

Génération des plasmas froids et applications (Jean-Pierre BŒUF, CPAT Toulouse)

Après une brève introduction sur les plasmas froids et sur leur situation dans l'ensemble des plasmas naturels ou de laboratoire, l'exposé sera centré sur les propriétés des plasmas hors-équilibre et sur les mécanismes de dissipation de l'énergie électrique dans ces plasmas, dans le contexte des différentes applications.

La génération d'un plasma hors-équilibre est principalement effectuée par les électrons, même si les ions peuvent dans certains cas consommer une partie non négligeable de l'énergie électrique totale dissipée dans le milieu. Il existe une grande variété de méthodes de " chauffage " des électrons dans un plasma hors-équilibre, à l'aide de source continues, radiofréquence, microonde, à confinement magnétique etc... C'est cette variété des méthodes de génération du plasma et de dépôt de l'énergie électronique dans le milieu qui confère aux plasmas hors-équilibre une grande richesse à la fois au niveau de la physique et des applications. Cette richesse rend l'étude et la maîtrise des plasmas hors-équilibre difficile pour les industriels car il n'est pas question d'appliquer des recettes ni même des codes de calcul très généraux, c'est pourquoi l'apport des laboratoires de recherche compétents dans ce domaine est important et recherché par les industriels. Même si la physique des plasmas froids est un domaine bien connu qualitativement, l'énergétique des plasmas hors-équilibre est un thème de recherche actuel notamment parce que les méthodes numériques, les moyens de calcul, et des méthodes de diagnostics sophistiquées permettent maintenant une optimisation fine de ces systèmes.

L'objectif de l'exposé sera d'illustrer la variété des méthodes de dépôt d'énergie dans un plasma hors-équilibre en montrant comment telle ou telle méthode de génération du plasma est plus adaptée à telle application. Le choix d'une méthode d'excitation du plasma dépend des contraintes imposées par l'application, par exemple : optimisation de la vitesse d'un procédé plasma (traitement de surface), du rendement (efficacité d'une source de photons), de la forme de la distribution électronique (pour favoriser la création de certains états excités ou radicaux), de la forme de la distribution ionique (gravure, source d'ions, propulsion). Ceci sera illustré à l'aide d'exemples types qui permettront de décrire rapidement les systèmes et réacteurs plasma utilisés dans les applications actuelles: réacteurs à couplage capacitif ou inductif, systèmes microonde, systèmes à confinement magnétique (magnétrons, source d'ions à effet Hall).

Les plasmas thermiques (Alain GLEIZES, CPAT Toulouse)

Les plasmas thermiques sont habituellement produits par des arcs électriques à la pression atmosphérique, mais peuvent aussi être obtenus par des décharges à excitation radio-fréquence ou par un claquage laser dans un gaz à pression atmosphérique. Ces plasmas sont des gaz partiellement ou fortement ionisés dans lesquels toutes les particules (molécules, atomes, ions, électrons) ont à peu près la même énergie cinétique moyenne. Pour cette raison, on peut considérer qu'il existe un équilibre thermique ce qui permet de définir une température, dont la valeur dans les régions les plus chaudes peut atteindre 20 000 K (à cette température le plasma est quasiment totalement ionisé). L'état thermodynamique de ces plasmas est très proche de l'équilibre thermodynamique local (ETL) pour lequel les lois de l'équilibre statistique sont valables, à l'exception des lois sur le rayonnement. Dans des cas pratiques, le plasma peut présenter des écarts à l'équilibre (plasmas à deux températures par exemple), mais ce qui caractérise ces milieux par rapport aux plasmas hors d'équilibre, c'est que l'on suppose toujours que les fonctions de distribution de toutes les espèces sont maxwelliennes ou, lorsqu'on veut calculer certains coefficients de transport, que les écarts à la distribution maxwellienne sont très faibles.

