

**ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE, MATERIAUX,
SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**

GREMI Plasma Poudreux

THÈSE présentée par :

Marie HÉNAULT

soutenue le : **28 Mai 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Physique des plasmas**

**Métrologie des nanoparticules dans un plasma froid
capacitif basse pression**

Développement de diagnostics de métrologie des nanoparticules

THÈSE dirigée par :

Pr.Laïfa Boufendi

Professeur, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Pr.Philippe Guillot

Professeur, Centre Universitaire Champollion

Dr.Holger Vach

Directeur de recherche, CNRS - LPICM

JURY :

Pr.Yann Vaills

Professeur, U.Orléans, Président du jury

Dr.Philippe Belenguer

Chargé de recherche, LAPLACE

Dr.Titaïna Gilbert

Maître de conférence, Université d'Orléans

Dr.Alain Jalocha

Directeur de projet, société CILAS, Orléans

Dr.Christophe Dutouquet

INERIS, Verneuil-en-Halatte

Méetrologie des nanoparticules dans un plasma froid capacitif basse pression

Marie HÉNAULT

Laboratoire GREMI, FRANCE

marie.henault@univ-orleans.fr

2015

Sommaire

Remerciements	11
1 Introduction	13
1.1 Intérêts de l'étude des nanoparticules	13
1.1.1 Définition du terme "nano" et de ce qu'est une 'nanoparticule' ?	13
1.1.2 Nano-toxicologie et problématiques industrielles associées	13
Qu'est ce qu'une dimension nanométrique ?	13
Quelles sont les difficultés de la métrologie ?	14
Quelles sont leurs réelles toxicités ?	15
Quelles sont leurs cycles de vie ?	15
Conclusion	15
1.1.3 Outils actuels pour la métrologie des nanoparticules	15
La microscopie électronique	16
La granulométrie et la sédimentométrie	16
La diffusion dynamique de la lumière (DLS)	17
La diffusion aux petits angles des rayons X (SAXS)	17
L'analyseur de mobilité électrique (SMPS, DMPS)	17
Les impacteurs en cascade	18
Conclusion	19
1.2 Objectifs de la thèse	19
1.3 Intérêts d'utiliser un plasma basse pression	20
2 Généralités sur les plasmas basse pression	21
2.1 Généralités sur les décharges capacitatives à couplage capacitif	23
2.1.1 Distribution spatio-temporelle des charges, du champs et du potentiel électriques	23
L'évolution temporelle des charges	23
L'évolution temporelle du champs électrique	23
L'évolution temporelle du potentiel électrique	23
2.1.2 Les mécanismes de chauffage des électrons	24
Régime α	25
Régime γ	25
Chauffage ohmique en volume	25
2.1.3 La tension d'autopolarisation	26
2.2 Généralités sur les plasmas basse pression	29
2.2.1 Les caractéristiques et la répartition des charges dans le corps du plasma	30

2.2.2	Les caractéristiques du corps du plasma	30
2.2.3	Les avantages d'un plasma basse pression	30
2.3	Conclusion	30
3	Généralités sur les plasmas poudreux	31
3.1	Définition d'un plasma poudreux	31
3.1.1	Les différents plasmas poudreux	31
3.2	Mécanismes et comportements d'une particule immergée dans le plasma	33
3.2.1	Les gaines électrostatiques	33
	Longueur de Debye	33
	Potentiel flottant	34
3.2.2	Mécanismes de charges d'une particule dans un plasma	36
	Charge accumulée en régime stationnaire	36
	Temps de charge d'une particule	38
3.3	Mécanismes de piégeage des poussières dans un plasma	39
3.3.1	Bilan des forces agissant sur une poussière	39
	La force de gravité	40
	La force de poussée du gaz ("des neutres")	40
	La force de poussée des ions positifs	40
	La force thermophorèse	41
	La force électrostatique	42
	La force d'interaction particule/particule	43
3.3.2	Comparaison des forces appliquées sur une poussière	43
3.4	Evolution des paramètres de la décharge lors de la formation de poudres	45
3.4.1	Evolution du potentiel électrique de l'électrode active	46
3.4.2	Evolution de la densité électronique	47
3.5	Corrélation entre l'évolution des paramètres électriques de la décharge (densité électronique) et la cinétique de formation de poudres	49
3.5.1	Métrologie résolue en temps de la formation de poudre	52
3.6	Conclusion	53
4	Détermination de la densité électronique par mesure électrique	55
4.1	Introduction	55
4.2	Dispositifs expérimentaux	56
4.2.1	Description des réacteurs de formation de poudres	56
4.2.2	Le circuit d'alimentation électrique des réacteurs	57
4.3	Dispositif de mesure électrique	58
4.3.1	Description des sondes de courant et de tension	58
4.4	Théorie de la caractérisation électrique	59
4.4.1	Le model homogène	59
	Hypothèses de base	60
	L'admittance plasma	61
4.5	Algorithmes et traitements des mesures	62
4.5.1	Etalonnage du dispositif de mesure	62
	Correction de l'image de la tension mesurée par la sonde de tension	63
	Algorithme permettant l'étalonnage de la sonde de courant	64
4.5.2	Etalonnage du dispositif expérimental	65

Algorithme permettant de déterminer le déphasage de correction	65
Algorithme permettant de déterminer la capacité de contre-électrode	66
4.5.3 Détermination de la puissance couplée et de la densité électronique	67
Détermination de la puissance couplée	68
Détermination de la densité électronique	69
4.5.4 Adaptation de l'algorithme pour l'étude des variations temporelles	72
4.5.5 Détermination de la taille et de la densité des nanoparticules	73
Détermination de l'évolution temporelle de la taille moyenne des nanoparticules . .	73
Détermination de l'évolution temporelle de la densité moyenne des nanoparticules	75
4.6 Méthodes utilisées pour la validation du modèle	76
4.6.1 Détermination de la puissance couplée par la méthode soustractive	76
4.6.2 Détermination de la densité électronique par cavité résonnante micro-onde	76
4.7 Résultats pour un plasma capacitif basse pression non poudreux (Argon pur)	77
4.7.1 Comparaison des deux méthodes de diagnostics pour la puissance couplée	78
4.7.2 Comparaison des deux méthodes de diagnostics pour la densité électronique	78
4.8 Conclusion	79
5 Métrologie par diffusion multi-angles de la lumière laser	81
5.1 Introduction	81
5.2 Dispositif expérimental nommé "Marguerite"	81
5.3 Dispositif de mesure de la diffusion multi-angles de la lumière	84
5.3.1 Dispositif mécanique (optiques)	84
5.3.2 Dispositif d'acquisition des données (LabView)	84
5.4 Théorie de la diffusion de la lumière	86
5.4.1 Généralités sur la diffusion lumineuse pour les "petites particules" [1]	86
Théorie de la diffusion de la lumière	86
5.4.2 Particules de petites tailles comparées à la longueur d'onde [2]	93
La théorie de Rayleigh	93
La théorie de Rayleigh-Debye-Gans (RDG)	95
La théorie de Rayleigh-Debye-Gans pour un agrégat fractal (RDG-FA)	97
5.5 Algorithmes et traitements de mesures	100
5.5.1 Etalonnage du dispositif	100
5.5.2 Détermination de l'évolution temporelle de la taille des nanoparticules	101
5.5.3 Détermination de l'évolution temporelle de la densité des nanoparticules	103
5.6 Résultats obtenus pour différentes conditions dans un plasma d'Argon-Acétyle	104
5.7 Conclusion	106
6 Métrologie par sédimentation assistée par plasma	107
6.1 Introduction	107
6.2 Dispositif de mesures	107
6.2.1 Dispositif global de la cellule de sédimentation	107
6.2.2 Dispositifs optique et électronique associés aux diodes lasers	109
6.2.3 Dispositif optique et électronique associés aux photodiodes	110
6.3 Théorie de la sédimentation assistée par plasma	111
6.3.1 Calcul de la vitesse de sédimentation d'une particule	111
Approximation pour des sphères dures et prise en compte des collisions inélastiques	112
Dimensionnement de la cellule de sédimentation	114

Détermination de la distribution en taille de l'échantillon de poudre	115
6.4 Algorithmes et traitements de mesures	116
6.5 Résultats pour un plasma capacitif basse pression poudreux (Silane) avec le dispositif de mesures sous-vide	120
6.5.1 Comparaison des résultats obtenus avec les résultats observés au Microscope Electronique à Transmission (MET)	121
6.6 Conclusions	122
7 Correlation des trois méthodes de diagnostics	123
7.1 Introduction	123
7.2 Mise en place des trois diagnostics sur le dispositif expérimental "Marguerite"	123
7.2.1 Description du système complet	124
7.2.2 Description du dispositif d'acquisition	124
7.3 Algorithmes permettant la détermination de l'évolution temporelle de l'indice réfraction complexe des nanoparticules	126
7.4 Résultats obtenus pour la croissance de nanoparticules dans un plasma d'Argon/Acétylène	127
7.4.1 Comparaison de l'évolution temporelle de la taille moyenne obtenue par les trois méthodes de métrologie étudiées	127
7.4.2 Comparaison de l'évolution temporelle de la densité moyenne obtenue par la méthode de la caractérisation électrique et par la méthode de la diffusion multi-angle de la lumière laser	130
7.4.3 Résultats obtenus pour l'évolution temporelle de la partie imaginaire l'indice de réfraction complexe des nanoparticules	131
7.5 Résultats obtenus pour l'injection de poudres dans un plasma d'Argon pur	132
7.5.1 Comparaison de l'évolution temporelle de la taille moyenne obtenue par les trois méthodes de métrologie étudiées	133
7.5.2 Comparaison de l'évolution temporelle de la densité moyenne obtenue par la méthode de la caractérisation électrique et par la méthode de la diffusion multi-angle de la lumière laser	134
7.5.3 Résultats obtenues pour l'évolution temporelle de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe des nanoparticules	135
8 Conclusions générales et perspectives	137

Table des figures

1.1	Illustration d'une échelle nanométrique	14
1.2	Récapitulatif des méthodes de mesures par Granulométrie	16
1.3	Récapitulatif des méthodes de métrologie de nanoparticules	19
2.1	Configuration d'une décharge capacitive RF classique	21
2.2	Modèle électrique d'une décharge capacitive RF	22
2.3	Distribution spatio-temporelle des charges, du champ et du potentiel électrique	24
2.4	Répartition de la luminosité émise par la décharge (entre l'espace inter-électrode)	26
2.5	Architecture standard d'une décharge capacitive	27
2.6	Schéma analytique d'un couplage capacitif	27
2.7	Variations temporelles de la tension plasma (V_p) en fonction de la tension à l'électrode radiofréquence (V_B)	29
3.1	Image d'un plasma poudreux naturel (a) et industriel (b)	32
3.2	Problème à une dimension d'une poussière plongée dans un plasma	34
3.3	Exponentiel électronique auprès de la surface S	35
3.4	Illustration du critère de Böhm	35
3.5	Illustration d'une particule sphérique immergée dans un plasma soumis aux charges négatives et positives	36
3.6	Évolution temporelle de la charge d'une particule d'une centaine de nanomètres (d'après Cui et Goree)	39
3.7	Photos d'un "void" dans un plasma poudreux capacitif radiofréquence	41
3.8	Particule de poussière immergée dans un gaz et soumise à un gradient de température	42
3.9	Comparaison des différentes forces agissant sur une particule sphérique en fonction de son rayon d'après K.De Bleecker [3]	44
3.10	Récapitulatif des différentes forces agissant sur des particules dans une décharge capacitive	45
3.11	Evolution des paramètres de la décharge lors d'une des phases de croissance de poudres dans un mélange argon/méthane à 100 Pa	46
3.12	Evolution de V_{DC} lors de la croissance de particules dans un plasma capacitif radiofréquence	47
3.13	Représentation schématique de la répartition spatiale des électrons libres présents dans le plasma sans et avec poudres	49
3.14	Les différents mécanismes de croissance des poussières dans un plasma	50
3.15	Evolution temporelle de la taille et de la concentration des nanoparticules dans un plasma d'acétylène	51

3.16 Evolution temporelle des signaux images de la taille et de la concentration des nanoparticules dans un plasma d'acétylène	51
3.17 Evolution temporelle du rayon et de la concentration des poussières dans la décharge avec $r_d = \frac{\Delta V_{DC}}{K_1 \Delta n_e}$ et $n_d = \frac{\Delta n_e^2}{K_2 \Delta V_{DC}}$	53
4.1 Représentation des réacteurs de formation de poudres	56
4.2 Schéma électrique équivalent du circuit d'alimentation RF des réacteurs [4]	57
4.3 Schéma électrique global du boîtier de mesure du diagnostic de caractérisation électrique	58
4.4 Modèle basique d'une décharge RF d'après [5] : (1a) schéma gaines et plasma; (1b) densité électronique et ionique	59
4.5 Schéma électrique équivalent d'un plasma RF et des gaines d'après [5]	62
4.6 Schéma du dispositif utilisé pour l'étalonnage de la tension mesurée à partir de la sonde capacitive	63
4.7 Schéma du dispositif utilisé pour l'étalonnage de la sonde de courant	64
4.8 Schéma de la configuration du dispositif expérimental lors des mesures à vide	65
4.9 Réacteur capacitif radiofréquence : (1a) schéma simplifié; (1b) schéma de son équivalence électrique	66
4.10 Schéma du montage expérimental du réacteur à vide et de la sondée tension capacitive	67
4.11 Schéma de la configuration du dispositif expérimental lors des mesures avec plasma	68
4.12 Schéma de la surface inter-électrode du réacteur	69
4.13 Distribution de la densité électronique dans la demi-surface inter-électrode	70
4.14 Schéma électrique équivalent du système décharge (plasma, gaines) et capacité de contre électrode	71
4.15 Exemple de variations temporelle du courant et de la tension obtenus pour un plasma d'argon/acétylène	73
4.16 Evolution temporelle de la densité électronique lors de la croissance de nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.8 mbar et pour une puissance radiofréquence de 8W	74
4.17 Evolution temporelle de la taille moyenne des nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.6 mbar et une puissance radiofréquence de 8 W (par la méthode de la caractérisation électrique (en rouge) et par la méthode de la diffusion multi-angle de la lumière laser (en bleu)	74
4.18 Evolution temporelle de la densité moyenne des nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.6 mbar et une puissance radiofréquence de 8 W	75
4.19 Schéma du dispositif de mesure de la densité électronique par cavité résonante micro-onde [4]	77
4.20 Comparaison des deux méthodes de mesures pour la mesure de la puissance couplée à une pression de 0.2 mbar (a) et de 0.7 mbar (b) pour un plasma d'argon	78
4.21 Comparaison des deux méthodes de mesures pour la détermination de la densité électronique à une pression de 0.4 mbar (a) et de 0.8 mbar (b) pour un plasma d'argon	79
5.1 Représentation du montage expérimental de diffusion de la lumière	82
5.2 Représentation schématique du dispositif expérimental	83
5.3 Schéma de l'injecteur de poudres	83
5.4 Représentation schématique du système de mesure de la diffusion de la lumière	84

5.5	Interface graphique du programme LabView pour le contrôle du dispositif de mesure de la diffusion de la lumière	85
5.6	Diffusion de la lumière et géométrie du faisceau incident	86
5.7	Rôle de l'indice de réfraction complexe sur le rayon de courbure	92
5.8	Extinction et dispersion par une épaisseur plane-parallèle pour un nuage de particule . . .	92
5.9	Illustration des surfaces vues par les photodiodes à 90° et 45°	100
5.10	Courbe d'étalonnage des photodiodes pour chaque angles	101
5.11	Evolution temporelle du diamètre et la densité des nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétyle à une pression de 1 mbar à 10 W de puissance RF et un temps d'allumage plasma de 120 s par la mesure de l'intensité de diffusion multi-angle de la lumière	104
5.12	Evolution temporelle de la taille des nanoparticules en fonction de la pression pour un plasma d'Argon/Acétyle à une puissance radio-fréquence de 10W	105
5.13	Evolution temporelle de la taille des nanoparticules en fonction de la puissance radio-fréquence pour un plasma d'Argon/Acétyle à une pression de 1 mbar	105
5.14	Evolution temporelle de la densité des nanoparticules en fonction de l'évolution temporelle de la taille des nanoparticules dans un plasma d'Argon/Acétyle pour une pression de 0.8 mbar (a) et une pression de 1.2 mbar (b)	106
6.1	Schéma du réacteur avec le dispositif de sédimentation	108
6.2	Schéma explicatif de la mesure de la vitesse de sédimentation des poussières	109
6.3	Schéma du dispositif électronique et optique des diodes lasers	110
6.4	Schéma du dispositif électronique et optique des photodiodes	110
6.5	Vue d'ensemble du dispositif de sédimentation assistée par plasma	111
6.6	Diagramme des forces agissant sur la particule	112
6.7	Evolution temporelle de la vitesse de sédimentation des particules	113
6.8	Exemple de résultats obtenus par les deux photodiodes, mesurée à 90° par rapport aux faisceaux des diodes lasers pour un plasma d'argon-acétyle à une pression de $P=0.4$ mbar et un temps d'allumage plasma de $t_{on}=5s$	115
6.9	Signaux de diffusion bruts obtenus par les deux photodiodes	116
6.10	Signaux de diffusion obtenus par les deux photodiodes après intégration	117
6.11	Distribution en taille à partir des mesures acquises par la méthode de sédimentation assistée par plasma	118
6.12	Algorithme pour la mesure de la taille des particules par sédimentation [4]	119
6.13	Schéma du dispositif expérimental de la sédimentation assistée par plasma dans le réacteur de formation de poudre "Silane" sous-vide	120
6.14	Comparaison des résultats obtenus par la méthode de sédimentation assistée par plasma et des résultats obtenus à partir des analyses au TEM pour un plasma de Silane [$P=0.4$ mbar à 10W avec un $t_{on}=10s$]	121
7.1	Photo du dispositif expérimental avec les trois diagnostics de métrologie	124
7.2	Interface utilisateur du programme LabView pour le contrôle des trois dispositifs de métrologie des nanoparticules	125
7.3	Evolution temporelle de la taille moyenne des nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétyle à une pression de 0.8 mbar et une puissance de 8 W (obtenue par la méthode de caractérisation électrique et par la méthode de la diffusion multi-angle de la lumière laser).	127

7.4	Distribution en taille des nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.8 mbar et une puissance de 8 W (obtenue par la méthode de sédimentation assistée par plasma).	128
7.5	Evolution temporelle de la taille moyenne des nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.4 mbar et une puissance de 8 W (obtenue par la méthode de caractérisation électrique et par la méthode de la diffusion multi-angle de la lumière laser).	129
7.6	Distribution en taille des nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.4 mbar et une puissance de 8 W (obtenue par la méthode de sédimentation assistée par plasma).	129
7.7	Evolution temporelle de la densité moyenne des nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.8 mbar (a) et à une pression de 0.4 mbar (b) et une puissance de 8 W (obtenue par la méthode de caractérisation électrique et par la méthode de la diffusion multi-angle de la lumière laser).	130
7.8	Evolution temporelle de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.8 mbar et une puissance de 8 W.	131
7.9	Image de microscopie des particules de <i>ZnO</i> , nous ayant été transmi par le laboratoire SPCTS.	132
7.10	Evolution temporelle de la taille moyenne des nanoparticules pour un plasma d'Argon pur lors de l'injection de poudres de <i>ZnO</i> de taille moyenne 65nm (obtenue par la méthode de caractérisation électrique et par la méthode de la diffusion multi-angles de la lumière laser).	133
7.11	Distribution en taille moyenne des nanoparticules pour un plasma d'Argon lors de l'injection de poudres de <i>ZnO</i> de taille moyenne 65nm (obtenue par la méthode de sédimentation assistée par plasma) (a) et zoom sur les particules de petites tailles de la distribution en taille moyenne des nanoparticules (b).	134
7.12	Evolution temporelle de la densité moyenne des nanoparticules pour un plasma d'Argon pur lors de l'injection de poudres de <i>ZnO</i> de taille moyenne 65nm (obtenue par la méthode de caractérisation électrique).	135
7.13	Evolution temporelle de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe pour un plasma d'Argon pur lors de l'injection de poudres de <i>ZnO</i>	135

Remerciements

Je tiens, ici, à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée et soutenue durant ces trois années de thèse. Je remercie, tout d'abord, chaleureusement mon très cher ami et directeur de thèse, le Pr. Laïfa El Hadi Boufendi pour son aide précieuse tant scientifiquement que personnellement, sa patience et son écoute. Je remercie également et tout particulièrement, le Dr. Gaëtan Wattieaux pour ses conseils avisés et sa grande patience envers moi.

Je remercie Thomas Lecas et Jean-Pierre Renouard pour leur travail et leur bons conseils que se soient techniquement, scientifiquement ou personnellement. Ainsi que mes collègues de bureau, dans l'ordre chronologique, Valentin Félix, qui a été d'une grande gentillesse et aide envers moi, le Dr. Stéphane Cuy-net, le Dr. Hervé Hidalgo et mon très cher ami, Rami Ljazouli, qui m'ont supportée et aidée avec calme et sympathie.

Bien entendu, mes pensées vont également à Nicolas, Thibault, Lucile, Perrine et autres doctorants et post-doctorants du GREMI pour les agréables discussions et moments passés ensemble. Ainsi qu'à tous les collègues extérieurs et étrangers avec qui j'ai pu travailler pour m'avoir beaucoup appris et ouvert l'esprit sur d'autres cultures.

Je remercie, bien évidemment, les rapporteurs et les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner mon travail de recherche.

Ainsi que l'ensemble du laboratoire GREMI pour m'avoir appris à être tenace face à l'adversité.

Je remercie également les partenaires du projet "Nano+" pour avoir permis la réalisation de ce travail de recherche possible.

Chapitre 1

Introduction

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre d'un projet industriel "Nano+" avec la compagnie industrielle des lasers (Cilas) avec le soutien financier d'OSEO. Il fait suite au programme de recherche "Nanocara".

1.1 Intérêts de l'étude des nanoparticules

1.1.1 Définition du terme "nano" et de ce qu'est une 'nanoparticule' ?

Le terme "nano", dont le symbole est **n**, est la division d'une unité de mesure par un milliard soit 10^{-9} dans le système international. Utilisé essentiellement dans le domaine de la nanotechnologie, il est intéressant de l'illustrer par une échelle nanométrique afin de définir la nanoparticule.

La nanoparticule a, comme son nom l'indique, des dimensions de l'ordre du nanomètre. Pour être plus précis, c'est une particule ayant un diamètre inférieur à ou égal à 100 nm. Ne se comportant ni comme un solide, un liquide ou un gaz du fait de son échelle nanométrique (où ses propriétés physiques sont gouvernées par les phénomènes relevant de la physique quantique), les nanoparticules peuvent-être un atout utile ou un danger potentiel (de part leurs toxicités) selon les applications dans lesquelles elles interviennent.

1.1.2 Nano-toxicologie et problématiques industrielles associées

La sécurité et la prévention face aux nanomatériaux sont des problématiques de plus en plus actuelles. L'avènement de la nanotechnologie expose dès à présent des millions d'utilisateurs, tant des chercheurs, que des consommateurs à ces substances de façon quotidienne. Il paraît donc nécessaire de définir clairement des normes permettant un usage sécurisé de ces nanoparticules.

Qu'est ce qu'une dimension nanométrique ?

La dimension nanométrique, correspondant à des dimensions inférieures à 100 nm, est une propriété importante mais n'est cependant pas une donnée suffisante pour déterminer la dangerosité d'une nanoparticule. Nous pouvons citer, de façon exhaustive, d'autres caractéristiques de nanoparticules qui

peuvent révéler leur toxicité : la composition chimique, la morphologie, l'état de la surface spécifique, la densité, etc. Ainsi la métrologie des nanoparticules s'impose comme le domaine d'étude essentiel pour déterminer la toxicité des nanoparticules en les identifiant et les caractérisant.

Quelles sont les difficultés de la métrologie ?

La métrologie des nanoparticules bien qu'indispensable reste pourtant peu développée. L'existence d'une méthode fiable pour identifier et caractériser les nanoparticules étant toujours à l'heure actuelle, sommaire. Nous pouvons, tout de même, noter qu'il existe certaines méthodes permettant de caractériser leurs tailles et/ou leurs formes dans certaines limites. Voici une liste exhaustive de ces différentes méthodes, que nous détaillerons dans une seconde partie : la microscopie électronique, la granulométrie et la sédimentation, la diffusion de la lumière (dynamique et statique), la diffusion aux petits angles des rayons X, l'analyseur de mobilités électriques ou encore les impacteurs en cascade.

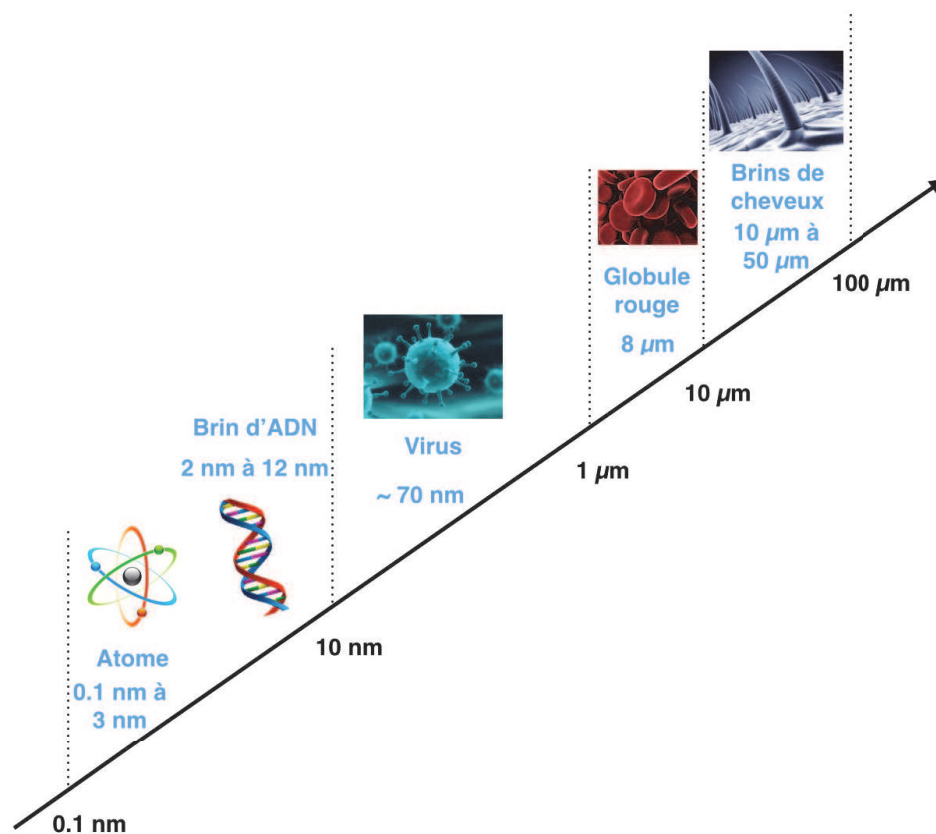


FIGURE 1.1 – Illustration d'une échelle nanométrique

Quelles sont leurs réelles toxicités ?

Les études expérimentales visant à déterminer la toxicité des nanoparticules sont difficiles à mettre en oeuvre. Pour cause, de nombreuses interrogations. La première difficulté résidant en la distinction des nanoparticules issues de l'industrie humaine (potentiellement en grand nombre) et celles présentes naturellement dans l'environnement. Les paramètres d'exposition à ces nanoparticules, présentant alors une seconde difficulté. En effet, il est indispensable d'étudier ces paramètres d'exposition pour définir le potentiel de toxicité des nanoparticules. Il a été mis en évidence par de récentes études que trois paramètres d'exposition prédominent :

1. **La quantité de substance chimique**, en concentration par unité de volume présente dans les nanoparticules.
2. **Le type de particule**, définit notamment à l'aide de ces paramètres métriques
3. **Ses propriétés physico-chimique**, qui comportent sa forme ou morphologie, sa cristallinité, ses propriétés hydrophiles ou lipophiles, sa solubilité, sa surface (ainsi que sa chimie), ses composants chimiques et bien sûr sa taille.

Ces paramètres d'exposition sont difficiles à quantifier et sont directement liés à la façon dont les nanoparticules peuvent-être absorbées par l'organisme. Trois voies principales d'entrée dans l'organisme ont été identifiées, l'ingestion, l'inhalation et le contact cutané avec les nanoparticules. La réelle toxicité des nanoparticules est donc délicate à justifier. Les paramètres, à prendre en compte, lors de l'étude de chaque type de nanoparticules étant difficilement quantifiables. N'oublions pas, également que certains effets de leur toxicité peuvent se déclarer physiologiquement des années après la contamination du sujet par les nanoparticules.

Quelles sont leurs cycles de vie ?

Le cycle de vie des nanoparticules représente une des plus grandes incertitudes en ce qui concerne leur toxicité. De nombreuses études cherchent actuellement à répondre à des questions telles que : Quel est le devenir de tel ou tel type de nanoparticules au cours du temps ? Jusqu'à quel moment peuvent-elles être dangereuses pour l'espèce humaine et l'environnement ? Quels comportements adoptent-elles au cours du temps, lorsqu'elles sont en contact avec des tissus cellulaires ? Tout autant de questions qui restent actuellement dépourvues de réponses claires et fiables.

Conclusion

Cette partie sur la nano-toxicologie peut-être conclue par les incertitudes qui persistent en matière de toxicité des nanoparticules. En dépit des nombreux projets de recherche nationaux et internationaux pour l'étude des risques et des dangers des nano-matériaux, le fossé entre le développement ultra-rapide des nanotechnologies et l'étude de leurs risques et dangers ne cesse de croître. Le manque d'information sur les propriétés physico-chimique des nanoparticules, en est l'une des causes. L'intérêt de développer des outils de métrologie est donc essentiel afin d'établir des normes permettant de réguler et de diminuer les risques et les dangers liés à la fabrication et à l'utilisation de ces nano-matériaux.

1.1.3 Outils actuels pour la métrologie des nanoparticules

Comme, nous venons de l'expliquer dans le chapitre 1.1.2, les techniques de métrologie des nanoparticules sont essentielles afin de caractériser les nanoparticules que ce soit pour en déterminer la taille,

la concentration, la forme ou encore leurs propriétés physiques, chimiques et optiques, etc. Cette partie sera donc consacrée à la présentation de quelques techniques de métrologie de nanoparticules les plus fréquemment utilisées.

La microscopie électronique

Cette technique est sans doute la plus simple pour déterminer la taille et la morphologie des nanoparticules. Utilisant un faisceau de particules composé d'électrons pour observer les échantillons. Le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique à transmission (MET) permettent d'observer des nanoparticules dans des gammes de mesures de 10 nm à 500 μm pour le MEB et de 1 nm à 1 μm pour le MET. Néanmoins, les inconvénients de cette technique sont contraignants, de part, le coût et la taille de l'équipement et également, du risque d'analyser une population de nanoparticules qui ne sont pas représentatives de l'échantillon étudié (qui, est lui aussi, assez long à préparer). Ces inconvénients, ainsi que le fait que la mesure soit réalisée ex-situ, contraignent énormément les lignes de production qui ne peuvent pas faire d'analyse en temps réel par exemple.

La granulométrie et la sédimentométrie

La granulométrie permet l'étude de la distribution en taille des nanoparticules. Elle regroupe plusieurs techniques de mesure avec des plages de mesure de taille de nanoparticules différentes :

- **Le tamisage à sec et humide** (~ dizaine à la centaine de μm).
- **La sédimentométrie** (1 μm à 100 μm).
- **La centrifugation analytique** (10 ~ 20nm à quelques dizaine de μm).
- **La diffraction laser** (10nm à 3mm environ).
- **La microscopie** (50 μm à 1mm).
- **Le potentiel Zéta** (10 μm et 3nm).

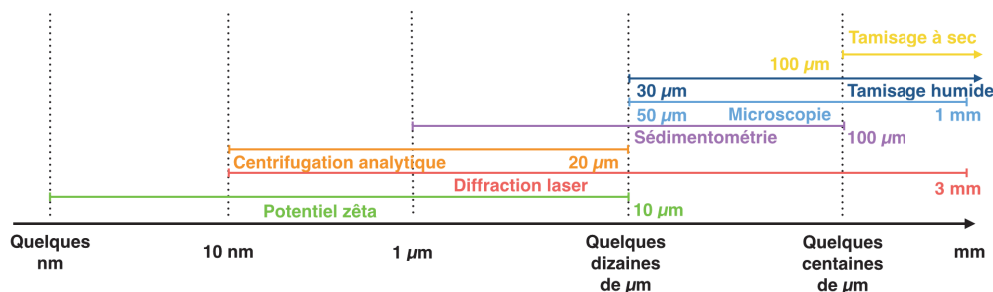


FIGURE 1.2 – Récapitulatif des méthodes de mesures par Granulométrie

Nous allons nous intéresser plus particulièrement à la sédimentométrie, celle-ci étant couramment utilisée pour contrôler les lignes de production en temps réel (pour la production de poudres micrométriques). La méthode de mesure par sédimentométrie consiste à mesurer le temps de sédimentation des particules afin d'en déduire leur taille. C'est donc la vitesse de sédimentation dans un fluide ou un liquide à pression atmosphérique qui nous permet de mesurer un diamètre. Il est, en effet montré que, dans ces conditions, la vitesse de sédimentation terminale d'une particule sphérique est proportionnelle

au carré de son diamètre [4]. Bien que peu coûteuse à mettre en oeuvre et automatisable, la mesure de particule sub-microscopique peut durer entre quelques dizaines de minutes et quelques heures en fonction de la technologie utilisée. En effet, la sédimentation peut-être naturelle ou provoquée par l'utilisation d'une centrifugeuse, qui favorise la sédimentation des particules les plus légères (et/ou les plus petites). Cependant, en raison de l'agitation thermique dans le liquide, il a été montré, [4], que les particules sub-microscopiques ne peuvent pas sédimenter de façon naturelle. Il est nécessaire de recourir à un dispositif de centrifugation afin de pouvoir étudier ce type de particules. La plage de mesure étant, rappelons-le, de 10 ~ 20nm à quelques dizaines de μm . Pour conclure, bien que, ce dispositif de mesure soit fiable que se soit au niveau de la précision qu'au niveau de la répétabilité, il n'est pas adapté à la mesure de particules inférieures à quelques centaines de nm sans l'aide d'un dispositif de centrifugation.

La diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Cette méthode d'analyse ex-situ permet de déterminer la taille des particules en suspension dans un fluide/liquide généralement transparent ou dans l'air, en se basant sur l'analyse de la variation de la diffusion d'un faisceau laser au cours du temps. En effet, la taille des nanoparticules est déduite à l'aide du coefficient de diffusion des particules (déduit de l'autocorrélation temporel du signal diffusé) à partir des équations de Stokes-Einstein. Notons que les équations de Stokes-Einstein, nous permettent d'obtenir le rayon thermodynamique des particules qui est le rayon théorique d'une sphère ayant le même coefficient de diffusion que la particule étudiée. Le rapport signal sur bruit étant généralement important, la diffusion de la lumière dynamique permet uniquement la détermination d'une taille moyenne des nanoparticules, ainsi que la dispersion en taille de celles-ci sur l'échantillon étudié. Bien que, la mesure, peut-être, réalisée selon plusieurs techniques, la mesure à partir de l'intensité diffusée à 90° ou à un autre angle sera privilégiée pour de très faibles concentrations de particules. Alors que la mesure effectuée par l'analyse de l'intensité retro-diffusée sera utilisée pour de plus fortes concentrations. Cette méthode, ex-situ, nécessite une préparation délicate de l'échantillon et ne peut-être considéré comme fiable malgré une plage de mesure idéale (5nm à 1 μm) pour l'étude des nanoparticules.

La diffusion aux petits angles des rayons X (SAXS)

La diffusion aux petits angles des rayons X est une méthode d'analyse analogue à la méthode de diffusion de la lumière dynamique. Elle permet de déterminer, non seulement, la taille mais également la morphologie des nanoparticules à partir de la diffusion d'un rayonnement X [6]. Dans cette méthode, la diffusion est analysée aux petits angles, entre 0.01° et 10° environ avec un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 0.1 et 0.2 nm (habituellement, c'est l'utilisation de la Raie $K\alpha$ du cuivre à 0.154nm qui est utilisée). Les variations de la diffusion seront liées à la différence de densité électronique entre les particules analysées et leur milieu de dispersion. Malgré une plage de mesure idéale pour l'étude des nanoparticules (de 1nm et 300nm), le bruit de mesure sur le signal diffusé permet uniquement la déduction d'une taille moyenne et d'un indice représentant la dispersion en taille de l'échantillon en supposant un modèle pour la distribution. De plus, les risques liés à la source de rayonnement X et son coût élevé n'en font pas un bon dispositif de mesure pour l'industrie mais permet de grandes avancées en laboratoire de recherche.

L'analyseur de mobilité électrique (SMPS, DMPS)

Permettant de mesurer les ions ou des particules chargées d'un aérosol, l'analyseur de mobilité électrique fût commercialisé sous le nom de DMPS (Differential Mobility Particle Sizer) et SMPS (Scanning

Mobility Particle Sizer) par l'entreprise TSI [7].

— **Le sélecteur de classe**

Les particules de l'aérosol une fois chargées électriquement par une source radioactive selon une distribution connue centrée sur zéro sont conduites par un flux laminaire d'air dans l'enceinte du dispositif de mesure où un champ électrique les dévie de leur trajectoire. Ayant un domaine de mobilité étroit les particules passeront ou non au travers d'ouverture à la base de l'électrode centrale (permettant de les sélectionner en fonction de leur mobilité). Cette mesure nous renvoie donc à la distribution de la mobilité électrique des particules chargées par l'appareil. Ceci permet de déduire la distribution en taille de ces particules. Outils de référence pour l'analyse de la qualité de l'air, cet instrument n'analyse que les aérosols et ne permet que la sélection d'une classe de particules. Il doit donc être associé à un compteur de particules (compteur à noyau de condensation, etc.) qui en élève le coût. Cependant sa plage de mesure comprise entre 2.5nm et 1 μm , en fait, un bon outil de métrologie pour les nanoparticules.

— **Le compteur de noyaux de condensation**

Permettant de mesurer la concentration particulaire d'un aérosol, le compteur de noyaux à condensation a pour fonction de "grossir" des particules de petites tailles difficilement mesurables. En traversant, une enceinte saturée en vapeur d'eau, les particules présentes dans l'aérosol étudié servent de noyau de condensation lorsque l'enceinte est refroidie et que la vapeur devient sursaturée. Les particules apparaissent plus grosses et une concentration particulaire peut-être déduite (intensité lumineuse diffusée par les noyaux de condensation). N'ayant, pour but que de "grossir" la taille des particules, il est souvent associé à un sélecteur de classe afin d'en déduire leurs tailles.

Les impacteurs en cascade

Utilisés pour l'analyse d'aérosol, ils permettent de classer les particules en différentes familles de taille. L'air contenant les particules est envoyé à travers des buses de différents diamètres en direction de plaques. Le flux d'air étant contrôlé, les plaques dévient brutalement l'air (de 90°), ce qui par effet d'inertie font s'écraser les plus grosses particules sur les plaques. Les plus petites ayant moins d'inertie vont la contourner et se diriger vers un autre impacteur plus sélectif. En supposant que, les particules qui frappent une plaque restent sur cette dernière. La quantité de particules à chaque étage peut-être mesurée en pesant les plaques. En disposant plusieurs plaques (ou impacteurs) successivement. Et en accélérant le flux d'air contenant les particules, des particules de plus en plus petites peuvent être collectées. Ainsi, il est possible de distinguer en général une dizaine de familles de poudre entre 10nm et 50 μm (diamètre hydrodynamique équivalent) pour une durée de mesure comprise entre 5 min et 1h.

Conclusion

Pour conclure, de nombreuses techniques permettent de mesurer la taille des nanoparticules pour différentes gammes de mesure (voir figure ci-après). Cependant, ces méthodes de diagnostics sont pour certaines soient peu fiables, soient intrusives et pour la plupart nécessitent des installations très coûteuses.

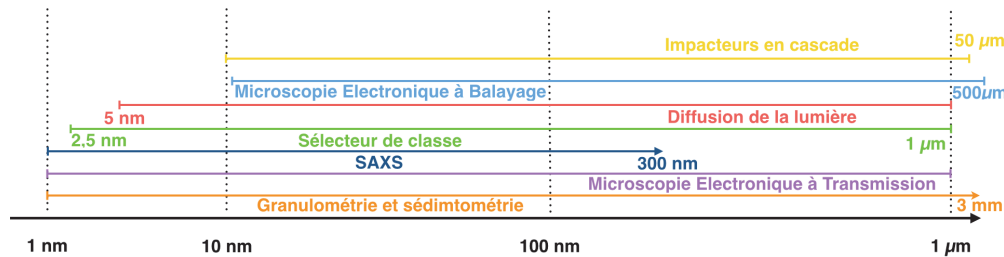


FIGURE 1.3 – Récapitulatif des méthodes de métrologie de nanoparticules

1.2 Objectifs de la thèse

L'industrie de la nanotechnologie étant en plein essor, il est essentiel de développer des méthodes de métrologie non intrusive permettant le contrôle en temps réel des propriétés physico-chimiques des nanoparticules. Ainsi que de développer des méthodes plus fiables, plus simples, rapides et moins coûteuses permettant d'obtenir plusieurs caractéristiques des nanoparticules étudiées (taille, densité, morphologie, propriétés optiques, etc.) en une seule et même mesure.

En se basant, sur les travaux de recherche effectués au laboratoire GREMI au sein de l'équipe plasma poudreux. Notamment sur les travaux du Pr. Boufendi [8], qui a mis en évidence que dans une décharge capacitive, la croissance de nanoparticules influe sur les paramètres électriques de la décharge, en corrélation avec les différentes phases de la croissance des nanoparticules et les travaux du Dr. Wattieaux [4], qui a développé une méthode de métrologie en voie sèche basée sur la sédimentation des nanoparticules assistées par plasma et approfondie la compréhension des phénomènes liés à une des phases de croissance des nanoparticules et leurs influences sur les paramètres électriques de la décharge. Nous avons étudié, au cours de cette thèse, la possibilité de développer une méthode de métrologie in-situ des nanoparticules globale permettant d'obtenir en une seule mesure différentes caractéristiques des nanoparticules dans un plasma capacitif radiofréquence basse pression en combinant différentes méthodes qui sont décrites dans les 4 axes détaillés ci-dessous.

1. Le développement d'une méthode de diagnostic basée sur la **caractérisation électrique du plasma**, permettant d'obtenir les variations en temps de la densité électronique dans le plasma. Et par conséquent, la taille et la concentration moyenne des nanoparticules.
2. La conception et le développement d'une méthode de diagnostic basée sur la **diffusion multi-angle de la lumière laser**, permettant la détermination de la taille, de la densité, de certaines propriétés optiques et morphologiques des nanoparticules.

3. L'optimisation de la méthode de sédimentation assistée par plasma, permettant la mesure de la distribution en taille des nanoparticules.
4. La corrélation de ces trois méthodes de diagnostics sur un seul réacteur capacitif radio-fréquence basse pression permettant de caractériser en temps réel des nanoparticules formées ou injectées au sein du plasma.

1.3 Intérêts d'utiliser un plasma basse pression

Contrairement aux granulomètres et autres diagnostics ex-situ, l'utilisation d'un plasma permet d'effectuer des mesures en voie sèche et non en voie liquide comme c'est le cas actuellement. En effet, lorsqu'une particule se trouve immergée dans un plasma, elle peut être maintenue en lévitation à l'intérieur et par conséquent il est possible de la caractériser par différentes méthodes. De plus, de nombreuses études ont déjà été réalisées sur les plasma dit "poudreux" c'est à dire en présence de nanoparticules, dans lesquelles il a été mis en évidence que les caractéristiques électriques de la décharge et du plasma sont très sensibles à la présence de nanoparticules. De plus, les particules étant en lévitation dans le plasma, comme figées, sont plus faciles à analyser même en faible quantité. L'utilisation d'un plasma pour la caractérisation de nanoparticules est donc un fort objet d'intérêt.

Chapitre 2

Généralités sur les plasmas basse pression

Une décharge électrique capacitive radio-fréquence a une architecture classique simple, généralement composée de deux électrodes planes parallèles. L'une couplée à un générateur radio-fréquence oscillant à 13.56 MHz, à l'aide d'un circuit d'adaptation d'impédance et l'autre reliée à la masse. Classiquement, la pression dans ce type de configuration est comprise entre 0.1 mbar et 1 mbar, c'est un système dit "basse pression". En nous basant sur les théories développées par M. Youri Raiser [9] qui propose un modèle simplifié, valable en régime collisionnel (dans le cas où la fréquence des collisions des électrons avec les atomes neutres est beaucoup plus grande que la fréquence du signal radiofréquence), ce qui est le cas dans la gamme de pression utilisée dans nos travaux, nous allons présenter ce type de décharge.

