puissance injectée, débit d'acétylène). On observe ainsi l'apparition d'agglomérats de tailles micrométriques qui se structurent sous différentes formes : sphéroïdes et chaînes. Pour essayer de reproduire numériquement les effets de la croissance des particules sur la mesure de l'absorbance dans le plasma nous avons choisi d'utiliser une distribution en taille des particules de type bimodale.

Le premier mode, construit avec une loi normale centrée sur un petit diamètre, $D = 200$ nm, correspond à la production des petites particules à partir des atomes de carbone extraits des molécules d'acétylène dissociées dans la décharge. Cette distribution est supposée resserrée autour du diamètre moyen.

Le second mode que nous modélisons est sensé représenter l'agglomération des petites particules en sphères de taille plus importante à mesure que la durée de la décharge croît. Le diamètre moyen des agglomérats est pris successivement de 1,5 à 3 μm . La répartition autour de ces valeurs moyennes est large, on suppose qu'il existe une famille importante de diamètres micrométriques.

L'intensité relative des deux modes peut être également pondérée, de sorte que l'on donne plus ou moins d'importance aux petites ou aux grosses particules dans la distribution. Les poids typiques de la loi bimodale nous ayant permis de retrouver les résultats expérimentaux sont présentés sur la Figure V-18 (a). Les calculs d'absorbance correspondant à ces diverses distributions, pour une masse totale de carbone $m_{tot} = 3,6$ g répartie sur 50 classes de diamètres entre 100 nm et 5 μm sont représentés Figure V-18 (b).

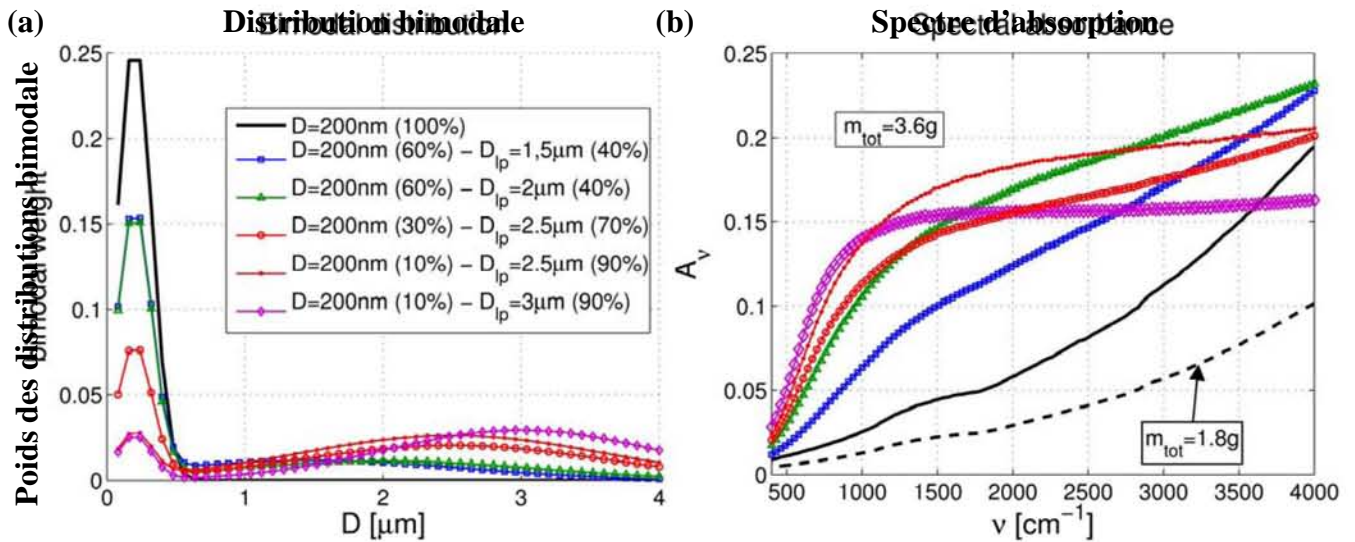


Figure V-18 : Résultats numériques de MC simulation pour la distribution bimodale dans un plasma : (a) Distribution de taille bimodale, (b) Spectres d'absorption $m_{\text{tot}}=3,6\text{ g}$