Nous montrerons les différents types d'arcs et de torches à plasma créant des plasmas thermiques dont les caractéristiques peuvent être résumées ainsi : forte densité d'énergie, à cause des valeurs élevées de la température ; fort transfert d'énergie dans ces plasmas ou à partir de ces plasmas vers le milieu extérieur, avec un rôle important du rayonnement ; réactivité chimique importante à cause des densités élevées d'électrons, d'ions et d'atomes excités. Les propriétés spécifiques des plasmas thermiques seront illustrées par des exemples de compositions de plasma à l'équilibre, de propriétés thermodynamiques (densité de masse, enthalpie, chaleur spécifique à pression constante), de coefficients de transport (conductivités électrique et thermique) et de propriétés radiatives.

Le plasma thermique est considéré comme un fluide en mouvement, et ses modélisations sont fondées sur les équations de Navier-Stokes et de conservation de l'énergie, auxquelles sont couplées certaines lois électromagnétiques pour calculer des termes sources telles que la force de Laplace et l'effet Joule. Dans de nombreuses applications, l'écoulement des plasmas est violent et des phénomènes tels que la turbulence et les fluctuations hydrodynamiques ont une influence décisive. Dans le cas des arcs, les interactions avec les électrodes doivent être prises en compte et font appel à des phénomènes encore mal quantifiés.

Nous terminerons en indiquant les principales applications industrielles qui concernent les domaines de l'électrotechnique (disjoncteurs, lampes à arc) et des procédés à haute température (projection plasma, métallurgie, traitement de déchets, synthèse et traitement de matériaux) dont les poids économiques peuvent être considérables. Nous indiquerons quelques verrous et motivations technologiques et quels sont les axes de recherche qui répondent à ces problèmes : interactions plasmas-matériaux incluant les interactions avec les électrodes ; étude de mélanges complexes avec rayonnement et cinétique chimique ; modélisations 3D ; caractérisations expérimentales, en particulier sur les zones " tièdes " ou froides et sur les procédés ; approche de type " système " ou " génie des procédés " couplant le plasma et la décharge à son alimentation et au réseau d'une part, et au procédé d'autres part (avec modélisation et expérimentation du matériau).

Diagnostique laser et spectrométrie de masse dans les plasmas réactifs (Jacques JOLLY, LPTP Palaiseau)

Les plasmas de décharge sont de nos jours très utilisés, en particulier dans l'industrie microélectronique où ils interviennent dans les dépôts de couches minces, les procédés de gravure et les traitements de surface. Pourtant, la physico-chimie des décharges dans les gaz réactifs reste assez mal connue et leur utilisation dans le monde industriel relèvent encore parfois d'optimisations empiriques à défaut de toujours bien comprendre les phénomènes qui s'y rattachent.

C'est pourquoi, depuis bientôt trois décennies des efforts visant à mieux comprendre ces phénomènes ont été entrepris. Les études s'appuyant sur le développement des diagnostics ont permis bien des progrès, en particulier dans le domaine de la caractérisation des phénomènes physico-chimiques en phase gazeuse. Les techniques de spectroscopie optique et plus particulièrement la fluorescence induite par laser dont l'essor a coïncidé avec l'amélioration des performances des lasers y ont apporté une contribution très importante. Dans le même temps, on s'est beaucoup intéressé à la nature des espèces radicalaires obtenues dans ces décharges. Une technique telle que la spectrométrie de masse des radicaux a joué un rôle important dans ce domaine. Cependant, devant le nombre et la complexité des phénomènes physiques et chimiques mis en jeu, on ressent la nécessité de développer des modèles permettant une approche globale des décharges. Cette modélisation représente l'ultime étape dans la compréhension des plasmas réactifs. On peut imaginer dans l'avenir la mise au point de modèles, validés au moyen de diagnostics, et qui permettraient de prévoir les propriétés des décharges.