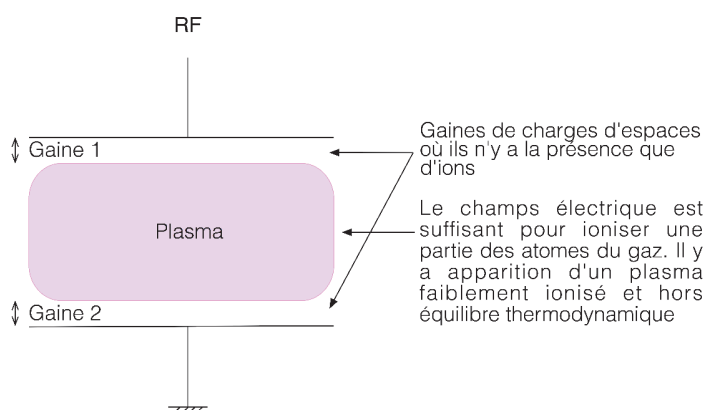


FIGURE 2.1 – Configuration d'une décharge capacitive RF classique

Une analyse complète des phénomènes électriques présents dans ce type de décharge est décrite dans les travaux du Pr. M. Lieberman [5]

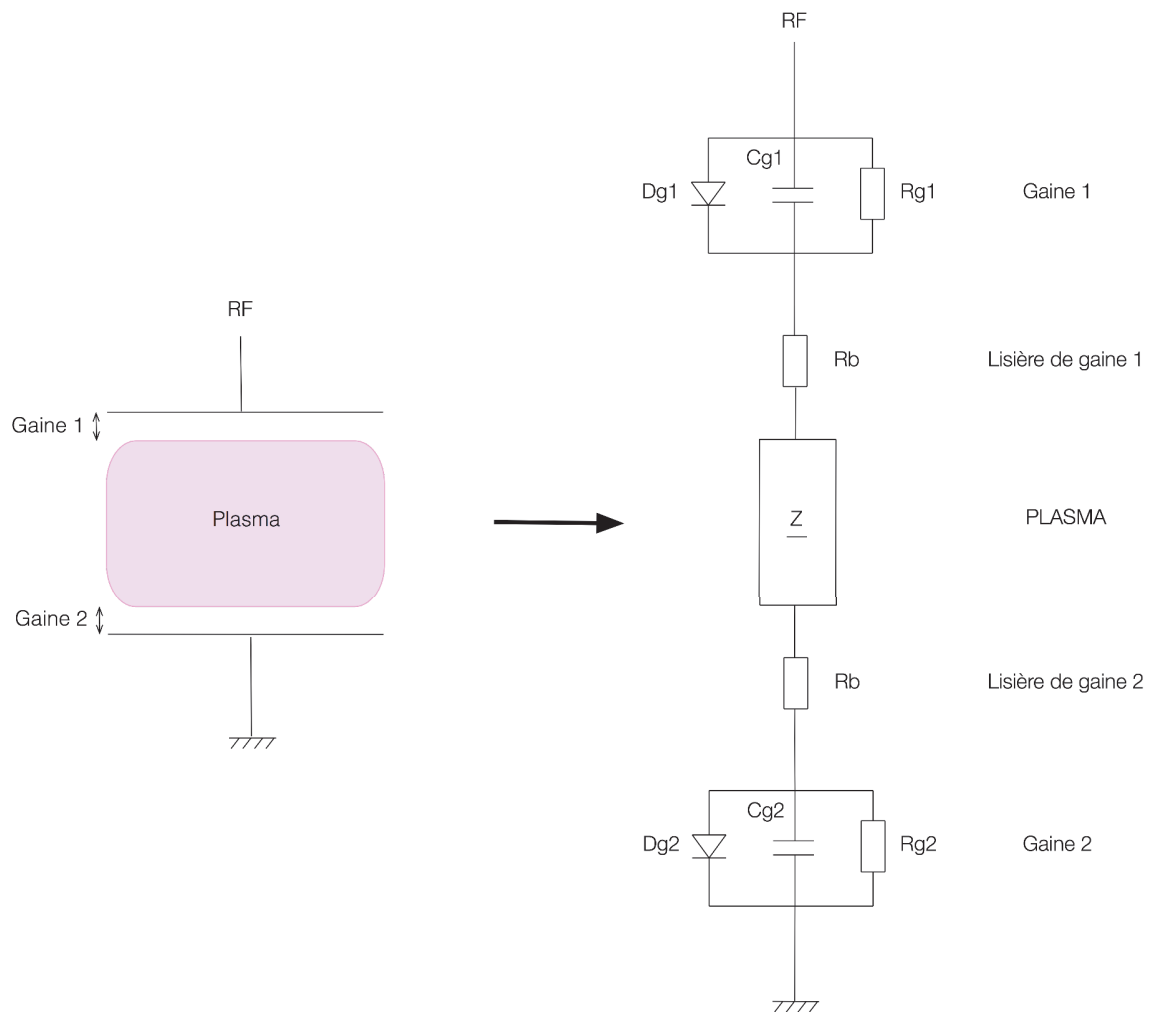


FIGURE 2.2 – Modèle électrique d'une décharge capacitive RF

2.1 Généralités sur les décharges capacitives à couplage capacitif

2.1.1 Distribution spatio-temporelle des charges, du champs et du potentiel électriques

L'évolution temporelle des charges

Comme vu précédemment, la fréquence permettant d'initier un plasma radio-fréquence est 13.56 MHz. A cette fréquence seuls les électrons vont être capables de suivre les oscillations du champs électrique. Ci-après la figure 2.3 présente l'évolution du nuage électronique entre les deux électrodes. Celui-ci oscillant d'une électrode à l'autre en fonction du potentiel de l'électrode reliée au générateur radiofréquence. L'apparition de zones de charge d'espace positives est un phénomène à souligner. Ces régions positives appelées "gainés" ont une épaisseur qui varie à 13.56MHz. Elles apparaissent devant les électrodes mais également dès qu'un objet est présent au sein du plasma. Celui-ci, appelé aussi "corps du plasma", est une région où il y a une concentration égale d'ions positifs et d'électrons qui oscillent entre les deux électrodes.

L'évolution temporelle du champs électrique

Les oscillations du nuage électronique entraînent inévitablement une variation du champs électrique entre l'espace inter-électrode. Ce champ varie différemment selon la zone de la décharge (corps du plasma, gainés) dans lequel il est étudié. Commençons par les gainés, le champs électrique y est intense (quelques milliers de V/m) en particulier lorsque celles-ci sont en expansion. Cela résulte du fait que pour entretenir l'ionisation du gaz, le champs électrique doit être important. Les électrons arrachés aux atomes de gaz lorsque les gainés sont en expansion étant repoussées en direction du plasma, entraînent alors une neutralité électrique dans le corps du plasma où le champs électrique est donc assez faible (quelques V/m).

L'évolution temporelle du potentiel électrique

L'oscillation du plasma entre les deux gainés est la cause de la variation spatio-temporelle du potentiel électrique de la décharge. Bien que décrit comme immobile, dans la description du régime alternatif, les ions ne le sont pas. Le champ électrique moyen dans la gaine étant intense, crée un flux quasi constant d'ions positifs qui va dériver du corps du plasma en direction des électrodes et des parois du réacteur. Le potentiel électrique reste alors stationnaire et la décharge est à l'équilibre électrique. En régime établi, il y a autant de perte d'électrons que d'ions dans la décharge. Ces pertes étant égales au nombre d'ionisation créés sur la même durée.

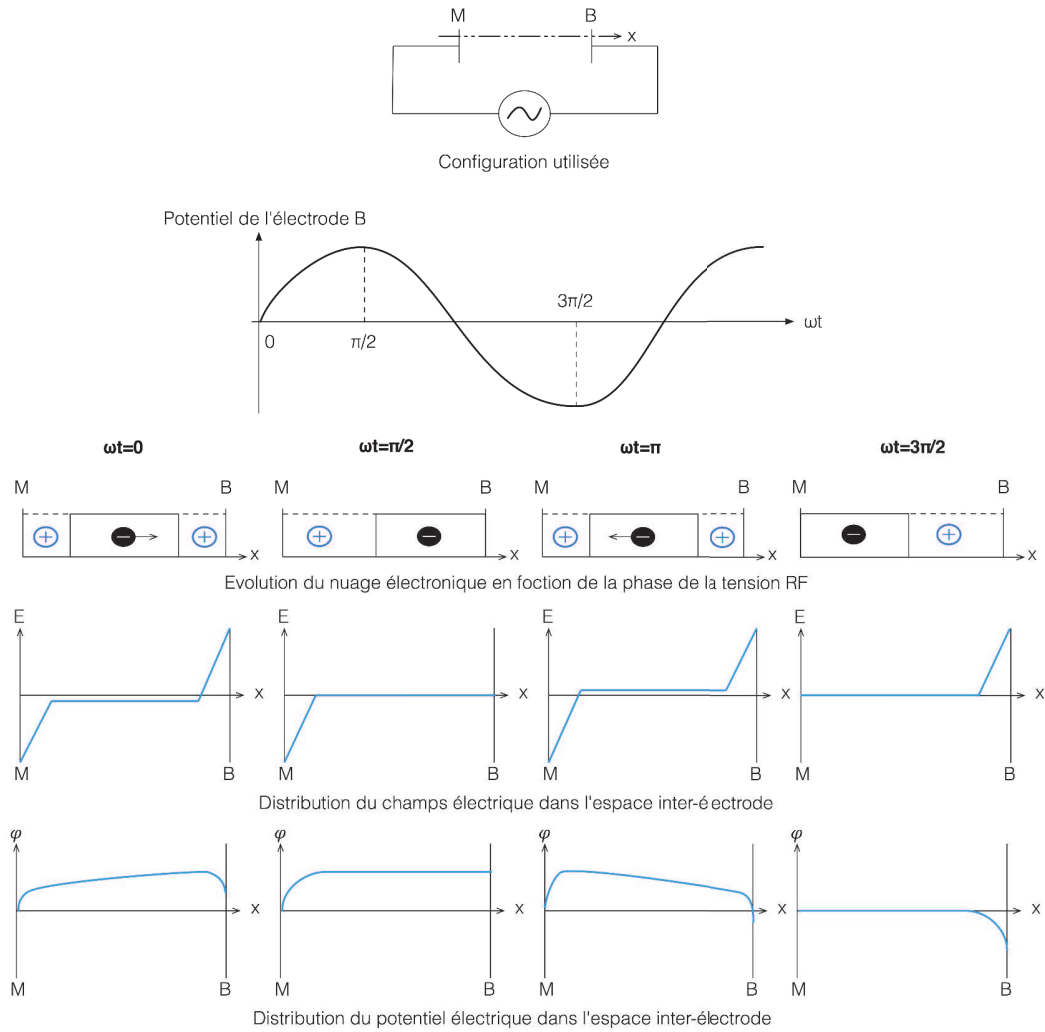


FIGURE 2.3 – Distribution spatio-temporelle des charges, du champ et du potentiel électrique

2.1.2 Les mécanismes de chauffage des électrons

Les électrons jouent un rôle majeur dans les décharges radiofréquence. La dynamique des électrons (qui répondent aux variations temporelles du champ électrique à chaque instant) contrôle les mécanismes de chauffage. L'énergie électrique fournie par le générateur étant convertie par les électrons en réactions chimiques (processus d'excitation, d'ionisations et de dissociations des molécules de gaz). Dans une décharge radiofréquence, deux régimes de décharge prédominent.

Régime α

Le régime α est lié aux mouvements d'extension et de contraction des deux gaines de charges d'espaces. Les électrons gagnant de l'énergie lors de l'expansion de la gaine pour la déposer localement en lisière de celle-ci.

Concrètement, le corps du plasma oscillant entre les deux électrodes entraîne un mouvement d'expansion et de compression, alternativement, des gaines de charges d'espace. Lors de la compression d'une gaine, le courant électrique qui la traverse augmente alors que le champ électrique la traversant diminue. De la même façon, le champ électrique à travers la gaine augmente, repoussant et accélérant les électrons vers le plasma quand la gaine se dilate. Ce phénomène fut appelé "effet de surf à l'interface entre la gaine et le plasma" à cause des extensions et des compressions des gaines dans la décharge. Notons que, les électrons sont plus nombreux en lisières de gaine (le champ électrique assurant l'ionisation du gaz, essentiel au maintien de la décharge). C'est donc dans cette région que les électrons ont le plus d'énergie, d'où une plus grande luminosité émise par cette partie de la décharge.

Régime γ

Le régime γ est caractérisé par l'émission des électrons secondaires à partir de la cathode essentiellement et des parois du réacteur exposées au bombardement ionique.

Ce phénomène, non nécessaire au maintien de la décharge, est facilement explicable. Les ions positifs présents dans les gaines de la décharge sont fortement accélérés par le champ électrique régnant dans celle-ci vers les électrodes et les parois du réacteur. Suivant les conditions, au niveau des zones exposées du plasma à ce bombardement ionique, il y aura émissions d'électrons secondaires. Ceux-ci seront alors accélérés par le champ électrique présent dans les gaines vers le plasma. Entraînant des collisions inélastiques entre eux et des molécules de gaz plasmagène, leur faisant donc perdre leur énergie qu'il dépose dans tout le corps du plasma. La luminosité émise sera alors plus intense dans le corps du plasma quand ce phénomène devient prédominant.

En général, il est aisé de déterminer dans quel régime est la décharge en observant la répartition spatiale de l'intensité de la lumière émise par celle-ci. (Voir figure 2.4).

Chauffage ohmique en volume

Le chauffage ohmique appelé le régime γ' (car il s'apparente au régime γ d'une décharge en terme de répartition spatiale de la lumière émise par la décharge) apparaît lorsque les pertes d'électrons par diffusion vers les parois (ou dans le cas d'un gaz électronégatif par la formation d'ions négatifs) deviennent importantes dans le volume du plasma. Le champ électrique au sein du plasma augmente et peut alors chauffer les électrons, par conséquent le taux d'ionisation augmente sensiblement quand il devient suffisamment important, la forte luminosité dans tout le corps du plasma résulte de ce phénomène. Il est intéressant de noter que ce régime apparaît fréquemment dans les plasmas poudreux lorsque la densité de poussières contenue dans le plasma est importante [10],[11].

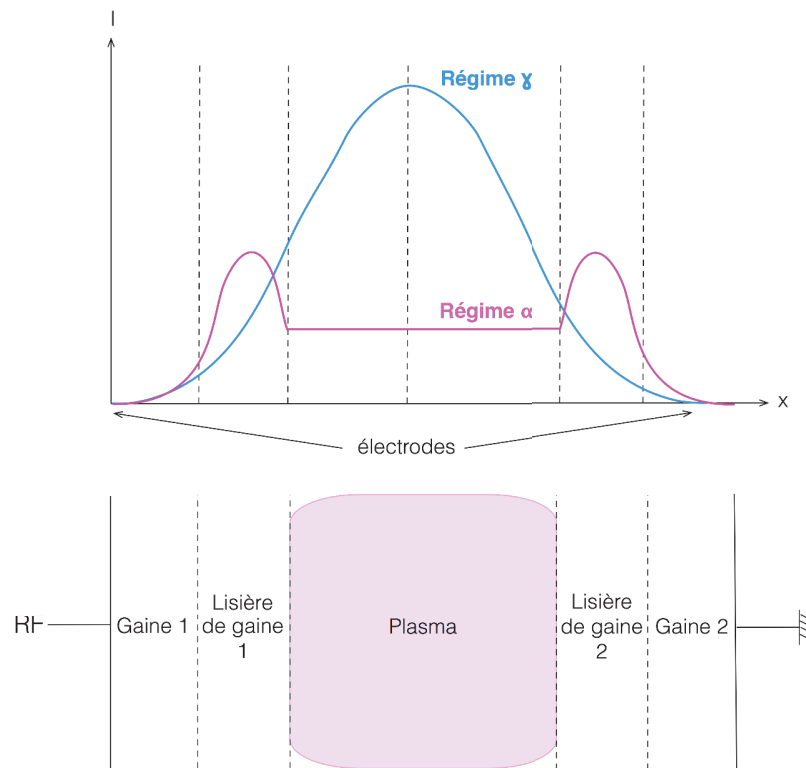


FIGURE 2.4 – Répartition de la luminosité émise par la décharge (entre l'espace inter-électrode)

2.1.3 La tension d'autopolarisation

Classiquement dans un dispositif expérimental de décharge à couplage capacitif radiofréquence, le générateur est relié à un circuit d'accord permettant, d'une part, de le protéger et d'autre part, d'accorder l'impédance de la décharge à celle du générateur. Il est d'usage pour les décharges capacitatives (avec des électrodes conductrices qui sont exposées au plasma) de placer un condensateur, dit "condensateur de blocage" en parallèle avec l'électrode active du réacteur (Voir figure 2.5).

Lors des premières alternances qui suivent l'allumage de la décharge, les électrons vont venir s'accumuler à l'électrode reliée au circuit d'accord, la chargeant négativement. La tension d'autopolarisation, notée V_{DC} est la différence de potentiel moyen entre cette électrode chargée négativement et la masse (Voir figure 2.6).

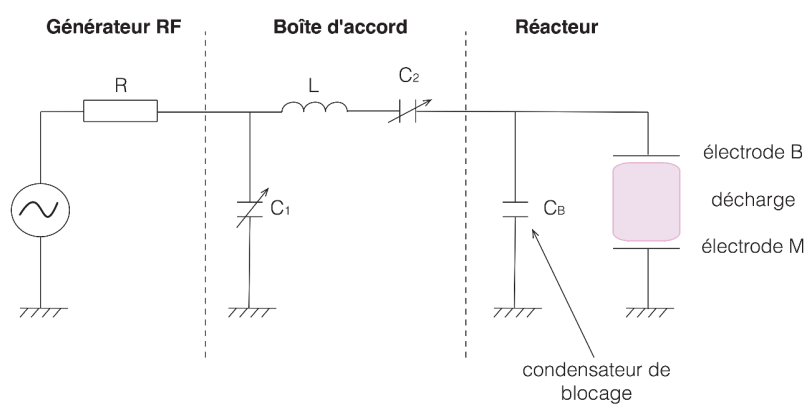


FIGURE 2.5 – Architecture standard d'une décharge capacitive

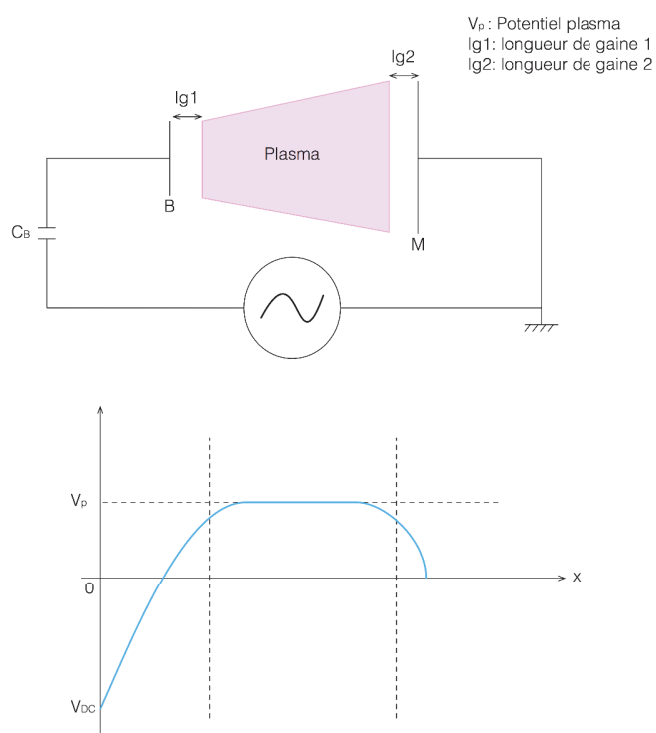


FIGURE 2.6 – Schéma analytique d'un couplage capacitif

La tension d'autopolarisation est directement liée au rapport des aires de la surface de l'électrode polarisée et la surface de l'électrode à la masse vue par le plasma. Le modèle de L.I.Maissel et H.R.Koeing met cela en évidence, en proposant une relation théorique entre les variations du potentiel plasma et les surfaces respectives des électrodes.

En considérant que le flux d'ions qui part du plasma vers les électrodes est le même au niveau des deux électrodes :

$$\frac{V_1^{\frac{3}{2}}}{l_{g1}^2} = \frac{V_2^{\frac{3}{2}}}{l_{g2}^2} \quad (2.1)$$

avec V_1 , la chute de potentiel à proximité de la cathode et V_2 , la chute de potentiel à proximité de l'électrode à la masse. l_{g1} et l_{g2} étant les épaisseurs de gaine respectives devant l'électrode radiofréquence et l'électrode de masse.

Sachant que, la capacité d'un condensateur plan à travers la gaine est : $C \propto \frac{S}{l_g}$

La tension radiofréquence est divisée entre les deux électrodes capacitivement, d'où :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_1}{C_2} \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{S_2 \times l_{g1}}{S_1 \times l_{g2}} \quad (2.2)$$

Par conséquent :

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{S_2}{S_1} \right)^4 \quad (2.3)$$

avec $V_1(t) = V_{RF}(t) + V_{DC}$

En considérant alors le modèle des gaines capacitives, nous obtenons :

$$V_p = \frac{1}{2} (V_{RF} + V_{DC}) \quad (2.4)$$

Si les deux électrodes sont d'aires identiques alors les chutes de potentiel sont égales. V_{DC} est alors considérée comme nul. Par conséquent :

$$V_p = \frac{1}{2} V_{RF} \text{ car } \frac{V_1}{V_2} \approx 1 \quad (2.5)$$

Si l'électrode reliée au générateur radiofréquence a une surface bien inférieure par rapport à l'électrode à la masse, cela revient à dire que $|V_{DC}| \approx -|V_{RF}|$.

Comme présenté plus haut, la tension d'autopolarisation varie avec des nombreux paramètres.

- **La pression :** $V_{DC} \propto \left(\frac{P_{RF}}{p}\right)^{\frac{1}{2}}$, avec P_{RF} , la puissance radiofréquence et p , la pression. La tension d'autopolarisation augmente donc quand la pression diminue.
- **La fréquence :** qui quand elle augmente fait diminuer la tension d'autopolarisation.
- **La puissance :** avec laquelle la tension d'autopolarisation augmente quand cette dernière augmente.

Concrètement au sein du plasma, la tension V_p sera égale à quelques volts (supérieure à 0 par rapport à la tension de l'électrode la plus positive).

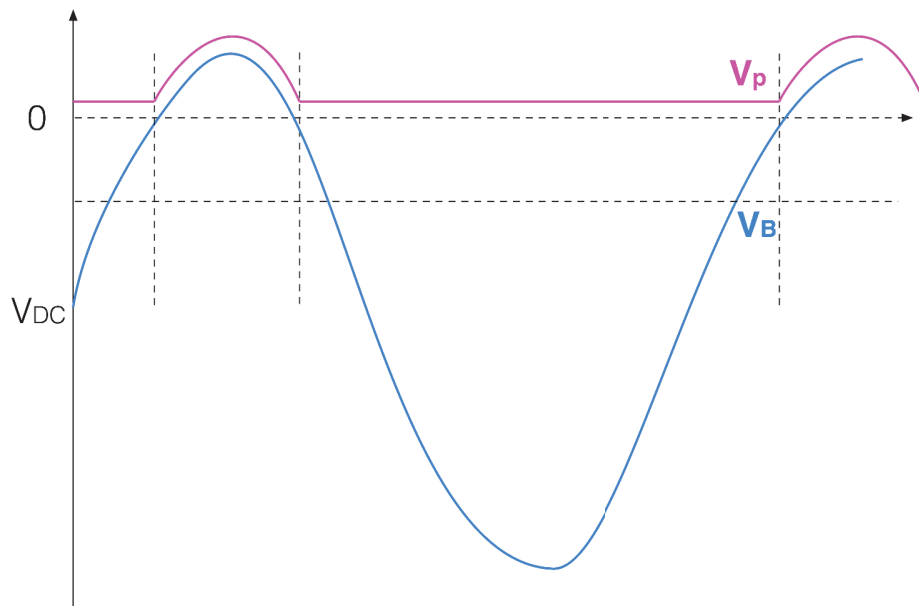


FIGURE 2.7 – Variations temporelles de la tension plasma (V_p) en fonction de la tension à l'électrode radiofréquence (V_B)

2.2 Généralités sur les plasmas basse pression

Dans cette partie, nous allons présenter sommairement les caractéristiques microscopiques typiques d'un plasma basse pression. Pour rappel, un plasma dit "basse pression" à une pression comprise entre 0.01 mbar et 1 mbar.

2.2.1 Les caractéristiques et la répartition des charges dans le corps du plasma

Dans ce type de plasma, il y a des électrons, des ions et des neutres. Typiquement, la densité de neutres (n_n) sera supérieure à la densité d'ions qui est elle approximativement égale à la densité d'électrons avec un ordre de grandeur de $n_e \approx n_i \approx 10^9 - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Avec une température électronique comprise entre 1 eV et 10 eV et une température ionique d'environ 0.03 eV.

Les électrons contribuant à l'ionisation du gaz, la dissociation et l'excitation ont une énergie thermique (de quelques eV) ainsi qu'une vitesse thermique (d'environ quelques 10^6 m.s^{-1}) élevée. Alors que les ions, bien plus lents, ont une vitesse thermique de quelques 100 m.s^{-1} atteignant un équilibre collisionnel avec les molécules de gaz à température ambiante.

2.2.2 Les caractéristiques du corps du plasma

Les gaines de charges d'espace contrôlant les pertes de charge, limitent l'équipotentialité dans le corps du plasma. En effet, les variations de potentiel dans le corps du plasma sont minimales en raison de la vitesse élevée des électrons d'autant que les gaines font office de barrière de potentiel. Repoussant la plupart des ions négatifs et des électrons (avec quelques $k_B T_e / q$) dans le corps du plasma alors que les ions positifs sont accélérés vers les parois du réacteur.

2.2.3 Les avantages d'un plasma basse pression

En termes de procédé le plasma basse pression est plus flexible. C'est à dire qu'il permettra de traiter des pièces, par exemple, de formes complexes et de plus grandes dimensions de façon simple et homogène. De plus, il nécessite une quantité de gaz plus faible lui permettant d'être plus économique et écologique.

2.3 Conclusion

Afin de faciliter l'approche des principaux paramètres électriques de la décharge et des phénomènes développés au cours de ce chapitre, nous avons utilisé des modèles simplifiés pour l'ingénierie. Les décharges capacitatives basse pression étant couramment utilisées dans l'industrie et notamment dans la microélectronique depuis des années. Bien que très utilisée, ce type de décharge, reste encore le sujet de nombreuses études sur les phénomènes physiques qu'elles font intervenir et leurs compréhensions. Notons, que la présence de particules dans une décharge capacitive a des effets considérables sur ces phénomènes physiques. Nous développerons ce point après avoir présenté les principales caractéristiques des plasmas poudreux dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Généralités sur les plasmas poudreux

Dans ce chapitre une présentation des différents types de plasma poudreux sera développé dans une première partie. Puis, nous étudierons les mécanismes et le comportement d'une particule immergée dans un plasma. Pour finir, par analyser les mécanismes de piégeages des particules de poussières dans ce même type de plasma.

3.1 Définition d'un plasma poudreux

Un plasma poudreux est un gaz ionisée dans lequel se trouve des particules solides en suspension de taille comprise, classiquement, entre le millimètre (10^{-3}) et le nanomètre (10^{-9}). Ces plasmas sont aussi connus sous le nom de "plasmas complexes". La présence de particules compliquant leur étude. Ils sont présents aussi bien dans les procédés industriels de production que dans l'espace (dans les queues de comètes par exemple).

3.1.1 Les différents plasmas poudreux

Les plasmas poudreux présents naturellement dans l'espace, par exemple, font l'objet de nombreuses recherches. Voici une liste exhaustive des plasmas poussiéreux présents naturellement [12] :

- **Dans le cosmos :**
 - Nébuleuses solaires et planétaires
 - Milieu interplanétaire
 - Nuages moléculaires
 - Enveloppes de supernova et d'astéroïde
- **Dans le système solaire :**
 - Queues de comètes
 - Anneaux du système planétaire (anneau de Saturne par exemple)
 - Flux de poussières injectées dans les anneaux de Jupiter
 - Lumière zodiacale
- **Sur Terre :**
 - Foudre
 - Volcan

Le plus célèbre d'entre eux est celui responsable de l'organisation des anneaux de Saturne. Qui sont essentiellement composés de particules de glace de quelques centimètres à plusieurs mètres de diamètre mais aussi de nuage de particules de taille sub-microniques (spokes).

Les plasmas poudreux sont également présents de façon volontaire ou non dans des réacteurs industriels. Leurs apparitions pouvant être spontanées suite à la production de radicaux par dissociation d'un gaz réactif, de gravure, de pulvérisation d'un matériau par plasma, ou encore pour la formation de couche mince où la production de poudre est alors volontaire. Alors que la production de poudre dans un réacteur de production de composants micro-électroniques est involontaire et entraîne une quantité non négligeable de produits non conforme. Voici une liste exhaustive des plasmas poudreux créés industriellement [12] :

- Flammes ordinaires
- Echappements des fusées
- Poussières apparaissant dans les réacteurs de fusion (Tokamak)
- Plasmas utilisés pour la fabrication microélectronique (micro-contrôleurs, cellule solaire,...)
- PECVD (Dépôt chimique en phase vapeur exaltée par plasma)
- Réacteur plasma poudreux pour leur étude en laboratoire

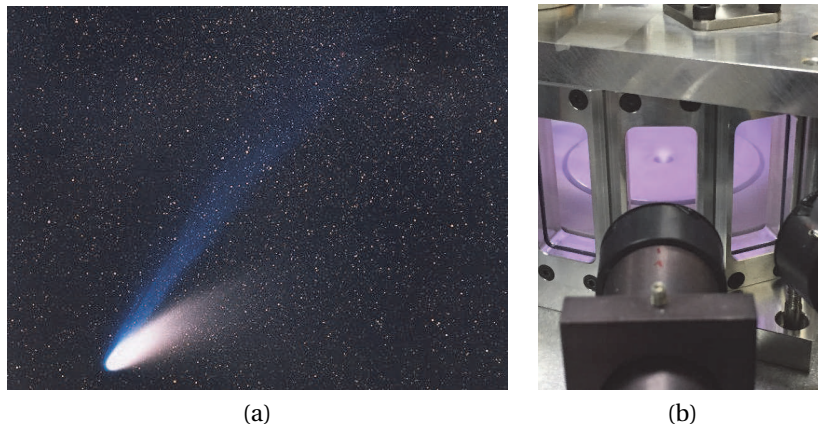


FIGURE 3.1 – Image d'un plasma poudreux naturel (a) et industriel (b)

En conclusion, certains chercheurs et industriels essaient de former des particules dans un plasma alors que d'autres, de façon contradictoire, essaient par tous les moyens de limiter la production de poudres dans leurs réacteurs.

3.2 Mécanismes et comportements d'une particule immergée dans le plasma

3.2.1 Les gaines électrostatiques

Lorsque l'on introduit un objet quelconque dans un plasma (par exemple une poussière), il y a une perturbation du potentiel dans le plasma. C'est à dire une rupture de neutralité dans le plasma qui se répercute spatialement sur une distance de l'ordre de la longueur de Debye (λ_D). C'est la formation d'une zone de charge d'espace positive, nommée "gaine électrostatique", car cet objet se charge négativement par attachement électronique. Après avoir défini la longueur de Debye, nous décrirons plus amplement les phénomènes présents dans cette gaine électrostatique pour une particule isolée (problème à une dimension).

Longueur de Debye

La zone de charge d'espace positive autour de la poussière ou tout autre objet plongé dans le plasma va atténuer le champs électrique que crée la particule autour d'elle. La distance, au-delà de laquelle l'influence de la particule devient négligeable, c'est à dire l'épaisseur de gaine est égale à la longueur de Debye linéarisée, définie par : [13],[14]

$$\lambda_D = \frac{\lambda_{De}\lambda_{Di}}{\sqrt{\lambda_{De}^2 + \lambda_{Di}^2}} \quad (3.1)$$

où λ_{De} et λ_{Di} sont respectivement la longueur de Debye électronique et ionique avec :

$$\lambda_{De} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e q^2}} \quad \lambda_{Di} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_i}{n_i q^2}} \quad (3.2)$$

où T_e et n_e , la température et la densité des électrons respectivement, T_i et n_i , celles des ions. ϵ_0 , la permittivité du vide, k_B , la constante de Boltzmann et q , la charge élémentaire.

Il est considéré, en général dans les plasmas froids basse pression, que $T_e \gg T_i$ et $n_e \approx n_i$, soit une épaisseur de gaine équivalente à la longueur de Debye ionique.

Dans le cas d'une décharge capacitive radiofréquence à basse pression, la densité des ions est comprise entre $10^{15} - 10^{16} \text{ m}^{-3}$ et leurs températures sont proches de la température ambiante. Soit, la gaine électrostatique entourant la poussière est d'une épaisseur de l'ordre de quelques centaine micromètres.

Potentiel flottant

Dans cette partie, nous considérons le problème à une dimension (pour une particule isolée). Nous posons S , la surface de la particule portée au potentiel V_S plongée dans un plasma.

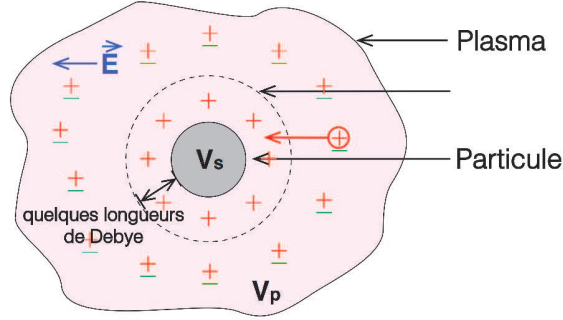


FIGURE 3.2 – Problème à une dimension d'une poussière plongée dans un plasma

La surface S reçoit alors un flux d'ions et d'électrons qui est en relation avec : $V = V_S - V_p$. Classiquement, $V_S < V_p$ d'où $V < 0$, les ions vont être alors accélérés vers la surface tandis que les électrons vont être freinés. C'est ce phénomène qui est à l'origine de la formation de la zone de charge d'espace positive autour de la poussière. Les variations du potentiel, V , se déroulant sur une distance de l'ordre de quelques longueurs de Debye (épaisseur de gaine). En supposant l'absence de collisions dans la gaine, la concentration en électrons au voisinage de S peut être défini par :

$$n'_{es} = n_e \times \exp\left(\frac{qV}{k_B T_e}\right) \quad (3.3)$$

d'après la distribution des vitesses des électrons de Maxwell-Boltzmann, pour une vitesse comprise entre v_e et $v_e + d_e$. La vitesse thermique moyenne des électrons dans la gaine sera, par conséquent égale à celle dans le plasma : $v'_{es} = \bar{v}_e$

Analysons à présent le flux d'ions et d'électrons collectés par la surface :

— Le flux d'électrons sera :

$$\frac{1}{4} n'_{es} v'_{es} \quad \text{soit} \quad \frac{1}{4} n_e \bar{v}_e \exp\left(\frac{qV}{k_B T_e}\right) \quad (3.4)$$

— Le flux d'ions sera :

$$\frac{1}{4} n_i \bar{v}_i \quad (3.5)$$

Le courant arrivant à la surface du corps étant, alors, défini par :

$$I_S = \frac{qA}{4} n \left[\sqrt{\frac{8k_B T_i}{\pi m_i} - \frac{8k_B T_e}{\pi m_e} \exp\left(\frac{qV}{k_B T_e}\right)} \right] \quad (3.6)$$

avec A , l'aire du corps plongé dans le plasma et n , la densité électronique et ionique dans le plasma.

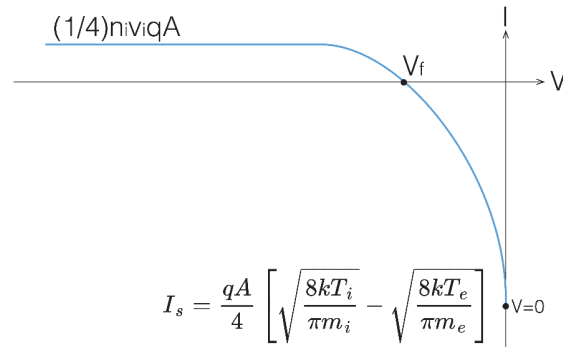


FIGURE 3.3 – Exponentiel électronique auprès de la surface S

Le potentiel flottant (V_f) correspondra alors à $I_s = 0$ soit :

$$V_f = -\frac{k_B T_e}{2q} \ln \left(\frac{m_i T_e}{m_e T_i} \right) \quad (3.7)$$

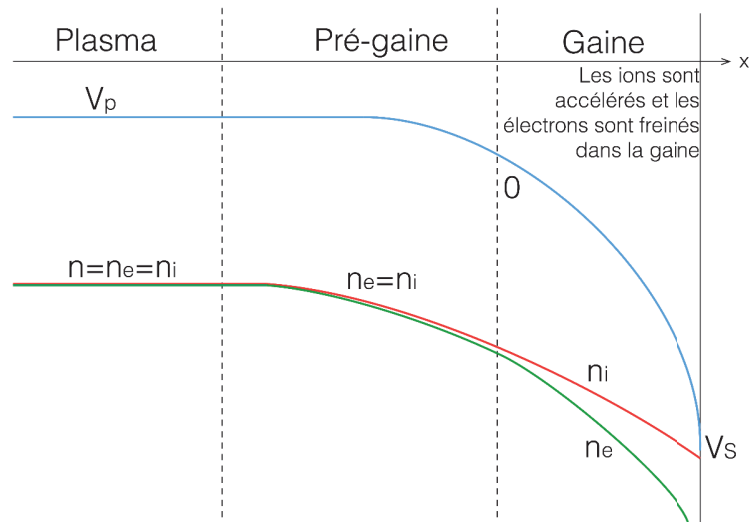


FIGURE 3.4 – Illustration du critère de Böhm

Dans nos travaux de recherche, nous considérons le "modèle de la chute libre" où la gaine et la pré-gaine sont considérées comme non collisionnelles. Les ions arrivent, alors, à la lisière de gaine avec une énergie critique dirigée égale à $qV_p = \frac{1}{2}k_B T_e$. Leur vitesse correspondant à la vitesse de Böhm :

$$v_i = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} \quad (3.8)$$

Le densité étant alors de : $n_i(0) = n \exp\left(-\frac{1}{2}\right) = 0.61n$.

3.2.2 Mécanismes de charges d'une particule dans un plasma

Les ions étant moins mobiles que les électrons, s'accumuleront moins rapidement que les électrons à la surface d'une poussière immergée dans un plasma. Cette poussière accumulera alors une charge négative à sa surface, qui est majoritairement responsable du confinement des particules de poussière dans le plasma. Afin de limiter le flux d'électrons atteignant la poussière et augmenter les flux d'ions positifs, le potentiel de la particule va s'abaisser sous le niveau du potentiel plasma. Notons que, la taille des particules et certains paramètres plasmas influent considérablement sur la dynamique de ce phénomène de charge, qui est le phénomène plus important dans les décharges capacitatives. Le mécanisme de charge lié à l'émission d'électrons secondaires à la surface des particules ou par photo-ionisation UV étant négligeable dans ce type de décharge.

Charge accumulée en régime stationnaire

Prenons, ici, l'exemple d'une particule sphérique, chargée négativement, immergée dans un plasma pour estimer la charge qu'elle accumule à sa surface.

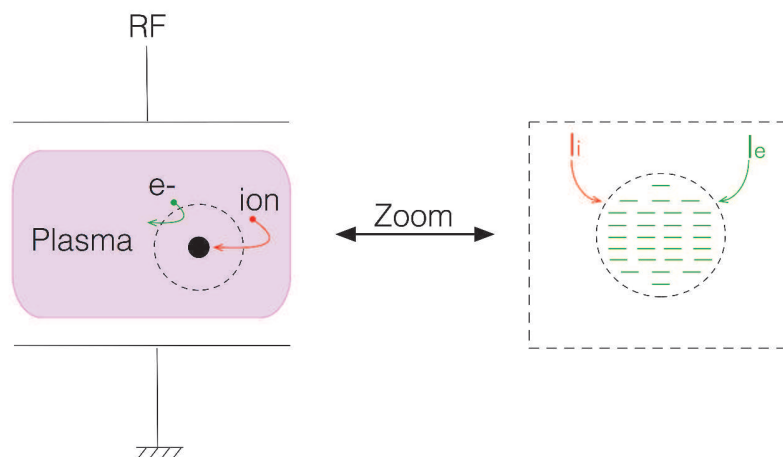


FIGURE 3.5 – Illustration d'une particule sphérique immergée dans un plasma soumis aux charges négatives et positives

A l'équilibre, cette particule collecte la même quantité d'électrons et d'ions positifs. La charge de la particule est donc à l'équilibre électrostatique entre le flux d'ions et d'électrons collectés à sa surface. Soit $I_{de} + I_{di} = 0$ avec I_{de} , le flux d'électrons à la surface de la particule et I_{di} , le flux d'ions. Où :

$$I_e = -4\pi r_d^2 q n_e \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m_e}} \exp\left(q \frac{V_f - V_p}{k_B T_e}\right) \quad (3.9)$$

$$I_i = 4\pi r_d^2 q n_i \sqrt{\frac{k_B T_i}{2\pi m_i}} \exp\left(1 - q \frac{V_f - V_p}{k_B T_e}\right) \quad (3.10)$$

Avec :

- n_e, n_i : les densités électronique et ionique
- r_d : le rayon de la particule
- q : la charge élémentaire
- T_e, T_i : les températures électronique et ionique du plasma
- m, m_i : la masse des électrons et des ions du plasma respectivement
- $V_f - V_p$: la différence de potentiel entre la surface de la poussière et le plasma

Notons également que : $\frac{dQ_d}{dt} = I_e + I_i$ avec Q_d , la charge accumulée à la surface de la particule.

La chute de potentiel dans les gaines sera donnée par :

$$\frac{n_i}{n_e} \sqrt{\frac{T_i m_e}{T_e m_i}} \left(1 - q \frac{V_f - V_p}{k_B T_e}\right) = \exp\left(1 - q \frac{V_f - V_p}{k_B T_e}\right) \quad (3.11)$$

Bien que cette équation n'ait pas une solution analytique, il est possible de la résoudre facilement numériquement.

Afin de simplifier l'étude de la charge de la poussière, nous pouvons considérer le problème comme l'étude d'un condensateur sphérique. L'armature externe étant alors au potentiel plasma et l'armature interne au potentiel flottant de la particule. La charge accumulée à la surface de la particule sera alors :

$$Q_d = C (V_f - V_p) \quad (3.12)$$

avec C , la valeur de la capacité sphérique de la gaine de la poussière définie par :

$$C = 4\pi\epsilon_0 \left(\frac{1}{r_d} - \frac{1}{\lambda_L}\right)^{-1} \quad (3.13)$$

Généralement, $r_d \ll \lambda_L$. La charge de la surface de la poussière est donc proportionnelle d'une part à son rayon et d'autre part à la différence de potentiel entre cette dernière et le plasma.

$$Q_d = 4\pi\epsilon_0 r_d (V_f - V_p) \quad (3.14)$$

La différence de potentiel $(V_f - V_p)$ étant négative. Une particule se chargera négativement par attachement électronique si elle est plongée dans un plasma.

La charge maximale acquise par une particule sphérique isolée sera alors :

$$Q_d = Z_d e \quad (3.15)$$

avec, la charge élémentaire, $e = -q$ et Z_d le nombre d'électrons attachés par la particule définie par :

$$Z_d = \frac{4\pi\epsilon_0 k_B T_e}{e} \ln \left(\frac{n_i}{n_e} \left(\frac{m_e T_e}{m_i T_i} \right)^{-\frac{1}{2}} \right) \quad (3.16)$$

À titre d'exemple, pour un potentiel flottant $V_f = -15 V$, le nombre de d'électrons est égal à $Z_d = 7.5 \cdot 10^4$ électrons pour des particules de rayon égal à 100 nm.

Temps de charge d'une particule

Il est évident que la charge d'une particule plongée dans un plasma n'est pas instantanée. Si il est considéré que les courants ioniques et électroniques sont continus (ce n'est pas tout à fait le cas), les travaux de Cui et Goree [15] démontrent que dans un plasma froid à basse pression, la charge moyenne d'une particule plongée dans celui-ci suit une loi exponentielle dont le temps caractéristique est inversement proportionnel à la taille de la particule ainsi qu'à la densité ionique.

$$\tau = \frac{K}{r_d n_i} \quad (3.17)$$

où K est une constante qui dépend des conditions plasma (T_e, T_i, m_i)

Soit plus la particule sera de taille élevée et la densité ionique importante, plus la charge de la particule sera rapide.

Le courant ionique et électronique n'étant pas continue, Cui et Goree proposent une modélisation du phénomène de charge des particules où les ions et les électrons sont observés comme des particules discrètes (ne faisant pas partie d'un flux). Des fluctuations apparaissent alors sur la charge des particules, notamment pour les petites particules qui peuvent provisoirement changer de signe de charge. Pour les plasmas créés en laboratoire, l'ordre de grandeur du temps de charge est comprise entre 10^{-5} et 10^{-6} s environ.

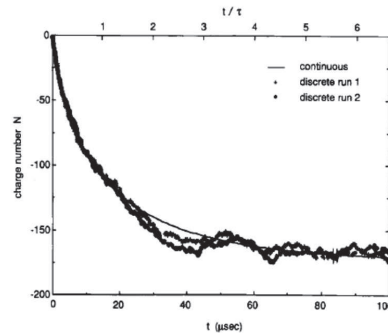


FIGURE 3.6 – Évolution temporelle de la charge d'une particule d'une centaine de nanomètres (d'après Cui et Goree)

3.3 Mécanismes de piégeage des poussières dans un plasma

3.3.1 Bilan des forces agissant sur une poussière

Les poussières lorsqu'elles sont immergées dans le plasma subissent l'effet de plusieurs forces. Celles-ci se chargeant négativement à un potentiel "flottant" et la gaine électrostatique entre la poussière et le plasma se créant. La poussière est alors confinée dans le plasma par le champ électrique dans les gaines de charge d'espace (dirigée vers les parois du réacteur). Notons, alors que les poussières vont se positionner dans le plasma à une hauteur pour laquelle la somme vectorielle de toutes les forces agissant sur elle soit nulle. Si aucune position ne satisfait cette condition alors les poudres sont éjectées du plasma.

Voici la listes des forces qui agissent sur les particules :

1. La gravité
2. La force de poussée du gaz ("des neutres")
3. La force de poussée des ions positifs (passant à proximité de la particules chargée)
4. La force de thermophorèse
5. La force électrostatique
6. La force d'interaction particule/particule
7. La force de photophorèse (liée aux radiations)

Faisant l'objet de nombreuses études lorsqu'elles s'appliquent sur une poussière isolée dans un plasma froid, nous pouvons décrire les phénomènes liées aux forces prédominantes.

La force de gravité

Comme tout corps présents sur terre, une particule de poussière immergée dans le plasma subit l'attraction terrestre. Cette force qui attire la particule vers le bas tend à l'expulser du plasma. Elle est définie pour une particule sphérique par :

$$\vec{F}_g = m_d \vec{g} = \frac{4}{3} \pi r_d^3 \rho_d \vec{g} \quad (3.18)$$

avec m_d la masse de la particule, r_d son rayon, ρ_d sa masse volumique (de l'ordre de quelques g.m^{-3}) et $\vec{g}$ la constante d'accélération gravitationnelle terrestre (9.81 m.s^{-2}).