Les premiers instants de la décharge sont décrits par une distribution normale, centrée sur les petits diamètres uniquement. On suppose également que la masse de poussières (quantité de particules) présente dans le plasma n'est pas directement égale à la masse totale donnée précédemment. Un premier calcul réalisé avec la moitié de cette masse (courbe en pointillé) est représentatif de cette phase caractéristique des premiers instants de la décharge. L'absorbance calculée est en tout point similaire à celles présentées Figure V-17 (a). On se situe dans le régime de diffusion Rayleigh compte tenu de notre source de rayonnement infrarouge. A mesure que la quantité de matière augmente l'absorbance aux courtes longueurs d'onde croît. Les courbes colorées avec les symboles sont caractéristiques de l'émergence d'un second mode normal d'agglomération des petites particules. L'importance de ce second mode sur l'absorbance est relativement faible tant que la population des plus grosses particules n'est pas notable. Toutefois, dès que 40 % de la distribution est constitué de sphères ayant un diamètre voisin de 2 microns on observe une modification de l'absorbance qui devient nettement plus importante aux grandes longueurs d'ondes. Ce phénomène est amplifié et se traduit par une diminution globale de l'absorbance aux petites longueurs d'onde dès que la distribution en taille des particules est dominée par les plus grosses sphères qui diffusent clairement ce rayonnement vers l'avant (courbes en rouge et en violet).

La comparaison de ces résultats de simulation numérique a été faite avec l'expérience. Les Figure V-19 (a) et (b) correspondent à l'évolution de l'absorbance dans la décharge au cours du temps et donc à la croissance des particules. On note qu'il y a une bonne adéquation entre nos résultats de simulation et ces spectres. On reproduit bien le passage de la diffusion

Rayleigh à la diffusion vers l'avant, qui se traduit par une diminution de l'absorbance aux petites longueurs d'ondes.

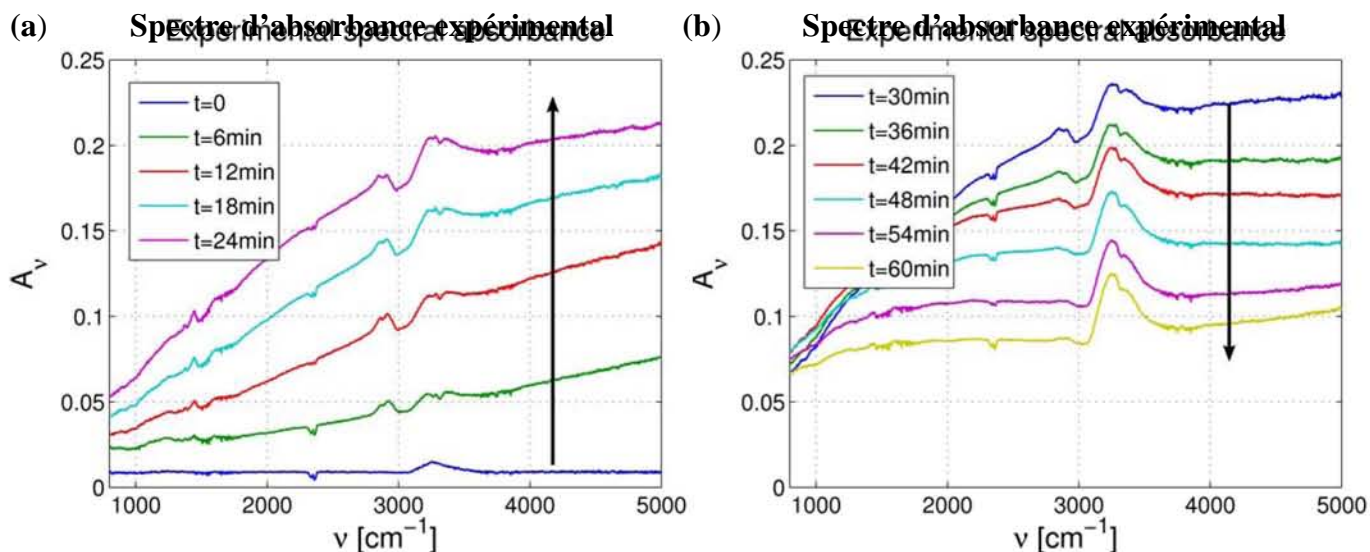


Figure V-19 : Absorbance résultats expérimentaux : (a) régime de Rayleigh, (b) régime de diffusion avant

Bien entendu, nos calculs concernent seulement la diffusion du rayonnement au milieu contenant des particules. Ils ne décrivent pas la physique du plasma, notamment son émission. Donc, les différents pics caractéristiques correspondant des différentes vibrations des liaisons de carbone-hydrogène n'apparaissent pas dans les spectres obtenus par simulation numérique.