Pour illustrer cette démarche et les potentialités de ces diagnostics, nous présenterons quelques résultats obtenus dans un réacteur radiofréquence à couplage capacitif dédié aux dépôts de couche minces de silicium et de carbone. Dans la gamme de pression couramment utilisée dans ce type de réacteur, les radicaux sont les espèces réactives présentes dans le plasma qui contribuent le plus à la croissance des couches. Afin de les caractériser, nous utilisons deux techniques de diagnostic spécifiques : la spectrométrie de masse des radicaux par ionisation près du seuil et, pour les radicaux les plus légers, la fluorescence induite par laser. La première technique permet de mesurer le flux de radicaux au voisinage des parois, la seconde donne leur concentration résolue spatialement dans le volume du plasma. On montrera comment ces techniques permettent d'obtenir des informations sur la cinétique des radicaux en phase gazeuse et/ou au voisinage des parois.

Bibliographie

1. J. JOLLY, -Diagnostics laser dans les plasmas froids. (**Article de revue**) *J. Phys. III Fr.* **5** 1089-1113 (1995).
2. M. HERTL, N. DORVAL, O. LEROY, J. JOLLY and M. PEALAT, -Laser-induced fluorescence measurements of absolute SiH densities in SiH₄-H₂ RF discharges and comparison with a numerical model. *Plasma Sources Sci. & Technol.* **7** 130-135 (1998).
3. M. HERTL and J. JOLLY, -Laser-induced fluorescence detection and kinetics of SiH₂ radicals in Ar/H₂/SiH₄ RF discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** 381-388 (2000).
4. J. AMORIM, G. BARAVIAN and J. JOLLY, -Laser-induced resonance fluorescence as a diagnostic technique in non-thermal equilibrium plasmas. (**Article de revue**) *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** R51-R66 (2000).
5. M. HERTL, J. JOLLY AND G. BARAVIAN. -Detection of hydrogen atoms in SiH₄-H₂ RF plasmas using two-photon laser-induced fluorescence. *J. Appl. Phys.* **92** 710-715(2002).
6. J. JOLLY et J. PERRIN -Spectrométrie de masse des plasmas réactifs, (**Article de Revue**) *Le Vide* **286** 571-593 (1997).
7. P. KAE-NUNE, J. PERRIN, J. GUILLON and J. JOLLY, -Mass spectrometry detection of radicals in SiH₄-CH₄-H₂ glow discharge plasmas. *Plasma Sources Sci. & Technol.* **4** 250-259 (1995).
8. P. KAE-NUNE, J. PERRIN, J. JOLLY and J. GUILLON, -Surface recombination probabilities of H on stainless steel, a-Si:H and oxidized silicon determined by threshold ionization mass spectrometry in H₂ RF discharges. *Surf. Science* **360** L495-L498 (1996).
9. J. PERRIN, M. SHIRATANI, P. KAE-NUNE, H. VIDÉLOT, J. JOLLY and J. GUILLON, -Surface reaction probabilities and kinetics of H, SiH₃, Si₂H₅, CH₃ and C₂H₅ during deposition of a-Si:H and a-C:H from H₂, SiH₄ and CH₄ discharges. *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 278-289 (1998).

Pièges à éviter en spectroscopie laser (Nader SADEGHI, LSP Grenoble)

Après une brève introduction de la spectroscopie laser et les moyens de son utilisation en diagnostics plasmas, l'absorption laser et la fluorescence induite par laser (LIF), les unités couramment employées par les spectroscopistes seront présentées. Pour illustrer le phénomène de déformation de profils spectraux sous influence de la puissance laser, le spectre d'absorption de la raie 823.2 nm de xénon dans la colonne positive d'une décharge dc sera présenté et discuté. Il sera montré que les amplitudes des différentes composantes isotopiques et hyperfines de la raie sont modifiées différemment. Pour traiter l'interaction d'un faisceau laser avec un système quantique, il est nécessaire de décrire les équations de bilan des niveaux inférieur et supérieur de ce système. L'influence du laser (saturation optique) est caractérisée à l'aide d'un paramètre S , appelé facteur de saturation. S dépend non seulement de la puissance et du profil spectral du laser, mais également du coefficient d'Einstein de la transition et des mécanismes de peuplement et de dépeuplement des deux niveaux en interactions avec le laser. Plus grand sera S , plus importante sera la sous-évaluation de la densité du niveau inférieur, déduite à partir du coefficient d'absorption. Des exemples de détermination des valeurs numériques de S pour un laser impulsionnel, possédant une largeur spectrale supérieure ou égale à la largeur Doppler de la raie d'absorption et un laser continu, avec une largeur spectrale très nettement inférieure à la largeur Doppler, seront présentés.