La force de poussée du gaz ("des neutres")

Cette force proportionnelle à la pression du gaz résulte des collisions entre les molécules neutres de gaz et les particules de poussières. Il y a alors apparition d'un transfert de quantité de mouvement des atomes et des molécules neutres vers les poussières. La théorie cinétique des gaz [16] peut, à basse pression, permettre d'approcher la force qui en résulte :

$$\vec{F}_n = -\frac{4}{3} \pi r_d^2 n_n m_n v_{th,n} (\vec{v}_d - \vec{v}_n) \quad (3.19)$$

avec n_n la densité d'atomes et de molécules neutres, m_n leur masse, $v_{th,n} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_n}}$ la vitesse d'agitation thermique des molécules de gaz.

La force de poussée des ions positifs

La force de poussée des ions résultent du transfert d'une partie de la quantité de mouvement des ions positifs (qui sont entraînée par le champ électrique ambipolaire du plasma en direction des gaines électrostatiques) vers les particules de poussières. Cette force est composée de deux contributions : la **force de collection** F_i^C qui est dû à l'impact direct avec un ions et la **force orbitale** F_i^O qui est due à une interaction Coloumbienne à distance.

$$F_i = F_i^C + F_i^O \quad (3.20)$$

La quantité de mouvement, apportée par les ions, que collecte la poussière est représentée par la force de collection. Cette force de collection est calculée, habituellement en supposant, qu'il n'y a aucune interaction entre les ions et les particules en dehors de la sphère de Debye et que le libre parcours moyen des ions est plus grand que le rayon de la sphère de Debye à basse pression. La force de collection est alors égale à :

$$F_i^C = \pi \cdot b_c^2 n_i \cdot v_s \cdot m_i \cdot \vec{v}_i \quad (3.21)$$

où n_i est la concentration ionique, v_s la vitesse moyenne des ions dans le plasma, m_i , la masse des ions positifs du plasma et $\vec{v}_i$ la vitesse de ces ions lorsqu'ils s'approchent de la poussière (leur accélération provenant du champ électrique présent dans la gaine), $b_c^2 = r_d^2 \left(1 - 2q \frac{V_d - V_p}{m_i v_i^2} \right)$ étant la paramètre de collection de la particule.

La force orbitale, quant à elle, décrit le transfert de quantité de mouvement par interaction coulombienne entre les ions positifs passant à proximité d'une poussière chargée négativement, sans jamais l'atteindre. Elle est définie par :

$$F_i^O = 4.\pi.b_{\frac{\pi}{2}}^2.\Gamma.n_i.v_s.m_i.\vec{v}_i \quad (3.22)$$

avec $b_{\frac{\pi}{2}}^2 = \frac{eQ_d}{4\pi\epsilon_0 m_i v_s^2}$ représentant le paramètre d'impact, correspondant à une déviation de 90° d'ion incident et Γ représentant le logarithme coulombien dans l'intervall $[b_c, \lambda_D]$ définit par :

$$\Gamma = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\lambda_D^2 + b_{\frac{\pi}{2}}^2}{b_c^2 + b_{\frac{\pi}{2}}^2} \right) \quad (3.23)$$

La force de trainée des ions positifs favorise l'expulsion des poudres de la décharge. De plus, lorsque la concentration particulaire des poussières est importante dans la décharge, l'apparition du phénomène "void" serait initiée par cette force. Le void correspondant dans le plasma à une région où il n'y a pas de particule.

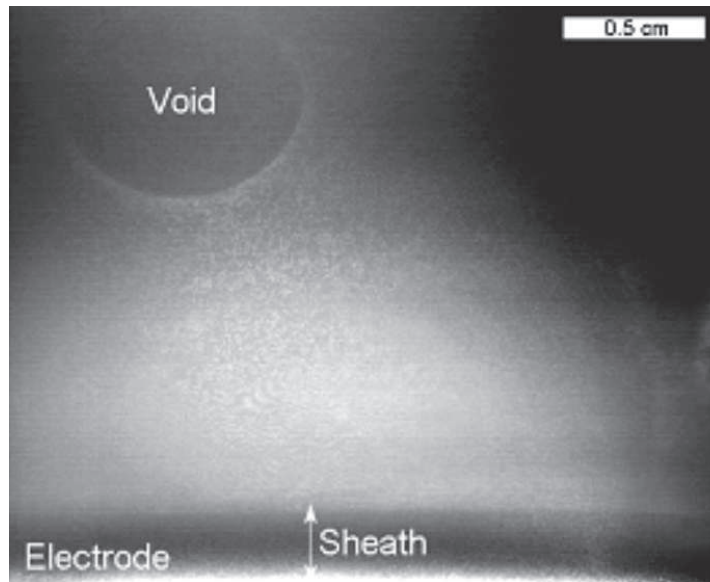


FIGURE 3.7 – Photos d'un "void" dans un plasma poudreux capacitif radiofréquence

La force thermophorèse

Dans un environnement où il y a la présence d'un gradient de température, la dérive des particules, en suspension dans un gaz, soumis à ce gradient est décrite par la force de thermophorèse. L'échauffement des parois du réacteur, qui sont soumises aux bombardements ioniques, induit naturellement cette force

dans un plasma poudreux. Cette force contribue à déplacer les particules vers les zones froides. En effet, dans les régions dites "froides" de la décharge, les molécules de gaz ont une agitation thermique plus faible que dans les régions dites "chaudes". Les particules se déplaçant alors dans la direction opposée du gradient de température puisque ces particules reçoivent plus de quantité de mouvement dans les régions chaudes, elles dérivent alors vers les régions froides de la décharge.

Cette force de thermophorèse est définie par ([17],[18]) :

$$\vec{F}_{th} = -\frac{32}{15} \frac{r_d^2}{v_{th,n}} \left(1 + \frac{5\pi}{32} (1 - \alpha_T) \right) \kappa_T \nabla \vec{T}_{gaz} \quad (3.24)$$

avec α_T le coefficient d'accommodation thermique du gaz à la surface de la particule et κ_T la partie translationnelle de la conductivité thermique du matériau dont la poussière est composée. (Notons que pour des températures allant de 300K à 500K, α_T peut-être considéré comme égale à 1).

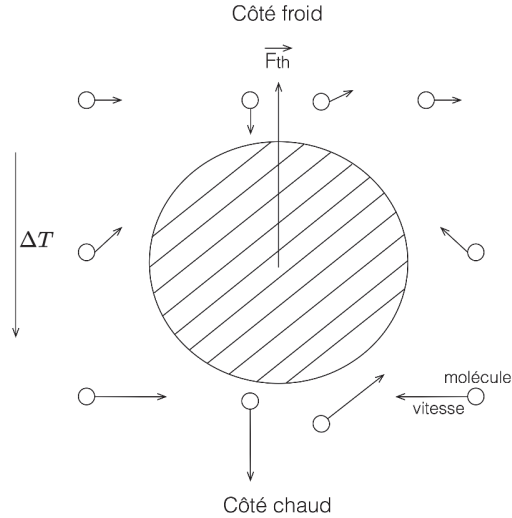


FIGURE 3.8 – Particule de poussière immergée dans un gaz et soumise à un gradient de température

La force électrostatique

Lorsqu'une particule de poussière est immergée dans un plasma, elle acquiert une charge électrique qui résulte de l'interaction entre les poussières et le champ électrique présent dans la décharge. (Rappelons ici, que ce champ sera particulièrement intense en lisière de gaine et dans les gaines pour une décharge capacitive radiofréquence). Bien qu'il existe un faible champ électrique dû à la diffusion ambipolaire des particules vers les parois du réacteur, la force électrostatique qui s'applique sur une particule chargée s'exprimera par :

$$\vec{F}_e = Q_d \vec{E} = \left[1 + \frac{\left(\frac{r_d}{\lambda_D} \right)^2}{3 \left(1 + \frac{r_d}{\lambda_D} \right)} \right] \quad (3.25)$$

avec, Q_d est la charge accumulée à la surface d'une particule, $\vec{E}$ le champ électrique présent dans les gaines et $\lambda_D = \left(\frac{1}{\lambda_{De}^2} - \frac{1}{\lambda_{Di}^2} \right)^{-\frac{1}{2}}$, la longueur de Debye linéaire qui est équivalente à la longueur de Debye ionique. Donc, comme $r_d \ll \lambda_D$,

$$\vec{F}_e = Q_d \vec{E} \quad (3.26)$$

Cette force dominante pour les particules sub-microniques est une force de confinement pour les poussières dans la décharge [19],[20],[21].

La force d'interaction particule/particule

Dans un plasma poudreux, les particules de poussières ne sont pas isolées dans un nuage ionique surtout si la distance qui les sépare est inférieure à $2\lambda_{Di}$ ($\lambda_{Di} \sim 40\mu\text{m}$ pour $n_i \simeq 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). Et les interactions entre les particules ne font qu'augmenter avec la densité des particules. Pour de fortes densités de particules de poussières, les particules forment donc une masse chargée négativement neutralisée par les ions positifs de la décharge. Le nuage de particules sera alors appuyé sur la gaine par le flux de gaz et c'est l'interaction entre les particules qui permettra au nuage de ne pas s'affaïsser. Le paramètre de couplage de Coulomb sera, donc, supérieur à 1 et le nuage peut être considéré comme un fluide ou cristal Coulombien [22]. Cette force dépend énormément de la densité des particules de poussière et est assez complexe à exprimer littéralement.

Nous venons de présenter les principales forces agissant sur les particules et conditionnant leur piégeage dans le plasma. A présent, nous allons les comparer, sachant que selon la taille des particules, les forces prédominantes ne sont pas les mêmes et que les forces de confinement des particules dans un plasma sont les plus fortes lorsque les particules sont en-dessous d'une certaine taille.

3.3.2 Comparaison des forces appliquées sur une poussière

Les forces agissant sur une particule ne sont pas toutes de même intensité. De plus, certaines auront tendance à confiner la poussière dans le plasma tandis que d'autres auront tendance à l'expulser de celui-ci. Les forces dépendent toutes du rayon de la particule sur lesquelles elles agissent :

- La force électrostatique varie linéairement avec le rayon de la particule (r_d) car la charge de la particule Q_d est proportionnelle au rayon de celle-ci.
- La force de trainée des ions, du gaz et la force thermophorèse varient, quant à elles, linéairement avec la surface de la particule (r_d^2).
- La force gravitationnelle est proportionnelle au volume de la particule (r_d^3)

Par conséquent, les particules de petites tailles seront soumises majoritairement à la force électrostatique alors que les particules de grosses tailles seront dominées par la force gravitationnelle (voir figure 3.9). Il sera, alors, plus difficile de piéger des particules de poussière dans une décharge capacitive quand celles-ci auront une taille supérieure à quelques dizaines de micromètres.

Pour une particule de Silicium ($\rho = 2.3 \text{ g.cm}^{-3}$) se trouvant à un emplacement proche d'une des gaines d'une décharge capacitive, où le champ électrique local $E \approx 10^4 \text{ V/m}$. Avec une différence de vitesse entre le flux de gaz et la particule évaluée à 0.1 m/s et la vitesse des ions positifs à cet endroit à 10^4 m/s (soit vingt fois leur vitesse d'agitation thermique dans le plasma). Ayant pour gradient de température locale d'environ 10^3 K/m . La température électronique étant de l'ordre de 3 eV , la température ionique cent fois moins importante que cette dernière et la température du gaz étant de 400 K . Avec quelques dizaines de Pascals d'ordre de grandeur pour la pression. Le Dr. K.De Bleecker [3] obtient les résultats ci-après.

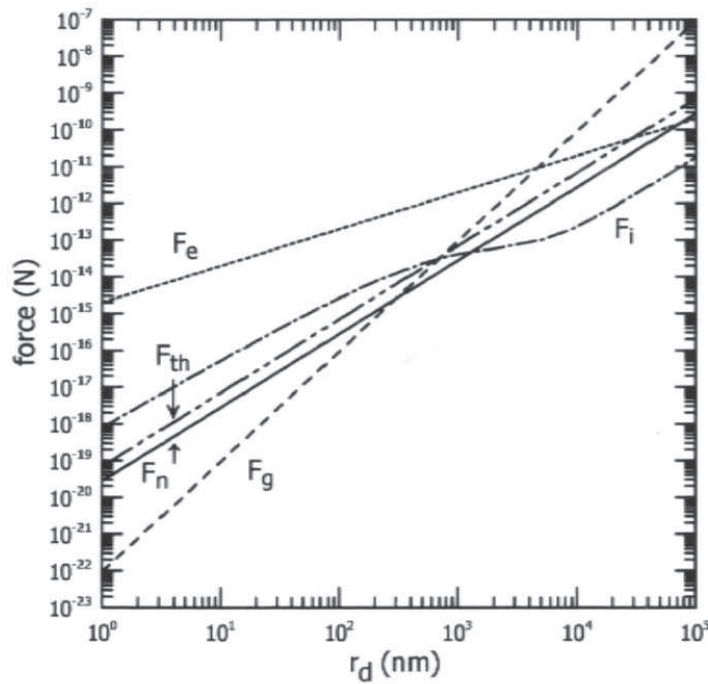


FIGURE 3.9 – Comparaison des différentes forces agissant sur une particule sphérique en fonction de son rayon d'après K.De Bleecker [3]

Les particules présentes dans un plasma sont donc soumises à différentes forces selon leur taille. Celles-ci peuvent, quand leur taille est inférieure à quelques dizaines de microns, être piégées dans une décharge capacitive. Ce confinement étant dû à l'interaction du champ électrique intense (dans les gaines de la décharge) avec les particules chargées négativement dans le plasma (par attachement électronique).

Voici un récapitulatif des différentes forces agissants sur les particules dans un plasma :

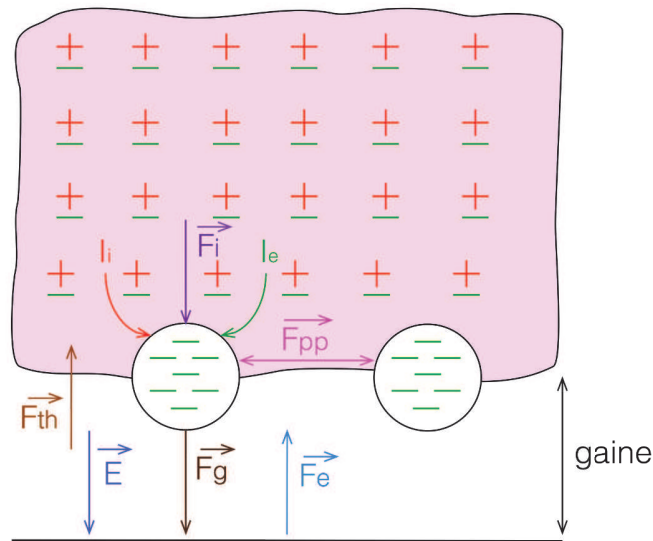


FIGURE 3.10 – Récapitulatif des différentes forces agissants sur des particules dans une décharge capacitive

Le piégeage des particules au sein du plasma a pour conséquence de modifier les paramètres électriques du plasma et de la décharge. Nous allons donc, ci-après, présenter ces caractéristiques de la décharge qui varient et comment ces variations peuvent nous renseigner sur les propriétés des particules piégées dans cette décharge.

3.4 Evolution des paramètres de la décharge lors de la formation de poudres

L'apparition de particules de poussière dans une décharge capacitive basse pression fait varier les paramètres électriques de cette dernière. En effet, de nombreux paramètres de la décharge sont sensibles à la présence de poudres et permettent donc de les détecter lorsqu'elles apparaissent dans la phase gazeuse. Les plus sensibles à la présence de poudre sont :

- Le potentiel électrique de l'électrode active (tension d'autopolarisation)
- La densité électronique moyenne de la décharge
- Le courant de décharge
- L'intensité lumineuse du plasma

Ci-après, l'évolution de ces différents paramètres électriques et optiques d'une décharge capacitive lors de l'apparition de poudres d'après les travaux du Dr. G.Wattieaux [4] :

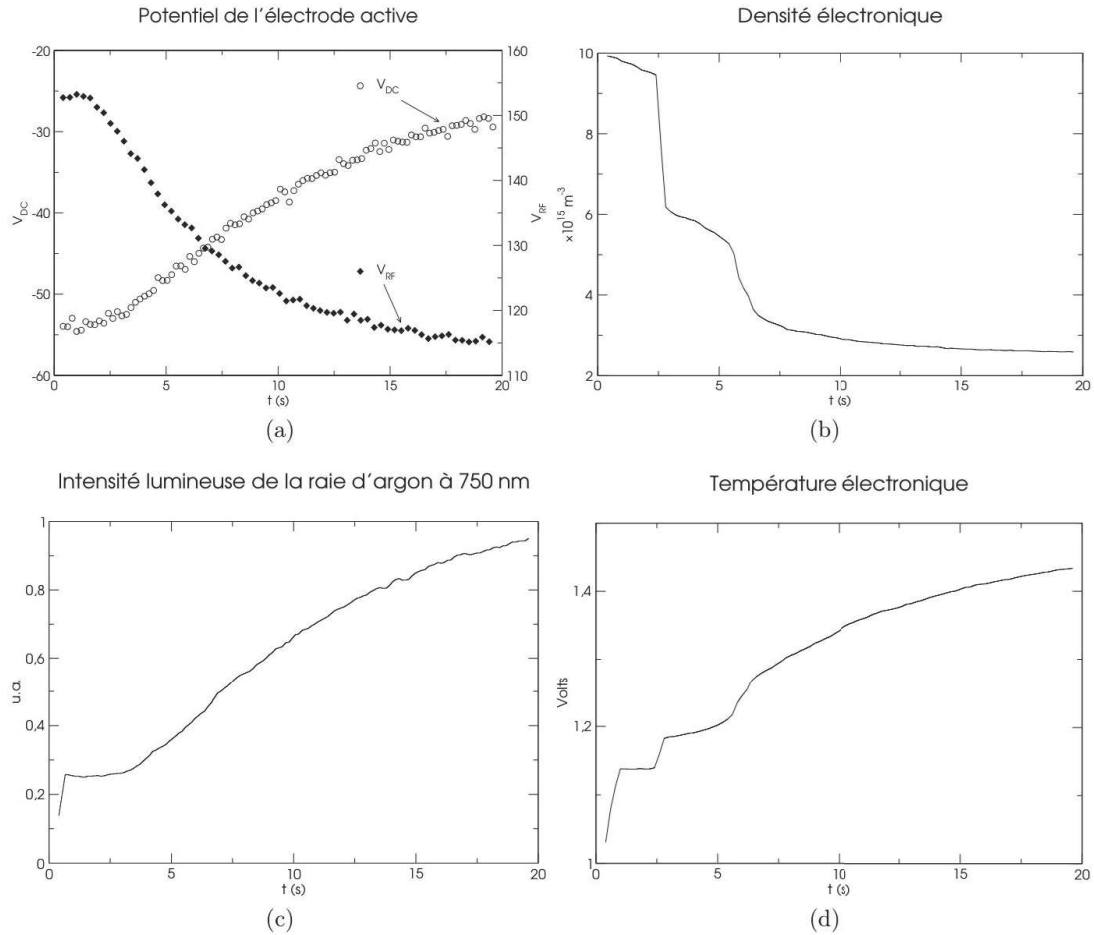


FIGURE 3.11 – Evolution des paramètres de la décharge lors d'une des phases de croissance de poudres dans un mélange argon/méthane à 100 Pa

Ici, nous nous intéresserons plus particulièrement au potentiel électrique de l'électrode active et à la densité électronique moyenne de la décharge.

3.4.1 Evolution du potentiel électrique de l'électrode active

Lors de la formation de poussières, l'impédance caractéristique de la décharge varie fortement. L'impédance du plasma devient plus résistive car avec l'apparition des nanoparticules, la fréquence de collisions des électrons augmente.

La diminution, en valeur absolue, de la tension d'autopolarisation V_{DC} est liée au fait que le flux d'électrons à la cathode diminue fortement à cause d'une part, de l'attachement électronique sur les particules et d'autre part, de l'augmentation des collisions avec les poudres. Il y a donc toujours autant d'ions qui arrivent sur la surface de la cathode mais moins d'électrons.

$$\frac{V_{DC}}{V_{RF}} \approx 2\alpha - 1 \quad (3.27)$$

avec $\alpha = 1 - \exp\left(\frac{A_B}{A_M} \ln(0.5)\right)$, A_B l'aire de la cathode et A_M la surface à la masse vue par le plasma.

En estimant le rapport entre les surfaces des électrodes $\frac{A_B}{A_M}$, on constate que celui-ci augmente en présence de particules.

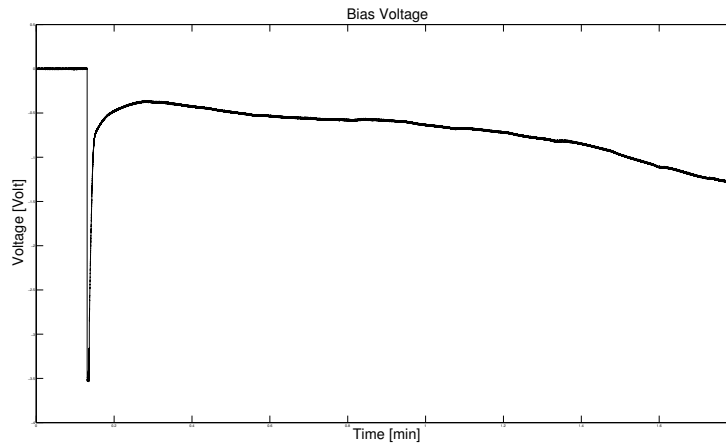


FIGURE 3.12 – Evolution de V_{DC} lors de la croissance de particules dans un plasma capacitif radiofréquence

3.4.2 Evolution de la densité électronique

L'évolution de la densité électronique dans la décharge lors de la croissance de particules est une donnée très intéressante car celle-ci dépend directement de la taille des particules. En effet, comme vu précédemment, les particules qui apparaissent dans la décharge se chargent négativement par attachement électronique. Une gaine de charge d'espace positive se forme alors autour de la particule l'isolant du plasma, si celle-ci, a une taille de quelques nanomètres. Son comportement sera alors similaire à celui d'une sonde électrostatique. A l'équilibre, il y aura autant d'ions positifs dans la gaine que d'électrons à la surface de la particule. En revanche, les petites particules (inférieures à quelques nanomètres) se comportent, quant à elle, comme des molécules de gaz, aucune gaine se forme autour d'elles à cause des fortes fluctuations de sa charge ([23],[24]).

— **Dans le cas des macromolécules :**

Comme dit précédemment, les petites particules (inférieures à 5 nanomètres) sont similaires à des macromolécules qui perturbent l'équilibre électrique du plasma. Dans un plasma la quasi-neutralité s'exprimera alors :

$$n_e + n_i^- = n_i^+ + \sum_k \frac{Q_{dk}}{q} n_{dk} \quad (3.28)$$

avec n_{dk} la concentration des particules et Q_{dk} leurs charges.

Notons ici, d'après les travaux effectués par le Dr. G. Wattieaux [4], que la méthode de la cavité résonnante micro-onde, dont nous parlerons ultérieurement plus en détail, ne permet pas, pour ces tailles de particules de sonder toutes les poussières présentes dans la décharge. La méthode ne prenant pas en compte l'influence des particules chargées positivement, ni celle des particules neutres.

— **Dans le cas des particules plus grosses :** (supérieures à 5 nanomètres)

Les particules ayant une taille supérieure à 5 nanomètres ont un comportement similaire à une sonde électrostatique sphérique. Chargées négativement, elles sont, comme vue précédemment, isolées du plasma par une zone de charge d'espace positive et ne font donc pas partie du volume du plasma. Afin de mesurer cette densité électronique, nous continuons à nous baser, pour le moment, sur la méthode de la cavité résonnante micro-onde. Cette méthode qui est sensible uniquement à la population d'électrons libres (présents essentiellement dans le corps du plasma) permet la détermination de la concentration moyenne des électrons $n_{e_{mes}}$ dans un réacteur de volume V_0 :

$$n_{e_{mes}} \approx n_e \cdot \frac{V}{V_0} \quad (3.29)$$

avec V le volume du plasma entre les gaines et n_e la densité électronique réelle.

Comme le volume occupé par le plasma diminue en raison de la présence des gaines des charges d'espaces autour des poussières, il est intéressant de regarder l'évolution de la densité électronique dans le corps du plasma. La méthode de la cavité résonnante micro-onde, ainsi que la méthode de la caractérisation électrique (présentée plus loin) qui sont sensibles à la variation du volume occupé par les gaines de charge d'espace en permet l'observation.

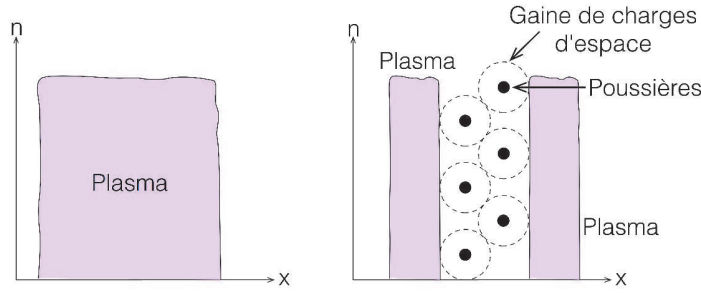


FIGURE 3.13 – Représentation schématique de la répartition spatiale des électrons libres présents dans le plasma sans et avec poudres

La variation de la densité d'électrons libres dans la décharge a pour expression :

$$Z_d N_d = -\Delta \left(\int_V n_e(V) dV \right) = \Delta (n_e V) \quad (3.30)$$

avec Z_d le nombre moyen de charges accumulées sur chaque particule et N_d le nombre total de particules piégées dans le plasma. En considérant que la variation de l'ionisation est négligeable au regard de la variation de la densité électronique en présence de poudres, on a :

$$Z_d N_d \approx n_{e(i)} \Delta V \approx -\Delta n_{emes} \cdot V_0 \quad (3.31)$$

Il est alors possible d'en déduire la charge totale accumulée sur les poussières.

La charge moyenne d'une particule est proportionnelle à sa taille [13] :

$$Z_d = -\frac{4\pi\epsilon_0}{qV_0} (V_d - V_p) \cdot r_d \quad (3.32)$$

$(V_d - V_p)$ étant la différence de potentiel entre la poussière et le plasma. Soit :

$$\Delta n_{emes} \approx \frac{4\pi\epsilon_0}{qV_0} (V_d - V_p) \cdot r_d N_d \quad (3.33)$$

3.5 Corrélation entre l'évolution des paramètres électriques de la décharge (densité électronique) et la cinétique de formation de poudres

D'après les différents travaux de recherche effectués au sein de l'équipe "Plasma poudreux" au laboratoire GREMI (Orléans, France) sous la direction du Pr. Laïfa Boufendi, nous avons constaté que les mécanismes de formation des poudres avec du méthane, du silane ou de l'acétylène sont très similaires.

La formation des poudres se décompose en quatre mécanismes :

1. La dissociation du gaz réactif dans le plasma permet la création de radicaux précurseurs (ions négatifs, SiH_3^- , C_2H^-).
2. Les réactions chimiques entre ses précurseurs permettent la formation de nanoparticules de quelques nanomètres.
3. Agrégation des nanoparticules, lorsque leur densité atteint une valeur critique. Lors de cette phase la charge des particules augmente.
4. La charge négative mettant fin à l'agrégation, les particules continuent de grossir par attachement de radicaux à leur surface.

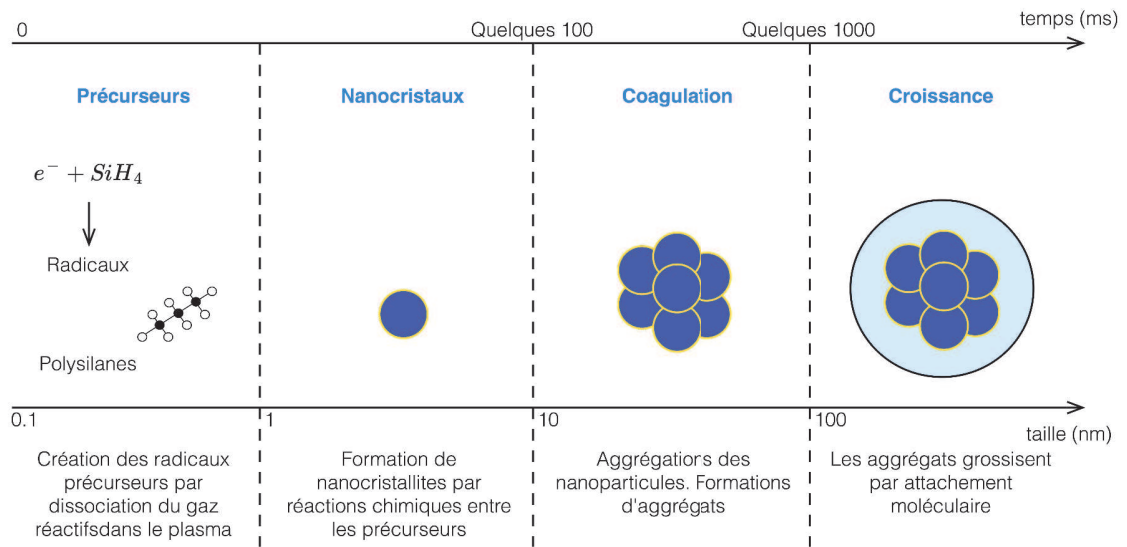


FIGURE 3.14 – Les différents mécanismes de croissance des poussières dans un plasma

Dans le cas de plasmas où se forment des nanoparticules, c'est à dire des plasmas complexes, le modèle global peut-être appliqué. L'image de la taille moyenne est donnée par le rapport entre la variation de la densité électronique moyenne et la variation de la tension d'autopolarisation.

$$\frac{\Delta V_{DC}}{\Delta n_e} = K_1 \cdot r_d \quad (3.34)$$

Sachant que : $\Delta n_e \approx \frac{4\pi\epsilon_0}{qV_0} (V_d - V_p) \cdot r_d N_d$. Il est possible d'obtenir une image de la concentration particulaire moyenne dans la décharge :

$$\frac{\Delta n_e^2}{\Delta V_{DC}} = \frac{\frac{4\pi\epsilon_0}{q} (V_p - V_d) \cdot r_d n_d}{K_1 r_d} = K_2 n_d \quad (3.35)$$

Les figures 3.15 et 3.16 mettent en évidence ces corrélations :

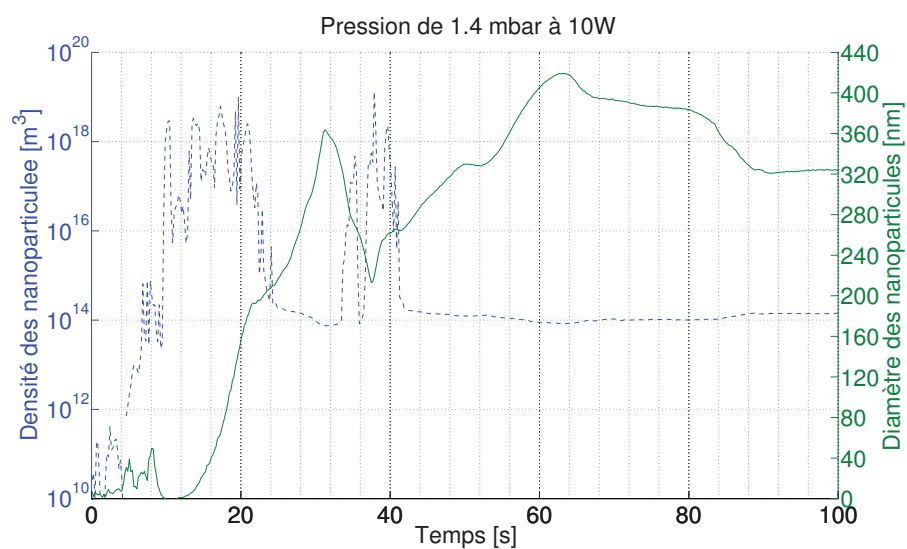


FIGURE 3.15 – Evolution temporelle de la taille et de la concentration des nanoparticules dans un plasma d'acétylène

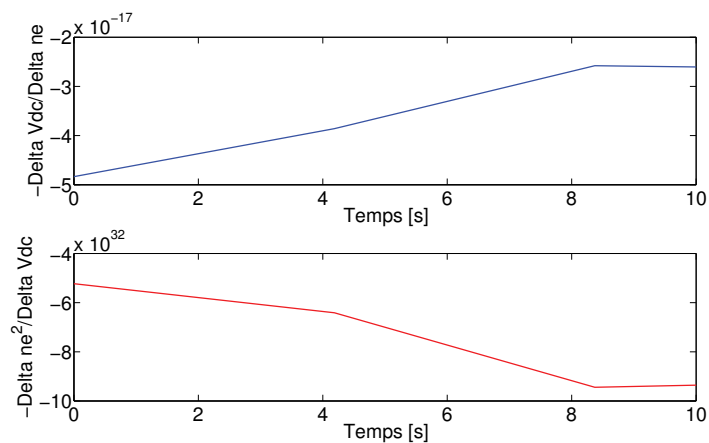


FIGURE 3.16 – Evolution temporelle des signaux images de la taille et de la concentration des nanoparticules dans un plasma d'acétylène

La tension d'autopolarisation est donc sensible à la surface cumulée des particules de poussières de la décharge ($r_d^2 \cdot n_d$). La densité électronique de la décharge variant avec la concentration ($r_d \cdot n_d$) et la taille des particules de poussières. En posant :

$$K_{DC} = K_1 \cdot \frac{4\pi\epsilon_0}{q} (V_p - V_d). \quad (3.36)$$

Nous avons :

$$\Delta V_{DC} = K_{DC} \cdot r_d^2 \cdot n_d \quad (3.37)$$

Il est important de rappeler ici que, les particules de taille inférieure à quelques nanomètres ne sont pas détectées par la mesure de la densité électronique, celles-ci n'étant pas ou peu chargées. Elles influent très faiblement sur la tension d'autopolarisation. Les résultats obtenus par le rapport de variation de la tension d'autopolarisation et de la densité électronique de la décharge ne peuvent donc pas être pris en compte aux premiers instants de la décharge. Il faut attendre que les particules soient un plus grosse ($\sim 5\text{nm}$) et qu'elles acquièrent une charge négative (supérieures aux fluctuations).

3.5.1 Métrologie résolue en temps de la formation de poudre

Les mesures des variations des paramètres de la décharge permettent donc de déterminer la taille et la concentration des particules de poussières à chaque instant. Pour ce faire, il suffit d'étalonner notre dispositif.

Nous avons injecté des poudres de ZnO, de diamètre connu, 65 nm dans un plasma d'Argon. Nous permettant alors de déterminer les coefficients K_1 et K_2 .

$$K_1 = -\frac{\Delta V_{DC}}{\Delta n_e \cdot r_d} = 2.87 \cdot 10^{-8} \text{V} \cdot \text{m}^2 \quad (3.38)$$

$$K_2 = \frac{\frac{4\pi\epsilon_0}{q} (V_p - V_d)}{K_1} = 1.86 \cdot 10^{18} \text{m}^{-6} \cdot \text{V}^{-1} \quad (3.39)$$

Nous pouvons alors suivre la taille et la concentration des particules de poussières tout au long de leur formation dans la décharge, si nous considérons les coefficients d'étalonnage constants lors de la formation des poudres. Seules les poudres qui passent d'un comportement de macro-molécule à un comportement de sonde électrostatique sphérique, c'est à dire des poudres avoisinant une taille de l'ordre de 5 nanomètres peuvent-être mesurées.

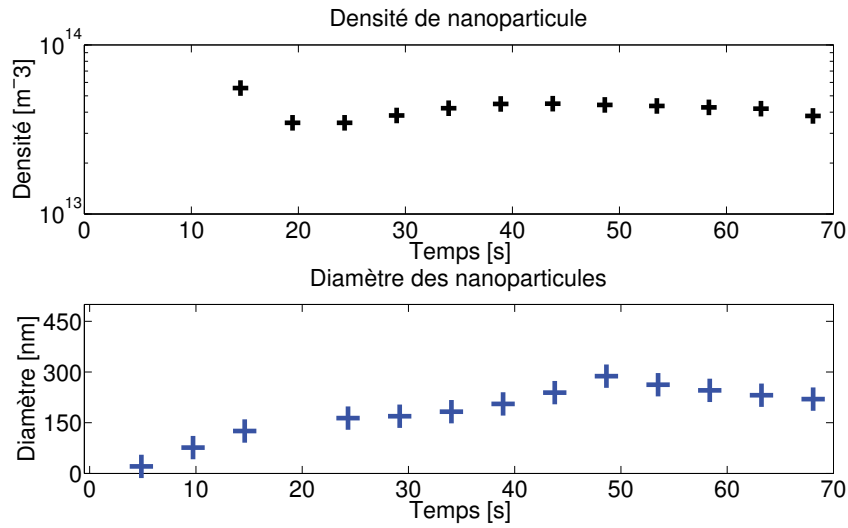


FIGURE 3.17 – Evolution temporelle du rayon et de la concentration des poussières dans la décharge avec $r_d = \frac{\Delta V_{DC}}{K_1 \cdot \Delta n_e}$ et $n_d = \frac{\Delta n_e^2}{K_2 \cdot \Delta V_{DC}}$

3.6 Conclusion

Comme nous venons de le voir, les plasmas poudreux mettent en jeu des mécanismes complexes permettant d'une part la charge mais aussi le piégeage des particules. Les particules se formant agissent, elles aussi, sur le plasma en modifiant ses paramètres électriques. En effet, les variations des paramètres électriques de la décharge sont totalement corrélées avec la présence de poudres. Les travaux antérieurs ont permis de mettre en évidence que la taille et la concentration des particules peuvent être déduites du rapport entre les variations de la tension d'autopolarisation et les variations de la densité électronique d'une décharge capacitive. Néanmoins, la mesure des variations de la densité électronique a nécessité l'utilisation d'une méthode assez puissante qui ne peut en aucun cas être injectée à un dispositif industriel. C'est justement cet aspect qui a constitué le défi du travail de recherche de cette thèse, mettre au point une autre méthode "plus accessible et plus simple" pour la mesure des variations de la densité électronique lorsque des nanoparticules sont présentes (croissance ou injection) dans le plasma.

Chapitre 4

Détermination de la densité électronique par mesure électrique

4.1 Introduction

Nous avons montré dans le chapitre 3 traitant des plasmas poudreux que l'évolution des paramètres de la décharge et du plasma lors de la formation de poudres peut nous renseigner d'une part, sur la taille moyenne des particules et d'autre part, sur leur densité moyenne. Ce diagnostic de métrologie par mesure électrique se base, donc, sur la détermination de la puissance couplée [$P_{couplée}$] et de la densité électronique [n_e] du plasma lors de la formation des particules. Rappelons que la densité électronique est directement liée à la taille moyenne des particules et à leur densité par les relations suivantes [4] :

$$\frac{\Delta V_{DC}}{\Delta n_e} = K_1 r_d \quad et \quad \frac{\Delta n_e^2}{\Delta V_{DC}} = K_2 n_d \quad (4.1)$$

avec K_1 et K_2 les coefficients d'étalonnage.

Ici, la détermination de la densité électronique est réalisée par la mesure de l'évolution temporelle du courant, de la tension et du déphasage aux bornes du réacteur. Afin de valider notre méthode, nous avons, dans un premier temps, testé celle-ci sur un plasma d'Argon (non poudreux). Nous avons donc comparé les résultats obtenus avec cette méthode à des résultats obtenus par des méthodes déjà validées, que sont la méthode soustractive pour la détermination de la puissance couplée et la méthode de la cavité résonnante micro-onde pour la détermination de la densité électronique. Nous avons, alors, réalisé des essais pour un plasma d'Argon/Acéthylène (en présence de poudres) en implantant cette méthode sur le réacteur "Marguerite" (que nous présenterons plus loin). Avant de corréler cette méthode aux autres méthodes de caractérisations décrites dans les chapitres suivants, nous allons, donc, présenter cette méthode dans ce chapitre en commençant par détailler le dispositif expérimental ayant servi aux tests et le dispositif permettant la mesure du courant et de la tension. Puis, en décrivant les différents algorithmes qui nous permettent de déterminer, la puissance couplée et la densité électronique mais également la taille et la densité moyenne des particules.

4.2 Dispositifs expérimentaux

4.2.1 Description des réacteurs de formation de poudres

Les deux réacteurs utilisés pour la formation de poudres sont très similaires à la différence près qu'ils sont tous deux utilisés pour des chimies spécifiques et que les conditions de formation de poudres sont différentes, nous travaillerons pour réaliser des poudres avec du silane aux alentours de 10 Pa alors que la production de poudres avec le méthane se fera aux alentours de 100 Pa.

Ces deux réacteurs sont tous deux composés d'une enceinte à vide où l'on loge une boîte à décharge cylindrique de 13 cm de diamètre et de 4 cm de distance entre la cathode et le fond de la boîte à décharge. Ces boîtes à décharge sont fermées à leurs extrémités inférieures par des grilles métalliques, laissant circuler librement le gaz tout en confinant à l'intérieur de celles-ci le plasma.

Le pompage des enceintes à vide est effectué par, d'une part, une pompe primaire et d'autre part, une pompe secondaire permettant d'atteindre une pression de base de l'ordre de 10^{-4} Pa durant la phase de dégazage de l'enceinte. L'injection des gaz dans les boîtes à décharge où le plasma est confiné s'effectue par une même ligne. Les gaz sont confrontés à l'entrée des boîtes à décharge (dans les électrodes actives) à des diffuseurs de gaz permettant ainsi d'homogénéiser l'injection des gaz en les faisant passer à travers de fines grilles métalliques.

Notons de plus que toutes les pièces des réacteurs sont reliées à la masse sauf les électrodes actives qui sont, bien entendu, les électrodes reliées aux générateurs radio-fréquence.

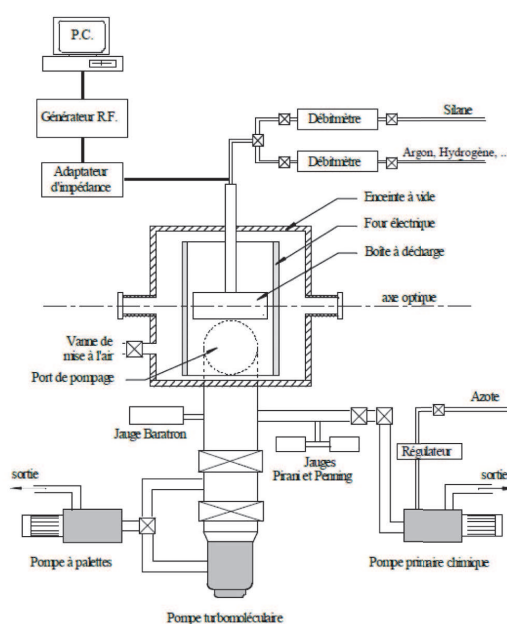


FIGURE 4.1 – Représentation des réacteurs de formation de poudres

4.2.2 Le circuit d'alimentation électrique des réacteurs

Les réacteurs décrits ci-dessus sont utilisés tous deux avec un générateur radio-fréquence qui fonctionne à une fréquence de 13.56 Mhz et qui permet de délivrer une puissance maximale de 30W. Afin de protéger le générateur de la puissance réfléchie par la charge (qui est différente de 50Ω) et de créer une surtension au niveau des électrodes actives des réacteurs afin d'initier et entretenir la décharge, nous y associons à sa sortie un circuit d'accord d'impédance.

Ce circuit d'accord d'impédance a une structure dite en "L". Il consiste en le réglage de deux condensateurs variables C1 et C2 (voir figure 4.2). Ce circuit présente un autre intérêt, il nous permet également d'obtenir une tension en sortie vingt fois plus élevée qu'en entrée, lorsque le réglage est optimal. Nous avons alors un facteur de surtension de 20. Nous assimilons, dans notre caractérisation électrique, le réacteur comme étant une capacité qui a une valeur semblable à sa capacité de contre-électrode C3 qui est donc associés en parallèle à l'impédance de la décharge.

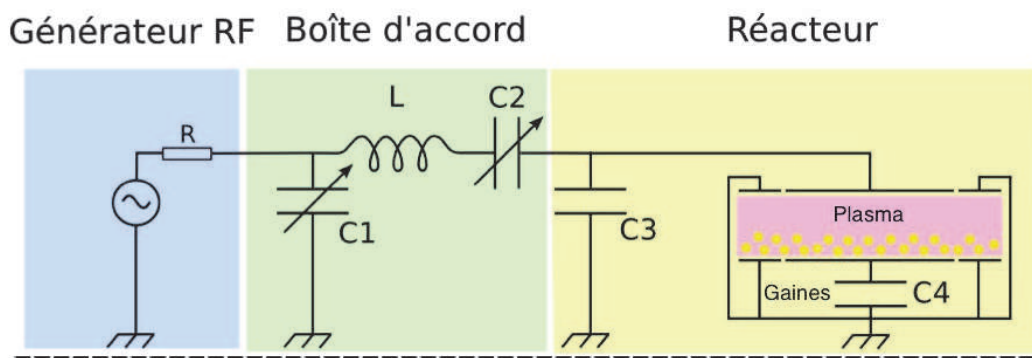


FIGURE 4.2 – Schéma électrique équivalent du circuit d'alimentation RF des réacteurs [4]

4.3 Dispositif de mesure électrique

4.3.1 Description des sondes de courant et de tension

Les variations des paramètres électriques de la décharge sont mesurées à l'aide d'un boîtier de mesure réalisé au laboratoire. Ce boîtier est le seul matériel nécessaire pour ce diagnostic, il est composé de trois sorties BNC, d'une entrée et d'une sortie radio-fréquence (connecteur type N). Les trois sorties BNC correspondent respectivement à la mesure du courant (à l'aide d'une sonde de courant), à la mesure de la tension (à l'aide d'une sonde capacitive) et à la mesure de la tension d'autopolarisation V_{DC} . La figure 4.3 détaille le schéma électrique global de ce boîtier de mesure.