La simulation de l'absorption du rayonnement, se basant sur la théorie de Mie et utilisant la méthode de MC, permet d'observer l'évolution de la transmittance dans le plasma de mélange Ar/ C_2H_2 . La distribution bimodale reproduit bien les résultats expérimentaux, et nous semble être une technique prometteuse pour identifier les paramètres caractéristiques de la distribution en taille des poudres dans les plasmas.

V.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté un outil numérique, développé pour parvenir à une meilleure compréhension des mécanismes de croissance des poudres dans le plasma.

Cet outil associe d'une part la théorie de Mie pour rendre compte de l'interaction "rayonnement-particule sphérique" et d'autre part la méthode de lancé de rayons pour simuler l'interaction "rayonnement-plasma" dans le réacteur Diode.

La comparaison des résultats numériques et expérimentaux nous a conduit à réfléchir sur les distributions en tailles des particules dans le plasma tout du long de la décharge. Une analyse préliminaire mettant en jeu des petites ou des grosses particules a montré que ces

deux types de représentation ne pouvaient décrire à elles seules toute la cinétique de croissance.

Toutefois, certaines évolutions de la transmittance d'un rayonnement sonde éclairant le plasma pouvaient être retrouvées. En conséquence, nous avons combinés différentes distributions en taille associant petites et grosses particules. Selon le type d'association choisi nous avons pu retrouver la majeure partie des spectres de transmittance.

Ces travaux menés dans l'infrarouge sont actuellement transposés à la gamme spectrale du visible afin de pouvoir améliorer notre compréhension de la cinétique de croissance des plus petites particules. Il va de soit que cette cinétique semble différente compte tenu des expériences menées dans ce domaine de longueurs d'onde où l'on suppose l'existence de cycles de croissance rapide suivi de la disparition d'une partie des particules générées ayant atteint une taille critique. Toutefois, comme nous le montrons dans le **chapitre II**, de grosses poussières de taille micrométriques subsistent dans le plasma, car nous observons leurs évolutions à l'aide d'une caméra rapide.

Ce travail de modélisation, récent, nécessite d'être amélioré pour parvenir à identifier les paramètres caractéristiques des poussières présentes dans la décharge. A terme nous envisageons de la coupler à d'autres modèles, tels que ceux d'agglomération des particules, pour affiner nos outils de diagnostique.

Références

- [1] Y. Peng, D. Lacroix, R. Hugon, C. Brosset et J. Bougdira, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 2007.10.012 (2007)
- [2] M. F. Modest, « *Radiative heat transfer* », 2ième ed., New York : McGraw-Hill (2003)
- [3] R. Siegel, J. R. Howell, « *Thermal radiation heat transfer* », 3ième ed., London: Taylor & Francis (1992)
- [4] H. C. Van de Hulst, « *Light scattering by small particles* », New York : Dover Publications (1957)
- [5] M. Kerker, « *The scattering of light and other electromagnetic radiation* », Now York : Academic Press (1969)
- [6] C. F. Bohren et D. R. Huffman, « *Absorption and scattering of light by small particles* », New York : Wiley (1983)
- [7] M. N. Ozisik, « *Radiative transfer and interactions with conduction and convection* », New York : Wiley (1973)
- [8] C. M. Sorensen, *Aerosol Sci. Technol.* 35, 648 (2001)
- [9] H. Chang et T. T. Charalampoulos, *Proceeding : Mathematical and Physical Sciences* 430, 1880, 577, (1990)
- [10] F. Rouleau et P.G. Martin, *Astrophys J.* 377(2), 526 (1991)

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre du programme de recherche ITER et notamment dans le volet interaction "Plasma-paroi". La synthèse de microparticules carbonées dans la décharge RF de mélange Ar/C₂H₂ a été étudiée. Ce travail a nécessité la mise en œuvre de divers diagnostics pour caractériser le plasma et les poudres formées. Ces diagnostics sont : la spectroscopie optique d'émission (OES), la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR in-situ), la caméra rapide, la diffusion des rayonnements (Laser diode/IR/UV-visible) pour analyser les caractéristiques optiques du plasma, ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR ex-situ) afin d'analyser les caractéristiques des poudres.