Un exemple de mesure de température des atomes d'argon dans un réacteur Helicon fonctionnant à très basse pression sera présenté. Dans cette expérience, le faisceau laser, dont la longueur d'onde est aux environs de 772.4 nm, sonde les atomes métastables de l'argon dans l'un ou l'autre des niveaux 3P2 ou 3P0. La présence dans ce réacteur d'un champ magnétique d'une centaine de Gauss conduit à une séparation en énergie des sous-niveaux mJ des états inférieur et supérieur de la transition, donc à l'apparition de différentes composantes dans chaque raie. Ceci se traduit par une déformation importante des profils de raies, qui ne sera pas identique pour les différentes orientations de la polarisation du laser relative à la direction du champ magnétique. Il convient donc de déconvoluer les profils expérimentaux pour en déduire le profil Doppler de chaque composante, donc la température des atomes absorbants. Quand la pression du gaz est très réduite (p de l'ordre de 1 μ bar), la température déduite par l'ajustement multi-Gaussien du profil est de l'ordre de 200 K, nettement inférieure à la température des parois. Cette anomalie est liée au fait qu'aux faibles pressions de gaz, le libre parcours moyen des atomes métastables devient petit devant le diamètre du tube à plasma et par conséquent ces atomes métastables ne sont plus en équilibre thermodynamique avec les atomes d'argon dans le niveau fondamental. La distribution de vitesse des atomes métastables devient alors anisotrope et leur profil n'est plus un Gaussien exact.

En conclusion, les conditions de validité des mesures effectuées à l'aide de laser sont analysées. Il convient, d'une part, d'éviter la saturation en réduisant la puissance du faisceau laser. Par ailleurs, il faut analyser les causes de multiplication de raie (effets isotopiques, hyperfine, Zeeman et Stark) et de son élargissement (par pression ou instrumental). En dernier, il faut s'assurer que les espèces servant de sonde (atomes métastables) sont en équilibre thermodynamique avec le gaz.

Mesures par sondes de Langmuir (Stéphane BECHU, LEMD Grenoble)

L'utilisation des sondes de Langmuir présente, pour l'expérimentateur, un moyen séduisant pour obtenir rapidement et à faible coût des informations absolues sur les densités électronique et ionique N_e , N_i , la température des électrons, T_e , le potentiel plasma V_p , et la vitesse de dérive des espèces, v_d . De plus, ce diagnostic est le seul moyen expérimental direct de mesurer la fonction de distribution en énergie des électrons, f_{dee} . La connaissance de cette distribution statistique, en fonction des conditions expérimentales, s'avère essentielle pour valider un modèle théorique prédictif du comportement d'un plasma. Enfin, ces sondes, bien qu'intrusives, sont intrinsèquement locales. Il apparaît donc intéressant de bien maîtriser l'utilisation et d'en souligner les limites pour garantir la fiabilité des paramètres plasma (N_e , N_i , T_e , V_p , v_d , f_{dee}) obtenus.

Cet exposé concernant l'utilisation des sondes électrostatiques dans des plasmas basse pression présentera, au travers d'exemples, les aspects théoriques et expérimentaux essentiels à maîtriser. Ainsi, seront exposés les critères de choix de la géométrie, de la dimension de la sonde à employer en fonction de la pression et du type de plasma à analyser. Après avoir sélectionné l'élément actif de la mesure, le système de polarisation et d'acquisition doit être adapté au plasma à étudier pour obtenir des courbes de sondes $I_s = f(V_s)$, courant mesuré en fonction du potentiel appliqué, représentant fidèlement le milieu à observer. Enfin, après la mesure, l'analyse des courbes obtenues doit prendre en compte de nombreux paramètres tels que la géométrie de la sonde, la présence de champ magnétique ou la vitesse de dérive pour accéder aux valeurs absolues des paramètres plasmas.