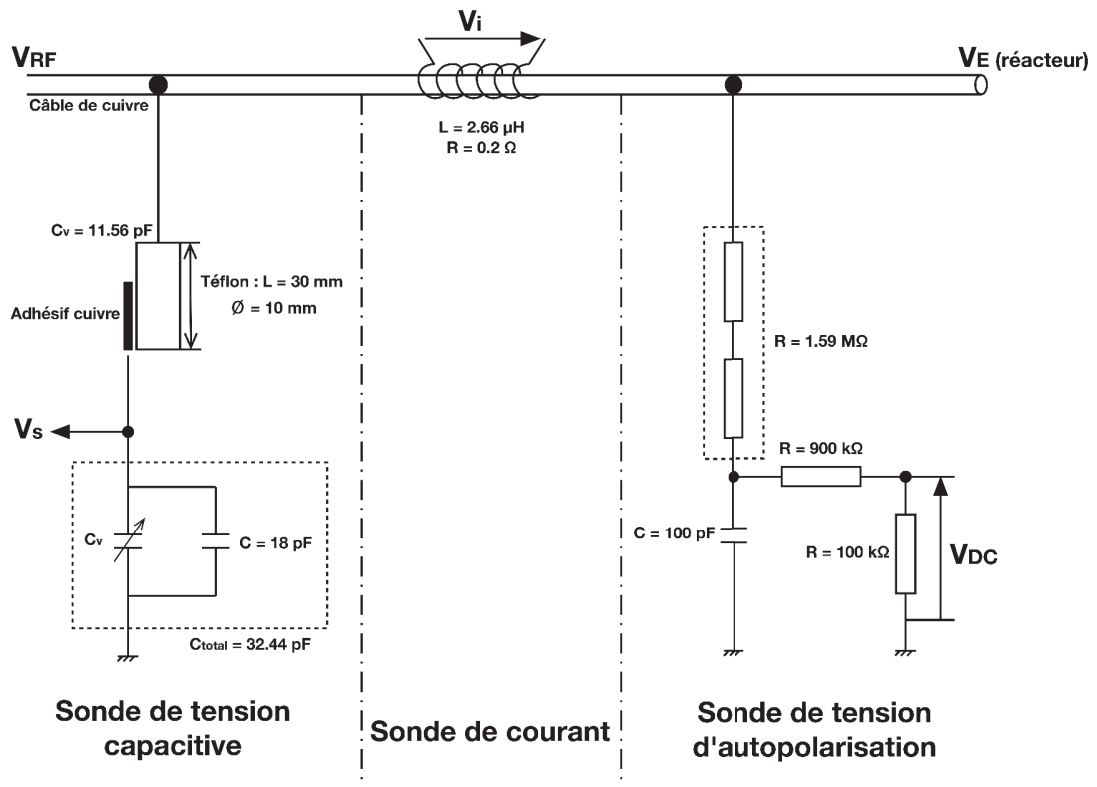


FIGURE 4.3 – Schéma électrique global du boîtier de mesure du diagnostic de caractérisation électrique

Ce boîtier de mesure sera donc placé entre la boîte d'accord du générateur radio-fréquence et le réacteur plasma où les mesures sont réalisées. Afin de pouvoir utiliser ce boîtier pour réaliser des mesures permettant le suivi temporel des variations du courant et de la tension lors de la croissance de particules, nous le couplons à une carte d'acquisition National Instrument (BNC 6363) détaillée dans le chapitre suivant.

4.4 Théorie de la caractérisation électrique

4.4.1 Le model homogène

Le modèle homogène d'une décharge capacitive radio-fréquence introduit par Lieberman [5] permet une analogie simple entre ce type de décharge et un circuit électrique simple. Voici le modèle simple étudié ici par Lieberman [Figure 4.4 (1a)].

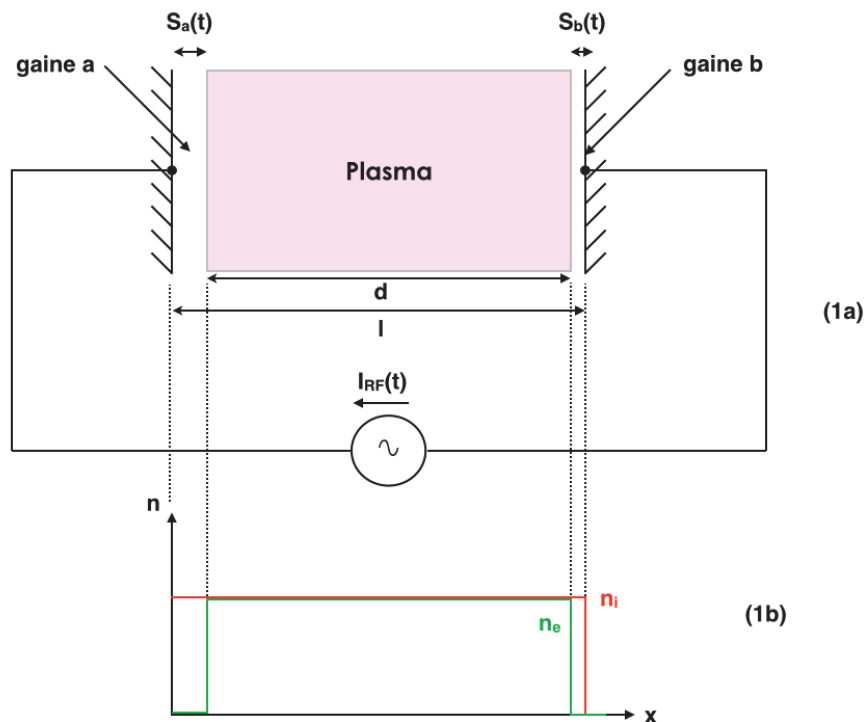


FIGURE 4.4 – Modèle basique d'une décharge RF d'après [5] : (1a) schéma gaines et plasma ; (1b) densité électronique et ionique

Dans ce modèle, il est considéré un courant sinusoïdal $I_{rf}(t)$ ayant en général une représentation complexe. Soit $I_{rf} = Re \tilde{I}_{rf} e^{j\omega t}$ entre les électrodes a et b. Ici cependant, le courant peut être considéré comme un nombre réel où $\tilde{I}_{rf} = I_1$. Ce courant induira la formation d'une décharge plasma entre les deux électrodes où la tension entre ces deux électrodes sera notée $V(t)$ et la puissance couplée au plasma sera notée $P(t)$. Il sera convenu dans la suite du modèle que la distance séparant les électrodes sera notée l et que chacune de ces électrodes aura pour section efficace une aire notée A . Le plasma ayant une densité ionique $n_i(r, t)$ et une température électronique $Te(r, t)$. Il est observable à partir de

la figure 4.4 (1b) que la quasi neutralité $n_i = n_e$ est présente quasiment partout dans la décharge sauf au niveau des gaines (a et b) où $n_i > n_e$. Si l'épaisseur instantanée des gaines (celles-ci étant oscillantes) est notée $s(t)$. Alors $\bar{s} \ll l$.

Hypothèses de base

Afin de simplifier les paramètres de la décharge n_e , n_i et T_e qui sont fonctions de la position mais également du temps, les hypothèses suivantes sont posées :

1. Les ions en raison de leur vitesse sont influencés seulement par des variations de potentiel qui sont moyennées au cours du temps à conditions que

$$\omega_{pi}^2 \ll \omega^2 \quad (4.2)$$

où ω_{pi} est la fréquence plasma ionique.

2. Les électrons répondent, quant à eux, à des variations de potentiel instantanées (ceux-ci étant plus mobiles que les ions) et sont transportés par le courant de la décharge radio-fréquence à condition que

$$\omega_{pe}^2 = \omega^2 \left(1 + \frac{v_m^2}{\omega^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

où ω_{pe} est la fréquence plasma électronique et v_m la fréquence de collision électron/neutre.

3. Dans les régions des gaines, la densité électronique est considérée comme nulle à condition que $\lambda_{De} \ll \bar{s}$ (λ_{De} la longueur de Debye) si $k_B T_e \ll q \bar{V}$ ($\bar{V}$ la tension continue à travers la gaine).
4. Aucune variation transverse le long des électrodes n'est considérée si $l \ll \sqrt{A}$ et que la propagation électromagnétique ainsi que les effets de peau soient négligeables. Les conditions permettant de négliger ces deux derniers paramètres sont que $\lambda_p \gg \sqrt{A}$ et $\delta_p \gg l$ où λ_p est défini comme étant la longueur d'onde des ondes de propagation transverses dans la décharge et δ_p , l'épaisseur de peau plasma. Ces hypothèses entraînent une solution électrostatique unidimensionnelle (le long de x) des équations de Maxwell utilisées pour déterminer les champs. La divergence des équations de Maxwell $[\nabla \times H = J + \epsilon_0 \frac{\delta E}{\delta t}]$ étant nulle, à chaque instant la somme du courant de conduction J et du courant de déplacement $[\epsilon_0 \frac{\delta E}{\delta t}]$ à l'intérieur de la décharge est indépendante de x.
5. La densité ionique est considérée comme uniforme et constante dans le temps partout dans le plasma et dans la région des gaines, soit $n_i(r, t) = n = \text{const}$. La figure 4.4 (1b) décrit le profil de la densité électronique et ionique pour le modèle simplifié en fonction de la position du plasma [Figure 4.4 (1a)].

L'admittance plasma

L'admittance du plasma d'épaisseur d et d'aire de section efficace A est définie par :

$$Y_p = j\omega\epsilon_p \frac{A}{d} \quad (4.4)$$

où la constante diélectrique du plasma ϵ_p est définie par

$$\epsilon_p = \epsilon_0 \left[1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega(\omega - j\nu_m)} \right] \quad (4.5)$$

La densité ionique étant considérée comme uniforme dans les approximations de bases, il est possible de montrer que $d = l - 2\bar{s} = \text{const}$ est indépendant du temps.

L'admittance plasma est, de ce fait, l'impédance d'un circuit électrique simple où la capacité à vide C_0 (c'est à dire la capacité inter-électrode du réacteur lorsque la décharge est éteinte) est en parallèle avec l'inductance plasma L_p et la résistance plasma R_p comme le montre la Figure 4.5.

$$Y_p = j\omega C_0 + \frac{1}{j\omega L_p + R_p} \quad (4.6)$$

où la capacité à vide est définie par $C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d}$, l'inductance plasma par $L_p = \omega_{pe}^{-2} C_0^{-1}$ et la résistance plasma par $R_p = \nu_m L_p$.

D'après l'hypothèse (2), il est simple de déduire que le courant de déplacement qui circule à travers la capacité à vide C_0 est beaucoup plus faible que le courant de conduction qui traverse l'impédance plasma L_p et la résistance plasma R_p . Ce qui n'est pas vrai dans notre cas, comme nous allons le voir ultérieurement.

Le courant sinusoïdal

$$I_{rf}(t) = \text{Re} \tilde{I}_{rf} e^{j\omega t} \quad (4.7)$$

qui circule à travers le corps plasma produit une tension $V_p(t)$ aux bornes du plasma

$$V_p(t) = \text{Re} \tilde{V}_p e^{j\omega t} \quad (4.8)$$

où $\tilde{V}_p(t) = \frac{\tilde{I}_{rf}}{\tilde{Y}_p}$ est l'amplitude de la tension complexe. La tension plasma V_p est donc linéaire par rapport au courant radio-fréquence I_{rf} appliqué aux bornes des électrodes et il n'y a ni génération d'harmonique (multiple de ω), ni composante continue de la tension plasma $V_p(t)$.

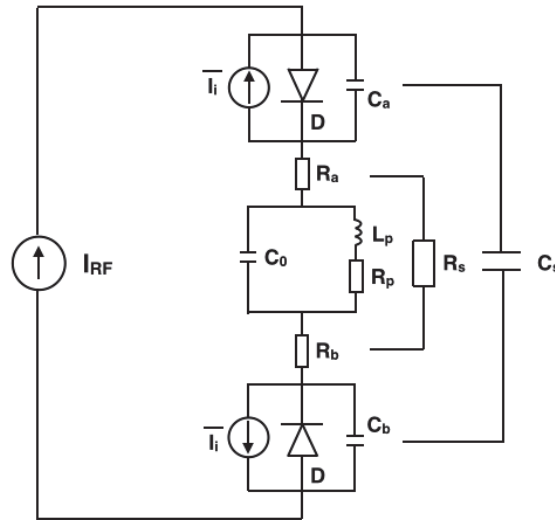


FIGURE 4.5 – Schéma électrique équivalent d'un plasma RF et des gaines d'après [5]

4.5 Algorithmes et traitements des mesures

Les algorithmes et les traitements de mesures décrits dans cette partie ont été développés sur Matlab (avec Scilab en équivalent logiciel libre). Pour chaque algorithme, une interface graphique basique a été développée afin de permettre une utilisation simple de ce diagnostic de mesure.

Nous verrons dans les deux premières parties, les algorithmes mis en oeuvre pour étalonner d'une part le dispositif de mesure, c'est à dire l'étalonnage de la sonde de courant et de la sonde de tension capacitive. Et d'autre part l'étalonnage du dispositif expérimental en calculant les capacités parasites (capacité de contre électrode) du réacteur et du dispositif de câblage.

Par la suite, nous détaillerons les différents algorithmes nous permettant de déterminer la puissance couplée dans le plasma et la densité électronique. Il est important de noter en première approximation que nous ne considérons pas les effets de gaines dans les algorithmes suivants. Nous nous basons sur le modèle homogène développé par le Pr.Lieberman [5] et développé dans la partie 4.2 de ce chapitre.

4.5.1 Etalonnage du dispositif de mesure

Le système de mesure utilisé pour ce diagnostic électrique (décrit dans la partie 3) doit, dans un premier temps, être étalonné. Pour ce faire, nous avons mis au point un algorithme simple nous permettant de récupérer les formes d'onde de la tension et du courant.

Voici les deux premières étapes indispensables permettant d'une part, d'ouvrir et de lire les données acquises et d'autre part de récupérer les informations indispensables à la réalisation de l'étalonnage du système de mesure. A savoir le déphasage entre l'image du courant et l'image de la tension (mesurée par la sonde de tension capacitive) ainsi que leurs amplitudes respectives.

1. Lecture des fichiers de mesures de la tension et de l'image du courant (enregistrer sur l'oscilloscope avec l'extension **.wfm**) à l'aide d'une fonction prédéfinie.
2. Calcul du déphasage ϕ_{mes} entre la tension et l'image du courant ainsi que de leur amplitude respective à l'aide d'une fonction développée par le Dr. Gaëtan Wattieaux.

Correction de l'image de la tension mesurée par la sonde de tension

Cette correction nous permet d'obtenir une forme d'onde de la tension réelle aux bornes des électrodes. Le coefficient d'amplitude utilisé pour corriger la tension acquise par la sonde de tension capacitive a été déterminée dans un premier temps à l'aide d'une sonde haute tension, de type LeCroy (PMK-14KVAC / PHV4-1562) [Figure 4.6].

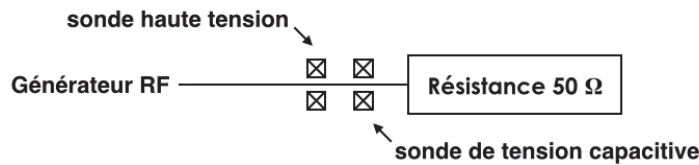


FIGURE 4.6 – Schéma du dispositif utilisé pour l'étalonnage de la tension mesurée à partir de la sonde capacitive

Nous avons cherché à moyenner (sur un écart de 0.01 V) les amplitudes maximales pour les deux tensions acquises afin de palier les petites oscillations dues un défaut de masse. Pour permettre le calcul du coefficient d'amplitude $A_{sh/sc}$ ainsi

$$A_{sh/sc} = \frac{V_{sonde\ haute\ tension}}{V_{sonde\ tension\ capacitive}} \quad (4.9)$$

Soit :

$$V_{réel} = V_{sonde\ capacitive} \times A_{sh/sc} \quad (4.10)$$

Nous relevons, également, le déphasage ϕ_{sc} entre la tension mesurée par la sonde haute tension et la tension mesurée par la sonde capacitive. En théorie ce déphasage doit être égal à $\frac{\pi}{2}$, la sonde de tension capacitive étant purement capacitive. Cependant les incertitudes expérimentales peuvent faire varier ce déphasage de quelques degrés.

Algorithme permettant l'étalonnage de la sonde de courant

Pour réaliser l'étalonnage de la sonde de courant, nous utilisons une résistance 50Ω permettant d'appliquer la loi d'Ohm $U = R \times I$ (Figure 4.7).

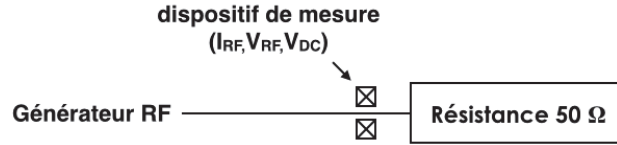


FIGURE 4.7 – Schéma du dispositif utilisé pour l'étalonnage de la sonde de courant

Après avoir réajusté le décalage "offset" des signaux obtenus pour la tension capacitive et pour l'image du courant, nous procédons en plusieurs étapes à l'étalonnage de la sonde de courant, afin d'obtenir le courant à partir de la tension mesurée aux bornes de l'inductance.

1. Tri des signaux. Normalement l'amplitude de la tension réelle doit être bien supérieure à l'amplitude de la tension (image du courant) $Amp_V > Amp_I$ où Amp_V est l'amplitude maximale de la tension réelle et Amp_I , l'amplitude maximale de la tension (image du courant). Cependant les incertitudes de mesures peuvent conduire à un inversement que nous corrigeons dans un premier temps.
2. Détermination du coefficient d'étalonnage de la sonde de courant $[A]$ Nous calculons le courant théorique réel issu de la tension réelle à partir de la Loi d'Ohm où $R = 50\Omega$

$$I_{réel} = \frac{V_{réel}}{R} \quad (4.11)$$

Nous obtenons alors le coefficient d'étalonnage de la sonde de courant par le rapport entre le courant théorique réel et l'amplitude maximale de la tension (image du courant).

$$A = \frac{I_{réel}}{Amp_I} \quad (4.12)$$

Le coefficient d'amplitude de la sonde de tension capacitive $A_{sh/sc}$ et le coefficient d'étalonnage de la sonde de courant A sont des constantes qui varient uniquement si les composants électroniques et l'architecture du dispositif de mesure sont modifiés.

4.5.2 Etalonnage du dispositif expérimental

Dans un second temps, il est important d'étalonner le dispositif expérimental c'est à dire l'enceinte à vide et non les contraintes liées au générateur radiofréquence. Cette étape nous permet de récupérer le déphasage de correction entre la tension et le courant ainsi que la valeur de la capacité de contre-électrode. Toutes les mesures effectuées pour l'étalonnage à vide sont réalisées en l'absence du plasma.

La première étape sera de récupérer les coefficients d'amplitude de la sonde de tension capacitive $A_{sh/sc}$ et de l'étalonnage de la sonde de courant A , permettant alors la correction des signaux bruts acquis. Nous obtiendrons alors la forme d'onde

1. De la tension réel [$V_{réel} = V_{sonde\ capacitive} \times A_{sh/sc}$]
2. Du courant réel [$I_{réel} = A \times Amp_I$]

Algorithme permettant de déterminer le déphasage de correction

La détermination du déphasage de correction ϕ_0 est nécessaire pour prendre en compte les variations dues au dispositif expérimental.

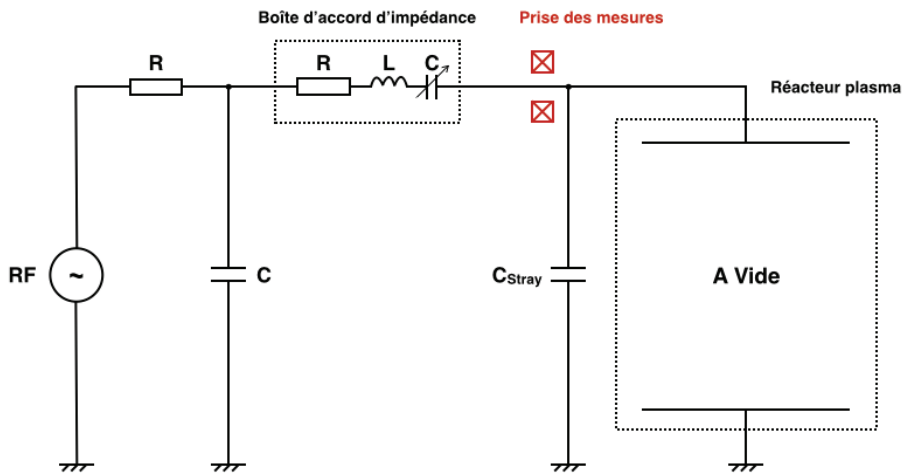


FIGURE 4.8 – Schéma de la configuration du dispositif expérimental lors des mesures à vide

Dans le cas idéal, à vide (en l'absence de plasma) [Figure 4.8], seule la capacité de contre-électrode permet la dissipation de la puissance injectée. Nous la considérons alors comme un condensateur idéal avec un déphasage entre le courant et la tension de $\phi_{th} = \frac{\pi}{2}$. Nous devrions alors obtenir un déphasage mesuré à la sortie de la sonde de tension capacitive $\phi_{mes} = 0$. La tension (mesurée par la sonde de tension capacitive) et le courant ayant un déphasage initial $\phi_i = \frac{\pi}{2}$ dû aux capacités présentes dans cette sonde de tension. Soit $\phi_{réel} = \phi_{mes} + \phi_0 = 0$, d'où $\phi_0 = -\phi_{mes}$.

Algorithme permettant de déterminer la capacité de contre-électrode

L'étude de la partie du dispositif expérimental comprenant le réacteur et le câble [Figure 4.9], reliant le réacteur au générateur radiofréquence ou plus exactement à la boîte d'accord d'impédance est constitué d'une multitude de capacités dites "parasites", pour la plupart négligeables. La capacité de contre électrode, C_{Stray} , est la seule à ne pouvoir être négligée, celle-ci ayant habituellement pour valeur quelques centaines de pF .

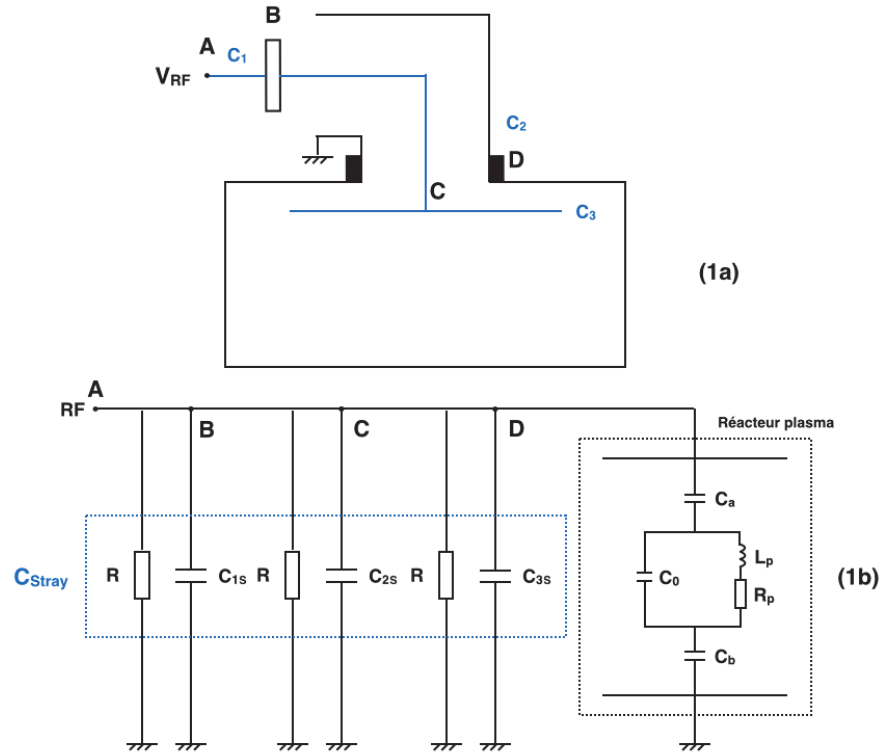


FIGURE 4.9 – Réacteur capacitif radiofréquence : (1a) schéma simplifié ; (1b) schéma de son équivalence électrique

La détermination de la valeur de la capacité de contre-électrode se déroule en plusieurs étapes. Notons, un point important, tous les calculs sont réalisés sur les mesures de la tension brute obtenues par la sonde de tension capacitive.

1. Calcul de la pulsation radio-fréquence $\omega = f_{RF} \times 2\pi$ avec $f_{RF} = 13.56 \text{ MHz}$.
2. Calcul de la capacité globale (capacité de contre-électrode et capacités de la sonde capacitive)

$$C_{globale} = \frac{\left(\frac{Amp_I}{Amp_V} \right)}{\omega} \quad (4.13)$$

3. Détermination de la capacité de contre-électrode [Figure 4.10]

$$C_{Stray} = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \times C_{global} - \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \quad (4.14)$$

avec C_1 et C_2 , capacités constituant la sonde de tension capacitive.

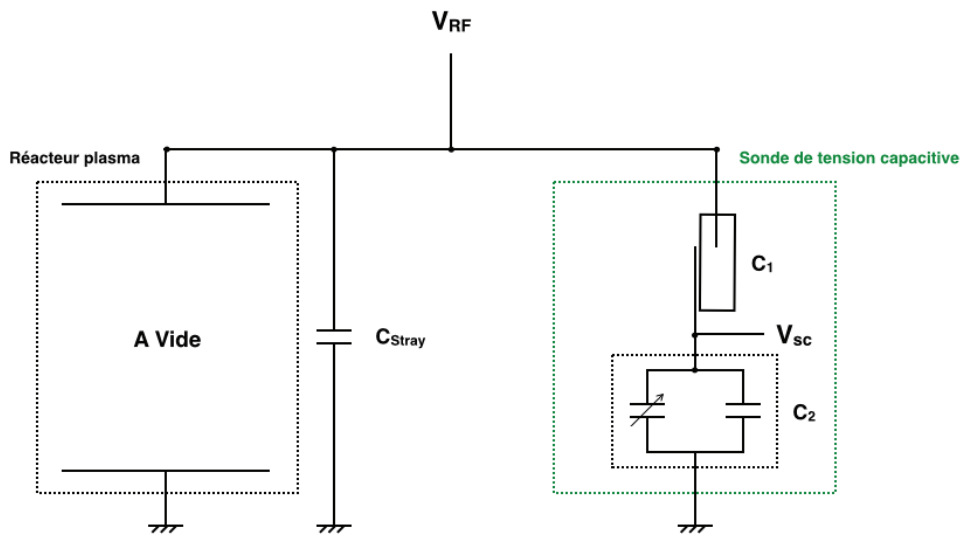


FIGURE 4.10 – Schéma du montage expérimental du réacteur à vide et de la sondée tension capacitive

Une fois, déterminée ces deux paramètres, le déphasage de correction ϕ_0 et la valeur de la capacité de contre-électrode C_{Stray} sont considérés comme des constantes pour la configuration du dispositif expérimental où ils ont été calculés. Un changement même minime sur le dispositif peut conduire à une modification significative de ces deux paramètres.

4.5.3 Détermination de la puissance couplée et de la densité électronique

Les différents paramètres d'étalonnage étant calculés. Il est possible de remonter à partir de la forme d'onde de la tension et du courant à la puissance couplée et à la densité électronique. Le dispositif expérimental étant inchangé, les mesures sont à présent effectuées en présence d'un plasma [Figure 4.11]. Ce plasma pouvant être poudreux ou non.

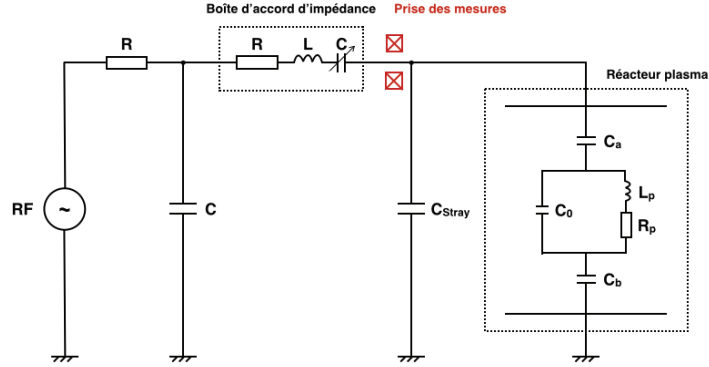


FIGURE 4.11 – Schéma de la configuration du dispositif expérimental lors des mesures avec plasma

La complexité du schéma électrique équivalent du plasma et des gaines, nous oblige, dès lors, à imposer certains paramètres pour nos mesures à venir. Le modèle, ci-dessous, comme dit précédemment ne prend pas en compte les gaines et repose sur la théorie du modèle homogène de Lieberman [5]. Ceci nous impose donc de travailler à des pressions et des puissances radio-fréquence où les effets de gaines sont négligeables.

Nous travaillerons donc à des pressions comprises entre $10 \text{ Pa} < P < 100 \text{ Pa}$ et pour des puissances radio-fréquences comprises entre $6 \text{ W} < P_{RF} < 30 \text{ W}$ approximativement.

La première étape comme précédemment pour l'étalonnage à vide sera de récupérer les coefficients d'amplitude de la sonde capacitive, $A_{sh/sc}$, d'étalonnage de la sonde de courant, A , et le déphasage de correction, ϕ_0 . Nous obtiendrons alors les formes d'onde de la tension et du courant ainsi que le déphasage réel entre les deux, $\phi_{réel} = \phi_{sc} - (\phi_{mes} + \phi_0)$.

Détermination de la puissance couplée

La détermination de la puissance couplée est définie par la puissance réellement injectée dans le plasma. Une mesure de la puissance radio-fréquence en présence d'un plasma, nous permet de mesurer la dissipation de la puissance radio-fréquence dans le plasma ainsi que toutes les pertes de puissance dans le système tandis qu'une mesure de la puissance couplée à vide (sans la présence d'un plasma), nous permet de mesurer uniquement les pertes dans le système (câble coaxial reliant le générateur radio-fréquence à la boîte d'accord d'impédance,...). Ici, la simple mesure de la tension et du courant, nous permet donc de mesurer la puissance qui a été dissipée dans la décharge.

$$P_{couplée} = \frac{Amp_V \times Amp_I}{2} \cos(\phi_{réel}) \quad (4.15)$$

avec $P_{couplée}$, la puissance couplée dans le plasma.

Détermination de la densité électronique

La détermination de la densité électronique est bien plus complexe que la détermination de la puissance couplée. Elles se décomposent en trois grandes étapes :

1. Calcul de l'impédance plasma théorique
2. Détermination expérimentale de l'impédance plasma
3. Déduction de la densité électronique à partir de la comparaison des impédances plasma théoriques et expérimentales

Nous récupérons, la valeur de la capacité de contre-électrode C_{Stray} trouvée lors de l'étalonnage vide en toute première étape.

Calcul de l'impédance plasma théorique

Afin de calculer l'impédance plasma théorique, nous devons, dans un premier temps, définir la distribution spatiale de la densité électronique dans le réacteur c'est à dire dans l'espace inter-électrode.

1. Définition de la plage de valeur de la densité électronique à l'aide d'un générateur logarithmique. Dans nos conditions, à basse pression, la densité électronique en théorie sera comprise entre $1.10^{14} < n_e < 10^{16} \text{ m}^{-3}$.
2. Définition de la surface du réacteur c'est à dire de l'espace inter-électrode [Figure 4.12].

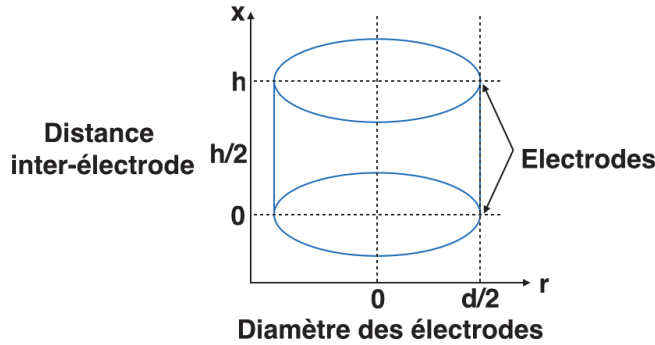


FIGURE 4.12 – Schéma de la surface inter-électrode du réacteur

avec h , la distance inter-électrode et d , le diamètre des électrodes. Dans notre dispositif expérimental $h = 0.033 \text{ m}$ et $d = 0.13 \text{ m}$.

3. Calcul de la densité électronique sur le demi-espace inter-électrode (fonction de x). Une symétrie étant applicable [4].

$$n_e(x) = 2.5 \times n_e \times \sin\left(\frac{\pi x(x)}{h}\right) \times \cos\left(\frac{\pi r}{d}\right) \quad (4.16)$$

La figure 4.13, met en évidence, que la densité électronique sera maximale au milieu de l'espace inter-électrode avec une diminution de celle-ci à l'approche des gaines et des parois du réacteur.

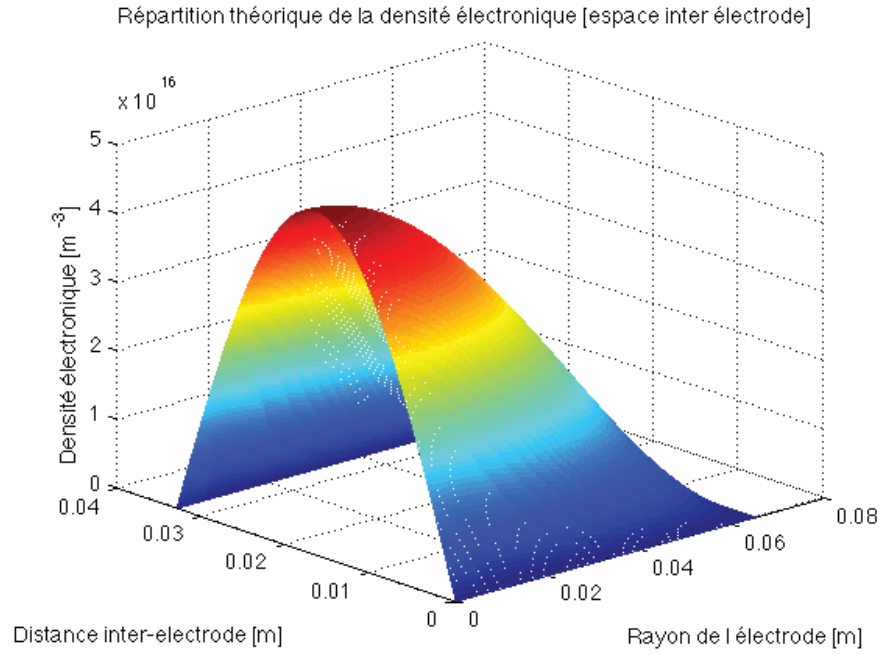


FIGURE 4.13 – Distribution de la densité électronique dans la demi-surface inter-électrode

Le calcul de la fréquence plasma ω_p en fonction de la densité électronique théorique

$$\omega_p = \left(\frac{n_e(x) q^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.17)$$

où q est la charge élémentaire, m_e , la masse d'un électron et ϵ_0 , la permittivité dans le vide, permet alors de calculer la permittivité relative du plasma, ϵ_r dans le demi espace inter-électrode

$$\epsilon_r(x) = 1 - \frac{\omega_p^2}{v_m^2 + \omega^2} \left(1 + j \frac{v}{\omega} \right) \quad (4.18)$$

où v_m est la fréquence de collision des électrons avec les neutres dans le plasma.

De ce fait, le calcul de la capacité de la décharge C_p (les deux électrodes formant un condensateur plan) est possible.

$$C_p(x) = \sum \frac{\epsilon_0}{dx} \times dS \times \epsilon_r(x) \quad (4.19)$$

Nous en déduisons l'impédance de la décharge $Z_p(x)$ (c'est à dire l'impédance du plasma [R_p, L_p, C_0]) dans l'espace inter-électrode.

$$Z_p(x) = \frac{1}{jC_p(x)\omega} \quad (4.20)$$

L'impédance totale dans tout l'espace inter-électrode sera $Z_p = \sum Z_p(x)$. Cette impédance totale correspondra donc à l'impédance que nous mesurons expérimentalement en retranchant l'impédance de la capacité parasite.

Calcul de l'impédance plasma expérimentale

Le calcul de l'impédance plasma expérimentale est très simple. Il se décompose en deux étapes conformément au schéma de principe [Figure 4.14]

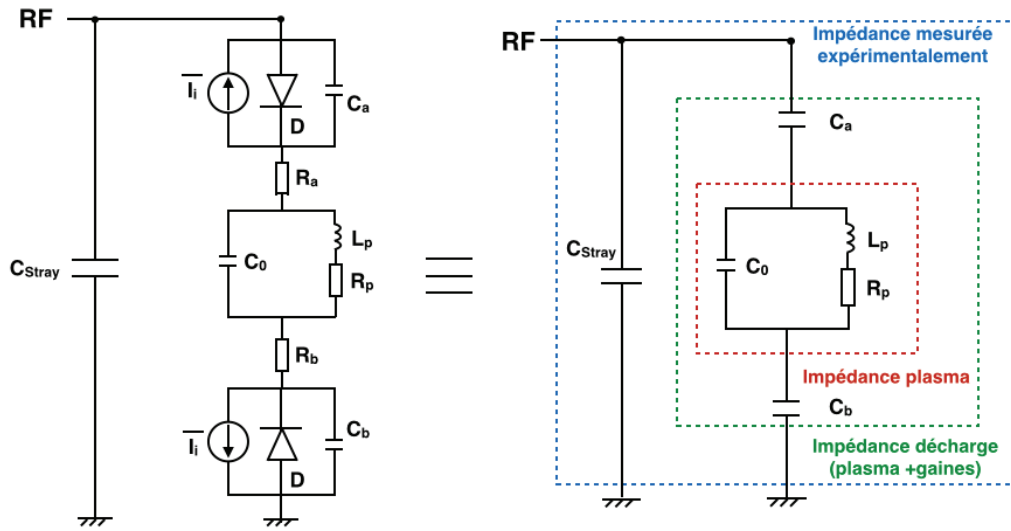


FIGURE 4.14 – Schéma électrique équivalent du système décharge (plasma, gains) et capacité de contre électrode

1. Calcul de l'impédance mesurée expérimentalement Z_{mes} , c'est à dire calcul de l'impédance de la décharge associée à l'impédance de la capacité de contre électrode.

$$Z_{mes} = \frac{Amp_V}{Amp_I} \times e^{j\phi_{réel}} \quad (4.21)$$

avec $\phi_{réel} = \phi_v - \phi_i$ le déphasage entre le courant et la tension. L'admittance mesurée expérimentalement sera $Y_{mes} = (Z_{mes})^{-1}$.

2. Nous retranchons alors la valeur de l'admittance de la capacité de contre-électrode Y_{Stray} à l'admittance mesurée expérimentalement afin d'en déduire l'admittance de la décharge. Le retranchement provenant du fait que la capacité de contre-électrode est en parallèle avec la décharge.

$$Y_{décharge} = Y_{mes} - j\omega C_{Stray} \quad (4.22)$$

L'impédance de la décharge mesurée expérimentalement étant $Z_{décharge} = (Y_{décharge})^{-1}$

Déduction de la densité électronique à partir de la comparaison des impédances plasmas

La déduction de la densité électronique à partir de ces deux impédances de décharge théorique et expérimentale devient alors très simple. Il suffit de comparer les valeurs de la partie réel de ces deux impédances jusqu'à les faire correspondre afin d'en retirer la valeur de la densité électronique correspondante.

$$Re(Z_p(n_e)) \leq Re(Z_{décharge}) + 0.1 \quad \text{et} \quad Re(Z_p(n_e)) \geq Re(Z_{décharge}) - 0.1 \quad (4.23)$$

avec n_e , la valeur de la densité électronique vérifiant ces conditions et 0.1, le seuil de tolérance.

Nous obtenons alors la densité électronique associée à la valeur de la partie réelle de l'impédance de la décharge mesurée expérimentalement.

Remarque : La fréquence de collision dans le plasma ν_m est fonction de la pression et du gaz. Nous l'adaptions donc en fonction de nos condition expérimentales.

$$\nu_{m_{gaz}} = N_{gaz} \times \sigma_{gaz} \times v_{the} = \frac{P_{Pa} \times V}{k_b \times T} \times \sigma_{gaz} \times v_{the} \quad (4.24)$$

avec N_{gaz} , le nombre total des atomes ou molécules du gaz utilisé, σ_{gaz} , la section efficace d'un atome ou d'une molécule de gaz utilisé, v_{the} , le vitesse d'agitation thermique, P_{Pa} , la pression en Pascal, V , le volume étudié, k_b , la constante de Boltzmann et T , la température absolue en Kelvin.

4.5.4 Adaptation de l'algorithme pour l'étude des variations temporelles

Afin d'adapter notre algorithme à l'étude des variations temporelles de la tension et du courant, nous découpons notre signal en fenêtres temporelles de largeur, Δt , variable, c'est à dire que l'utilisateur pourra déterminer la valeur, Δt , à sa convenance, cependant celle-ci devra être au moins égale à la valeur de deux périodes radio-fréquence pour permettre le calcul du déphasage. Nous permettant, alors, de remonter à la puissance couplée et à la densité électronique sur cet intervalle de temps. La concaténation des résultats obtenus pour chaque interval de temps, Δt , de notre signal, nous permet alors d'avoir l'évolution temporelle de la puissance couplée et de la densité électronique pour l'ensemble du signal acquis.

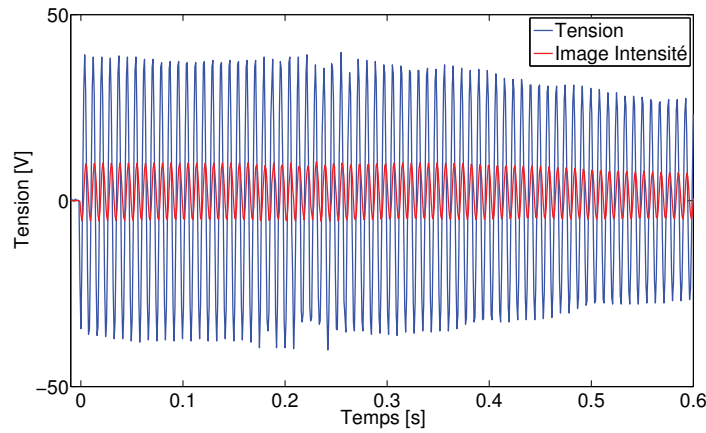


FIGURE 4.15 – Exemple de variations temporelle du courant et de la tension obtenus pour un plasma d'argon/acétylène

4.5.5 Détermination de la taille et de la densité des nanoparticules

Les algorithmes précédents, nous permettant de déterminer la variation temporelle de la densité électronique et le boîtier de mesure d'enregistrer l'évolution temporelle de la tension d'autopolarisation $[V_{DC}]$, nous pouvons déterminer d'une part, l'évolution temporelle de la taille moyenne des particules et d'autre part, leur densité moyenne.

Détermination de l'évolution temporelle de la taille moyenne des nanoparticules

Rappelons que :

$$\frac{\Delta V_{DC}}{\Delta n_e} = K_1 r_d \quad (4.25)$$

avec r_d le rayon moyen des particules et K_1 une constante d'étalonnage calculée dans le chapitre précédent.

Notre algorithme se décompose en trois parties :

- **1^{ère} étape :** Chargement des valeurs de la densité électronique et de la tension d'autopolarisation pour la période de temps étudiée.
- **2^{ème} étape :** Détermination de la valeur de la densité électronique $[n_{e0}]$ et de la tension d'autopolarisation $[V_{DC0}]$ à l'instant $t = 0$ de l'initiation de la décharge.

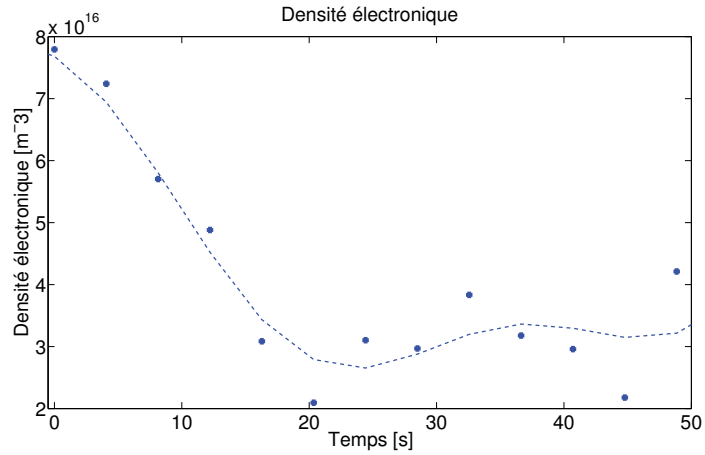


FIGURE 4.16 – Evolution temporelle de la densité électronique lors de la croissance de nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.8 mbar et pour une puissance radiofréquence de 8W

- **3^{ème} étape :** Calcul de la taille moyenne des nanoparticules pour chaque mesure acquise de la tension d'autopolarisation et de la densité électronique au même instant, ainsi :

$$r_d(t) = \frac{|V_{DC}(t) - V_{DC0}|}{|n_e(t) - n_{e0}|} \times \frac{1}{K_1} \quad (4.26)$$

La figure 4.17 est un bon exemple des résultats typiquement obtenus.

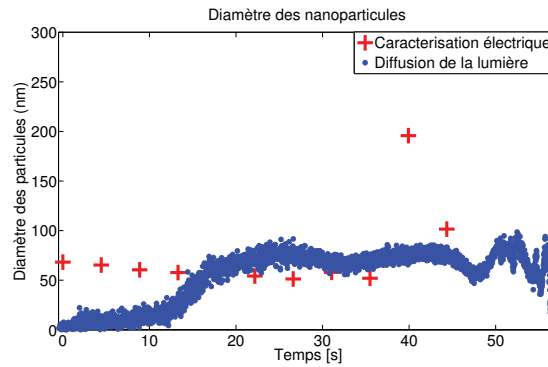


FIGURE 4.17 – Evolution temporelle de la taille moyenne des nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.6 mbar et une puissance radiofréquence de 8 W (par la méthode de la caractérisation électrique (en rouge) et par la méthode de la diffusion multi-angle de la lumière laser (en bleu))

Détermination de l'évolution temporelle de la densité moyenne des nanoparticules

De même que pour l'évolution temporelle de la taille moyenne des nanoparticules, nous rappelons que :

$$\frac{\Delta n_e^2}{\Delta V_{DC}} = K_2 n_d \quad (4.27)$$

avec n_d la concentration moyenne des particules dans la décharge et K_2 une constante d'étalonnage calculée dans le chapitre précédent.