Dans cette thèse, les outils de diagnostic des plasmas poussiéreux ont été présentés et leurs limites analysées. En outre, nous avons proposé des pistes concernant les démarches à suivre pour réaliser le suivi temporel de la distribution en taille et de la concentration des poudres.

En premier lieu, la visualisation de poudres de taille importante a été obtenue par caméra rapide. Avec cet outil, nous avons constaté que les poudres sont piégées dans la gaine cathodique sous l'effet de certaines forces et que leur taille évolue selon leur distance à la cathode : les poudres les plus proches de la cathode sont de grands agglomérats, les poudres les plus petites sont concentrées dans le bas de la gaine.

A l'aide de la méthode de suivi individuel image par image, réalisée à partir des images de la caméra rapide, nous observons des fluctuations dans le mouvement des poudres. Ces oscillations correspondent aux fluctuations lumineuses de la gaine. Ces observations ouvrent de nouvelles perspectives afin de déterminer un lien entre la taille des poussières et leur réponse à des actions externes. Elles témoignent par ailleurs de la forte incidence des poudres sur la stabilité de la gaine cathodique.

Dans les conditions de plasma stable, le nuage de poudres reste dans la gaine cathodique. Cependant, lorsque la puissance augmente soudainement, les poudres sont rapidement chassées vers extérieur et disparaissent du plasma sous l'effet de la force électrique. Par ailleurs, nous avons observé également le dépôt de poudres sur la cathode. Ces dépôts génèrent la déformation du nuage de poussières, on observe le mouvement de particules dans leur direction.

La caméra rapide semble donc constituer un outil précieux pour analyser la formation et le déplacement de poudres dans les tokamaks. Ceci étant la méthode de suivi image par image décrite dans ce rapport doit être automatisée pour réaliser une méthode de diagnostic réellement utilisable.

En second lieu, les résultats MEB nous ont donnés les caractéristiques morphologiques des poudres. Nous avons constaté que les poudres présentent différents niveaux de structures : des clusters (poudres élémentaires), des agglomérats en “chou-fleur” et des poudres en chaîne. Nous proposons un procédé de formation des poudres : 1) les radicaux carbone-hydrogènes sont formés par la dissociation et association des atomes et molécules du mélange gazeux, 2) lorsque les radicaux sont en nombre suffisants, ils se regroupent et deviennent des clusters, 3) les clusters se regroupent à leur tour et deviennent des agglomérats en “chou-fleur” ou des poudres en chaîne, 4) lorsque la taille des agglomérats dépasse une taille critique, ils disparaissent du plasma sous l’action des forces en présence. Le processus de formation des poudres est cyclique, les paramètres opératoires conditionnent la durée des cycles.

L’étude des paramètres agissant sur le plasma, tels que la durée de la décharge, le pourcentage d’acétylène, la puissance et la pression dans l’enceinte, montre que la distribution en taille des poudres dépend fortement des conditions expérimentales. En outre, il existe toujours une distribution homogène de taille sous certaines conditions expérimentales, dans ce cas les poudres élémentaires sont absentes. Dans ce régime, il est probable que les radicaux carbone-hydrogènes sont collectés directement par les grosses poussières présentes dans le plasma au lieu de s’agglomérer en cluster.

Afin d’observer l’évolution temporelle et spatiale de la répartition des poudres dans le plasma, la diffusion du rayonnement à différentes longueurs d’onde a été utilisée. Par ailleurs, un modèle simulant l’évolution de la distribution en taille des poudres au cours du temps à travers la modélisation de la transmittance spectrale du plasma poussiéreux a été proposé.