Ces choix seront illustrés par des exemples de mesures réalisées dans des plasmas micro-onde à onde de surface où le champ électrique peut induire des perturbations lors de l'acquisition et où les densités sont élevées, voisines de $5 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$. Ces plasmas fonctionnant sur une large gamme de pression, de 10 mTorr à plus de 1 Torr, l'utilisation de plusieurs théories de collection d'espèces chargées s'avère nécessaire pour tenir compte des différentes trajectoires des particules dans la gaine entourant la sonde. Dans le cas des plasmas utilisant la résonance cyclotronique électronique - RCE - la faible pression de travail (de l'ordre de 1 mTorr) limite les phénomènes de collisions entre particules dans la gaine mais nécessite la prise en compte du champ magnétique dont le module, pour obtenir la résonance à 2,45 GHz, est de 875 Gauss. D'autres exemples de mesures par sondes électrostatiques réalisées dans le jet d'un propulseur ionique souligneront la nécessité d'utiliser divers types de sondes - de Langmuir, émissives et analyseur à champs retardateurs (RPA) - pour caractériser un tel milieu. En effet, ce type de plasma très basse pression - 0,015 mTorr - se caractérise par une très forte anisotropie de la vitesse de dérive des ions - 300 eV - pour lesquels seul le RPA constitue un système efficace de mesure. Celui-ci, associé à des sondes de Langmuir et émissive résolues en temps ont permis d'analyser complètement les populations d'ions et d'électrons de ce plasma pulsé.

Enfin, cet exposé présentera des mesures effectuées récemment dans un jet d'électrons pour lequel les mesures de sondes de Langmuir planes ont pu démontrer le caractère isotrope ou anisotrope en fonction de la pression de travail.

Bibliographie succincte concernant les mesures de sondes de Langmuir en plasmas basse pression

Théories de sondes

Collision-less electrostatic single-probe and double-probe measurements

E.W. Peterson, L. Talbot,

AIAA Journal, 8, (12) (1970) pp 2215-2219

Langmuir probe technique for plasma parameter measurement in a medium density discharge

M.B. Hopkins, W.G. Graham,

Rev.Sci. Instrum., 57 (1986) pp. 2210-2217

Probe diagnostic of non-Maxwellian plasmas

V.A. Godyak, R.B. Piejak,

J. Appl. Phys. 73 (8) (1993) pp. 3657-3663

A study of the accuracy of various Langmuir probe theories

I. D. Sudit, R. C. Woods,

J. Appl. Phys. 76 8, (1994) pp. 4488-4498.

Probe theories and applications : modern aspects

J. E. Allen,

Plasma Sources Sci. Technol. 4 (1995) pp 234-241.

Mesures en plasma électronégatif

Plasmas with negative ions-probe measurements and charge equilibrium

H. Amemiya,

J. Phys. D : Appl. Phys. 23 (1990) pp. 999-1014.

Measurements of the H- thermal energy in a volume ion source plasma

M. Bacal, P. Berlemont, A. M. Bruneteau, R. Leroy, R. A. Stern,

J. Appl. Phys., 70 (1991) pp. 1212-1219

Mesures en plasma RF

A tuned Langmuir probe for measurements in RF glow discharges

A.P. Paranjpe,

J. Appl. Phys. 67 (11), (1990) pp 6718-6727

Ion currents to Langmuir probes in RF plasmas

B.M. Annaratone, M.W. Allen, J.E. Allen,

J. Phys. D : Appl. Phys. 25 (1992) pp. 417-424.

Mesures en champ magnétique

Theory of a cylindrical probe in a collisionless magnetoplasma

J. G. Laframboise, J. Rubinstein,

Phys. Fluids. 9, 12 (1976) pp.1900-1908.