Nous aurons alors de la même façon, un algorithme se décomposant en trois parties :

- **1^{ère} étape :** Chargement des valeurs de la densité électronique et de la tension d'autopolarisation pour la période de temps étudiée.
- **2^{ème} étape :** Détermination de la valeur de la densité électronique [n_{e0}] et de la tension d'autopolarisation [V_{DC0}] à l'instant $t = 0$ de l'initiation de la décharge.
- **3^{ème} étape :** Calcul de la concentration particulaire moyenne pour chaque mesure acquise de la tension d'autopolarisation et de la densité électronique au même instant, ainsi :

$$n_d(t) = \frac{|n_e(t)^2 - n_{e0}^2|}{|V_{DC}(t) - V_{DC0}|} \times \frac{1}{K_2} \quad (4.28)$$

La figure 4.18 est un bon exemple des résultats que nous obtenons typiquement :

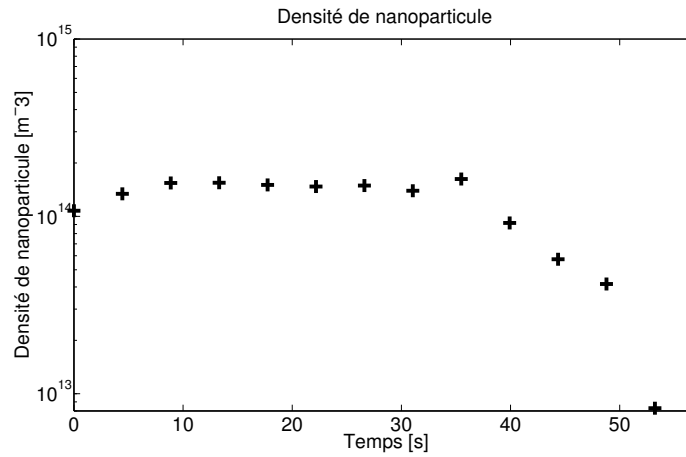


FIGURE 4.18 – Evolution temporelle de la densité moyenne des nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.6 mbar et une puissance radiofréquence de 8 W

4.6 Méthodes utilisées pour la validation du modèle

Afin de vérifier la méthode de caractérisation électrique, nous utilisons des méthodes de diagnostics déjà validées. La comparaison des résultats entre ses différentes méthodes pourra alors confirmer les résultats obtenus et nous aider à optimiser la méthode de diagnostic électrique. La méthode soustractive sera utilisée pour vérifier les résultats obtenus pour le calcul de la puissance couplée et la mesure de la densité électronique par cavité résonnante micro-onde [4], nous permettra de confirmer nos résultats de densité électronique.

4.6.1 Détermination de la puissance couplée par la méthode soustractive

La détermination de la puissance couplée au plasma par la mesure soustractive est très simple à réaliser. Elle consiste en la soustraction de la puissance radio-fréquence en présence d'un plasma et de la puissance radio-fréquence à vide pour une tension égale.

La mesure de la puissance radio-fréquence en présence d'un plasma, nous permet de mesurer comme nous l'avons vue précédemment la dissipation de la puissance radio-fréquence dans la décharge ainsi que toutes les pertes de puissance dans le système alors que la mesure de la puissance radiofréquence à vide nous permettra de mesurer uniquement les pertes dans le système.

Soit pour, $V_{max \text{ à vide}} = V_{max \text{ avec plasma}}$

$$P_{couplée} = P_{avec \text{ plasma}} - P_{\text{à vide}} \quad (4.29)$$

La soustraction de ces deux puissances nous permet d'obtenir uniquement la puissance couplée dans la décharge.

4.6.2 Détermination de la densité électronique par cavité résonnante micro-onde

La mesure de la densité électronique par cavité résonnante micro-onde est une mesure effectuée à partir du décalage de la fréquence de résonance d'un mode de la cavité constituée par la boîte à décharge.

Le montage expérimental de base décrit, par la figure 4.19, est constitué de deux antennes placées dans la boîte à décharge. La boucle inductive reliée à un générateur micro-onde permet d'émettre un signal micro-onde au sein de la cavité. Le détecteur d'enveloppe relié à l'oscilloscope permettant de mesurer l'amplitude du champ micro-onde intra-cavité.

Pour une cavité plane ou cylindrique la valeur moyenne de l'indice de réfraction du milieu dans lequel se propage l'onde dépendant de la densité électronique est inversement proportionnelle à la fréquence de résonance d'un mode de cavité f . Il est alors possible de déduire l'indice de réfraction moyen $\bar{n}$ de la décharge à partir du décalage en fréquence Δf après avoir mesuré, la fréquence de résonance de la cavité sous vide f_0 et la fréquence de résonance de la cavité en présence du plasma f . (L'indice de réfraction de la cavité sous vide est supposé égale à 1).

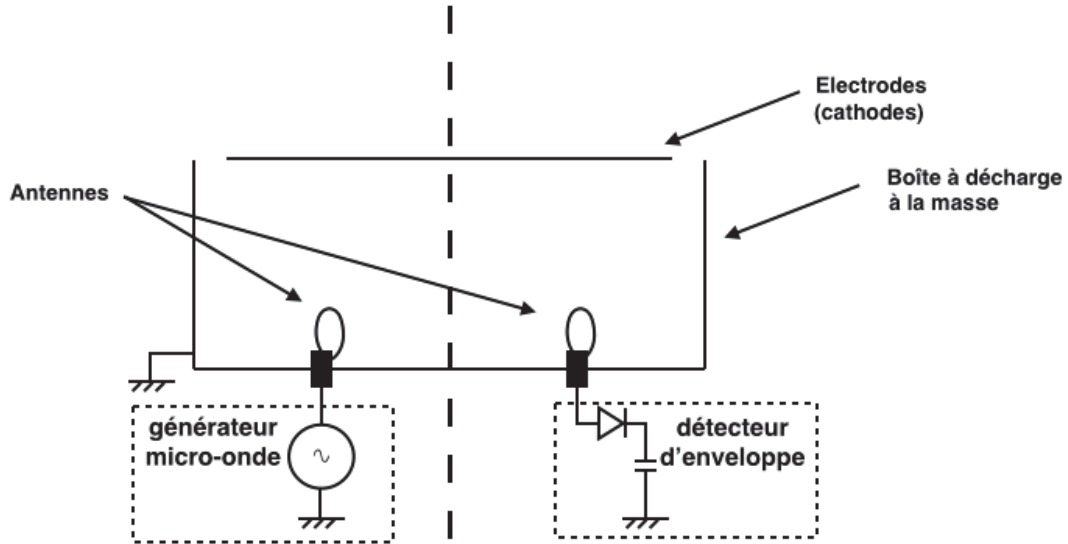


FIGURE 4.19 – Schéma du dispositif de mesure de la densité électronique par cavité résonante micro-onde [4]

Soit d'après les calculs du Dr. Wattieaux [4],

$$\bar{n}_e \approx 2.5 \times 10^{-2} \times f_0 \times \Delta f \quad (4.30)$$

Considérant ses remarques sur l'importance du mode de résonance. Les calculs suivants seront effectués à partir des fréquences de résonance du mode fondamental TM_{010} de la cavité.

4.7 Résultats pour un plasma capacitif basse pression non poudreux (Argon pur)

Afin de valider notre diagnostic de caractérisation électrique, nous l'avons d'abord testé sur un plasma capacitif basse pression non poudreux (sur un plasma d'Argon pur). Ces séries de mesure ont consisté en la comparaison des résultats obtenus, par des méthodes déjà validées, de détermination de la densité électronique et de mesure de la puissance couplée avec des résultats obtenus par notre méthode de caractérisation électrique pour différentes conditions expérimentales (variation de la pression du réacteur et de la puissance RF). Les méthodes utilisées pour la comparaison étant respectivement, la méthode soustractive pour la mesure de la puissance couplée et la méthode de la cavité résonante micro-onde pour la détermination de la densité électronique (ces deux méthodes étant décrites plus haut).

4.7.1 Comparaison des deux méthodes de diagnostics pour la puissance couplée

Nous avons donc comparé les mesures de puissance couplée obtenues par la méthode soustractive et par la méthode de la caractérisation électrique pour une pression allant de 0.1 mbar à 0.8 mbar et une puissance RF allant de 2W à 40W environ.

Nous avons pu mettre en évidence que les mesures de puissance couplée obtenues par les deux méthodes, citées plus haut, étaient similaires avec une erreur relative d'environ 10%. Il est cependant notable que cette erreur relative a tendance à augmenter au-delà de 25W de puissance RF injectée. La variation de pression n'influençant que légèrement cette erreur relative.

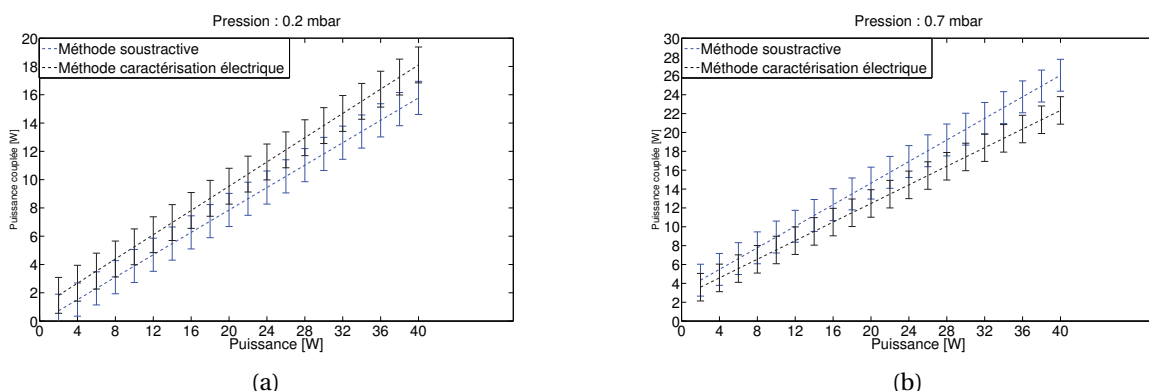


FIGURE 4.20 – Comparaison des deux méthodes de mesures pour la mesure de la puissance couplée à une pression de 0.2 mbar (a) et de 0.7 mbar (b) pour un plasma d'argon

4.7.2 Comparaison des deux méthodes de diagnostics pour la densité électronique

Dans un même temps, nous avons comparé les résultats obtenus pour la détermination de la densité électronique par la méthode de la cavité résonnante micro-onde et par la méthode de caractérisation électrique, pour les mêmes conditions expérimentales que les mesures de puissance couplée (ci-dessus), les deux résultats pouvant être obtenus simultanément. Rappelons que ces expérimentations sont toujours réalisées, ici, dans un plasma d'argon, non poudreux c'est à dire en l'absence de particules.

Nous avons constaté, pour la détermination de la densité électronique que les résultats obtenus par les deux méthodes sont très similaires, avec une erreur relative comprise entre 15% et 25% environ. Remarquons, cependant que les résultats ne sont, réellement, satisfaisants qu'à partir d'environ 0.2 – 0.3 mbar. La puissance RF injectée ne jouant qu'un rôle mineur sur l'erreur relative hormis aux basses puissances, en dessous de 15W dans nos conditions.

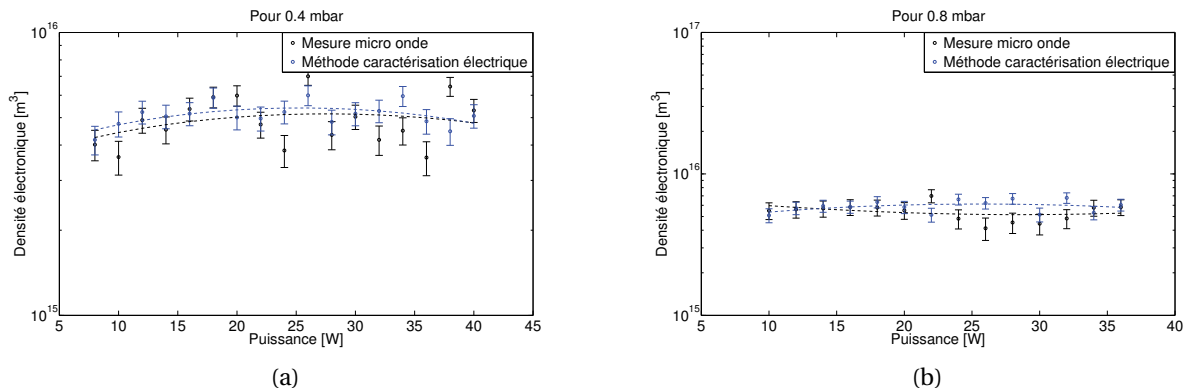


FIGURE 4.21 – Comparaison des deux méthodes de mesures pour la détermination de la densité électronique à une pression de 0.4 mbar (a) et de 0.8 mbar (b) pour un plasma d'argon

4.8 Conclusion

Cette méthode de caractérisation des nanoparticules par mesures électriques, nous donnent des résultats satisfaisants en ce qui concerne la mesure de la puissance couplée et la détermination de la densité électronique pour un plasma d'argon, non poudreux, pour des pressions au-delà de 0.2 mbar. Il est bien entendu envisageable d'optimiser cette méthode en ajoutant des amplificateurs ultra-rapides en sortie des sondes de courant et de tension afin d'accroître la précision des mesures de tension mais également accroître la rapidité du dispositif permettant alors l'obtention de plusieurs mesures sur une période RF. Nous verrons dans le dernier chapitre les conclusions que nous avons pu extraire sur les résultats obtenus pour un plasma poudreux d'Argon/Acétylène (en présence de particules) et pour des particules injectées dans un plasma d'argon concernant l'évolution temporelle de la taille moyenne des nanoparticules et l'évolution temporelle de la densité des nanoparticules, ce diagnostic ayant été implanté sur le dispositif expérimental utilisé pour acquérir les données obtenus par la méthode de diffusion multi-angle de la lumière (nommé "Marguerite").

Chapitre 5

Méetrologie par diffusion multi-angles de la lumière laser

5.1 Introduction

La méetrologie des nanoparticules par diffusion de la lumière est un diagnostic de caractérisation de nanoparticules robuste et performant. Ce diagnostic basé sur la théorie de la diffusion de Mie et plus particulièrement sur la théorie de Rayleigh-Debye-Gans (RDG) permet l'obtention de plusieurs caractéristiques des nanoparticules, leurs tailles moyennes, leurs densités, leurs propriétés optiques, etc. Combinée aux autres diagnostics présentés ici, nous pourrions également déterminer leurs indices de réfraction. Les particules créées ou injectées dans le plasma restent en suspension dans le réacteur, nous faisons alors passer un faisceau laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) en continu au travers de celui-ci, les particules diffusent alors la lumière du laser. L'intensité diffusée par le nuage de particules est alors collectée par 15 photodiodes placées à des angles différents autour du réacteur. L'écart entre chaque photodiode est de $22,5^\circ$. L'extinction, nous permettra, dans un premier temps, de déterminer la densité des particules dans le nuage et dans un second temps, nous renseignera sur l'indice de réfraction de celles-ci. Les rapports d'intensité de diffusion pour deux angles différents, nous permettront d'obtenir l'évolution temporelle de la taille moyenne des particules. Bien que simple en théorie, le diagnostic de diffusion multi-angles de la lumière nécessite cependant un alignement parfait du système optique associé. Nous détaillerons cet outil de méetrologie permettant la caractérisation in-situ de particules injectées ou formées dans le plasma au chapitre suivant.

5.2 Dispositif expérimental nommé "Marguerite"

Notre réacteur est conçu pour la production de poudre mais également pour permettre l'injection de poudres dans celui-ci dans le but d'en étudier les caractéristiques à l'aide des différentes méthodes dont la diffusion multi-angles de la lumière.

Il consiste en une enceinte sous vide de 162 mm par 162 mm composée de 16 hublots en verre permettant la diffusion de la lumière à différents angles. Il permet d'initier une décharge capacitive radio-fréquence (13,56 Mhz) à basse pression. Le générateur radio-fréquence utilisé à une puissance maximale de 10W et, est couplé avec une boîte d'accord de type "L" permettant de réduire la puissance réfléchie.

Le pompage de l'enceinte est assuré par une pompe primaire sèche, permettant d'atteindre une pression de base inférieure à $< 10^{-3}$ mbar. La pression à l'intérieur du réacteur est contrôlée à l'aide d'une jauge Baratron. Comme dans tous les réacteurs de type radio-fréquence, toutes les pièces du réacteur sont reliées à la masse à l'exception de l'électrode active. C'est derrière cette électrode que nous trouvons le diffuseur de gaz, constitué de grilles métalliques, qui permet d'homogénéiser l'injection de gaz dans l'enceinte. Ici, les différents gaz utilisés arrivent par la même ligne principale qui débouche directement dans l'enceinte sous vide. Trois gaz sont essentiellement utilisés sur ce dispositif expérimental, l'acétylène, qui permet la formation de poudre, l'oxygène, qui permet de nettoyer le réacteur lorsque des poudres y ont été déposées et l'argon qui permet l'étude de poudres injectées dans le plasma. Seule, la ligne d'acétylène est reliée à un débitmètre numérique facilitant le contrôle de la pression. La débit d'oxygène et d'argon sont quand à eux réglables moins précisément à l'aide de la vanne micro-fuite (également utilisée pour l'acétylène).

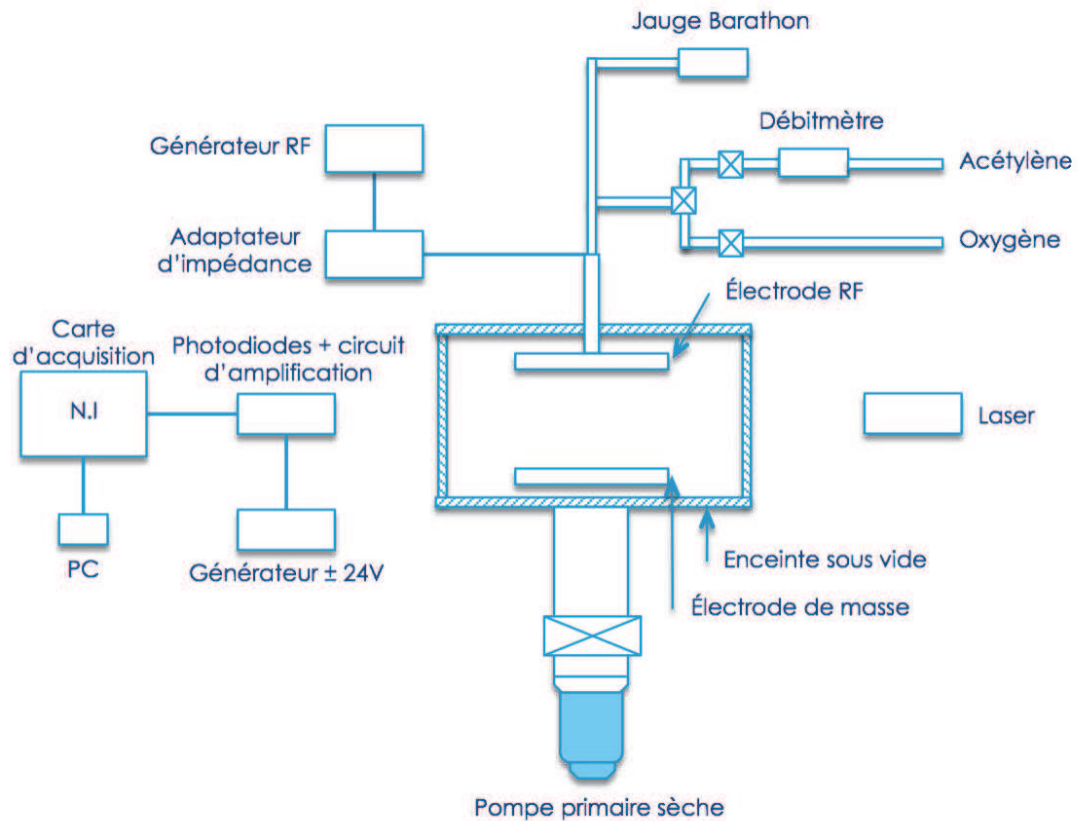


FIGURE 5.1 – Représentation du montage expérimental de diffusion de la lumière

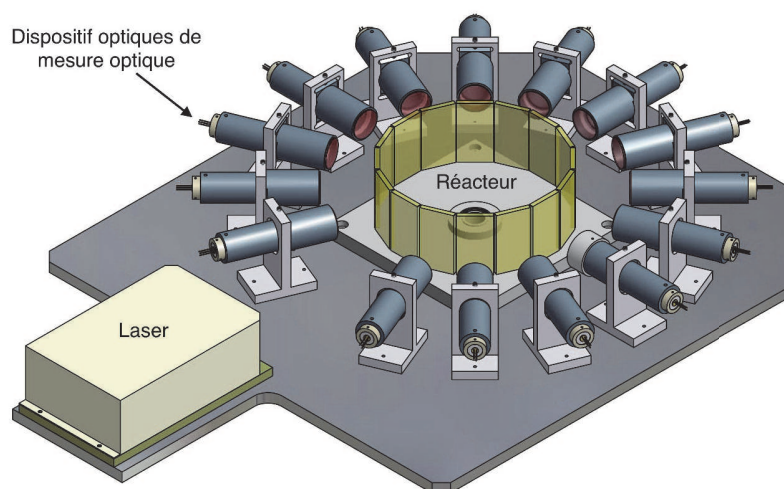


FIGURE 5.2 – Représentation schématique du dispositif expérimental

Nous ajoutons à notre dispositif un injecteur de particules dans la décharge, commandé par un interrupteur. Possédant un réservoir rechargeable de poudre, dont le fond est constitué d'un tamis micro-perforé. L'injection de poudres dans le réacteur se fait en agitant le réservoir à l'aide d'un électro-aimant. Des billes d'acier de 1 mm de diamètre sont placées dans le réservoir afin d'aider à l'injection des poudres.

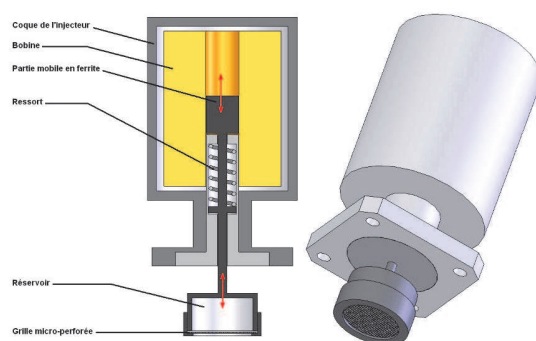


FIGURE 5.3 – Schéma de l'injecteur de poudres

5.3 Dispositif de mesure de la diffusion multi-angles de la lumière

5.3.1 Dispositif mécanique (optiques)

Nous adaptons autour de notre réacteur principal, le dispositif de mesure permettant de caractériser les nanoparticules. Ce dispositif est composé de 15 photodiodes séparées chacune d'un angle de 22.5° montées sur des supports leur permettant d'observer un maximum de lumière et de regarder un même point au centre du réacteur. Ces supports de photodiodes sont composés d'optiques favorisant la focalisation de la lumière sur la cellule de la photodiode. A l'intérieur de chaque support de photodiodes se trouve une lentille, focalisant la lumière sur la cellule de la photodiode, un filtre interférentiel centré sur la longueur d'onde du laser (532 nm) ayant une largeur de bande passante de 1 nm, filtrant la lumière de façon à ne capter que la longueur d'onde du laser et évitant ainsi de collecter la lumière parasite (lumière émise par le plasma, éclairage de la salle, etc.) et un polariseur qui est orienté verticalement ou horizontalement par rapport à la polarisation du laser suivant la configuration désirée. Les signaux mesurés étant de l'ordre de quelques μV , chaque photodiode est reliée à un circuit d'amplification externe monté en série et alimenté en 24V. Les signaux reçus par les photodiodes sont ensuite transmis à une carte d'acquisition National Instrument, nous permettant d'acquérir simultanément l'intégralité des 15 signaux ou bien de choisir les signaux des photodiodes que nous avons sélectionnées. Un programme LabView a été réalisé afin de pouvoir utiliser simplement cette carte d'acquisition et contrôler ainsi les entrées, c'est à dire activer ou non les photodiodes voulues selon leurs angles. La résolution temporelle du système d'acquisition est de 4 ns entre deux voies successives.

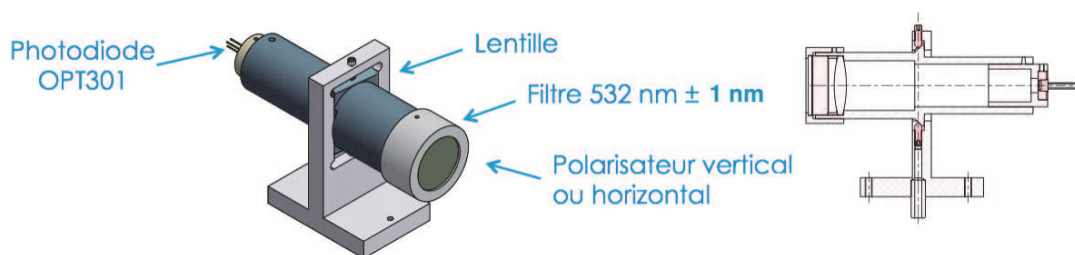


FIGURE 5.4 – Représentation schématique du système de mesure de la diffusion de la lumière

5.3.2 Dispositif d'acquisition des données (LabView)

Afin d'optimiser notre diagnostic, nous avons mis en place une carte d'acquisition National Instrument (type BNC-6363), nous permettant d'acquérir quasi-simultanément (4 ns entre 2 voies successives c'est à dire que si on enregistre les 15 signaux simultanément, alors nous aurons sur une voies x un point toutes les 64 ns) les 15 signaux provenant des photodiodes. Nous avons alors développé une interface LabView permettant l'exploitation des signaux reçus. La figure 5.5 représente l'interface utilisateur du programme LabView. Celui-ci permet, dans un premier temps, la sélection des photodiodes dont on veut étudier les signaux, la visualisation de ces signaux (Figure 5.5 sur le graphique nommé

"Photodiodes sélectionnées") et la visualisation de la tension d'autopolarisation, V_{DC} (Figure 5.5 sur le graphique nommé "Tension d'autopolarisation"). Dans un second temps, nous pouvons enregistrer sur un intervalle de temps que l'on détermine les signaux voulus en format **.tdms**. En effet, la tension d'autopolarisation étant notre 0 temporel c'est à dire qu'elle nous permet d'avoir l'instant t_0 de l'initiation du plasma, elle est essentielle pour le traitement des données mesurées. Ce programme, nous permet également de stopper l'acquisition des données et du programme à tout moment et de rafraichir les graphiques de visualisation durant l'exécution du programme. Ce dispositif d'acquisition des données, nous permet d'automatiser, non seulement l'acquisition des données mais également leur traitement dans la mesure où leur enregistrement nous permet de les utiliser directement pour l'analyse des mesures.

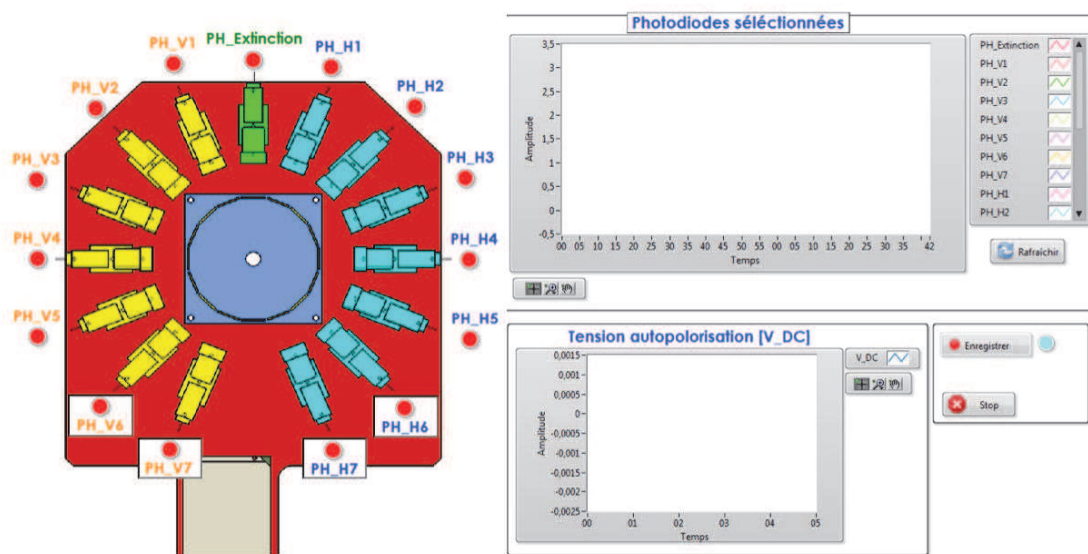


FIGURE 5.5 – Interface graphique du programme LabView pour le contrôle du dispositif de mesure de la diffusion de la lumière

5.4 Théorie de la diffusion de la lumière

5.4.1 Généralités sur la diffusion lumineuse pour les "petites particules" [1]

"**Petites particules**" signifiant des particules de tailles inférieure ou égale à la longueur d'onde incidente.

Théorie de la diffusion de la lumière

Géométrie de diffusion

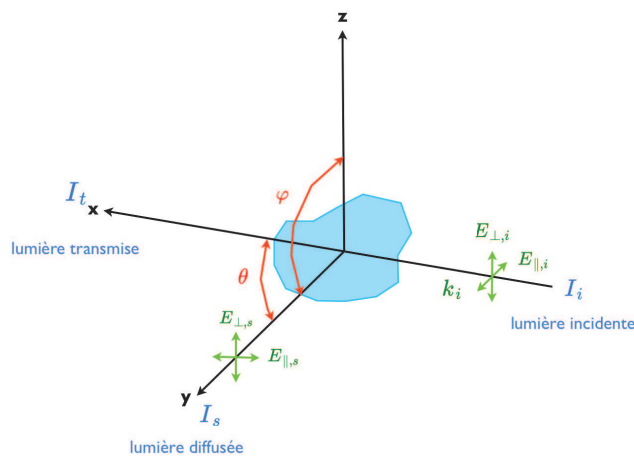


FIGURE 5.6 – Diffusion de la lumière et géométrie du faisceau incident

La diffusion, l'absorption, l'extinction :

Lorsqu'un faisceau lumineux rencontre un obstacle (une particule par exemple), il est possible d'observer trois phénomènes :

- **L'extinction** : la diminution de l'intensité lumineuse lorsque la lumière incidente rencontre un obstacle.
- **La diffusion** : le changement de direction de propagation des photons (même longueur d'onde) dû à l'induction de dipôles dans l'obstacle par rapport à la particule.
- **L'absorption** : la transformation du rayonnement lumineux en d'autres formes d'énergies.

Avec dans tous les cas :

Extinction = diffusion + absorption

Les sections efficaces :

Les sections efficaces d'extinction, de diffusion et d'absorption sont définies à partir des puissances d'extinction, de diffusion et d'absorption et de l'intensité du faisceau incident.

→ **La section efficace d'extinction :**

$$C_{ext} = \frac{P_{ext}}{I_i} \quad (5.1)$$

→ **La section efficace de diffusion :**

$$C_{sca} = \frac{P_{sca}}{I_i} \quad (5.2)$$

→ **La section efficace d'absorption :**

$$C_{abs} = \frac{P_{abs}}{I_i} \quad (5.3)$$

avec P_{ext} puissance d'extinction en [W], P_{sca} puissance diffusée en [W], P_{abs} puissance absorbée en [W] et I_i intensité incidente en [$W.m^{-2}$].

Les facteurs d'efficacité :

Les facteurs d'efficacité sont déduits des sections efficaces. Ils sont définis comme le rapport entre les sections efficaces sur la surface de la particule par rapport à l'obstacle perpendiculaire au faisceau incident. Ces facteurs dépendent dans le cas général de l'orientation de la particule et de l'état de polarisation de la lumière incidente. Ils sont sans dimension.

Pour le cas particulier d'une sphère, ces facteurs dépendent des deux, l'orientation de la particule et de l'état de polarisation de la lumière incidente.

La section efficace géométrique d'une sphère étant :

$$C_{sphère} = G = \pi r_p^2 \quad (5.4)$$

avec r_p le rayon de la particule.

→ **Le facteur d'efficacité d'extinction :**

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi r_p^2} \quad (5.5)$$

→ **Le facteur d'efficacité de diffusion :**

$$Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{\pi r_p^2} \quad (5.6)$$

→ **Le facteur d'efficacité d'absorption :**

$$Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{\pi r_p^2} \quad (5.7)$$

Dans tous les cas :

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs}$$

Influence de la polarisation sur l'intensité diffusée

Dans le cas d'une **onde plane**, la solution des équations de Maxwell montre que le vecteur transversale du champs électrique de la lumière est composé de deux polarisations $E_{\perp}$ et $E_{\parallel}$ orthogonales entre elles.

$$\begin{pmatrix} E_{s,\parallel} \\ E_{s,\perp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \frac{e^{-ikR-ikz}}{ikR} \begin{pmatrix} E_{i,\parallel} \\ E_{i,\perp} \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

La lumière incidente et diffusée sont donc caractérisées par les paramètres de Stokes, $S(I_{\parallel}, I_{\perp}, U, V)$

Pour la lumière diffusée, les paramètres de Stokes, $S(I_{s,\parallel}, I_{s,\perp}, U_s, V_s)$ sont définis tel que :

$$\begin{aligned} I_{s,\parallel} &= \langle E_{s,\parallel} E_{s,\parallel}^* + E_{s,\perp} E_{s,\perp}^* \rangle \\ I_{s,\perp} &= \langle E_{s,\parallel} E_{s,\parallel}^* - E_{s,\perp} E_{s,\perp}^* \rangle \\ U_s &= \langle E_{s,\parallel} E_{s,\perp}^* + E_{s,\perp} E_{s,\parallel}^* \rangle \\ V_s &= i \langle E_{s,\parallel} E_{s,\perp}^* - E_{s,\perp} E_{s,\parallel}^* \rangle \end{aligned} \quad (5.9)$$

La relation entre la lumière incidente et la lumière diffusée est définie par :

$$\begin{pmatrix} I_{s,\parallel} \\ I_{s,\perp} \\ U_s \\ V_s \end{pmatrix} = \frac{1}{k^2 R^2} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_{i,\parallel} \\ I_{i,\perp} \\ U_i \\ V_i \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

Soit :

$$\{I_{s,\parallel}, I_{s,\perp}, U_s, V_s\} = \frac{1}{k^2 R^2} F(\theta, \varphi) \{I_{i,\parallel}, I_{i,\perp}, U_i, V_i\} \quad (5.11)$$

Avec $\{I_{s,\parallel}, I_{s,\perp}, U_s, V_s\}$ les paramètres de Stokes de la lumière diffusée, $\{I_{i,\parallel}, I_{i,\perp}, U_i, V_i\}$ les paramètres de Stokes de la lumière incidente, $F(\theta, \varphi)$ facteurs de forme (dépendant de la forme et de la taille des particules diffusante), $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ le vecteur d'onde et R la distance inter-particules.

La diffusion et l'extinction par un nuage de particules :

Dans un nuage de particules non similaires :

Dans un nuage de particules non similaires, l'intensité incidente est la même pour chaque particule. Il est donc possible d'écrire pour chaque particule :

$$I_{i,j} = \frac{1}{k^2 R^2} F(\theta, \varphi)_j I_i \quad (5.12)$$

avec j , l'indexation des particules.

Par sommation des facteurs de formes (les effets de phases étant négligés) :

$$F(\theta, \varphi) = \sum_j F(\theta, \varphi)_j \quad (5.13)$$

Ceci peut-être appliqué pour un élément de volume V contenant N particules identiques par unité de volume caractérisé par le même facteur de forme. Le nombre de particules dans cet élément est NV .

L'intensité diffusée est donc :

$$I_s = \frac{NV}{k^2 R^2} F(\theta, \varphi) I_i \quad (5.14)$$

Dans un nuage de particules sphériques de même composition mais de tailles différentes ::

La densité de particule $N(r_p)$ en $[cm^{-3}]$ dans un intervalle dr_p est :

$$\int_0^\infty N(r_p) dr_p \quad (5.15)$$

Le coefficient d'extinction qui est égal au total de la section efficace par $[cm^3]$ est :

$$\gamma = \int_0^\infty \pi r_p^2 Q(r_p) N(r_p) dr_p \quad (5.16)$$

Il est alors fréquent de changer la variable du rayon de la particule r_p par la variable x définie ainsi :

$$x = \frac{2\pi r_p}{\lambda}$$

L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction est une caractéristique du milieu mettant en évidence le comportement de la lumière dans ce milieu. Noté n , il est sans dimension.

$$n = \frac{c}{v} \quad (5.17)$$

avec c la vitesse de la lumière dans le vide et v la vitesse de la lumière dans le milieu.

L'indice de réfraction complexe :

Lorsque le milieu est **absorbant**, l'indice de réfraction est un nombre complexe $\tilde{m}$.

Défini par :

$$\tilde{m} = n - i\kappa \quad (5.18)$$

- **La partie réelle :** $[n]$ étant la vitesse de phase.
- **La partie imaginaire :** $[\kappa]$ étant la perte d'absorption (l'atténuation) de l'intensité lorsque l'onde électromagnétique se propage à travers le milieu.

Dans le cas général, la propagation d'onde électromagnétique de fréquence angulaire (pulsation) ω dans un milieu homogène est caractérisée par son indice de réfraction complexe :

$$m = \sqrt{(\varepsilon - 4\pi i \frac{\sigma}{\omega})} \quad (5.19)$$

avec σ la conductivité, ε la constante diélectrique.

Il est possible d'exprimer la partie réelle et la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe en fonction de ces constantes :

$$n^2 - \kappa^2 = \varepsilon \quad (5.20)$$

$$2n\kappa = \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \quad (5.21)$$

Le coefficient d'absorption $[\gamma]$:

Loi de Beer-Lambert :

"Soit un rayonnement monochromatique électromagnétique de longueur d'onde λ traversant un milieu transparent. L'intensité de ce rayonnement subit une diminution exponentielle en fonction de la distance parcourue et de la densité N des espèces absorbantes dans ce milieu."

$$I_s[\theta = 0^\circ](\lambda, L) = I_i(\lambda) e^{-\gamma L} \quad (5.22)$$

avec L la longueur du trajet optique en $[m]$ et γ le coefficient d'absorption en $[m^{-1}]$ qui est défini par :

$$\gamma = \frac{\text{absorbance}}{\text{longueur du chemin optique parcouru par un rayonnement électromagnétique}} \quad (5.23)$$

Soit :

$$\gamma = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (5.24)$$

avec $\omega = \frac{2\pi}{\lambda}$ la fréquence angulaire de l'onde électromagnétique, k est le coefficient d'extinction linéique, c la vitesse de la lumière dans le vide.

Pour un angle de 0° , l'intensité diffusée est donc proportionnelle au coefficient d'extinction, la partie imaginaire de l'indice de réfraction.

L'indice de réfraction peut-être inséré dans l'expression du champs électrique d'une onde plane :

$$E(z, t) = \text{Re}(E_0 \cdot e^{(kz - \omega t)}) = \text{Re}(E_0 \cdot e^{i(2\pi(n + i\kappa)\frac{z}{\lambda} - \omega t)}) = e^{-\frac{2\pi\kappa z}{\lambda}} \text{Re}(E_0 \cdot e^{i(kz - \omega t)}) \quad (5.25)$$

avec $k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$ le nombre d'onde (ici complexe), ω la fréquence angulaire.

L'intensité étant proportionnelle au carré du champs électrique, le coefficient d'absorption d'après la **Loi de Beer-Lambert** devient :

$$\gamma = 2k\kappa = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (5.26)$$

Rôle de l'indice de réfraction complexe sur l'extinction et le rayon de la particule :

L'indice de réfraction complexe joue un rôle majeur sur le phénomène d'extinction. Il agit non seulement sur **la déviation du front d'onde** mais également sur **l'absorption**. Etant ainsi l'une des causes de la courbure du front d'onde arrivant sur la particule.

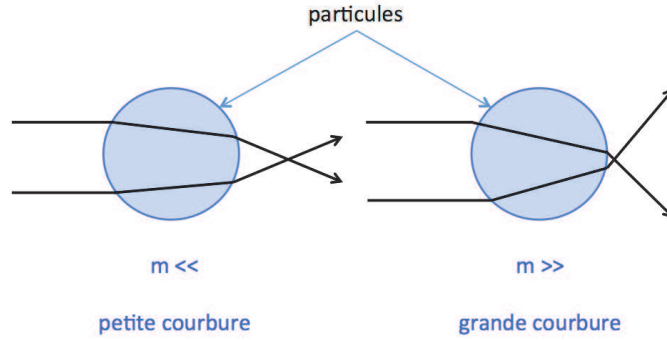


FIGURE 5.7 – Rôle de l'indice de réfraction complexe sur le rayon de courbure

Relation entre l'indice complexe de réfraction et la section efficace d'extinction :

Pour un angle de diffusion $\theta = 0^\circ$, la fonction d'amplitude $S(0) = \sum S_j(0)$

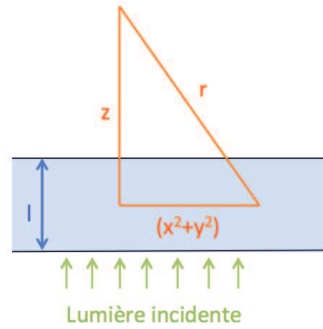


FIGURE 5.8 – Extinction et dispersion par une épaisseur plane-parallèle pour un nuage de particule

L'amplitude totale au sommet est donc :

$$u = u_0 \left\{ 1 + S(0) \sum \frac{1}{ikr} e^{-\frac{ik(x^2+y^2)}{2r}} \right\} \quad (5.27)$$

avec u_0 l'amplitude de l'onde incidente et u l'amplitude de l'onde diffusée.

L'intégration directe donne :

$$u = u_0 \left\{ 1 + \frac{2\pi}{k^2} N l S(0) \right\} \quad (5.28)$$

avec N la densité de particules et l l'épaisseur de l'objet traversé.

Si le matériau est homogène avec un indice de réfraction proche de 1, l'amplitude de l'onde sera :

$$e^{-ikl(\tilde{m}-1)} = 1 - ikl(\tilde{m}-1) \quad (5.29)$$

Par conséquent, l'indice de réfraction moyen est donné par :

$$\tilde{m} = 1 - iS(0) \times 2\pi N k^{-3} \quad (5.30)$$

Où la partie réelle :

$$n = 1 + 2\pi N k^{-3} \text{Im}\{S(0)\} \quad (5.31)$$

et la partie imaginaire :

$$\kappa = 2\pi N k^{-3} \text{Re}\{S(0)\} \quad (5.32)$$

Le coefficient d'absorption étant liée à l'indice de réfraction complexe :

$$\gamma = 2k\kappa = 4\pi N k^{-2} \text{Re}\{S(0)\} = N C_{ext} \quad (5.33)$$

avec $C_{ext} = 4\pi k^{-2} \text{Re}\{S(0)\}$ pour les particules sphériques.

5.4.2 Particules de petites tailles comparées à la longueur d'onde [2]

La théorie de Rayleigh

Conditions :

- | |
|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. $x_p = \frac{2\pi r_p}{\lambda} \ll 1$ 2. $m_p \sim x_p \ll 1$ |
|--|

Avec x_p : le paramètre de taille, r_p : le rayon de la particule, λ : la longueur d'onde de la lumière incidente, m_p : l'indice de réfraction complexe de la particule.

Notons également que chaque particule doit être soumise dans son ensemble au champs électrique $\vec{E}$ homogène.

La matrice de diffusion :

$$\begin{pmatrix} S_1 & S_4 \\ S_3 & S_2 \end{pmatrix} = i k^3 x_p \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (5.34)$$

Rôle de la polarisation :

→ **Si la lumière est polarisée**, l'intensité diffusée dépend de la polarisation :

$$\begin{pmatrix} I_{\perp} \\ I_{\parallel} \end{pmatrix} = I_0 \frac{16\pi^4 r_p^6}{R^2 \lambda^4} \left| \frac{m_p^{\sim 2} - 1}{m_p^{\sim 2} + 2} \right|^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos^2 \theta \end{pmatrix} \quad (5.35)$$

Avec $I_{\perp}$: intensité verticale ou transversale, $I_{\parallel}$: intensité horizontale ou longitudinale, R : la distance inter-particule.

→ **Si la lumière est non polarisée**, l'intensité diffusée devient :

$$I = \frac{1}{2} (I_{\perp} + I_{\parallel}) = I_0 \frac{8\pi^4 r_p^6}{R^2 \lambda^4} F(m_p^{\sim}) \quad (5.36)$$

Facteurs optiques :

Nous introduisons deux facteurs optiques, $E(m_p^{\sim})$ et $F(m_p^{\sim})$.

$$E(m_p^{\sim}) = I m \left(\frac{m_p^{\sim 2} - 1}{m_p^{\sim 2} + 2} \right) \quad (5.37)$$

$$F(m_p^{\sim}) = \left| \frac{m_p^{\sim 2} - 1}{m_p^{\sim 2} + 2} \right|^2 \quad (5.38)$$

Intensité diffusée : lorsque la lumière est **polarisée** devient :

$$I_{p,\perp}(\theta) = k^4 r_p^6 F(m_p^{\sim}) \quad (5.39)$$

$$I_{p,\parallel}(\theta) = I_{\perp}(\theta) \cos^2 \theta \quad (5.40)$$

Avec $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ et θ l'angle d'observation

Les sections efficaces :

→ **Absorption :**

$$C_{p,abs} = 4\pi k r_p^3 E(m_p^{\sim}) \quad (5.41)$$

→ **Diffusion :**

$$C_{p,sca} = \frac{8}{3} \pi k^4 r_p^6 F(m_p) \quad (5.42)$$

→ **Extinction :**

$$C_{p,ext} = C_{p,abs} + C_{p,sca}$$

La section efficace d'absorption est proportionnelle à r_p^3 et celle de la diffusion est proportionnelle à r_p^6 , pour des particules absorbantes très petites face à la longueur d'onde incidente, $C_{p,ext} = C_{p,abs}$ [25].