L’évolution spatiale de l’intensité de diffusion d’un laser à $\lambda = 405$ nm, nous a montré que les poudres sont principalement concentrées dans la gaine cathodique et que cette répartition est asymétrique (effets combinés de l’injection de gaz et du pompage). Lors de l’extinction du plasma, les poudres se déplacent sous la cathode du centre du réacteur vers ses parois, sous l’effet de la gravité et la thermophoèse. Des mesures complémentaires en ce sens sont prévues, elles restent néanmoins complexes à réaliser. Cependant, elles sont

indispensables pour une meilleure appréhension du bilan des forces s'exerçant sur les particules générées dans la décharge et donc sur leur dynamique.

L'étude de l'évolution temporelle de l'intensité de diffusion laser montre qu'il existe trois étapes caractéristiques. On observe non seulement la formation des poudres et leur perte, mais aussi l'évolution de leur distribution en taille (théorie de Mie).

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons utilisé une des sources de rayonnement polychromatique dans l'infrarouge ($\lambda_{IR} = 2,5-25 \mu\text{m}$) et dans l'UV-visible-proche IR ($\lambda_{UV-visible} = 270-1100 \text{ nm}$).

Pour un régime plasma donné ($P = 20 \text{ W}$, $p = 200 \text{ mtorr}$, $7 \text{ sccm Ar} + 3 \text{ sccm C}_2\text{H}_2$), les spectres réalisés dans l'IR montrent que l'absorbance du plasma croît rapidement pour les grands nombres d'onde durant les 30 premières minutes, puis diminue rapidement durant les 30 dernières minutes. Ce phénomène est associé à l'interaction rayonnement/matière. Lorsque la taille des poudres est très petite par rapport à la longueur d'onde du rayonnement, le rayonnement est principalement absorbé par les particules. Une petite fraction est diffusée uniformément dans toutes les directions (modèle du Rayleigh). En conséquence, la transmittance diminue. En revanche, lorsque les poudres croissent, leur taille dépasse un diamètre critique et le rayonnement est diffusé vers l'avant, la transmittance augmente alors. Ce diamètre critique est de l'ordre de la limite du critère de Rayleigh. En appliquant ce critère et d'après l'évolution temporelle du minimum de transmittance, nous pouvons évaluer que le diamètre des plus petites poudres varie de 60 à 300 nm sous les conditions expérimentales définies ci-dessus.

Afin d'obtenir des informations sur ces poudres nanométrique, nous avons analysé le plasma poussiéreux avec une source UV-visible.

Nous avons d'abord étudié la distribution spatiale des poudres dans le plasma. Nous avons constaté que pour une position donnée, l'allure de la transmittance aux différentes longueurs d'onde est la même ; pour une longueur d'onde donnée, la transmittance est la plus faible au plus proche de la cathode, ce qui indique que la densité de poudres est plus importante lorsqu'on se rapproche de la cathode. De plus, pour cette position, la mesure met en évidence que les poudres restent au voisinage immédiat de la cathode même lorsque l'alimentation en acétylène est interrompue.

En complément des analyses MEB, nous avons étudié l'effet des paramètres opératoires du plasma, tels que : le pourcentage d'acétylène, la puissance et la pression, sur la transmittance du rayonnement sonde.

Premièrement, nous avons constaté que la mesure de la transmittance est difficile lorsque nous augmentons la puissance du plasma au-delà 40 W. Avec l'augmentation de la puissance injectée dans le plasma, la force électrique est de plus en plus importante. Cela modifie le bilan des forces s'exerçant sur les poudres, celles-ci sont chassées vers les parois et les hublots du réacteur. Elles forment alors des dépôts épais. En pratique, la transmittance est diminuée non seulement par l'augmentation de la densité de poudres, mais aussi par l'effet de dépôt sur les hublots.

En revanche, lorsque nous augmentons le pourcentage d'acétylène ou la pression, l'influence du dépôt sur les hublots sur la transmittance du plasma est relativement faible.

En faisant varier le pourcentage d'acétylène ou la pression, les spectres de transmittance présentent deux phases : un régime d'oscillation cyclique et un régime quasi-stationnaire. Avec l'augmentation du pourcentage d'acétylène, la première phase est plus longue et la durée d'un cycle est plus courte. Au contraire, avec l'augmentation de la pression, la première phase est plus courte et la durée d'un cycle est plus longue. En conséquence, le haut pourcentage d'acétylène et la basse pression sont favorables pour la formation de poudres et leur croissance.

Enfin, un modèle décrivant les expériences de spectroscopie in-situ, basé sur l'hypothèse de particules sphériques (théorie de Mie) pour la diffusion du rayonnement et sur le suivi de quanta (méthode de Monte Carlo) pour le calcul de la transmittance, a été proposé.

Les résultats numériques et expérimentaux sont en bon accord. Cette modélisation numérique devrait nous renseigner sur la distribution en taille des poudres dans le plasma. L'objectif, dans un premier temps, est de définir les paramètres expérimentaux judicieux pour certaines observations. D'autre part, nous pouvons utiliser ce modèle pour essayer de remonter aux paramètres de la distribution. Dans un second temps, quand suffisamment de données expérimentales auront été collectées et analysées, ce modèle devrait nous aider à préciser quels sont les paramètres sensibles lors de la mesure. Leur identification est indispensable pour réaliser un modèle d'inversion "rapide" permettant de remonter aux caractéristiques générales du nuage de poussières.

Cette étude se poursuit le cadre de la thèse de Simon DAP. L'objectif de son travail est de développer et d'améliorer les codes numériques en partie présenté dans ce mémoire et de les valider sur la base d'un montage expérimental. Son travail vise, en particulier, à modéliser plus finement le processus d'agglomération. Le modèle doit prendre en compte les différentes forces responsables du mouvement des particules et de leurs interactions. Différents processus sont considérés : l'agglomération Brownienne et l'agglomération turbulente. Ils permettent d'expliquer certains mécanismes liés à la croissance des poussières dans le plasma. Une série de nouvelles expériences sur le réacteur est également prévue pour valider ces modèles d'agglomération.

L'interaction permanente entre l'aspect numérique et l'aspect expérimental permettra de parvenir à terme à une compréhension plus complète du phénomène d'agglomération. La mise au point d'outils permettant d'en suivre quantitativement l'évolution de la taille des poudres grâce aux diagnostics optiques est également nécessaire. En outre, les outils développés pour caractériser les poudres et leur agglomération présentent l'avantage d'être non intrusifs et facilement implantable dans un environnement réduit. Ce sont des caractéristiques importantes pour une implémentation sur les tokamaks, notamment le future réacteur ITER.

TABLE DES FIGURES

Figure I-1 : Schéma d'un tokamak ^[1]	12
Figure I-2 : Vue d'artiste d'ITER ^[1]	13
Figure I-3 : Schéma des différents phénomènes pouvant se produire lorsqu'un ion interagit avec la paroi ^[1]	14
Figure I-4 : Photographie du limiteur dans Tore Supra ^[1]	15
Figure I-5 : Schéma du divertor dans ITER ^[1]	15
Figure I-6 : Dépôt à la surface de limiteur de TEXTOR-94 ^[3]	16
Figure I-7 : Evolutions temporelle de la taille (a) et de la densité (b) des particules mesurées par l'analyse in-situ PSLLS (courbe en trait plein) et l'analyse ex-situ MEB (courbe pointillé) : les cercles et les triangles représentent respectivement les groupes de particules petites tailles et de grandes tailles ^[16, 17]	18
Figure I-8 : Photographie obtenue par MEB d'une particule de silicium récoltée en fin de décharge ^[16, 17]	19
Figure I-9 : Evolution temporelle de la diffusion du rayonnement à 5000 cm^{-1} ^[38, 39]	23
Figure I-10 : Evolution temporelle de la densité électronique durant deux cycles et demi de la formation des poudres ^[38]	24
Figure I-11 : Schéma de la chambre du réacteur PKE-Nefedov ^[42, 43]	25
Figure I-12 : Distribution spatiale des particules : (a) mélange de particules injectées et agglomérés, (b) particules agglomérées se concentrant dans les zones de croissance et du vortex ^[41]	26
Figure I-13 : Forces principales agissant sur une particule	27
Figure I-14 : Evolution des forces en fonction de la distance à la cathode pour les poudres de rayon $3 \mu\text{m}$ (a) et $10 \mu\text{m}$ (b) dans la gaine sans collision et $5 \mu\text{m}$ dans la gaine avec collisions (c) ^[10]	32
Figure I-15 : Evolution de la somme des forces (F_s) en fonction de la distance à la cathode pour différents rayons de poudres : (a) dans la gaine sans collision et (b) dans la gaine avec collisions ^[10]	33
Figure I-16 : Evolution du rayon des poudres en fonction de la distance à la cathode lors de $F_s=0$ ^[10]	34
Figure II-1 : Photographie et schéma de l'enceinte	41
Figure II-2 : Montage du réacteur et de certains diagnostics in-situ	42