Pour les **particules sphériques**, la section efficace différentielle d'absorption est défini par :

$$\frac{dC_{p,abs}}{d\Omega} = k^4 r_p^6 F(m_p) \quad (5.43)$$

La théorie de Rayleigh-Debye-Gans (RDG)

Conditions :

1. $|m_p - 1| \ll 1$
2. $k d_p |m_p - 1| \ll 1$

avec d_p , le diamètre des particules.

Théorie :

Une particule trop volumineuse pour être considérée comme un dipôle unique peut être représentée par un assemblage d'éléments simples répondant séparément à la théorie de Rayleigh. Lorsque la particule est de petite taille, le déphasage de chaque élément peut-être négligé, la différence de phase entre les éléments étant alors supposée être déterminée uniquement par leurs positions.

La matrice de diffusion :

$$\begin{pmatrix} S_1 & S_4 \\ S_3 & S_2 \end{pmatrix} = \frac{ik^3(m_p - 1)}{2\pi} f(\theta, \varphi) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (5.44)$$

avec $f(\theta, \varphi)$ la facteur de forme dépendant de la forme et du volume V de la particule.

Facteur de forme :

$$f(\theta, \varphi) = \frac{1}{V} \int_V e^{i\delta} dV \quad (5.45)$$

Pour une **particule sphérique**, le facteur de forme sera défini par, avec $u = 2x_p \sin(\frac{\theta}{2})$:

$$f(\theta, \varphi) = \frac{3}{u^3} (\sin u - u \cos u) \quad (5.46)$$

Rôle de la polarisation sur les intensités diffusées :→ **Si la lumière est polarisée perpendiculairement**

$$S_1 S_1^* = \left[\frac{3}{u^3} (\sin u - u \cos u) \right]^2 \quad (5.47)$$

→ **Si la lumière est polarisée parallèlement**

$$S_2 S_2^* = \left[\frac{3}{u^3} (\sin u - u \cos u) \right]^2 \cos^2 \theta \quad (5.48)$$

L'amplitude du vecteur d'onde diffusé :

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2} \quad (5.49)$$

Pour une **polarisation perpendiculaire**, l'intensité diffusée aura une décroissance en $I_q \sim q^{-4}$.

Propriété de la diffusion d'un agrégat :

Possibilité d'estimer les propriétés de diffusion d'un agrégat de particules sphériques. Les effets multiples de la diffusion et les interactions entre les particules sont alors négligés et négligeables

→ **L'intensité diffusée :**

$$I_{a,\gamma}(\theta) = n_p^2 I_{p,\gamma}(\theta) \quad (5.50)$$

avec $I_{a,\gamma}(\theta)$ intensité diffusée pour un agrégat, $I_{p,\gamma}(\theta)$ intensité diffusée pour une seule particule, n_p le nombre de particules à l'intérieur de l'agrégat et γ perpendiculaire ou parallèle.

Pour une intensité diffusée polarisée **perpendiculairement** :

$$I_{a,\perp}(\theta) = n_p^2 I_{p,\perp}(\theta) = n_p^2 k^4 r_p^6 F(m_p^2) \quad (5.51)$$

Pour une intensité diffusée polarisée **parallèlement** :

$$I_{a,\parallel}(\theta) = n_p^2 I_{p,\parallel}(\theta) = n_p^2 I_{\perp}(\theta) \cos^2 \theta \quad (5.52)$$

Les sections efficaces :→ **Absorption :**

$$C_{a,abs} = n_p C_{p,abs} = n_p 4\pi k r_p^3 E(m_p^2) \quad (5.53)$$

avec $C_{a,abs}$ section efficace d'absorption pour un agrégat et $C_{p,abs}$ pour une particule.

→ **Diffusion :**

$$C_{a,sca} = n_p^2 C_{p,sca} = n_p^2 \frac{8}{3} \pi k^4 r_p^6 F(m_p) \quad (5.54)$$

avec $C_{a,sac}$ section efficace de diffusion pour un agrégat et $C_{p,sac}$ pour une particule.

La théorie de Rayleigh-Debye-Gans pour un agrégat fractal (RDG-FA)

Pour un agrégat de particules sphériques :

→ Pour une intensité diffusée polarisée **perpendiculairement** :

$$I_{a,\perp}(\theta) = n_p^2 I_{p,\perp}(\theta) f(q, R_g, D_f) = n_p^2 k^4 r_p^6 F(m_p) f(q, R_g, D_f) \quad (5.55)$$

avec R_g le rayon de gyration, D_f la dimension fractale et $f(q, R_g, D_f)$ le facteur de forme de l'agrégat fractal.

→ Pour une intensité diffusée polarisée **parallèlement** :

$$I_{a,\parallel}(\theta) = I_{a,\perp}(\theta) \cos^2 \theta = n_p^2 k^4 r_p^6 F(m_p) f(q, R_g, D_f) \cos^2 \theta \quad (5.56)$$

Facteurs de forme (Influence des angles de diffusion) :

→ **Petit angle - Régime de GUINIER :**

$$f(q, R_g, D_f) = \exp - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad [q^2 R_g^2 \leq 1.5 D_f] \quad (5.57)$$

→ **Grand angle - Régime de POWER LAW :**

$$f(q, R_g, D_f) = (q^2 R_g^2)^{-\frac{D_f}{2}} \quad [q^2 R_g^2 \geq 1.5 D_f] \quad (5.58)$$

Les sections efficaces :

→ **Absorption :**

$$C_{a,abs} = n_p C_{p,abs} = n_p 4\pi k r_p^3 E(m_p) \quad (5.59)$$

avec $C_{a,abs}$ section efficace d'absorption pour un agrégat et $C_{p,abs}$ pour une particule.

→ **Diffusion :**

$$C_{a,sca} = n_p^2 C_{p,sca} G(k, R_g, D_f) = n_p^2 \frac{8}{3} \pi k^4 r_p^6 F(m_p) G(k, R_g, D_f) \quad (5.60)$$

avec $C_{a,sac}$ section efficace de diffusion pour un agrégat, $C_{p,sac}$ pour une particule et $G(k, R_g, D_f)$ facteur de structure.

→ **Extinction :**

$$C_{a,ext} = C_{a,abs} + C_{p,sca} = n_p C_{p,abs} = n_p 4\pi k r_p^3 E(m_p) + n_p^2 \frac{8}{3} \pi k^4 r_p^6 F(m_p) G(k, R_g, D_f) \quad (5.61)$$

avec $C_{a,ext}$ section efficace d'extinction pour un agrégat.

Le facteur d'extinction pour un agrégat fractal :

$$G(k, R_g, D_f) = \left(1 + \frac{4}{3D_f} k^2 R_g^2\right)^{-\frac{D_f}{2}} \quad (5.62)$$

La section efficace différentielle de diffusion d'un ensemble d'agrégats :

$$\frac{dC_{a,sca}}{d\Omega} = n_p^2 \frac{dC_{p,sca}}{d\Omega} S(q) \quad (5.63)$$

avec $S(q)$ facteur de structure.

$$S(q) = 1 \quad qR_g < 1 \quad (5.64)$$

$$S(q) = C(qR_g)^{-D_f} \quad qR_g > 1 \quad (5.65)$$

où $C \simeq 1.0$ constante empirique.

L'intensité de diffusion mesurée par le détecteur :

$$I_S = c_0 I_0 C_n \frac{dC_{a,sca}}{d\Omega} = c_0 I_0 C_n n_p^2 \frac{dC_{p,sca}}{d\Omega} S(q) = c_0 I_0 C_n n_p^2 k^4 r_p^6 F(m_p) S(q) \quad (5.66)$$

avec C_n la concentration du nombre de particules.

Dans le régime de Rayleigh :

→ Pour des agrégats de distribution en taille **monodispersée :**

$$I_S = c_0 I_0 C_n n_p^2 k^4 r_p^6 F(m_p) \quad (5.67)$$

→ Pour des agrégats de distribution en taille **polydispersée :**

$$I_S = c_0 I_0 C_n M_2 k^4 r_p^6 F(m_p) \quad (5.68)$$

avec M_2 est la seconde impulsion (c'est à dire la variance) de la distribution du nombre de monomères à l'intérieur des agrégats.

Analyse de l'extinction et de la diffusion :

- R_V rayon sphérique en volume équivalent.
- R_{SE} rayon d'analyse de la diffusion (S) et de l'extinction (E).

L'intensité transmise de l'extinction :

$$I_T = I_0 \exp(-\tau_{ext} L) \quad (5.69)$$

avec τ_{ext} la turbidité et L la longueur du système analysé.

La section efficace d'extinction totale :

$$C_{a,ext}^T = C_n(C_{a,abs} + C_{a,sca}) = C_n(n_p C_{p,abs} + n_p^2 C_{p,sca} G(k, R_p)) \quad (5.70)$$

avec C_n la densité du nombre de particules.

$$C_{a,ext}^T = C_n[4\pi n_p k r_p^3 E(\tilde{m}_p) + \frac{8}{3} \pi n_p^2 k^4 r_p^6 F(\tilde{m}_p) G(k, R_p)] \quad (5.71)$$

Si on considère l'extinction dans le régime de Rayleigh :

$$C_{a,abs} \gg C_{a,sca}$$

La section efficace d'extinction totale :

→ Pour des agrégats de distribution en taille monodispersée :

$$C_{a,ext} = 4\pi n_p C_n k r_p^3 E(\tilde{m}_p) \quad (5.72)$$

→ Pour des agrégats de distribution en taille polydispersée :

$$C_{a,ext} = 4\pi n_p M_1 k r_p^3 E(\tilde{m}_p) \quad (5.73)$$

avec M_1 , la première impulsion (c'est à dire le nombre total de monomères par unité de volume) :

$$M_1 = \frac{3C_n n_p}{4\pi r_p^3}$$

La fraction en volume des particules :

→ Pour des agrégats de distribution en taille monodispersée :

$$C_v = C_n n_p \frac{4\pi r_p^3}{3} = \frac{C_{a,ext}}{3kE(\tilde{m}_p)} \quad (5.74)$$

→ Pour des agrégats de distribution en taille polydispersée :

$$C_v = M_1 \frac{4\pi r_p^3}{3} = \frac{C_{a,ext}}{3kE(\tilde{m}_p)} \quad (5.75)$$

Le rayon de volume équivalent :

$$R_{SE}^3 = R_V^3 = r_p^3 \frac{M_2}{M_1} = r_p^3 n_p = \frac{4\pi}{k^3} \frac{E(m_p^*)}{F(m_p^*)} \frac{\frac{I_s}{I_0} c_0}{C_{a,ext}} \quad (5.76)$$

5.5 Algorithmes et traitements de mesures

Nous allons présenter dans les trois parties suivantes les différents algorithmes et traitements que nous avons développés afin de déterminer à partir des mesures acquises, l'évolution temporelle de la taille moyenne et de la densité des nanoparticules dans un plasma d'Argon-Acétylène. Pour ce faire, nous avons dans un premier temps réalisé l'étalonnage du système optique que nous avons présenté plus haut.

5.5.1 Etalonnage du dispositif

Afin de pouvoir utiliser notre diagnostic, nous devons tout d'abord étalonner notre dispositif de mesure. Les photodiodes doivent toutes observer le même volume diffusant situé au centre du réacteur. En effet, celles-ci étant disposées circulairement autour du réacteur à différents angles, le volume de visibilité dépendra de leur angle. Ainsi, la photodiode placée à 90° verra un volume plus petit que celui observé par la photodiode placée à 45° par exemple.

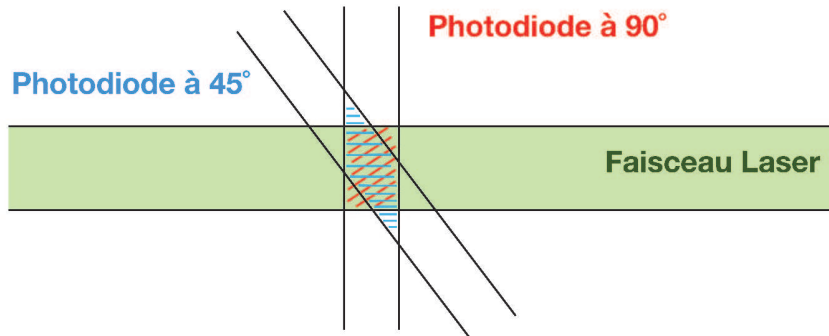


FIGURE 5.9 – Illustration des surfaces vues par les photodiodes à 90° et 45°

Nous étalonnons, donc, notre système afin que chaque photodiode voit le même volume situé au centre du réacteur. Pour ce faire, nous utilisons un gaz diffusant, l'éthylène, nous permettant d'avoir une diffusion constante et régulière car le lobe de diffusion est une sphère, à la pression atmosphérique. Nous relevons les intensités reçues par chaque photodiode Sachant que $I_{\text{étalonnée}} = I_{\text{mesurée}} \times \cos(\theta)$, [1], nous traçons la courbe d'étalonnage pour chaque angle et déterminons à l'aide d'une courbe de tendance le coefficient d'étalonnage.

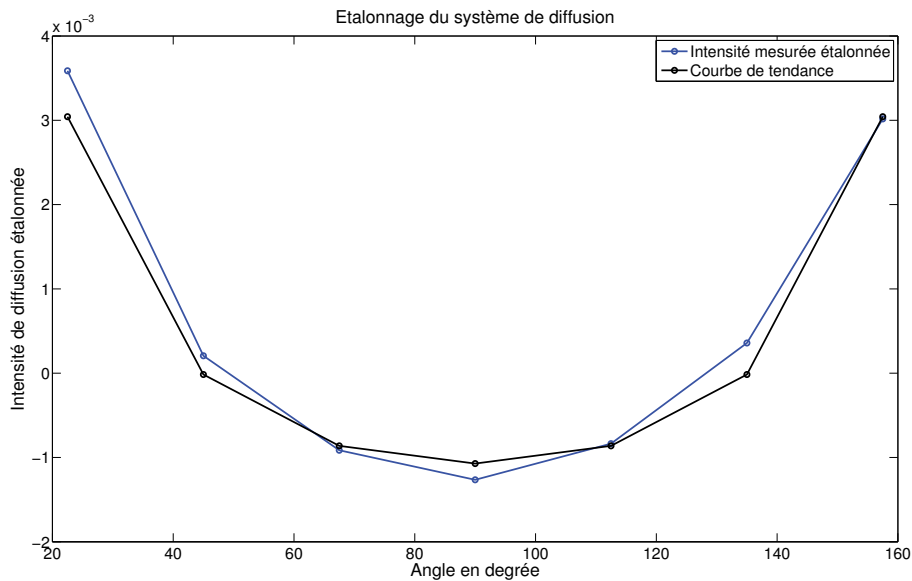


FIGURE 5.10 – Courbe d'étalonnage des photodiodes pour chaque angles

Nous pouvons souligner que nous avons réglé les gains des photodiodes afin qu'elles donnent toutes la même intensité lorsqu'elles sont placées au même angle de diffusion.

5.5.2 Détermination de l'évolution temporelle de la taille des nanoparticules

En se basant sur les travaux du Dr. C. Caumont-Prim et du Dr. J. Yon [26], nous avons développé un algorithme permettant de déterminer l'évolution temporelle de la taille moyenne des nanoparticules. Pour ce faire, nous utilisons, un rapport d'intensité de diffusion en polarisation verticale-verticale aux petits angles. Comme indiquée dans les travaux de Dr. C. Caumont et Dr. J. Yon, nous prenons pour cette méthode l'intensité de diffusion de l'angle 45° comme référence, celui-ci étant compris entre $30^\circ < \theta_{ref} < 50^\circ$ et l'intensité de diffusion de l'angle 90° pour l'angle d'étude, celui-ci devant être supérieur de plus de 10° à l'angle de référence.

Une fois les signaux de diffusion des photodiodes à 90° et à 45° acquis, nous les chargeons afin d'en retirer les données et commençons à les exploiter.

- **1^{ère} étape :** Mise en forme des signaux de diffusion. Dans un premier temps, nous supprimons l'offset des courbes de diffusion. C'est à dire que pour $t = 0$, au moment de l'initiation de la décharge (déduit à l'aide de la tension d'autopolarisation V_{DC}) les valeurs des courbes de diffusion sont remises à 0 ($I_{(t=0)} = 0$). Puis, dans un second temps, nous corrigeons les intensités de diffusion en les multipliant par le sinus de leur angle auquel elles sont placées ($I_{étalonnée} = I_{mesurée} \times \sin(\theta)$).

- **2^{ème} étape :** Calcul des amplitudes du vecteurs d'onde de diffusion. Nous calculons cette amplitude pour les deux angles étudiés, dans notre cas (90° et 45°)

$$q(\theta) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (5.77)$$

avec $\lambda = 532 \text{ nm}$, la longueur d'onde du laser utilisée dans notre dispositif de mesure.

- **3^{ème} étape :** Calcul du rayon moyen des nanoparticules. Dans notre cas, nous considérons le régime de Guinier, pour rappel :

$$f(q^2 R_g^2) = \exp\left(\frac{-(qR_g)^2}{3}\right) \text{ si } (qR_g)^2 < \frac{3}{2} D_f \quad (5.78)$$

Nous aurons alors un rapport des intensités de diffusion étalonnées égal à :

$$\psi = \frac{I_{vv}(\theta_1)}{I_{vv}(\theta_{ref})} = \frac{\int N_p^2 f(q_1^2 R_g^2) \rho(R_g) dR_g}{\int N_p^2 f(q_{ref}^2 R_g^2) \rho(R_g) dR_g} = \frac{f(q_1^2 R_g^2)}{f(q_{ref}^2 R_g^2)} \quad (5.79)$$

avec $I_{vv}(\theta_1)$, l'intensité de diffusion pour l'angle d'étude $\theta_1 = 90^\circ$ pour une polarisation verticale-verticale (c'est à dire que la lumière émise par le laser et reçue par la photodiode doivent avoir la même polarisation, verticale dans notre cas) et $I_{vv}(\theta_{ref})$, l'intensité de diffusion pour l'angle de référence $\theta_{ref} = 45^\circ$ pour une polarisation verticale-verticale. q_1 et q_{ref} étant respectivement l'amplitude du vecteur d'onde de diffusion pour l'angle θ_1 et l'angle θ_{ref} .

Nous obtenons alors pour les intensités de diffusion étalonnées,

$$\frac{I_{vv}(\theta_1)}{I_{vv}(\theta_{ref})} = \exp\left(\frac{1}{3} R_g^2 (-q_1^2 + q_{ref}^2)\right) \times \frac{\sin(\theta_{ref})}{\sin(\theta_1)} \quad (5.80)$$

Nous avons alors le rayon de giration qui s'exprimera :

$$R_g = \sqrt{3 \frac{1}{(-q_1^2 + q_{ref}^2)} \ln\left(\frac{I_{vv}(\theta_1)_{\text{étalonnée}}}{I_{vv}(\theta_{ref})_{\text{étalonnée}}}\right)} \quad (5.81)$$

Considérant, dans notre cas des particules sphériques, nous aurons :

$$R_p = \frac{1}{\sqrt{\frac{3}{5}}} R_g \quad (5.82)$$

avec R_p , le rayon des nanoparticules.

- **4^{ème} étape :** Mise en forme des résultats et corrections. Une fois, les rayons moyens des nanoparticules calculés pour chaque point temporel acquis, nous supprimons les rayons inférieurs ou égaux à 0. Ces erreurs étant dues aux fluctuations des données expérimentales (bruit). Puis, nous moyennons ensuite ces rayons sur un espace temporel Δt afin d'accroître la fiabilité de nos résultats, qui dépendent fortement des signaux de bases acquis expérimentalement.

5.5.3 Détermination de l'évolution temporelle de la densité des nanoparticules

Pour déterminer l'évolution temporelle de la densité des nanoparticules, nous posons dans un premier temps l'indice de réfraction théorique des nanoparticules étudiées en nous basant sur les travaux du Dr. C.Caumont-Prim et du Dr. J.Yon [26]. Pour des particules de carbone (des suies pour [26]) :

$$m = 1.61 - 0.7i \text{ à } \lambda = 532 \text{ nm} \quad (5.83)$$

En nous appuyant sur la Loi de Beer-Lambert [1] :

$$K_{ext} = -\frac{1}{L} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (5.84)$$

où I est l'intensité d'extinction en présence de particules, I_0 l'intensité d'extinction en l'absence de particule et L la longueur du chemin optique à travers le nuage de particules (dans notre cas estimé à 10 cm).

Et sur la théorie de Rayleigh-Debye-Gans (RDG) où le coefficient d'extinction est défini par :

$$K_{ext} = n_p \pi R_p^2 Q_{ext} \quad (5.85)$$

avec rappelons-le n_p , la densité de nanoparticules, Q_{ext} le coefficient d'extinction et R_p le rayon des particules. Ainsi :

$$n_p = \frac{K_{ext}}{Q_{ext}} \times \frac{1}{\pi R_p^2} \quad (5.86)$$

$$\text{avec } Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi R_p^2}$$

Notre algorithme, nous permettant de déterminer l'évolution temporelle de la densité des particules s'organise donc en plusieurs étape :

- **1^{ère} étape :** Chargement des valeurs de l'intensité d'extinction en présence de particule, I_{ext} et détermination de l'intensité d'extinction avant l'allumage plasma sans la présence de nanoparticules, I_0 .
- **2^{ème} étape :** Calcul du coefficient d'extinction, K_{ext} , à l'aide de la Loi de Beer-Lambert pour chacun des points acquis.
- **3^{ème} étape :** Par la suite, nous calculons la section efficace d'extinction à l'aide du code développée par Christian Maetzer à partir des algorithmes de Bohren et Huffman [27]. Nous avons alors $x = \frac{2\pi}{\lambda} \times R_p$ et $C_{ext} = \frac{Q_{ext}}{\pi R_p^2}$ pour chaque points acquis expérimentalement. Les rayons des nanoparticules R_p étant ceux calculés précédemment.
- **4^{ème} étape :** Nous déterminons alors la densité des particules, $n_p = \frac{K_{ext}}{C_{ext}}$ pour chaque points acquis. Puis supprimons toutes les densités inférieures ou égales à 0 et moyennons celles-ci sur un espace temporel Δt afin d'accroître la fiabilité de nos résultats.

Voici, typiquement, les résultats obtenus pour une expérience avec le diagnostic de diffusion de la lumière et les algorithmes de traitement décrits plus haut :

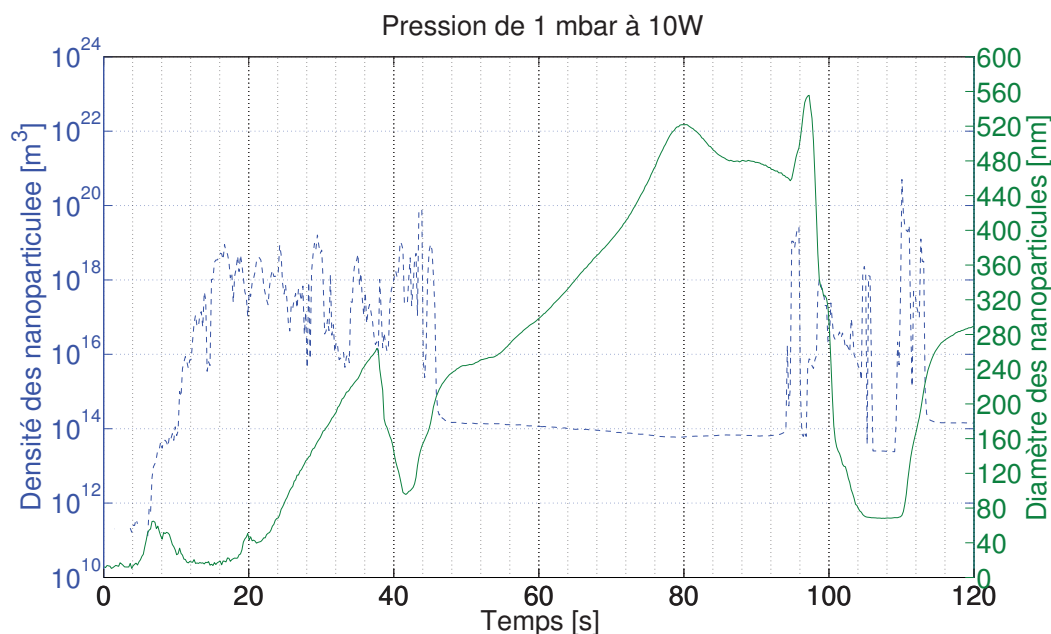


FIGURE 5.11 – Evolution temporelle du diamètre et la densité des nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 1 mbar à 10 W de puissance RF et un temps d'allumage plasma de 120 s par la mesure de l'intensité de diffusion multi-angle de la lumière

5.6 Résultats obtenus pour différentes conditions dans un plasma d'Argon-Acétylène

Nous avons, dans un premier temps, observé l'influence de la pression sur la croissance des nanoparticules dans plusieurs conditions. Nous avons réalisé, pour cela, des expériences dans une gamme de pression allant de 0.4 mbar à 1.6 mbar pour différentes puissances radio-fréquence (de 6W à 10W) dans un plasma d'Argon/Acétylène. Nous pouvons conclure des ces expériences que la cinétique de croissances des nanoparticules varie avec ces deux paramètres. La figure 5.12 met en évidence que plus la pression est élevée dans le réacteur, plus la cinétique de croissance des nanoparticules est rapide. Ces résultats, sont en accord, avec les résultats obtenus par des travaux de recherche effectués précédemment au laboratoire [28]. Notons que nous avons également relevé, que l'augmentation de la puissance radio-fréquence accélère aussi la cinétique de croissance des nanoparticules, comme le montre la figure 5.13.

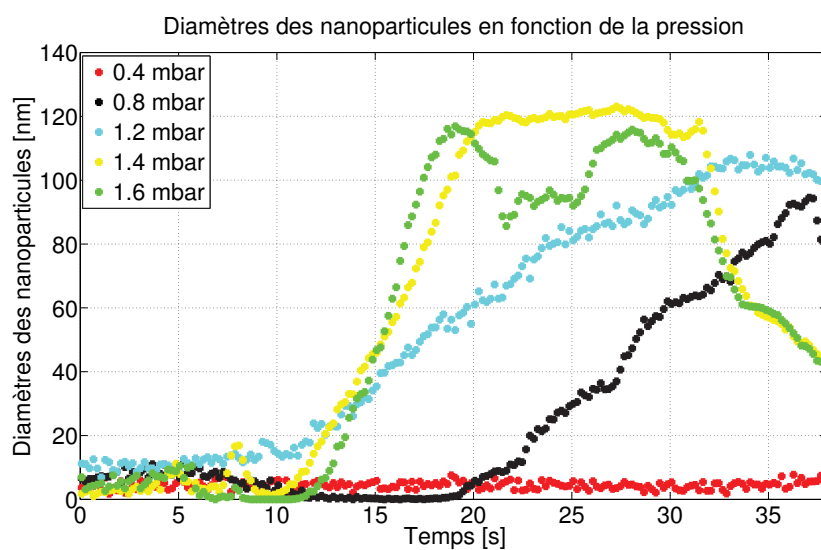


FIGURE 5.12 – Evolution temporelle de la taille des nanoparticules en fonction de la pression pour un plasma d'Argon/Acétylène à une puissance radio-fréquence de 10W

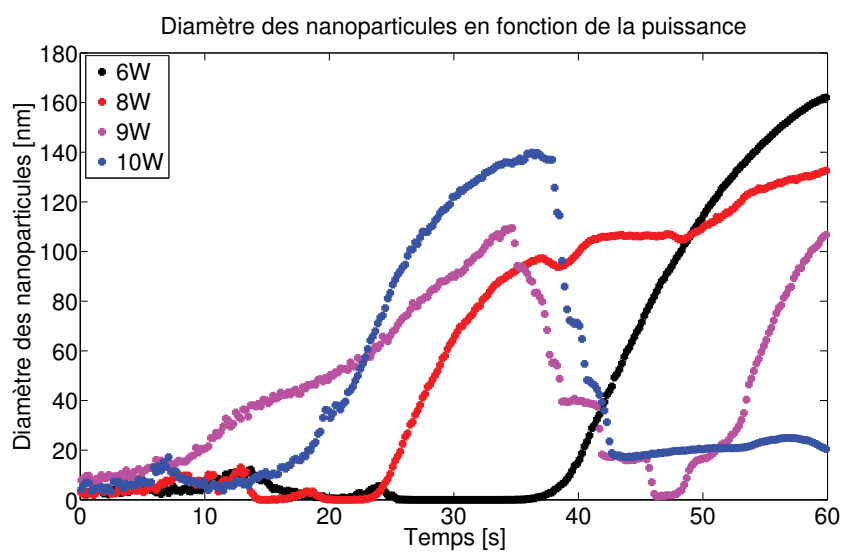


FIGURE 5.13 – Evolution temporelle de la taille des nanoparticules en fonction de la puissance radio-fréquence pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 1 mbar

Nous nous sommes, dans un second temps, intéressés à la variation de la densité des particules en fonction de la croissance de celles-ci pour différentes pressions 0.8 mbar et 1.2 mbar à 6 W de puissance radio-fréquence dans un plasma d'Argon/Acétylène. Nous observons alors des résultats concordant avec les résultats obtenus dans des travaux de recherche antérieurs effectués au laboratoire [28]. C'est à dire, que lors de la première phase de croissance des nanoparticules, il y a une augmentation de la densité des nanoparticules puis lorsque l'agglomération de celles-ci commence, la densité des nanoparticules chute brutalement. Notons que, dans notre cas, pour des nanoparticules de carbone, la chute de la densité des nanoparticules commence pour des tailles de particules relativement élevées (environ 50 nm de diamètre) par rapport à des particules de silicium.

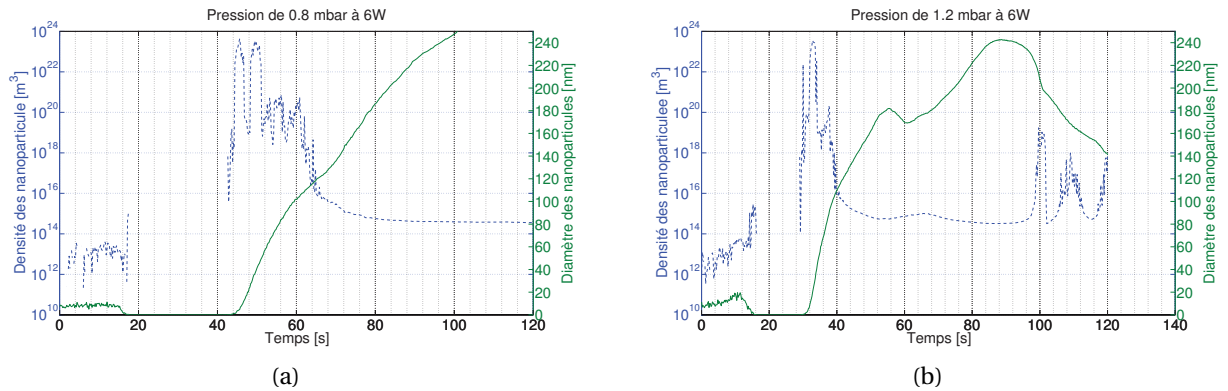


FIGURE 5.14 – Evolution temporelle de la densité des nanoparticules en fonction de l'évolution temporelle de la taille des nanoparticules dans un plasma d'Argon/Acétylène pour une pression de 0.8 mbar (a) et une pression de 1.2 mbar (b)

5.7 Conclusion

Cette méthode de diffusion multi-angles de la lumière laser nous donne donc des résultats en accord avec les travaux de recherche effectués précédemment au laboratoire [28] dans une gamme de pression allant de 0.4 mbar à 1.6 mbar. Au delà de 1.6 mbar, la cinétique de croissance des nanoparticules commencera à être trop rapide pour que les variations des signaux de diffusion collectés par les photodiodes soient tous enregistrées et en dessous de 0.4 mbar, l'intensité des signaux de diffusion deviendra trop faibles pour être détectés par les photodiodes. Il est, donc, envisageable de remplacer les photodiodes par des photomultiplicateurs afin d'accroître la sensibilité des acquisitions des signaux lumineux diffusés. Nous verrons, dans le dernier chapitre, les conclusions que nous avons pu extraire sur les comparaisons de résultats (de densité et de taille moyennes des nanoparticules) effectués dans un plasma d'Argon/Acétylène avec la méthode de caractérisation électrique et la méthode de diffusion multi-angles de la lumière laser. Mais aussi pour des particules injectées dans un plasma d'Argon pur.

Chapitre 6

Méetrologie par sédimentation assistée par plasma

6.1 Introduction

Afin de perfectionner notre ensemble de diagnostics permettant la caractérisation de nanoparticules, nous avons étudié, dans un troisième temps, la sédimentation des nanoparticules après l'extinction de la décharge. Pour ce faire, nous avons adapté une cellule de sédimentation sur le réacteur utilisé pour réaliser des mesures avec le diagnostic de diffusion multi-angles de la lumière et avons modifié celui-ci pour y placer un piège électrostatique. En effet, lorsque la décharge est initiée, les particules créées ou injectées dans le plasma vont être piégées dans le puit de potentiel (qui résulte du fait que la gaine électrostatique suit la géométrie imposée du trou percé à travers l'électrode inférieur à la masse du réacteur). Nous aurons donc une accumulation de particules dans le piège électrostatique. A l'extinction de la décharge, les particules vont tomber dans une cuve en verre équipée de deux barrières lasers qui se trouve juste en dessous du trou. La vitesse de sédimentation des particules de poussière va, alors pouvoir en être déduite, celle-ci étant, dans nos conditions, proportionnelle à la taille des particules. Nous obtiendrons donc, la dispersion en taille des particules de poussière qui composent le nuage.

6.2 Dispositif de mesures

Dans cette partie, nous allons décrire les différents dispositifs de mesure qui composent notre diagnostic de sédimentation, à savoir la cellule servant à la sédimentation des particules, les dispositifs optiques et électroniques qui la composent.

6.2.1 Dispositif global de la cellule de sédimentation

L'adaptation du dispositif de sédimentation sur le réacteur (servant lors des mesures de diffusion multi-angles de la lumière) s'est déroulée en deux étapes. Il a fallu, dans un premier temps, créer un piège électrostatique en perçant un trou dans la flasque inférieure et l'électrode à la masse du réacteur. Puis dans un second temps, adapter la cellule de sédimentation équipée de deux barrières lasers et de deux photodiodes sur ce même réacteur.

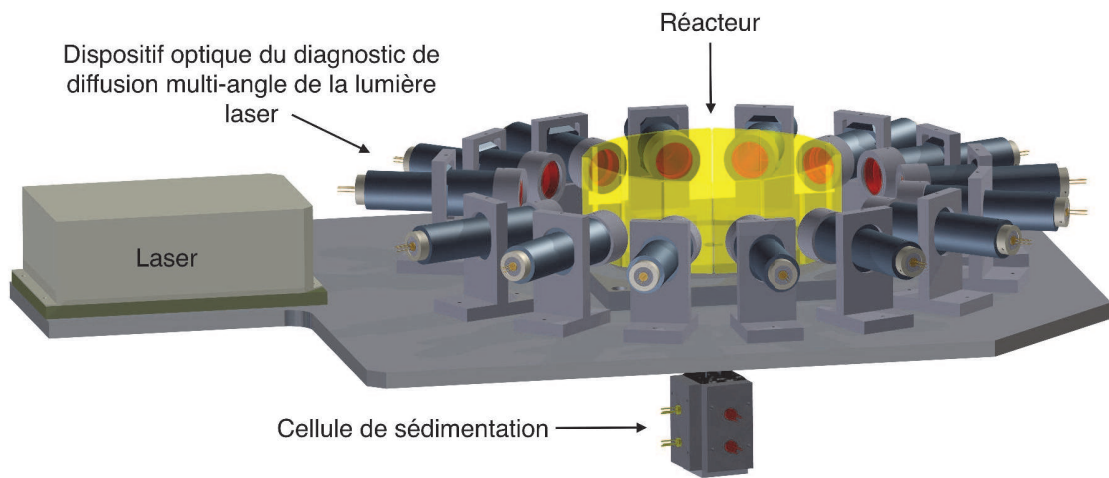


FIGURE 6.1 – Schéma du réacteur avec le dispositif de sédimentation

Voici les étapes de mesures de ce dispositif de mesure par sédimentation assistée par plasma :

- **Étape 1 :** On injecte ou crée des nanoparticules dans la décharge. Celles-ci vont s'accumuler dans le piège électrostatique où elles sont immobiles en lévitation.
- **Étape 2 :** On éteint la décharge, le nuage de poudre commence à sédimenter. Celui-ci va traverser la première barrière laser au bout de quelques dizaines de seconde. Le signal lumineux diffusé par le nuage va être enregistré à l'aide de la première photodiode placée à 90° du premier faisceau laser incident.
- **Étape 3 :** Continuant à sédimenter le nuage de particules coupe la seconde barrière laser. Le signal lumineux diffusé par le nuage étant alors enregistré à l'aide de la seconde photodiode également placée à 90° du second faisceau laser incident.
- **Étape 4 :** Le décalage temporel entre les deux signaux délivrés par les deux photodiodes permet le calcul de la vitesse de sédimentation du nuage de particules.

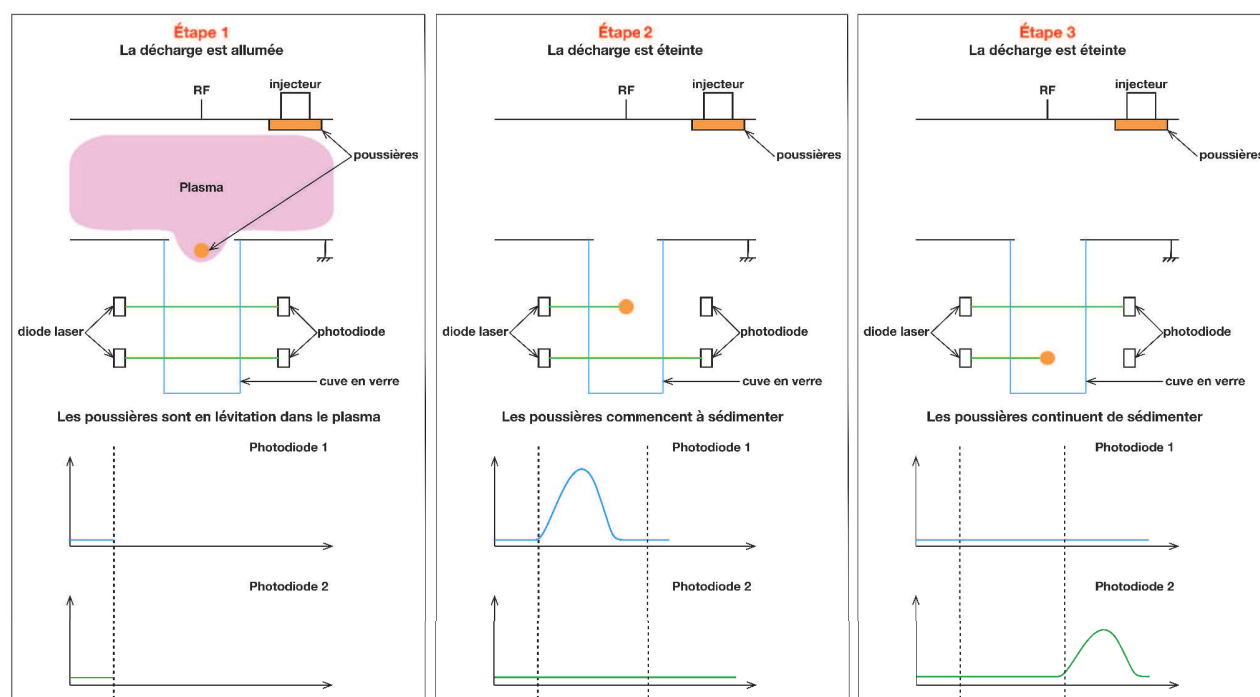


FIGURE 6.2 – Schéma explicatif de la mesure de la vitesse de sédimentation des poussières

Les photodiodes sont placées à 90° par rapport aux diodes lasers. Ce dispositif ayant été mis en place par le Dr. Wattiaux [4], nous l'avons adapté au réacteur utilisé pour les mesures réalisées avec le diagnostic de diffusion multi-angles de la lumière et optimisé afin qu'il soit adapté à l'analyse de particule de petites tailles, en amplifiant suffisamment les signaux acquis.

6.2.2 Dispositifs optique et électronique associés aux diodes lasers

Afin d'optimiser le dispositif de sédimentation assistée par plasma, nous avons amélioré les dispositifs électronique et optique associés aux diodes lasers. Pour augmenter la diffusion par le nuage de particules, nous avons choisi d'intégrer à notre dispositif des diodes lasers infrarouges AlGaAs ($\lambda = 785 \text{ nm}$) hautes puissances (100 mW). Celles-ci permettent la diffusion de particules de tailles inférieures à 100 nm. De plus, afin d'avoir les mêmes caractéristiques et performances du faisceau sur les deux barrières lasers du dispositif, nous alimentons les diodes lasers avec des cartes de régulation de courant (cartes de contrôle laser) de type N (iC-Wk2D). Cette carte permettra de délivrer un courant constant dans les diodes lasers, les faisceaux lasers délivreront alors la même puissance au cours du temps (entre 50 mW et 80 mW dans nos conditions). Enfin, une lentille permet de collimater chaque faisceau laser de manière à ce que ceux-ci ne s'entrecroisent pas, évitant ainsi les interférences entre les signaux diffusés par le nuage de particules.

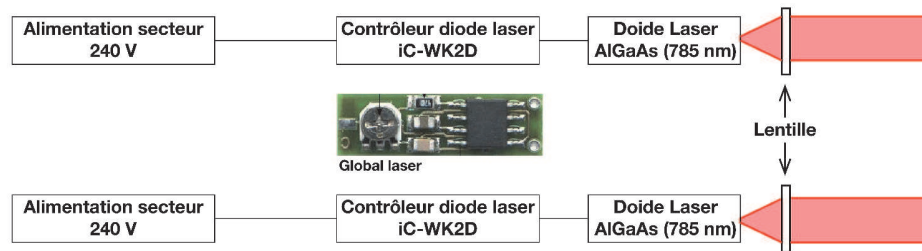


FIGURE 6.3 – Schéma du dispositif électronique et optique des diodes lasers

6.2.3 Dispositif optique et électronique associés aux photodiodes

Après avoir optimisé les dispositifs optique et électronique des diodes lasers, nous nous sommes intéressés à ceux des photodiodes. L'importance d'optimiser les systèmes optiques et électronique des photodiodes est présente au niveau des signaux de mesures acquis. Plus les photodiodes seront sensibles plus le signal de mesure sera net (c'est à dire que le signal sera moins bruité et plus intense) avec un rapport signal sur bruit élevé. De même que, plus les informations lumineuses reçues par la photodiode sont amplifiées, plus les signaux de mesures sont intenses, les rendant plus exploitables. Nous avons choisi d'utiliser, ici, des photodiodes ultra-rapide (S5972 Series) avec une réponse spectrale maximale proche de la longueur d'onde d'émission des diodes lasers ($\lambda = 785 \text{ nm}$) et une fréquence de réponse à 500 MHz pour une sensibilité de 0.3 A/W. Nous ajoutons à ces photodiodes une carte d'amplification à deux canaux, nous permettant d'amplifier simultanément les deux signaux provenant des deux photodiodes. L'amplification est réalisée à l'aide d'un amplificateur trans-impédance ayant un gain de 10^7 V/A et un gain de tension de tension de 100 V/V. Des lentilles seront apposées aux photodiodes afin de focaliser les signaux lumineux provenant de la diffusion de la lumière laser par les nanoparticules.

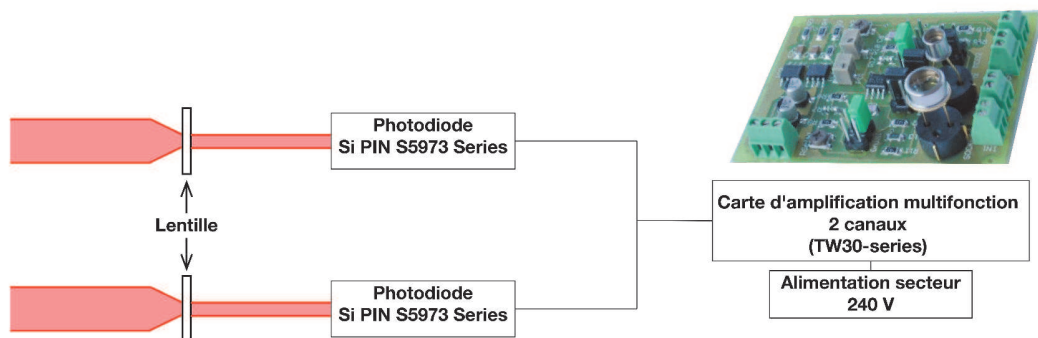


FIGURE 6.4 – Schéma du dispositif électronique et optique des photodiodes

Voici, pour conclure, une vue d'ensemble du dispositif de sédimentation assistée par plasma.