Figure II-3 : Caméra FASTCAM-SA1	43
Figure II-4 : Montage expérimental de FTIR pour analyse ex-situ des poussières.....	45
Figure II-5 : Piégeage des poudres dans la gaine	45
Figure II-6 : Distribution spatiale des poudres avec différentes tailles :.....	46
Figure II-7 : Schéma des forces agissant sur une particule dans la gaine cathodique.....	46
Figure II-8 : Agglomérats en chaîne.....	47
Figure II-9 : Trajectoire d'une poussière	47
Figure II-10 : Trajectoire d'une poussière pour différente durée : (a) pour 0-64 ms, (b) 65-425 ms, (c) 426-531 ms et (d) 532-642 ms	48
Figure II-11 : Mouvement de la particule en direction "x" (a) et en direction "y" (b) ^[5]	48
Figure II-12 : Oscillations de la gaine ^[5]	49
Figure II-13 : Transport des poudres lors de l'augmentation de la puissance.....	50
Figure II-14 : Vue du nuage de poussières après quelques minutes de la décharge (a), Zoom du nuage de poussières (b) (7 sccm Ar + 3 sccm C ₂ H ₂ , 20 W et 200 mtorr) ^[5]	50
Figure II-15 : Distribution spatiale des poussières après une durée de décharge de 11 min (a), agrandissement des trajectoires dans la zone A (b).....	51
Figure III-1 : Microstructure des poudres par MEB.....	57
Figure III-2 : Procédé de formation des poudres ^[5]	58
Figure III-3 : Photographies MEB des poudres en fonction du temps	58
Figure III-4 : Evolution temporelle de la distribution en taille des poudres.....	59
Figure III-5 : Photographies MEB des poudres pour différents pourcentages de C ₂ H ₂	61
Figure III-6 : Distribution de la taille des poudres pour différents pourcentages de C ₂ H ₂	62
Figure III-7 : Photographies des poudres pour différentes puissances.....	63
Figure III-8 : Distribution de taille des poudres pour différentes puissances du plasma	64
Figure III-9 : Photographies MEB des poudres pour différentes pressions du plasma	66
Figure III-10 : Distribution de taille des poudres pour différentes pressions du plasma.....	66
Figure III-11 : Spectre d'absorption infrarouge des poudres collectées dans la décharge	68
Figure III-12 : Modèle de la formation cyclique des poudres	69
Figure IV-1 : Dispositif de visualisation des poussières dans le plasma.....	76
Figure IV-2 : Diffusion d'un rayonnement infrarouge par le plasma.....	77
Figure IV-3 : Diffusion d'un rayonnement UV-visible par le plasma	78
Figure IV-4 : Spectre de la lampe UV/visible	79
Figure IV-5 : Distribution spatiale des poudres dans un plasma éclairé par une napper laser à 405 nm.....	81