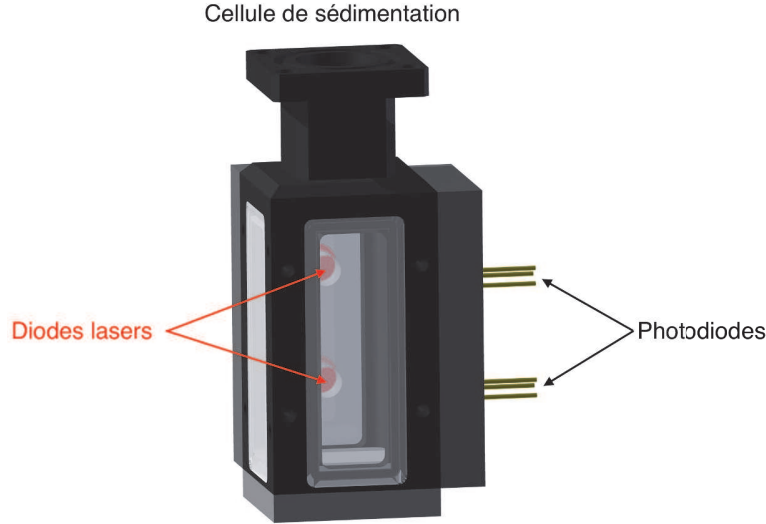


FIGURE 6.5 – Vue d'ensemble du dispositif de sédimentation assistée par plasma

6.3 Théorie de la sédimentation assistée par plasma

6.3.1 Calcul de la vitesse de sédimentation d'une particule

Le calcul de la vitesse de sédimentation d'une particule peut être déterminé par l'expression du principe fondamental de la dynamique (c'est à dire la seconde lois de Newton) soit :

$$m_d \frac{dv}{dt} = \sum F_{\text{extérieures}} \quad (6.1)$$

avec m_d la masse de la nanoparticule ayant une vitesse v .

Ici, nous ne considérons que les forces de gravité, de friction du gaz et de thermophorèse comme les forces agissant sur cette particule. En effet, seules ces forces ne sont pas négligeables dans nos conditions (un gaz à basse pression). De plus, la thermosphère pourra également être considérée comme négligeable puisque nous considérons un fluide homogène en température. Nous avons alors :

$$m_d \frac{dv}{dt} = m_d \cdot \vec{g} - \vec{F}_n \quad (6.2)$$

où $\vec{g}$ est l'accélération de la pesanteur terrestre, $\vec{F}_n$ la force de friction du gaz à la surface de la particule. Les deux forces étant supposées colinéaires (voir figure 6.6).

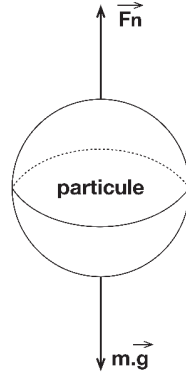


FIGURE 6.6 – Diagramme des forces agissant sur la particule

Approximation pour des sphères dures et prise en compte des collisions inélastiques

PS Epstein et D.B Graves [29],[30] montrent que, la force de friction exercée par le gaz sur une particule sphérique est proportionnelle à la section efficace, si l'on considère, comme élastique la collision entre un gaz à basse pression et une particule solide.

$$F_n = \frac{4}{3} \pi r_d^2 n_n m_n v_{th,n} (v - v_n) \quad (6.3)$$

avec :

- n_n la concentration du gaz
- m_n la masse atomique du gaz
- $v_{th,n}$ la vitesse d'agitation thermique moyenne du gaz
- r_d le rayon de la particule sphérique
- v la vitesse de sédimentation de la particule sphérique

La solution de l'équation différentielle de la seconde lois de Newton sera la vitesse de sédimentation d'une poussière de rayon r_d .

$$\tau \frac{dv}{dt} + v = \tau g - v_n \quad (6.4)$$

τ représentant le temps caractéristique associé à la vitesse de la particule définit par :

$$\tau = \frac{3m}{4\pi r_d^2 n_n m_n v_{th,n}} \quad (6.5)$$

La particule atteint donc 95% de sa vitesse de sédimentation finale au bout de trois fois la durée τ . La vitesse de sédimentation est, alors, régie par une loi du premier ordre en l'absence de flux de gaz. Soit :

$$v = \tau \cdot g \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \right) \quad (6.6)$$

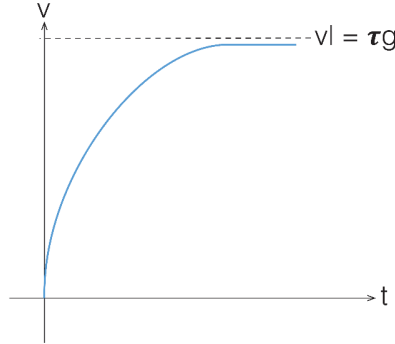


FIGURE 6.7 – Evolution temporelle de la vitesse de sédimentation des particules

v_l étant la vitesse limite atteinte par la particule lors de la sédimentation.

Cependant, dans notre cas, seul les collisions élastiques entre les atomes du gaz et la surface de la particule sont prises en compte. Ce qui ne correspond pas tout à fait à la réalité puisqu'il existe des collisions inélastiques entre les atomes du gaz et ceux de la particule. Dans l'approche microscopique, les collisions entre les atomes de la particule et les atomes du gaz consistent en une absorption puis en une ré-émission des atomes de gaz par la particule. Celle-ci n'étant plus considérée comme une interface lisse et rigide mais comme un ensemble d'atomes qui interagissent avec le gaz environnant. Nous aurons, de ce fait, une augmentation respective de la température des atomes de gaz et des atomes de la particule lors de l'échange d'énergie. Epstein [29] démontre, alors que, si la taille de la particule est très inférieure au libre parcours moyen des atomes de gaz (c'est à dire dans notre cas puisque le libre parcours moyen de atomes de gaz est toujours supérieur à $100\mu m$ dans nos conditions expérimentales) la force de friction du gaz augmente d'environ 40% par rapport au cas précédent :

$$F_n = \frac{4}{3} \pi r_d^2 n_m m_n v_{th,n} (v - v_n) \left(1 + \frac{\pi}{8} \right) \quad (6.7)$$

(Résultat expérimentalement vérifié pas Lui et Al [31].

Ainsi, la constante de temps de la vitesse de sédimentation de la particule sera :

$$\tau = \frac{3m}{4\pi r_d^2 n_m m_n v_{th,n} (1 + \frac{\pi}{8})} \quad (6.8)$$

$$\tau = r_d \frac{\rho}{4P (1 + \frac{\pi}{8})} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{8m_n}} \quad (6.9)$$

avec ρ , la masse volumique de la particule et P , la pression du gaz.

Pour un plasma d'argon à une pression de $25Pa$, une température de $300K$ et des particules de masse volumique $\rho = 2,2 \cdot 10^3 kg.m^{-3}$, nous aurons $\tau = r_d \times 31,239s$. C'est à dire que pour une particule de $100nm$, la constante de temps de la vitesse de sédimentation sera de $\tau = 3ms$ avec une vitesse limite

de $v_{l_{5\tau}} = 2,9.10^{-2} m.s^{-1}$. Et pour une particule de $10nm$, la constante de temps de la vitesse de sédimentation sera de $\tau = 0.3ms$ avec une vitesse limite de $v_{l_{5\tau}} = 2,9.10^{-3} m.s^{-1}$.

Le temps caractéristique de la vitesse de sédimentation de la particule est alors proportionnel à la taille de celle-ci.

Dimensionnement de la cellule de sédimentation

D'après les travaux de recherche effectués par le Dr. Wattieaux [4], nous allons sommairement expliquer comment a été réalisé le dimensionnement de la cellule de sédimentation, c'est à dire comment la position des deux barrières laser a été fixée.

Pour la première barrière :

Nous posons, dans un premier temps, L , la distance entre les deux barrières laser et t_1, t_2 , les instants auxquelles une même particule coupe respectivement la première et la seconde barrière laser. La relation liant le temps caractéristique de la vitesse de sédimentation de la particule à la distance entre les barrières lasers et les instants auxquelles elles coupent celles-ci est :

$$L = \tau . g \left(t_2 \left(1 - \exp \left(\frac{-t_2}{\tau} \right) \right) - t_1 \left(1 - \exp \left(\frac{-t_1}{\tau} \right) \right) \right) \quad (6.10)$$

Cependant, la solution de cette équation peut être analytique, si les particules ont atteint leur vitesse limite avant de passer la première barrière laser. Ce qui correspond à 5τ pour qu'une particule atteigne 99,33% de sa vitesse limite. Soit :

$$L = \tau . g (t_2 - t_1) \quad (6.11)$$

et

$$d_{5\tau} = v_{5\tau} . 5\tau \quad (6.12)$$

Ceci est valable tant que $d_{5\tau}$, la distance qu'a parcouru la particule après 5τ est inférieure à la distance L_1 qui sépare la particule piégée dans un plasma et la première barrière laser, c'est à dire :

$$d_{5\tau} \simeq \frac{3\pi k_B T}{8m_n} \left(\frac{\rho . r}{P \left(1 + \frac{\pi}{8} \right)} \right)^2 < L_1 \quad (6.13)$$

Ainsi, pour nos conditions, nous avons fixé $L_1 = 50 \text{ mm}$ [4].

Pour la seconde barrière :

Ayant, comme contrainte de mesurer la vitesse de la particule en un temps inférieur à une minute, il a fallu fixer un espacement L entre les deux barrières lasers. Pour de l'argon à 25 Pa et à une température de 300 K, nous avons alors :

$$L \simeq 1100 \times \frac{\rho . r}{P} (t_2 - t_1) \quad (6.14)$$

L'espacement choisi est alors de 20 mm entre les deux barrières lasers pour les tailles de poudres que nous voulons étudier (c'est à dire inférieures à 100 nm).

Détermination de la distribution en taille de l'échantillon de poudre

Dans la partie précédente, nous avons pu voir que la taille d'une particule peut être déterminée à l'aide de son temps caractéristique τ , qui est proportionnel à la mesure de sa vitesse de sédimentation. Ainsi, lorsque la dispersion temporelle est très faible, c'est le cas pour des échantillons monodispersés, le décalage temporel peut être estimé par le calcul de l'intercorrelation des signaux reçus par les photodiodes.

$$C(\tau_c) = \int_0^\infty s_1(t) s_2(t - \tau_c) d\tau_c \quad (6.15)$$

Le résultat de l'opération sera alors maximal quand les deux signaux se superposent le mieux. La taille moyenne de l'échantillon sera alors donnée par :

$$\bar{r}_d = \frac{P(1 + \frac{\pi}{8})L}{\rho \cdot g} \sqrt{\frac{8m_n}{\pi k_B T}} \times \frac{1}{(\tau_c)_{C_{max}}} \quad (6.16)$$

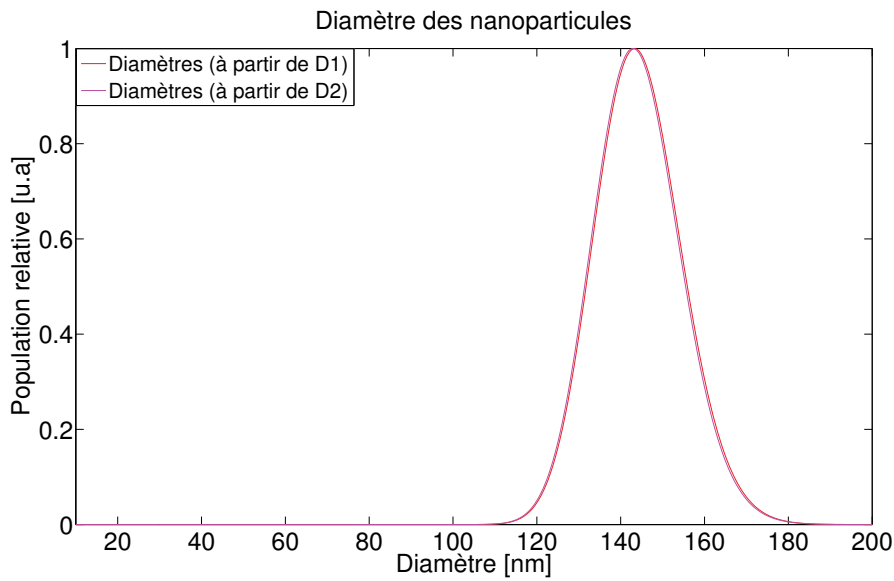


FIGURE 6.8 – Exemple de résultats obtenus par les deux photodiodes, mesurée à 90° par rapport aux faisceaux des diodes lasers pour un plasma d'argon-acétylène à une pression de $P=0.4$ mbar et un temps d'allumage plasma de $t_{on}=5$ s

6.4 Algorithmes et traitements de mesures

Afin de faciliter le traitement des mesures acquises à l'aide de la méthode de sédimentation assistée pas plasma, nous avons mis au point un algorithme permettant de traiter les signaux obtenus par les photodiodes en déterminant leurs écarts temporels et leurs dispersions afin de déterminer la distribution en taille de l'échantillon de poudre.

- **La première étape :** consiste, avant toute chose, à ouvrir les fichiers de mesures issus des photodiodes, ainsi nous avons deux séries de données D1 et D2 correspondant respectivement au signal reçu par la 1^{ère} photodiode et par la 2nd photodiode.
- **La seconde étape :** consiste, quand à elle, à mettre en forme ces signaux afin de pouvoir les exploiter. Pour ce faire, nous définissons une plage de données à traiter, nous permettant de déterminer plus précisément les parties du signal intéressantes à étudier. Puis, nous normalisons les deux signaux, en définissant une ligne de base. C'est à dire que nous fixons un seuil au-dessous duquel les signaux sont considérés comme nuls (nous extrayons, en réalité les données utiles du bruit).

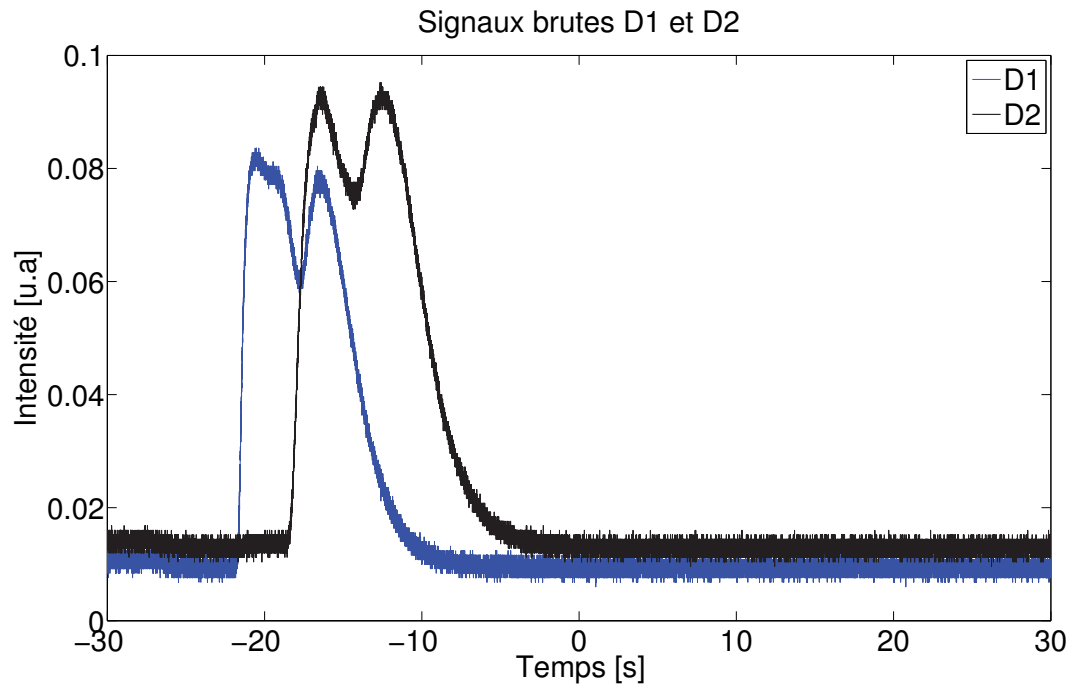


FIGURE 6.9 – Signaux de diffusion bruts obtenus par les deux photodiodes

- **La troisième étape :** est le calcul du diamètre des particules associées aux signaux reçus par les photodiodes. Nous calculons, dans un premier temps, leur somme cumulée normalisée ($S_1(t)$, $S_2(t)$). Permettant, l'obtention de courbes monotones comprise entre 0 et 1. Ceci permet la détermination de l'écart temporel entre les données correspondantes des deux courbes (avec l'aide de seuil).

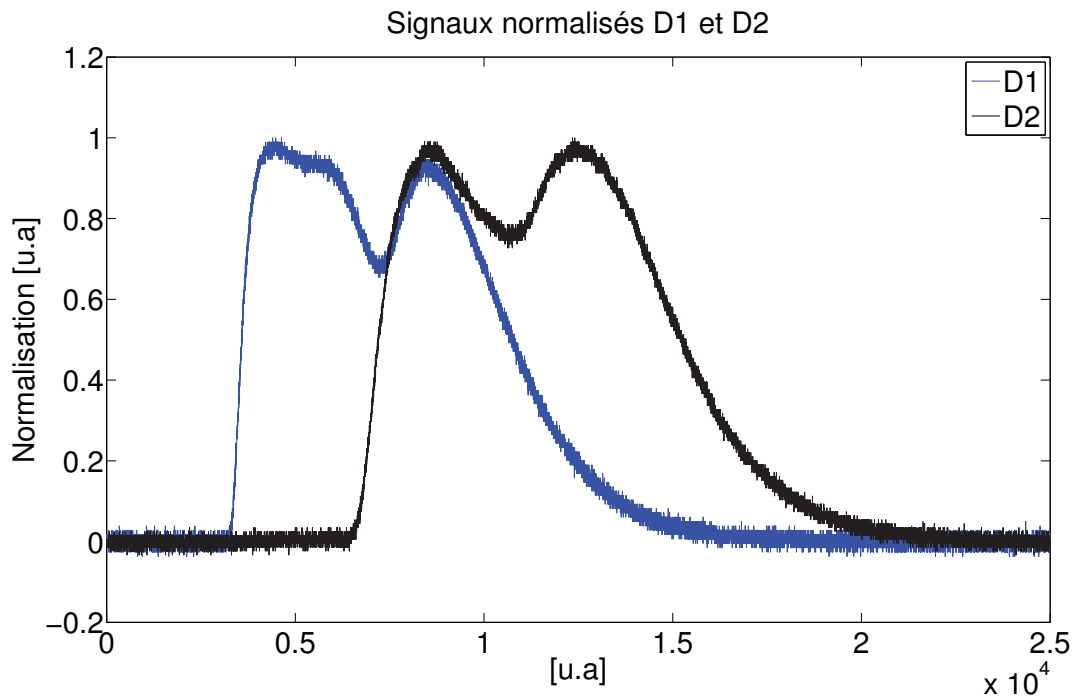


FIGURE 6.10 – Signaux de diffusion obtenus par les deux photodiodes après intégration

Comme visible sur la figure 6.10, on constate que le décalage temporel entre les deux courbes n'est pas constant. Ceci, correspond à la dispersion de la taille des particules de l'échantillon étudié.

Nous calculons, par la suite, les diamètres associés en micromètre. Nous posons alors :

$$diamètre = \frac{2 \times K0 \times P}{\rho(dt)^{-1}} \quad (6.17)$$

avec dt , le décalage temporel de chaque points de mesure entre les deux courbes et $K0$, une constante définie par :

$$K0 = \sqrt{\frac{m_n}{\pi k_B T}} \times \frac{4L}{g} \quad (6.18)$$

Nous obtenons, donc, la taille des particules étudiées.

- **La quatrième étape :** consiste en la détermination de la distribution en taille relative de l'échantillon en analysant la diffusion de la lumière par ces particules. Pour réaliser ceci, nous reprenons le code développé par Christian Metzler à partir des algorithmes de Bohren et Huffman [32]. Ce code basé sur la théorie de Mie, nous oblige à supposer de façon implicite que les particules que nous étudions sont des particules sphériques dont nous connaissons la taille, l'indice de réfraction complexe ainsi que l'angle correspondant à la diffusion. Néanmoins, comme l'a détaillé le Dr. Wattieaux [4], dans une particule dont le matériau est homogène comme c'est le cas, dans nos conditions, la méconnaissance de l'indice de réfraction complexe (qui reste approximatif) n'aura que peu d'influence dans le résultat final. En posant, $x = \frac{2\pi}{\lambda} \times r_d$, pour chaque diamètre trouvé précédemment, nous calculons le facteur d'efficacité de diffusion associé à chaque x . Ceci nous permettant, d'en déduire, la distribution en taille des particules après un tri des diamètres et une normalisation des résultats obtenus.

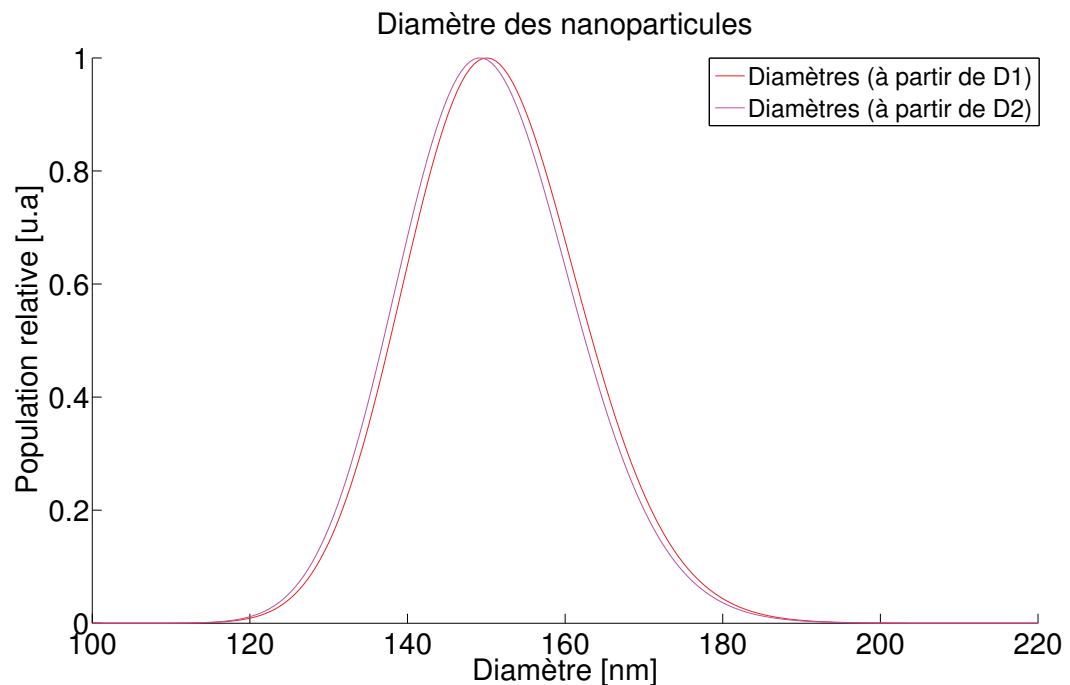


FIGURE 6.11 – Distribution en taille à partir des mesures acquises par la méthode de sédimentation assistée par plasma

Notons que, dans un second temps, nous pourrions déterminer la surface spécifique des particules en posant :

$$\sigma = 6(\rho \cdot diam)^{-1} \quad (6.19)$$

à l'aide d'un lissage log-normal.

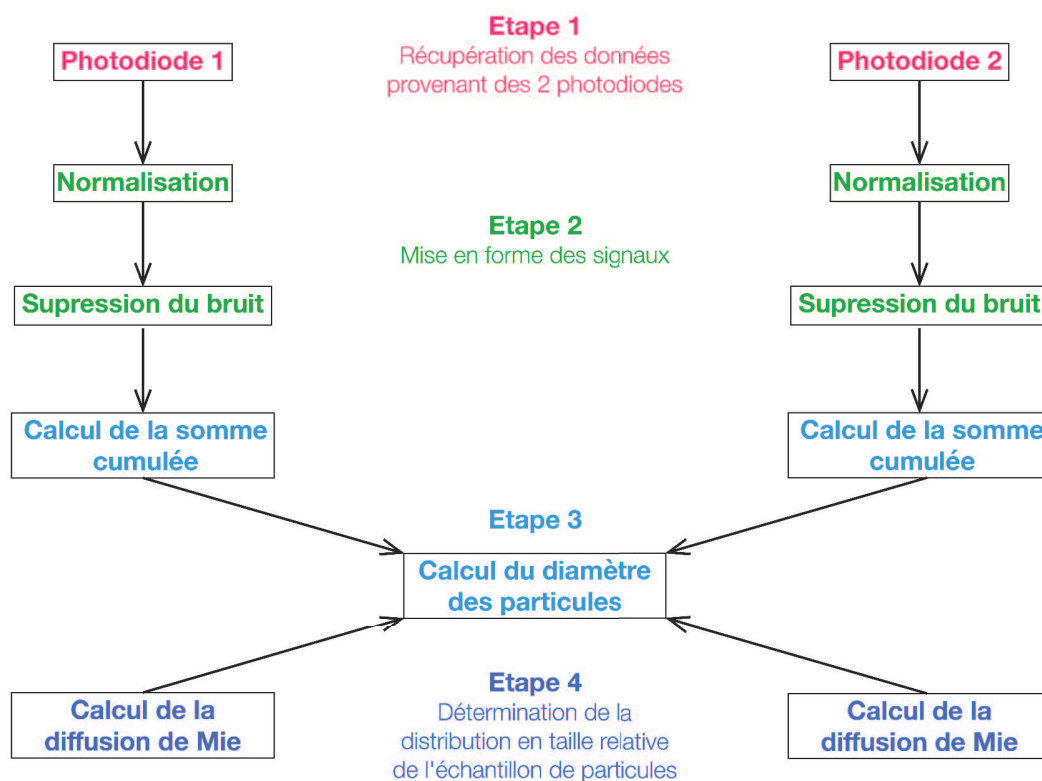


FIGURE 6.12 – Algorithme pour la mesure de la taille des particules par sédimentation [4]

6.5 Résultats pour un plasma capacitif basse pression poudreux (Silane) avec le dispositif de mesures sous-vide

Nous avons, dans un premier temps, analysé les résultats obtenus, avec notre nouveau dispositif de sédimentation assistée par plasma, dans le réacteur de formation de poudre "Silane" (présenté dans le chapitre 4) sous-vide. C'est à dire que l'ensemble du dispositif de caractérisation a été intégré sous-vide dans le réacteur. La cellule de sédimentation étant accolée à la boîte à décharge du réacteur (Voir figure 6.13).

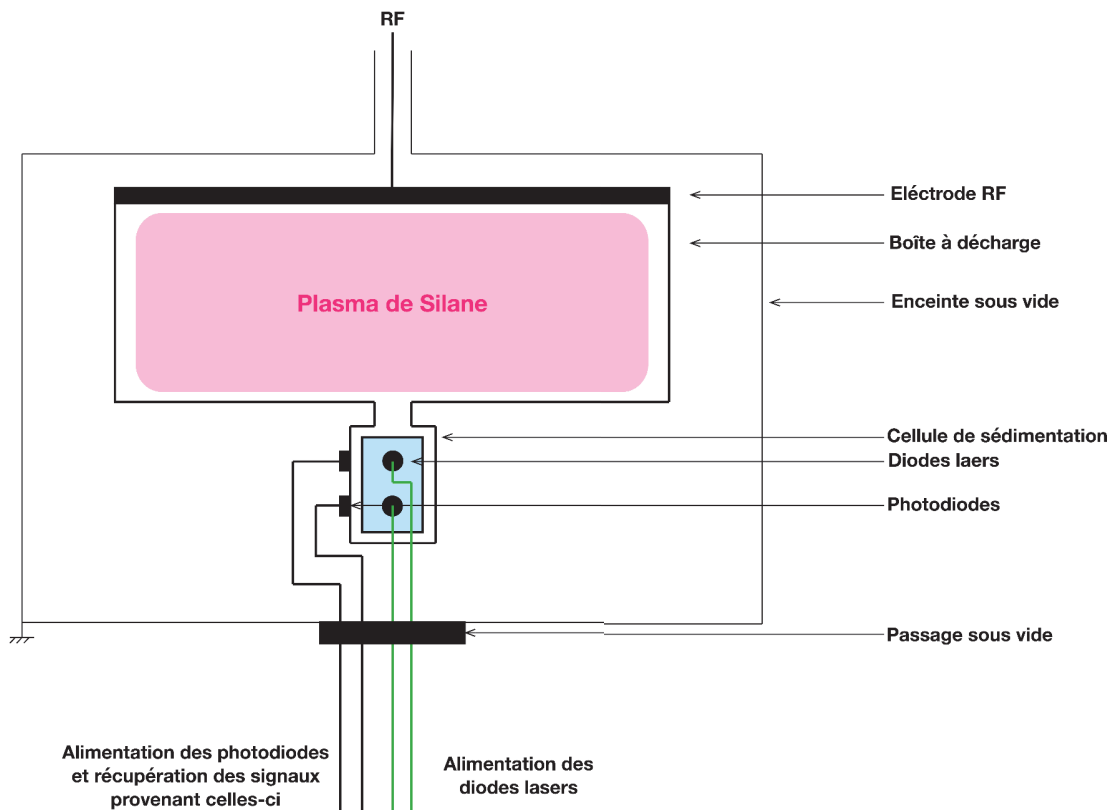


FIGURE 6.13 – Schéma du dispositif expérimental de la sédimentation assistée par plasma dans le réacteur de formation de poudre "Silane" sous-vide

6.5.1 Comparaison des résultats obtenus avec les résultats observés au Microscope Electronique à Transmission (MET)

Nous avons, alors, réalisé de nombreuses expérimentations sur un plasma de Silane pour différentes conditions (variation de la pression, de la puissance RF et du temps d'allumage plasma). Afin de valider, notre dispositif de sédimentation assistée par plasma, pour l'implémenter sur le réacteur utilisé pour les mesures de la diffusion multi-angle de la lumière, nous avons réalisé en parallèle des analyses au Microscope Electronique à Transmission (TEM).

La figure 6.14, nous donne un exemple de résultats obtenus pour un essai à 10W et à 0.4 mbar pour un temps d'allumage plasma de 10s :

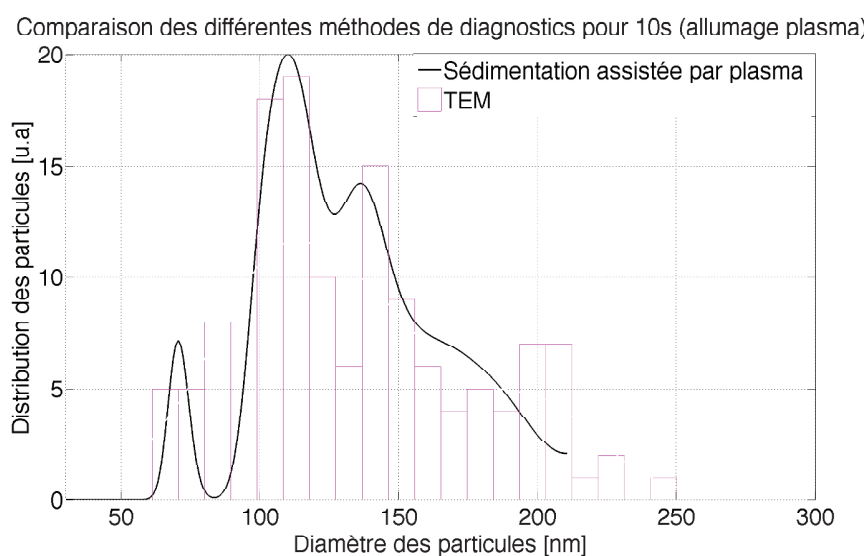


FIGURE 6.14 – Comparaison des résultats obtenus par la méthode de sédimentation assistée par plasma et des résultats obtenus à partir des analyses au TEM pour un plasma de Silane [P-0.4 mbar à 10W avec un $t_{on}=10s$]

La correspondance entre les résultats obtenus avec la méthode de sédimentation assistée par plasma et les résultats obtenus au TEM sont parfaitement cohérents avec des distributions en taille concordantes et des tailles de particules trouvées en adéquation avec les travaux antérieurs réalisés dans le laboratoire [33] (comprise entre 70 nm et 200 nm). La simulation de la méthode de sédimentation assistée par plasma, nous donne, donc, des résultats très satisfaisants. Les résultats obtenus permettant également la distinction de trois populations (ou modes) distinctes de particule, une à centrée sur 70 nm (maximum), une sur 120nm et une sur 140nm .

Au vue de ces résultats satisfaisants, nous avons décidé d'implémenter la diagnostic de sédimentation assistée par plasma sur le réacteur utilisé pour réaliser des mesures avec le diagnostic de diffusion multi-angle de la lumière ("Marguerite").

6.6 Conclusions

La méthode de sédimentation assistée par plasma permet, donc, d'obtenir une distribution en taille moyenne des nanoparticules en accord avec les résultats obtenus, pour les mêmes échantillons de nanoparticules analysés au microscope électronique à transmission. De plus, cette méthode, nous permet également, de voir plusieurs populations de nanoparticules, ce qui pourra permettre l'analyse d'échantillons de nanoparticules poly-dispersées en taille. Une optimisation, au niveau, de la sensibilité des photodiodes pourrait être envisagée pour l'étude de nanoparticules de tailles inférieures à quelques nanomètres, en remplaçant celles-ci par des photomultiplicateurs par exemple. Nous verrons dans le dernier chapitre les conclusions que nous avons pu extraire des résultats effectués sur des poudres injectées dans un plasma d'Argon pur et sur des poudres formées dans un plasma d'Argon/Acétylène. Nous comparerons alors les résultats obtenus par la sédimentation assistée par plasma aux tailles moyennes obtenus par la méthode de caractérisation électrique et de diffusion multi-angles de la lumière laser.

Chapitre 7

Correlation des trois méthodes de diagnostics

7.1 Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous allons effectuer la synthèse des trois méthodes de métrologie que nous avons développées précédemment. Pour ce faire, nous avons adapté nos trois diagnostics sur le même dispositif expérimental, le dispositif expérimental dénommé "Marguerite". Ainsi, nous avons pu, dans un premier temps, corréler les différents résultats que nous obtenons pour la densité des particules (entre le diagnostic de caractérisation électrique et de diffusion multi-angles de la lumière) et pour le rayon moyen des particules (entre les trois diagnostics présentés dans les chapitres précédents en adaptant les résultats pour le diagnostic de sédimentation assistée par plasma qui nous donne la distribution en taille des particules et non la taille moyenne des particules). Cette corrélation, nous a permis, dans un second temps, d'utiliser l'ensemble de ces différents diagnostics pour pouvoir déterminer l'évolution temporelle de l'indice de réfraction complexe des particules, en nous basant sur les résultats du rayon moyen des particules obtenus par la méthode de la diffusion multi-angle de la lumière et les résultats de la densité électronique obtenus par la méthode de la caractérisation électrique.

7.2 Mise en place des trois diagnostics sur le dispositif expérimental "Marguerite"

Nous allons rapidement détailler le dispositif expérimental complet et son dispositif d'acquisition. La mise en place des trois dispositifs expérimentaux sur le même dispositif expérimental nous contraint à quelques modifications mécaniques (du dispositif expérimental) et logiciels (du système d'acquisition).

7.2.1 Description du système complet

Pour des raisons pratiques, que ce soit au niveau de l'étalonnage du système optique du diagnostic multi-angles de la lumière ou mécanique, nous avons adapté nos trois diagnostics sur le réacteur "Marguerite". Nous avons donc, dans une première étape, adapté le système de sédimentation assistée par plasma, en perçant notre électrode à la masse ainsi que la flasque inférieure de façon à pouvoir créer un puits de potentiel électrostatique puis à adapter la cellule de sédimentation afin qu'elle se trouve en dessous de notre puits de potentiel électrostatique. Dans une deuxième étape, nous avons placé le boîtier de mesure de caractérisation électrique entre l'électrode RF et la boîte d'accord du générateur sans difficulté, ce dispositif étant peu encombrant et ne nécessitant aucune adaptation particulière au niveau du réacteur.

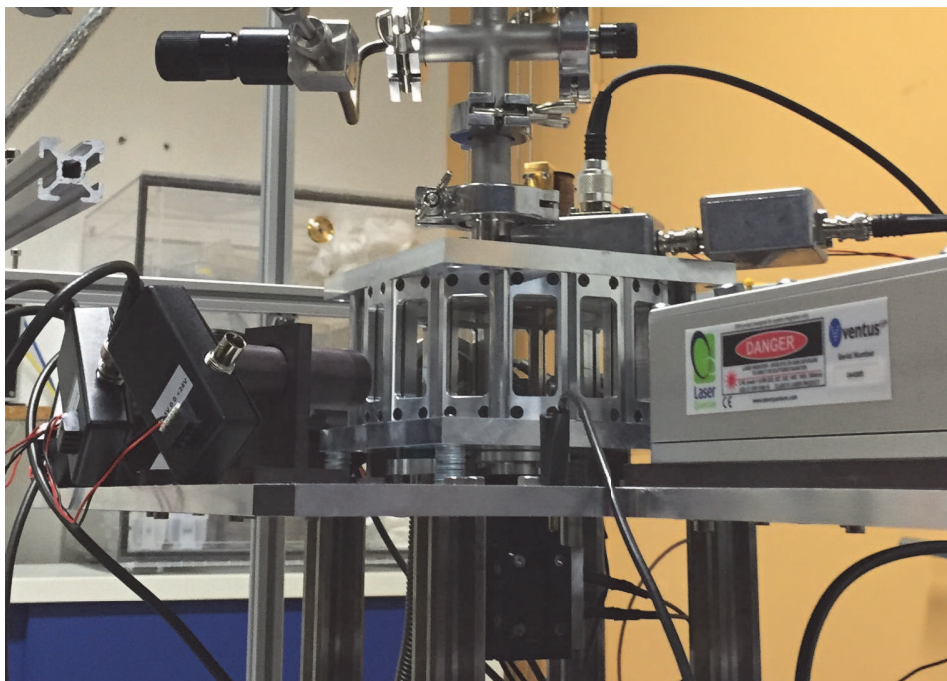


FIGURE 7.1 – Photo du dispositif expérimental avec les trois diagnostics de métrologie

7.2.2 Description du dispositif d'acquisition

Afin de faciliter l'acquisition simultanée des données pour les trois diagnostics, nous avons utilisé la carte d'acquisition National Instrument (BNC 6363), décrite précédemment (Chapitre 5). La carte d'acquisition National Instrument n'ayant pas suffisamment de sorties analogiques pour acquérir l'intégralité des signaux provenant de nos trois diagnostics, nous avons choisi d'acquérir, pour la diffusion de la lumière, les signaux provenant des photodiodes polarisées en vertical aux angles, 22.5° , 45° , 67.5° et 90° ainsi que le signal d'extinction provenant de la photodiode à 0° , pour la caractérisation électrique,

le signal du courant RF, de la tension RF et de la tension d'autopolarisation et pour la sédimentation, les signaux provenant des deux photodiodes présentes sur la cellule de sédimentation. De plus, nous avons choisi dans cette dernière partie de nous focaliser d'avantage sur les signaux reçus par les photodiodes de la méthode de diffusion multi-angles de la lumière aux angles de 45° et 90° (L'angle à 45° étant, comme vu précédemment, notre angle de référence et l'angle à 90° , notre angle d'étude), l'angle auquel les photodiodes de la méthode de sédimentation étant de 90° . Nous pourrions, donc, comparer plus aisément les résultats obtenus par la méthode de diffusion multi-angles de la lumière et par la méthode de sédimentation assistée par plasma. Enfin, afin d'optimiser ces acquisitions, nous avons développé une interface LabView, nous permettant, d'une part, d'acquérir et enregistrer (en fichier **.tdms**) l'intégralité des dix signaux définis plus haut, selon un temps que l'utilisateur détermine. Et d'autre part, de visualiser en temps réel, sur des graphiques différents les signaux provenant des photodiodes du système de diffusion multi-angle de la lumière, qui sont visibles sur le graphique nommé "Diffusion de la lumière", les signaux provenant des photodiodes du système de sédimentation assistée par plasma, qui sont visibles sur le graphique nommé "Sédimentation" et les signaux électrique provenant du boîtier de mesure du système de caractérisation électrique, qui sont visibles sur le graphique nommé "Caractérisation électrique".

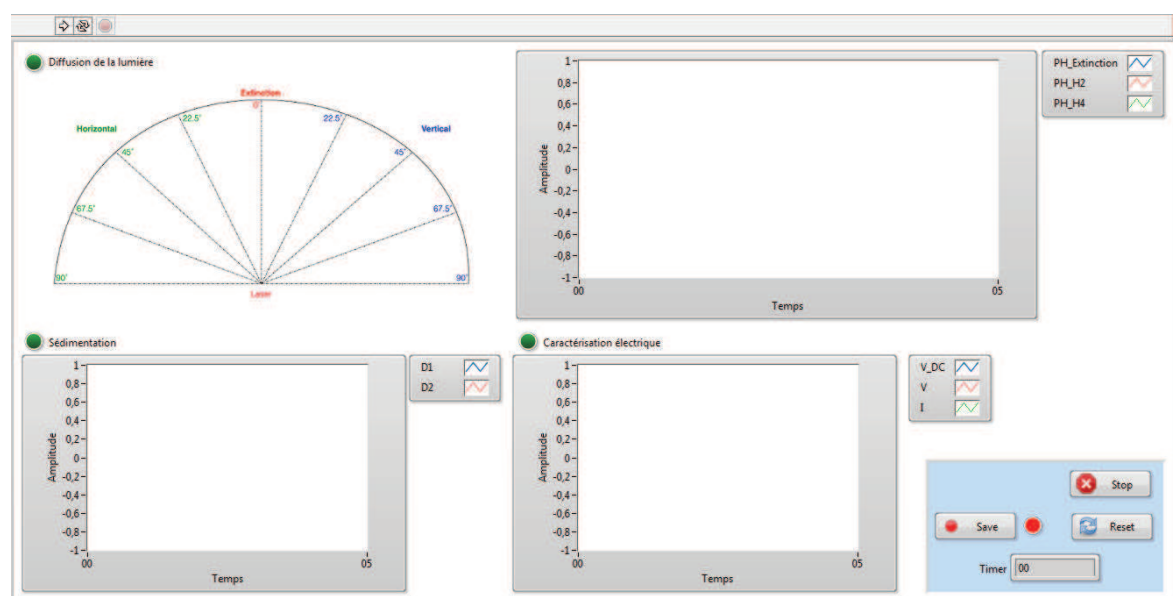


FIGURE 7.2 – Interface utilisateur du programme LabView pour le contrôle des trois dispositifs de métrologie des nanoparticules

Notons, également que l'utilisateur peut également déterminer le nom de sauvegarde de son fichier de mesure, stopper l'acquisition des données à tout moment et rafraîchir les graphiques de visualisations des données durant l'exécution du programme.

7.3 Algorithmes permettant la détermination de l'évolution temporelle de l'indice réfraction complexe des nanoparticules

En nous appuyant sur les algorithmes développés dans le chapitre 4 et le chapitre 5, nous avons pu déterminer l'évolution temporelle de l'indice de refraction complexe des nanoparticules. Nous avons procédé en plusieurs étapes, décrites ci-après :

- **1^{ère} étape :** Chargement des résultats de l'évolution temporelle de la densité de nanoparticules obtenus par la méthode de caractérisation électrique et des résultats de l'évolution temporelle du rayon moyen des nanoparticules par la méthode de diffusion multi-angle de la lumière.
- **2^{ème} étape :** Sachant que l'indice de réfraction complexe est défini par $m = n - i\kappa$ avec n , sa partie réelle et κ , sa partie imaginaire et que le coefficient d'extinction, $K_{ext} = \frac{4\pi}{\lambda}\kappa$, nous calculons pour chaque points acquis, la partie imaginaire de l'indice de réfraction des particules.

$$\kappa = \frac{K_{ext} \times \lambda}{4\pi} \quad (7.1)$$

Pour la partie réelle de l'indice de réfraction des particules, nous savons que $n = 1 + 2\pi N k^{-3} Im(S(0))$, avec $S(0) = i k^3 \alpha$ et $C_{abs} = -4\pi k Im(\alpha)$ avec C_{abs} , la section efficace d'absorption. Nous déterminons, alors, pour chaque point acquis, la partie réelle de l'indice de réfraction des particules :

$$C_{abs} = -4\pi k Im(\alpha) \quad (7.2)$$

$$Im(\alpha) = \frac{-C_{abs}}{-4\pi k} \quad (7.3)$$

Notons que C_{abs} , la section efficace d'absorption est calculée à l'aide du code développé par Christian Maetzer à partir des algorithmes de Bohren et Huffman [32].

$$n = 1 + 2\pi N_p k^{-3} Im(i k^3 \alpha) \quad (7.4)$$

et

$$n = 1 + 2\pi N_p Im(\alpha) \quad (7.5)$$

Nous déterminons alors l'évolution temporelle de l'indice de réfraction complexe des particules en posant :

$$m = n - i\kappa \quad (7.6)$$

7.4 Résultats obtenus pour la croissance de nanoparticules dans un plasma d'Argon/Acétylène

Nous avons réalisé des expériences simultanément avec les trois méthodes de métrologie présentées précédemment afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec ces différentes méthodes. Nous avons, donc, réalisé des expérimentations en croissance de nanoparticules, dans un plasma d'Argon/Acétylène pour différentes pressions (comprise entre 0.4 mbar et 1 mbar) en enregistrant simultanément les données des trois diagnostics.

7.4.1 Comparaison de l'évolution temporelle de la taille moyenne obtenue par les trois méthodes de métrologie étudiées

Nous allons, dans un premier temps, nous intéresser aux résultats obtenus pour la taille moyenne des nanoparticules. Nous pouvons observer, premièrement, que la distribution en taille moyenne des nanoparticules obtenus par la méthode de sédimentation assistée par plasma est cohérente avec les diamètres moyens obtenus par la méthode de la caractérisation électrique et de la diffusion multi-angles de la lumière laser. Les figures 7.3, 7.4, ci-dessous, mettent ces résultats en évidence. Par exemple, pour une pression de 0.8 mbar, la distribution en taille moyenne des nanoparticules est comprise entre 80 nm et 300 nm avec un maximum à 120 nm et les tailles moyennes obtenus par la méthode de caractérisation électrique et de diffusion multi-angles de la lumière laser sont dans la même gamme de taille, entre 120 nm au maximum pour la méthode de diffusion multi-angle de la lumière laser et de 320 nm pour la méthode de caractérisation électrique.