Figure IV-6 : Visualisation du déplacement des poudres à la coupure du plasma.....	82
Figure IV-7 : Evolution temporelle de l'intensité de diffusion de laser dans une DC décharge à deux longueurs d'ondes ($\lambda = 405$ nm et $\lambda = 632$ nm)	83
Figure IV-8 : Evolution temporelle des spectres d'absorption de l'infrarouge.....	85
Figure IV-9 : Spectre d'absorption infrarouge du plasma à 30 min de décharge.....	87
Figure IV-10 : Evolution temporelle des spectres d'absorption lissés dans l'infrarouge.....	88
Figure IV-11 : Evolution temporelle des spectres de transmittance dans l'infrarouge	89
Figure IV-12 : Evolution temporelle de transmittance pour différentes longueurs d'onde.....	89
Figure IV-13 : Evolution schématique de transmittance à deux longueurs d'onde λ_1 (a) et λ_2 (b) au cours du temps	92
Figure IV-14 : Evolution temporelle de transmittance et minima aux différentes longueurs d'onde.....	92
Figure IV-15 : Evolution temporelle du diamètre des poudres (carré noir) dans la limite du critère de Rayleigh et du minima transmittance dans l'infrarouge (cercle bleu)	93
Figure IV-16 : Evolution temporelle de la transmittance de la lumière visible	95
Figure IV-17 : Position du faisceau lumineux par rapport à la cathode	95
Figure IV-18 : Evolution temporelle de la transmittance de la lumière visible dans un plasma poussiéreux en 3 positions : (a) $d= 0$ cm (b) $d= 0,5$ cm (c) $d= 1$ cm	96
Figure IV-19 : Transmittance en fonction de λ à la position proche de la cathode après la durée de décharge de 600 s	97
Figure IV-20 : Zoom la partie décroissante en trois positions : (a) $d= 0$ cm, (b) $d= 0,5$ cm et (c) $d= 1$ cm.....	98
Figure IV-21 : Evolution de l'autopolarisation en fonction du temps.....	99
Figure IV-22 : Evolution temporelle de la transmittance de la lumière visible pour différents pourcentage de C_2H_2 : 5 % (a) et (b), 10 % (c) et (d), 30 % (e) et (f), 40 % (g) et (h)	100
Figure IV-23 : Evolution temporelle de la transmittance de la lumière visible pour différentes puissances : (a) et (b) à 200 mtorr, (c) et (d) à 400 mtorr, (e) et (f) à 800 mtorr	101
Figure IV-24 : Détection de la diffusion de laser en différentes directions	104
Figure V-1 : Les interactions rayonnement-matière ^[2]	110
Figure V-2 : Régime de diffusion ^[2]	111
Figure V-3 : Direction de diffusion du rayonnement ^[2]	117
Figure V-4 : Intensité de diffusion selon différent phase Θ	120

Figure V-5 : Propriétés optiques des carbones amorphes dans la gamme de UV-visible-infrarouge ($400 \text{ cm}^{-1} < \nu < 33300 \text{ cm}^{-1}$ soit $0,3 \text{ }\mu\text{m} < \lambda < 25 \text{ }\mu\text{m}$) : (a) poussières carbonées issues de la combustion de benzène et (b) poussières carbonées produites dans une décharge d'Ar par une cathode en graphite ^[10]	123
Figure V-6 : Distribution uniforme	124
Figure V-7 : Poids de la distribution normale pour un diamètre centré sur $D=100 \text{ nm}$	125
Figure V-8 : Distribution normale de taille des particules	126
Figure V-9 : Poids de la distribution bimodale pour des diamètres centrés sur $D=200 \text{ nm}$ et $D=700 \text{ nm}$	126
Figure V-10 : Réacteur à décharge simulé	127
Figure V-11 : Méthode de Monte Carlo pour la mesure de transmittance	128
Figure V-12 : Définition du point d'émission d'un photon.....	129
Figure V-13 : Photon n'a pas rencontré le plasma	129
Figure V-14 : Propagation des photons dans le plasma.....	131
Figure V-15 : Efficacités d'absorption et de diffusion de poussière carbone sphérique ($200 \text{ nm} < D < 10 \text{ }\mu\text{m}$) avec les valeurs optiques de BE1 : (a) Efficacité d'absorption Q_a (b) Efficacité de diffusion Q_d	133
Figure V-16 : Distributions uniforme et normale de taille des particules	134
Figure V-17 : Résultats numériques de MC simulation pour les distributions uniforme et normale dans un plasma : (a) Spectres d'absorption $m_{\text{tot}}=1 \text{ g}$, (b) Spectres d'absorption $m_{\text{tot}}=10 \text{ g}$	135
Figure V-18 : Résultats numériques de MC simulation pour la distribution bimodale dans un plasma : (a) Distribution de taille bimodale, (b) Spectres d'absorption $m_{\text{tot}}=3,6 \text{ g}$	138
Figure V-19 : Absorbance résultats expérimentaux : (a) régime de Rayleigh, (b) régime de diffusion avant.....	139