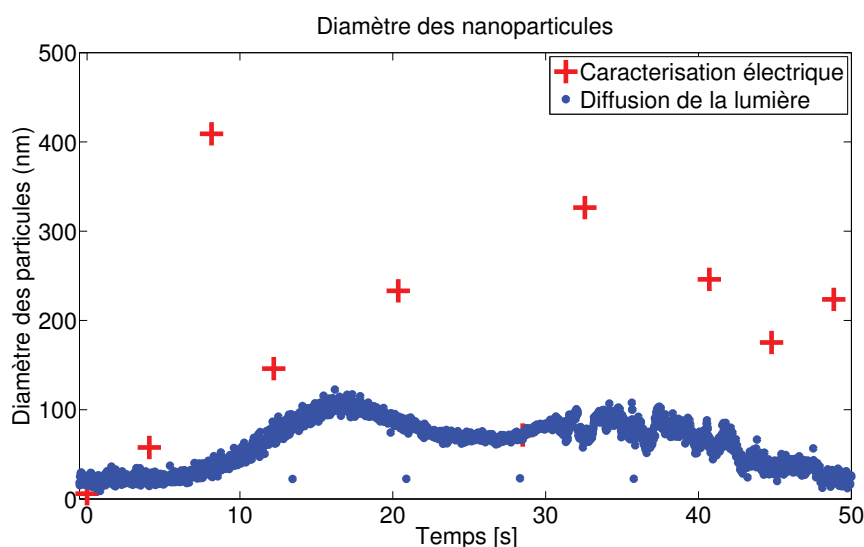


FIGURE 7.3 – Evolution temporelle de la taille moyenne des nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.8 mbar et une puissance de 8 W (obtenue par la méthode de caractérisation électrique et par la méthode de la diffusion multi-angle de la lumière laser).

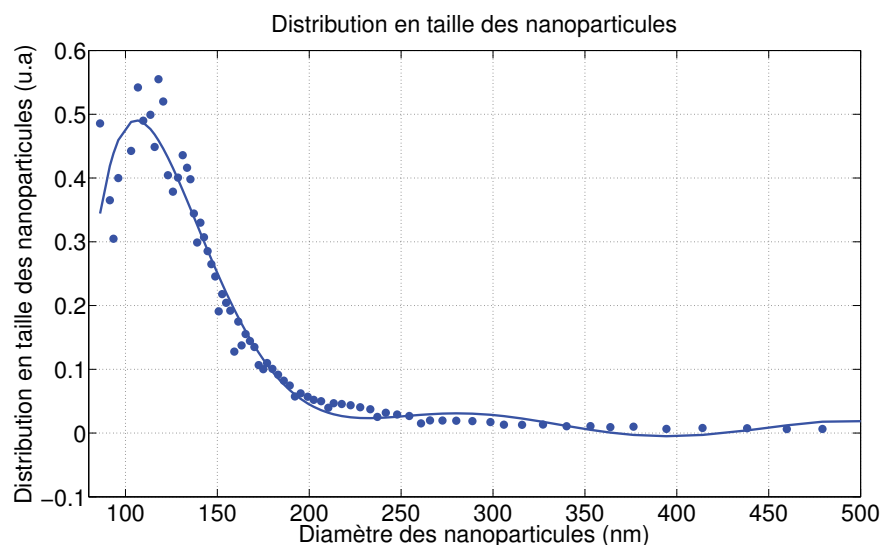


FIGURE 7.4 – Distribution en taille des nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.8 mbar et une puissance de 8 W (obtenue par la méthode de sédimentation assistée par plasma).

La différence de taille moyenne des nanoparticules obtenus par la méthode de la diffusion multi-angle de la lumière laser et par la méthode de la caractérisation électrique réside, dans le fait, que le volume étudié dans ces deux méthodes est différent. En effet, dans la méthode de diffusion multi-angle de la lumière laser, le volume étudié est le volume diffusant (quelques mm^3) vu par les photodiodes au centre du réacteur. Lorsque les particules deviennent trop denses, elles chutent légèrement et ne sont donc plus au centre du réacteur. Elles ne font donc plus partie du volume vu par les photodiodes. De plus, plus les particules vont croître, plus elles vont être repoussées vers les parois du réacteur. Ainsi seules, les particules situées dans le volume diffusant seront détectées par la méthode de diffusion multi-angle de la lumière. Cependant, la méthode de caractérisation électrique permet la détection des nanoparticules dans tout le volume du plasma, ainsi nous pouvons détecter des particules de plus grosses tailles (supérieur à quelques centaines de nanomètres) qui sont le résultats de l'agglomération des particules de plus petites tailles. Les figures 7.5, 7.6 sont un exemple de ce que nous obtenons pour des pressions plus faible (0.4 mbar).

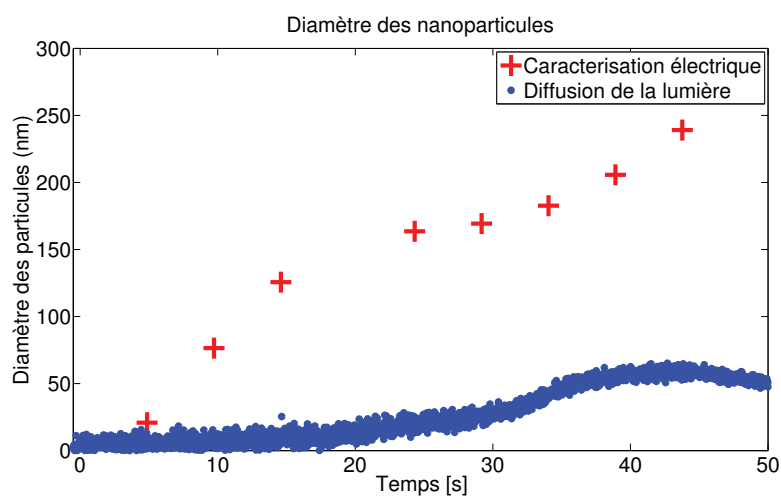


FIGURE 7.5 – Evolution temporelle de la taille moyenne des nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.4 mbar et une puissance de 8 W (obtenue par la méthode de caractérisation électrique et par la méthode de la diffusion multi-angle de la lumière laser).

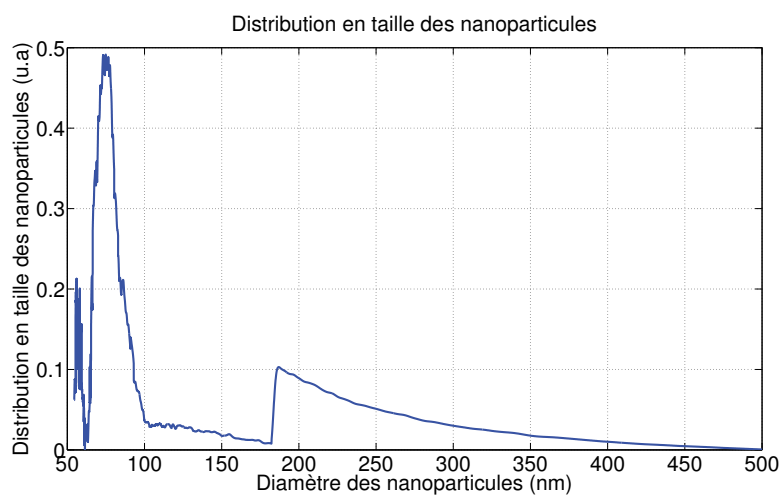


FIGURE 7.6 – Distribution en taille des nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.4 mbar et une puissance de 8 W (obtenue par la méthode de sédimentation assistée par plasma).

Les résultats obtenus pour la détermination de la taille des nanoparticules par les trois méthodes de métrologie que nous avons utilisées sont très cohérentes. Les trois méthodes permettant d'avoir différentes informations sur la taille des nanoparticules :

- Pour la méthode de **sédimentation assistée par plasma**, la distribution en taille des nanoparticules.
- Pour la méthode de **caractérisation électrique**, l'évolution temporelle de la taille moyenne des nanoparticules dans tout le volume du plasma.
- Pour la méthode de **diffusion multi-angle de la lumière laser**, l'évolution temporelle de la taille moyenne des nanoparticules dans un volume fini, au centre du réacteur où la formation des nanoparticules a lieu.

7.4.2 Comparaison de l'évolution temporelle de la densité moyenne obtenue par la méthode de la caractérisation électrique et par la méthode de la diffusion multi-angle de la lumière laser

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la densité moyenne des nanoparticules. Les résultats obtenus par la méthode de la caractérisation électrique et par la méthode de la diffusion multi-angle de la lumière laser, nous donne des résultats très concordant avec une densité de nanoparticules comprise entre $10^{12} - 10^{14} \text{ m}^{-3}$, ces valeurs étant en accord avec les résultats de travaux effectués précédemment au laboratoire par le Dr. Wattieaux [4]. Les figures 7.7 sont des exemples de ce que nous obtenons typiquement.

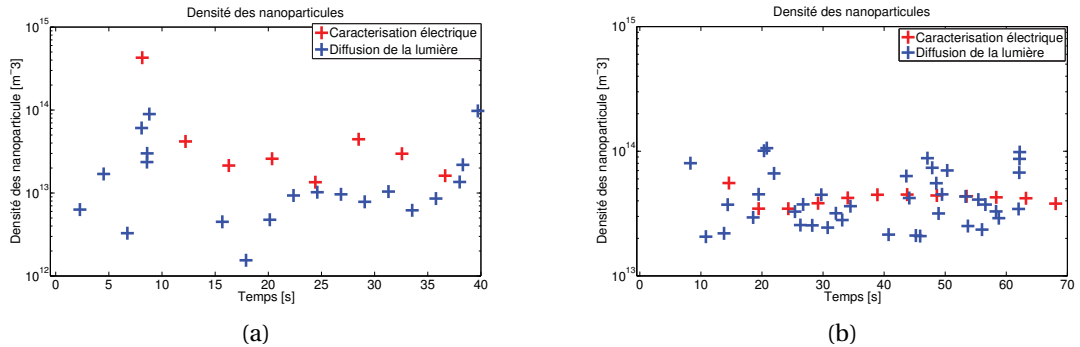


FIGURE 7.7 – Evolution temporelle de la densité moyenne des nanoparticules pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.8 mbar (a) et à une pression de 0.4 mbar (b) et une puissance de 8 W (obtenue par la méthode de caractérisation électrique et par la méthode de la diffusion multi-angle de la lumière laser).

Nous pouvons observer, un chute de la densité moyenne des particules au cours de la croissance des nanoparticules, celles-ci s'agglomérant, le nombre total de particules diminue, entraînant un chute de la densité moyenne des nanoparticules. Nous pouvons noter que cette chute est plus marquée pour les résultats obtenus par la méthode de diffusion multi-angles de la lumière, celle-ci visant un volume limité au centre du réacteur (comme nous l'avons expliqué dans le section précédente). C'est le phénomène d'agglomération, qui rend les particules plus denses et les fait se décaler du centre du réacteur, les rendant alors invisibles pour les photodiodes utilisées dans la méthode, qui est la cause de cette plus forte chute de la densité moyenne des nanoparticules.

Cependant, les résultats obtenus pour la densité moyenne des nanoparticules par les deux méthodes de métrologie utilisées sont très cohérents. La méthode de diffusion multi-angles de la lumière laser, nous permettant d'avoir, là aussi, une vue de la densité moyenne des nanoparticules au centre du réacteur et la méthode de caractérisation électrique, une vue de la densité moyenne des nanoparticules dans l'ensemble du réacteur.

7.4.3 Résultats obtenus pour l'évolution temporelle de la partie imaginaire l'indice de réfraction complexe des nanoparticules

Nous nous sommes intéressés dans un troisième temps, à l'évolution de l'indice de réfraction complexe des nanoparticules lors de leur croissance dans un plasma d'Argon/Acétylène pour différents conditions.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe des particules, κ qui est directement reliée à l'intensité d'extinction. Nous observons, alors, une augmentation de la partie imaginaire de l'indice de réfraction des particules aux cours de leur croissance. Ceci peut être justifié par le fait que plus la taille des particules est importante, plus celles-ci absorbent la lumière laser incidente. La figure 7.8 est un exemple de ce que l'on obtient typiquement.

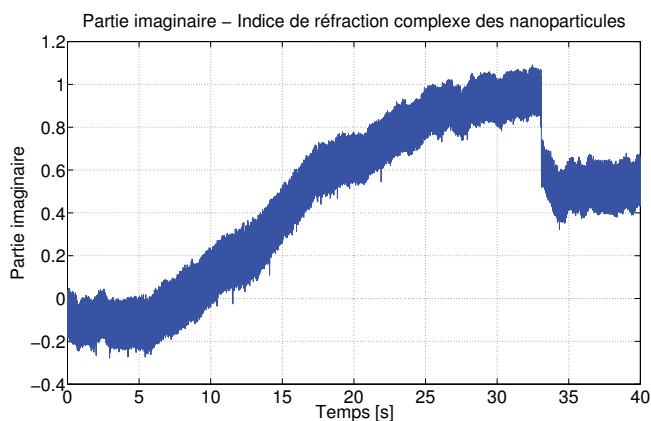


FIGURE 7.8 – Evolution temporelle de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe pour un plasma d'Argon/Acétylène à une pression de 0.8 mbar et une puissance de 8 W.

Dans un second temps, nous avons essayé de nous intéresser à la partie réelle de l'indice de réfraction complexe des particules, n . Pour ce faire, nous utilisons l'évolution temporelle des diamètres obtenus par la méthode de caractérisation électrique et par la méthode de diffusion multi-angles de la lumière laser. Nous définissons une partie réelle de l'indice de réfraction complexe des nanoparticules compris entre 0 et 3 avec un pas de 0.0001, puis nous calculons pour chaque rayon et chaque indice de réfraction complexe (modèle auto-cohérent), les section efficaces d'absorption C_{abs} correspondantes. Puis nous comparons les section efficaces d'absorption obtenues pour les diamètres moyens des nanoparticules obtenus par la méthode de caractérisation électrique et par la méthode de diffusion multi-angles de la lumière laser. Quand les deux sections efficaces sont égales, nous relevons la partie réelle de l'indice de réfraction complexe des nanoparticules qui correspond. Cependant faute, de puissance sur notre matériel informatique, la compilation d'un tel programme est pour le moment difficilement réalisable.

7.5 Résultats obtenus pour l'injection de poudres dans un plasma d'Argon pur

Nous nous sommes intéressés, ici, à l'analyse de poudres injectées dans un plasma d'Argon pur. Pour ce faire, nous avons utilisé des poudres de ZnO ayant un diamètre moyen de 65 nm qui nous ont été transmis par le laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (SPCTS) de Limoges. Nous avons réalisé des expériences simultanément avec les trois méthodes de métrologie présentées précédemment. Lors de chaque expérience, nous avons effectué vingt injections de nanoparticules afin d'avoir une quantité suffisante de particules piégées dans le plasma pour pouvoir les étudier.

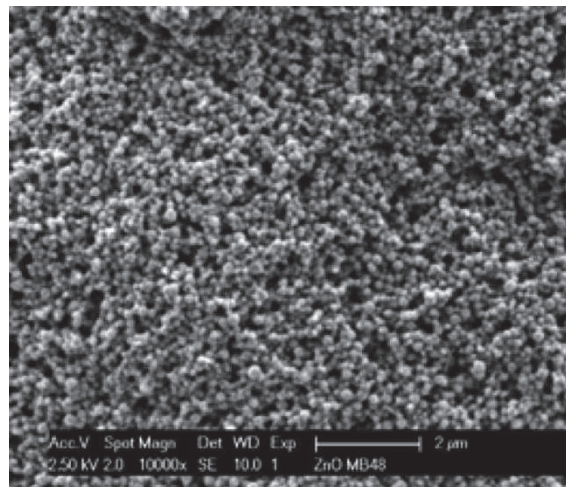


FIGURE 7.9 – Image de microscopie des particules de ZnO , nous ayant été transmi par le laboratoire SPCTS.

7.5.1 Comparaison de l'évolution temporelle de la taille moyenne obtenue par les trois méthodes de métrologie étudiées

Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur la détermination de la taille moyenne des particules de ZnO par les trois méthodes de métrologie étudiées, ici. La figure 7.10 est la représentation des résultats que nous obtenons pour la méthode de caractérisation électrique et pour la méthode de diffusion multi-angle de la lumière laser. Nous pouvons mettre, tout d'abord en évidence que nous obtenons avec ces deux méthodes de métrologie des résultats en accord avec la taille des particules injectées. Le diamètre moyen des nanoparticules déterminé par la méthode de diffusion multi-angles de la lumière laser étant d'environ 70 à 80 nm (lors de l'extinction du plasma à $t = 60s$, notons que la fin des injections de particules est à $t = 30s$ environ) et celui déterminé par la méthode de caractérisation électrique étant d'environ 85 nm.

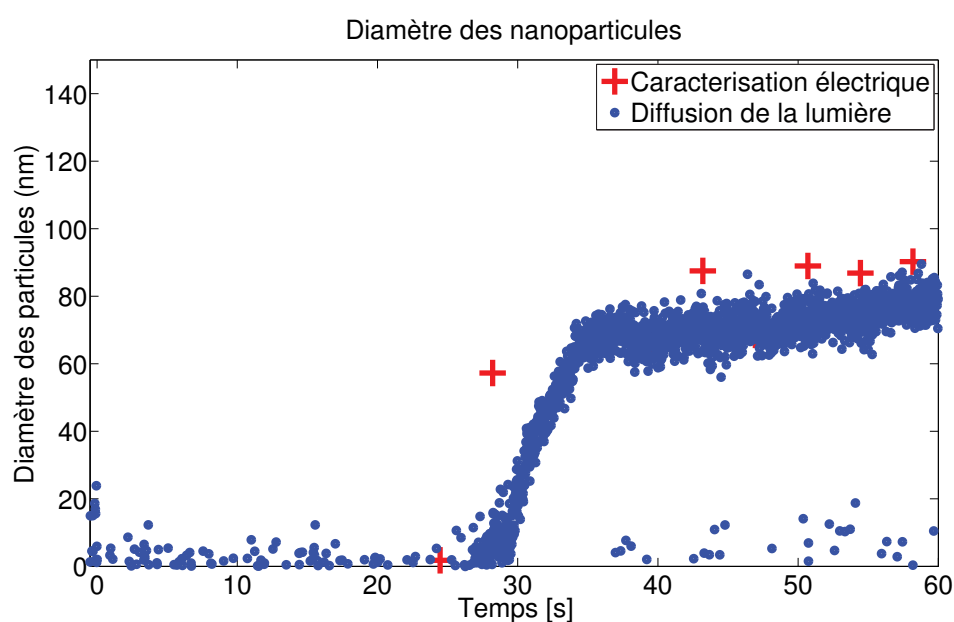


FIGURE 7.10 – Evolution temporelle de la taille moyenne des nanoparticules pour un plasma d'Argon pur lors de l'injection de poudres de ZnO de taille moyenne 65nm (obtenue par la méthode de caractérisation électrique et par la méthode de la diffusion multi-angles de la lumière laser).

Notons, que la légère sur-estimation du diamètre moyen des nanoparticules, en particulier lors de l'extinction du plasma, peut être expliquée par le phénomène d'agglomération. Certaines particules s'agglomérant et formant alors des particules de taille plus élevée. La méthode de sédimentation assistée par plasma, met en évidence ce phénomène de façon plus probante sur la figure 7.11. En effet, cette méthode, nous donne une distribution en taille des nanoparticules commençant à environ 60 nm, ce qui est concordant avec la taille moyenne des particules que nous avons injectées. Cependant, nous pouvons voir que la distribution en taille a son maximum aux alentours de 500nm. Ceci reflète le phénomène d'agglomération des nanoparticules au moment de l'extinction du plasma [34].

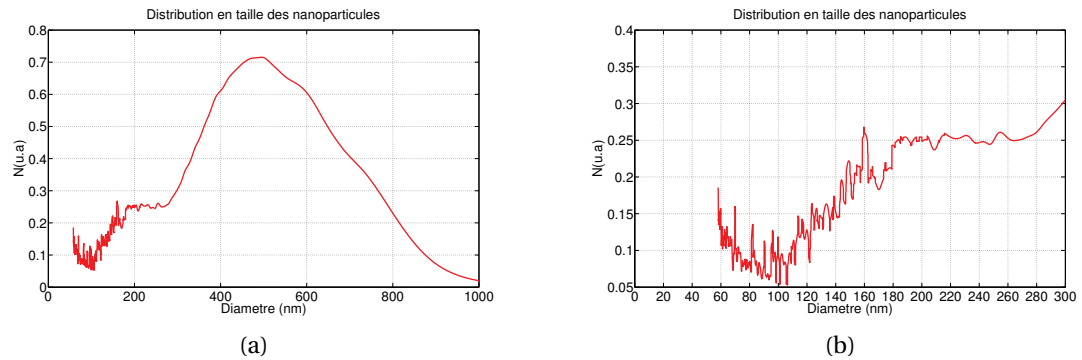


FIGURE 7.11 – Distribution en taille moyenne des nanoparticules pour un plasma d'Argon lors de l'injection de poudres de ZnO de taille moyenne 65nm (obtenue par la méthode de sédimentation assistée par plasma) (a) et zoom sur les particules de petites tailles de la distribution en taille moyenne des nanoparticules (b).

7.5.2 Comparaison de l'évolution temporelle de la densité moyenne obtenue par la méthode de la caractérisation électrique et par la méthode de la diffusion multi-angle de la lumière laser

Dans le cas d'injection de nanoparticules dans un plasma, dans notre cas, d'Argon pur, seul la méthode de caractérisation électrique, nous permet de déterminer une densité moyenne des nanoparticules. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, la méthode de diffusion multi-angle de la lumière laser, nous permet uniquement de déterminer la densité et la taille moyenne des nanoparticules dans un volume limité (au centre du réacteur). Lors de l'injection de particules, celles-ci se répartissent uniformément dans l'ensemble du plasma, les variations du signal lumineux d'extinction sont alors trop faibles pour être corrélées à la taille des nanoparticules, ne permettant pas la détermination de la densité moyenne des nanoparticules par cette méthode. Cependant, la méthode de caractérisation électrique, nous permet d'étudier l'ensemble du volume du plasma, nous obtenons donc une densité moyenne des nanoparticules. La figure 7.12 montre un exemple des résultats que nous obtenons typiquement. Notons, que nous avons une légère diminution de la densité moyenne des nanoparticules au temps $t = 20s$ environ, qui correspond au temps où l'on cesse les injections puis une stabilisation de celle-ci. Cette légère diminution est due au fait que certaines particules déjà agglomérées avant d'être injectées ne sont pas piégées dans le plasma, de par leurs masses élevées, elles tombent sur l'électrode inférieure du réacteur. Une fois, les injections terminées, une certaine quantité de nanoparticules restent piégées dans le plasma, d'où la stabilisation de la densité moyenne des nanoparticules. L'ordre de grandeur obtenu pour la densité moyenne des nanoparticules, quelques $10^{14} m^{-3}$ après injection est cohérent avec les résultats obtenus lors de travaux de recherche précédant effectués au laboratoire par le Dr. Wattieaux [4].

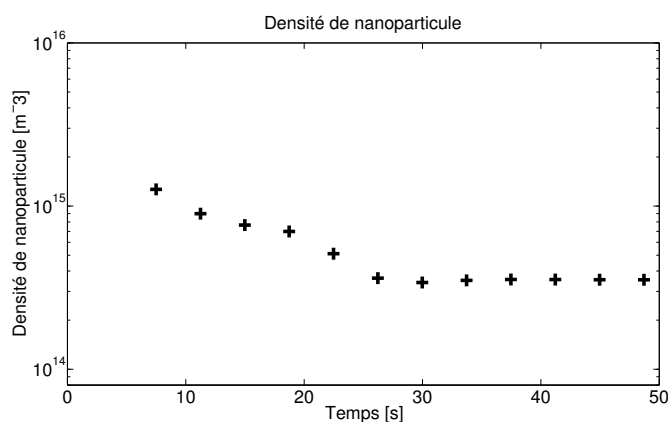


FIGURE 7.12 – Evolution temporelle de la densité moyenne des nanoparticules pour un plasma d'Argon pur lors de l'injection de poudres de ZnO de taille moyenne 65nm (obtenue par la méthode de caractérisation électrique).

7.5.3 Résultats obtenues pour l'évolution temporelle de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe des nanoparticules

Dans un dernier temps, nous nous sommes intéressés à la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe des nanoparticules. La figure 7.13, nous donne un exemple des résultats que nous obtenons typiquement pour l'injection de particules de ZnO avec une stabilisation de la partie imaginaire de l'indice de refraction des nanoparticules après injection à un temps d'environ $t = 20s$ pour une partie imaginaire de l'indice complexe de refraction des nanoparticules moyen d'environ 0.3, ce qui correspond à la valeur trouvée dans la littérature.

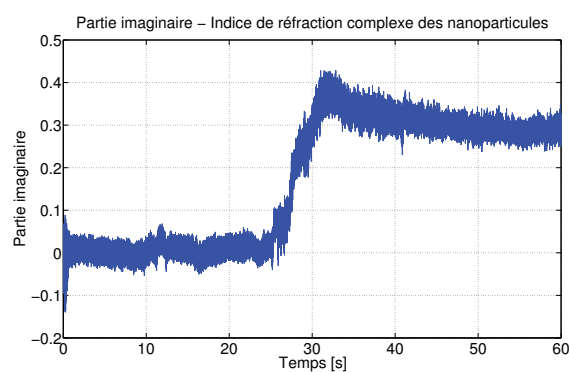


FIGURE 7.13 – Evolution temporelle de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe pour un plasma d'Argon pur lors de l'injection de poudres de ZnO .

Pour conclure, nous pouvons voir que les trois méthodes de métrologie utilisées nous donnent des résultats tout à fait satisfaisant lors de l'injection de nanoparticules par la méthode de caractérisation électrique et par la méthode de la diffusion multi-angle de la lumière laser. Pour ceux obtenus pour la densité moyenne des nanoparticules par la méthode de caractérisation électrique et ceux obtenus pour la partie imaginaire de l'indice complexe de refraction des nanoparticules par la méthode de la diffusion multi-angles de la lumière laser.

Chapitre 8

Conclusions générales et perspectives

Ce travail de recherche effectué au cours de ces trois années de thèse avait quatre objectifs principaux :

1. Le développement d'une méthode de diagnostic basée sur **la caractérisation électrique** du plasma, où l'analyse des variations du courant et de la tension lors de la présence de particules dans le plasma (qu'elles soient injectées ou formées dans celui-ci), nous permet de déterminer l'évolution temporelle de la densité électronique du plasma et par conséquent l'évolution temporelle de la taille et de la densité moyenne des nanoparticules dans l'ensemble du volume du plasma. Cette méthode peu coûteuse et totalement non intrusive permet d'avoir les informations essentielles à la caractérisation des nanoparticules qu'elles soient injectées ou formées au sein d'une décharge capacitive. Cependant, une amélioration du modèle de calcul avec la prise en compte des gaines électrostatiques et la mise en place d'amplificateurs ultra-rapide à la sortie des sondes de courant et de tension permettraient une optimisation de ce diagnostic, en accroissant la précision des mesures de tension et de courant mais également en permettant des acquisitions plus rapide de ces deux tensions, augmentant alors la sensibilité de la méthode. La prise en compte des gaines électrostatiques dans le modèle de calcul augmentant, quand à elle, la fiabilité de la méthode, dans des conditions expérimentales, où l'effet des gaines électrostatiques n'est plus négligeable. De plus, le model global utilisé nous a donné une plage de conditions de travail où les résultats sont cohérents.
2. La conception et le développement d'une méthode de diagnostics basée sur **la diffusion multi-angles de la lumière laser**, où les signaux lumineux diffusés par les nanoparticules sont collectés à différents angles à l'aide de photodiodes. Cette méthode nous permet de déterminer, à l'aide de trois angles de mesures différents seulement, l'évolution de la taille et de la densité moyenne des nanoparticules, dans un volume limité, dans notre cas, situé au centre du réacteur, où la formation des nanoparticules à lieu. Notons, que cette méthode de diagnostic fonctionne aussi bien lorsque les nanoparticules sont injectées ou formées dans le réacteur. De plus, cette méthode nous permet d'obtenir l'évolution temporelle de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe des nanoparticules. Egalement, non intrusive cette méthode peut s'avérer très utile pour l'étude d'un endroit très précis du réacteur, autre que le centre , le long de l'axe vertical de la décharge. Ceci pouvant permettre l'obtention d'informations sur les mécanismes de croissance des nanoparticules, par exemple. Il serait envisageable de remplacer les photodiodes par des pho-

tomultiplicateurs afin d'accroître la sensibilité des acquisitions des signaux lumineux diffusés par les nanoparticules, ainsi l'observation des premiers instants de la formation de celles-ci serait possible. L'utilisation des autres angles et les effets sur la polarisation de la lumière diffusée, nous permettra d'accéder à d'autres caractéristiques des nanoparticules telles que les propriétés optiques, la dimension fractale, l'état de surface, etc.

3. L'optimisation de la méthode de **sédimentation assistée par plasma**. Cette méthode qui permet de déterminer la distribution en taille moyenne des nanoparticules a été améliorée, de façon à ce que l'on puisse la rendre plus sensible aux nanoparticules (<100 nm) et observer différentes populations de nanoparticules. Ainsi cette méthode permet l'analyse d'échantillons de nanoparticules de distribution en taille polydispersée. De plus, cette méthode, nous a permis de mettre en évidence le phénomène d'agglomération des nanoparticules, notamment pour des particules injectées, lors de l'extinction du plasma. Des expériences sont, en ce moment en cours, afin de déterminer si l'extinction progressive du plasma agit sur ce phénomène d'agglomération des nanoparticules. Notons qu'il serait cependant, possible d'augmenter la sensibilité de cette méthode afin d'observer des particules de quelques nanomètres. Il serait envisageable d'une part, de remplacer les photodiodes par des photomultiplicateurs et d'autre part, d'augmenter la puissance des diodes laser ainsi que de diminuer la longueur d'onde du laser. L'optimisation du piège électrostatique serait, également possible, en étudiant, pour des conditions données, l'endroit et la géométrie (celle-ci influant sur les gaines électrostatiques) les plus adaptées de ce piège lors de l'injection et de la croissance de nanoparticules.
4. **La corrélation de ces trois méthodes de diagnostics** sur un seul et même réacteur capacitif radio-fréquence basse pression, dénommé "Marguerite", permettant de caractériser en temps réel les particules formées ou injectées dans le plasma. Ces trois diagnostics implémentés sur le même réacteur donnent des résultats très cohérents que ce soit pour des particules injectées ou formées dans le plasma. Ils permettent, donc, de déterminer, d'un part la taille moyenne des nanoparticules dans l'ensemble du volume du plasma et dans un volume fini, ainsi que la distribution en taille moyenne de celles-ci. D'autre part, la densité moyenne des nanoparticules, là également, dans l'ensemble du volume du plasma et dans un volume fini. Et la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe des nanoparticules. Cependant, nous avons pu voir qu'il était possible de corréler les différents résultats de ces diagnostics pour déterminer la partie réelle de l'indice de réfraction complexe des nanoparticules. Ainsi cette corrélation nous permettra bientôt d'obtenir l'indice de réfraction complexe des nanoparticules mais pourra également nous renseigner sur les dimensions fractales de celles-ci, de façon, totalement non intrusive.

Pour conclure, à l'heure actuelle, nous avons mis au point un démonstrateur pour la caractérisation de nanoparticules, de compositions chimiques quelconques, pour lequel nous obtenons des résultats extrêmement satisfaisants. De petites optimisations peuvent y être appliquées afin d'en faire un produit fiable et innovant permettant, non seulement l'obtention des caractéristiques de "bases" (taille, densité) des nanoparticules mais également leurs propriétés optiques et leurs morphologies.

Bibliographie

- [1] H.C. van de Hulst. Light Scattering by Small Particles. Dover, 1981.
- [2] Mariusz Woźniak. Characterization of nanoparticle aggregates with light scattering techniques. Mechanical-engineering and electronics, Aix-Marseille University And Wrocław University Of Technology, October 2012.
- [3] K. D. Bleecker. Modeling of the formation of nanoparticles in dusty plasmas. PhD thesis, Universiteit Antwerpen, 2006.
- [4] Gaëtan WATTIEAUX. Détection et métrologie de nanoparticules en suspension dans un plasma froid à basse pression. PhD thesis, Université Orléans, Décembre 2010.
- [5] Michael A. Lieberman and Alan J. Lichtenberg. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. Wiley-Interscience, 2 edition, April 2005.
- [6] Ibrahim Chiboub. Morphologie des nanomatériaux :Etude et développement d'une méthode et d'un outil de caractérisation in-situ de nanoparticules en suspension dans un plasma froid basse pression. PhD thesis, Université d'Orléans, 2013.
- [7] M. Durif E.Frejafon O. Le Bihan O. Blanchars, F. Del Gratta. Exposition par inhalation aux aérosols. Technical report, Ineris, 2004.
- [8] L. Boufendi, A. Bouchoule, and T. Hbid. Electrical characterization and modeling of a dust forming plasma in a radio frequency discharge. Dusty plasmas—'95 workshop on generation, transport, and removal of particles in plasmas, 14(2) :572–576, 1996.
- [9] Youri Raiser. Gas Discharge Physics. Springer-Verlag, 1991.
- [10] C.Punset J.P Boeuf. Physics and Modelling of Dusty Plasma. Wiley, 1999.
- [11] P. Belenguer J. Perrin, P. Molinas-Mata. Ion drag and plasma-induced thermophoresis on particles in glow discharge plasmas. Journal of Physics D : Applied Physics, 27(2499), 1994.
- [12] Robert L. Merlino. Dusty plasmas and applications in space and industry.
- [13] P K Shukla and A A Mamun. Introduction to dusty plasma physics. Plasma Physics and Controlled Fusion, 44(3) :395, 2002.
- [14] A. Bouchoule. Dusty plasma : Physics, Chemistry, and Technological Impact in Plasma Processing. Wiley, 1999.
- [15] Goree J Cui, C. Fluctuations of the charge on a dust grain in a plasma. EEE Trans. Plasma Sci., 22(151) :58, 1994.
- [16] Dauherty-J. E. Kilgore M. D. Porteous R. K. Graves, D. B. Charging, transport and heating of particles in radiofrequency and electron cyclotron resonance plasmas. Plasma Sources Sci. Technol., 3 :433–441, 1994.

- [17] P.S Epstein. Zur theorie des radiometers. Z.Physik, 54 :537, 1929.
- [18] R. W. Schefer D. R. Willis L.Talbot, R. K. Cheng. Thermophoresis of particles in a heated boundary layer. Journal of Fluid Mechanics, 101 :737–758, 1980.
- [19] R.K. Porteous D.B. Graves M.D. Kilgore, J.E. Daugherty. J. Appl. Phys., 73(7195), 1993.
- [20] WJ Goedheer MR Akdim. Phys.Rev. E 65, 105401, 2002.
- [21] H. Thomas, G. E. Morfill, V. Demmel, J. Goree, B. Feuerbacher, and D. Möhlmann. Plasma crystal : Coulomb crystallization in a dusty plasma. Phys. Rev. Lett., 73 :652–655, Aug 1994.
- [22] J. Ph. Blondeau A. Plain L. Boufendi, A. Bouchoule R. K. Porteous and C. Laure. Particle-particle interactions in dusty plasmas. J. Appl. Phys., 73(5) :2160–2162, 1993.
- [23] J Goree. Charging of particles in a plasma. Plasma Sources Science and Technology, 3(3) :400, 1994.
- [24] Themis Matsoukas, Marc Russell, and Matthew Smith. Stochastic charge fluctuations in dusty plasmas. Journal of Vacuum Science & Technology A, 14(2) :624–630, 1996.
- [25] F. Onofri, K.F. Ren, and C. Grisolia. Développement d'un diagnostic optique des poussières en suspension dans le tokamak iter. Congrès Francophone de Techniques Laser, Septembre 2008.
- [26] Chloé Caumont-Prim, Jérôme Yon, Alexis Coppalle, François-Xavier Ouf, and Kuan Fang Ren. Measurement of aggregates' size distribution by angular light scattering. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, pages –, 2012.
- [27] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Wiley Professional Paperback Edition Published, 1998.
- [28] Laïfa Boufendi. Origine et comportement d'un nuage dense de particules submicroniques dans une décharge : radiofrequence en milieu argon-silane basse pression. PhD thesis, Université d'Orléans, 1994.
- [29] Paul S. Epstein. On the resistance experienced by spheres in their motion through gases. Phys. Rev., 23 :710–733, Jun 1924.
- [30] DB Graves, JE Daugherty, MD Kilgore, and RK Porteous. Charging, transport and heating of particles in radiofrequency and electron cyclotron resonance plasmas. Plasma Sources Science and Technology, 3(3) :433, 1994.
- [31] V. Nosenko Bin Liu, J. Goree and L. Boufendi. Radiation pressure and gas drag forces on a melamine-formaldehyde microsphere in a dusty plasma. AIP Physics of Plasmas, 10, 2003.
- [32] D. R. Bohren, C. F. Huffman. Absorption and scattering of light by small particles. Tech. Rep., 103, 1983.
- [33] L. Boufendi, A. Plain, J. Ph. Blondeau, A. Bouchoule, C. Laure, and M. Toogood. Measurements of particle size kinetics from nanometer to micrometer scale in a low-pressure argon-silane radio-frequency discharge. Applied physics letters, 60(2) :169–171, 1992.
- [34] Lénéïc Couëdel. Formation et dynamique de nanoparticules dans un plasma complexe (poussiéreux) : de l'allumage du plasma à la phase post-décharge. PhD thesis, Université d'Orléans - University of Sydney, Septembre 2008.
- [35] Mroczka Janusz, Woźniak Mariusz, and Onofri Fabrice. Algorithms and methods for analysis of the optical structure factor of fractal aggregates. Volume XIX, Issue 3 :459–470, October 2012.
- [36] F. Onofri, K.F. Ren, and C. Grisolia. Development of an in situ iter dust diagnostic based on extinction spectrometry : Dedicated light scattering models. Journal of Nuclear Materials, 390-391(0) :1093 – 1096, 2009. Proceedings of the 18th International Conference on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Device.

- [37] J. Yon, R. Lemaire, E. Therssen, P. Desgroux, A. Coppalle, and K.F. Ren. Examination of wavelength dependent soot optical properties of diesel and diesel/rapeseed methyl ester mixture by extinction spectra analysis and lii measurements. Applied Physics B, 104 :253–271, 2011.
- [38] Chloé Caumont-Prim, Jérôme Yon, Alexis Coppalle, and Kuan Fang Ren. Measurement of aggregate size distribution by inversion of angular light scattering. Atti della Accademia Peloritana dei Pericolanti Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, 89(Suppl. No. 1), 2011.
- [39] George W. Mulholland and Mun Y. Choi. Measurement of the mass specific extinction coefficient for acetylene and ethene smoke using the large agglomerate optics facility. Symposium (International) on Combustion, 27(1) :1515 – 1522, 1998. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion Volume One.
- [40] Alexandre Bescond, Jérôme Yon, Thierry Girasole, Corentin Jouen, Claude Rozé, and Alexis Coppalle. Numerical investigation of the possibility to determine the primary particle size of fractal aggregates by measuring light depolarization. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, (0) :-, 2012.
- [41] Professor Brian Scarlett. Particle Characterization : Light Scattering Methods. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [42] G. Beaucage, H. K. Kammler, and S. E. Pratsinis. Particle size distributions from small-angle scattering using global scattering functions. Journal of Applied Crystallography, 37(4) :523–535, Aug 2004.
- [43] Mariusz Krysiak. Particle systems characterization by inversion of critical light scattering patterns. Mechanical-engineering and electronics, Université de Provence and Politechnika Wroclawska, IUSTI - UMR CNRS n°6595 - Univ. de Provence - Polytech'Marseille-Dept. ME Technopôle Château Gombert - 5. r. Enrico Fermi - 13453 Marseille cedex 13, France, December 2009.
- [44] T. L. Farias, Ü.Ö. Köylü, and M. G. Carvalho. Range of validity of the rayleigh-debye-gans theory for optics of fractal aggregates. Appl. Opt., 35(33) :6560–6567, Nov 1996.
- [45] W. Hergert and T. Wriedt. The Mie Theory. Springer Series in 257 Optical Sciences 169, 2012.
- [46] S. De Iuliis, S. Maffi, F. Cignoli, and G. Zizak. Three-angle scattering/extinction versus tem measurements on soot in premixed ethylene/air flame. Applied Physics B, 102 :891–903, 2011.
- [47] Gaetan Wattieaux and Laifa Boufendi. Discharge impedance evolution, stray capacitance effect, and correlation with the particles size in a dusty plasma. Physics of Plasmas, 19(3) :033701, 2012.
- [48] L. Boufendi, M Ch Jouanny, E Kovacevic, J Berndt, and M Mikikian. Dusty plasma for nanotechnology. Journal of Physics D : Applied Physics, 44(17) :174035, 2011.
- [49] A. A. Fridman, L. Boufendi, T. Hbid, B. V. Potapkin, and A. Bouchoule. Dusty plasma formation : Physics and critical phenomena. theoretical approach. Journal of Applied Physics, 79(3) :1303–1314, 1996.
- [50] Valery A. Godyak and Natalia Sternberg. Dynamic model of the electrode sheaths in symmetrically driven rf discharges. Phys. Rev. A, 42(4) :2299–2312, Aug 1990.
- [51] I.V. Shveigert and F.M. Peeters. Effect of the size of nanoparticles on the properties of a capacitive high-frequency discharge. JETP Letters, 86(9) :572–576, 2008.
- [52] L. Boufendi, A. Bouchoule, and T. Hbid. Electrical characterization and modeling of a dust forming plasma in a radio frequency discharge. Dusty plasmas—'95 workshop on generation, transport, and removal of particles in plasmas, 14(2) :572–576, 1996.
- [53] Ph. Belenguer, Ph. Guillot, and L. Therese. Electrical characterization of radiofrequency glow discharge used for optical emission spectroscopy. Surface and Interface Analysis, 35(7) :604–610, 2003.

- [54] J-C Schauer, S Hong, and J Winter. Electrical measurements in dusty plasmas as a detection method for the early phase of particle formation. Plasma Sources Science and Technology, 13(4) :636, 2004.
- [55] Gaetan Wattieaux, Abdelaziz Mezeghrane, and Laifa Boufendi. Electrical time resolved metrology of dust particles growing in low pressure cold plasmas. Physics of Plasmas, 18(9) :093701, 2011.
- [56] P Dvořák. Modelling of electric characteristics of capacitively coupled discharges including nonlinear effects of sheaths. Plasma Sources Science and Technology, 22(4) :045016, 2013.
- [57] A. Bouchoule, A. Plain, L. Boufendi, J. Ph. Blondeau, and C. Laure. Particle generation and behavior in a silane-argon low-pressure discharge under continuous or pulsed radio-frequency excitation. Journal of Applied Physics, 70(4) :1991–2000, 1991.
- [58] Laurent Therese. Plasma Radiofréquence pour l'analyse des matériaux. Etudes expérimentale, analytique et numérique. PhD thesis, Université de Toulouse III Paul Sabatier, Centre de Physique des Plasmas et de leurs Applications de Toulouse, UMR 5002 Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 TOULOUSE Cedex 4, Mars 2005.
- [59] E Schüngel, S Mohr, S Iwashita, J Schulze, and U Czarnetzki. The effect of dust on electron heating and dc self-bias in hydrogen diluted silane discharges. Journal of Physics D : Applied Physics, 46(17) :175205, 2013.

Marie HÉNAULT

Méetrologie de nanoparticules dans un plasma froid capacitif basse pression

La métrologie des nanoparticules est devenue un enjeu scientifique et industriel capital pour pouvoir contrôler les caractéristiques des nano-objets (taille, densité, etc.) dans les procédés industriels tant pour la qualité des produits fabriqués que pour la protection des personnes et de l'environnement. Il est important, par conséquent, de trouver des méthodes de caractérisation innovantes et simples à mettre en oeuvre. L'objectif de ce travail de recherche fût de développer et d'optimiser des solutions pour caractériser des nanoparticules en voie sèche à l'aide d'un plasma (favorisant la désagglomération de l'échantillon de poudres à étudié). La présence de nanoparticules modifiant sensiblement les caractéristiques électriques du plasma, nous avons, dans un premier temps, développé un diagnostics basé sur la caractérisation électrique de la décharge et du plasma. Cette méthode nous renseignant sur la taille et la densité moyenne des nanoparticules. Puis, dans un second temps, nous avons développé un diagnostics basé sur la diffusion multi-angle de la lumière laser, nous permettant d'obtenir, là aussi, la taille et la densité moyenne des nanoparticules présent dans le plasma mais également leur indice de réfraction. Nous nous sommes, enfin, intéressés à la sédimentation assistée par plasma permettant d'obtenir la distribution en taille des nanoparticules, en l'optimisant. La corrélation de ces trois diagnostics nous donne, donc, un diagnostic efficace et fiable permettant la caractérisation en taille, en densité et en propriétés optiques des nanoparticules piégées dans le plasma.

Mots clés : métrologie, nanoparticules, plasmas poudreux, plasmas poussiéreux

Low pressure cold plasma assisted nanoparticles metrology

Dust nanoparticles metrology has become a major scientific and industrial issue in order to control the characteristics of nano-objects (size, density, etc.). For industrial interests it concerns processes control and monitoring, manufactured products quality, human being and environment protection. It is therefore, crucial to find innovative methods of characterization and easy to implement and to handle. The objective of this research program was to develop and optimize solutions for characterizing nanoparticles in dry process and environment using a plasma (promoting disagglomeration of the studied powders). The presence of nanoparticles substantially altering the electrical characteristics of the plasma, we have, at first, developed a diagnostic based on the electrical characteristics of the discharge and the plasma. This method allows the determination the average nanoparticles size and concentration trapped in the plasma gas phase. Then, in a second step, we developed a diagnostic based on multi-angle laser light scattering, allowing us to get the size and the average density of the nanoparticles in the plasma, but also their refractive index. We finally focused our interest on the optimization of the plasma-assisted sedimentation of nanoparticles to obtain their size distribution especially for particles having sizes below 10 nm. The correlation of these three diagnostics gives us, so an efficient and reliable diagnostic for the global characterization in terms of size, density and optical properties of nanoparticles trapped in the plasma.

Keywords : metrology, nanoparticles, dusty plasma, particle sizing



GREMI - Université d'Orléans B.P. 6744 45067 Orléans
Cedex 2