Mesures effectuées dans des plasmas DC-pulsés par sondes électrostatiques

Time resolved determination of the electron energy distribution function in a DC pulsed plasma

R. Hugon, G. Henrion, M. Fabry,

Meas. Sci. Technol. 7 (1996) pp. 553-559

Mesure de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE)

Measurements of electron energy distribution in low-pressure RF discharges

V. A. Godyak, R. B. Piejak, B. M. Alexandrovich. ,

Plasma sources sci. Technol. 1 (1992) pp 36-38.

Temporally and spatially resolved plasma parameters and EEDF measurements in a low-frequency discharge

C. A. Anderson, W. G. Graham,

Plasma sources sci. Technol. 4 (1995) pp 561-570.

A new smoothing method for obtaining the electron energy distribution function in plasmas by the numerical differentiation of the I-V probe characteristic

J. I. F. Palop, J. Ballesteros, V. Colomer, M.A. Hernandez,

Rev. Sci. Instrum. 66 (9) (1995) pp. 1-12

Mesures dans des plasmas ayant une vitesse de dérive non négligeable

Langmuir probe characteristic in the presence of drifting electrons

T. E. Sheridan, J. Goree,

Physical review E, 50 (4) (1994) pp. 2991-2996

Analyseurs à champs retardateurs

Retarding-field analyzer for measurements of ion energy distributions and secondary electron emission coefficients in low-pressure radio frequency discharges

C. Böhm, J. Perrin,

Rev. Sci. Instrum. 64 (1) (1993) pp 31-44

Ouvrages et thèses concernant les mesures de sondes de Langmuir

Electrical probes for plasma diagnostics

J.D. Swift and M.J.R. Schwar

Elsevier, New York, 1969.

How Langmuir probes work

N. Hershkowitz, Plasma Diagnostics (Vol. 1) pp113 à 183

O. Auciello & D. L. Flamm.

Méthodes de mesures dans les plasmas : les sondes électrostatiques

A.M. Pointu, cours de D.E.A 'Physique des Gaz et des Plasmas' (1993)

Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Bâtiment 210 - 91405 Orsay Cedex

Une bibliographie plus complète peut être envoyée sur demande par l'auteur

Spectrométrie de masse (Agnès GRANIER, LPCM Nantes)

Cette intervention a pour but d'évoquer quelques mésaventures que l'on peut rencontrer lors de mesures d'espèces neutres ou chargées par spectrométrie de masse, tout particulièrement dans le cas de plasmas réactifs, à savoir :

- Comment faire la part des choses entre les ions associés à des espèces provenant réellement du plasma et ceux créés "contre le gré de l'expérimentateur" à l'intérieur du spectromètre de masse ? Comment éviter ou s'affranchir de ces ions "parasites" ?
- Pourquoi certaines espèces, a priori présentes en phase plasma restent elles désespérément invisibles par le spectromètre de masse ?
- Comment "soigner" les filaments exposés à des espèces agressives pour éviter leur mort précoce ?

Références:

Ouvrages et articles généraux

Spectrométrie de masse - Dunod

- A. Cornu and R. Massot 1975 Compilation of mass spectra data (Heyden & SCM, London).
- Banque de données NIST: http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization/EII_table.html
- Mass Spectrometry of reactive plasmas, J. Perrin, dans Plasma Processing of semiconductors, NATO Series E, Applied Sciences, Vol 336 (1997), pp 397-431
- Mass spectrometry measurements in low temperature plasmas, C. Hollenstein, dans Frontiers in Low Temperature Plasmas Diagnostics, 1995
- Le Vide N°285, juillet-Août-Septembre 1997, pp 336-405: Analyse de Gaz par spectrométrie de masse - Instrumentation
- Le Vide N°286, octobre-novembre-décembre 1997, pp 476-599 : Analyse de Gaz - Applications

Analyse des radicaux par ionisation près du seuil

- M.A.A. Clyne, R.T. Watson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 70 (1974) 1109
- H. Chatham, D. Hils, R. Robertson, A. Gallagher, J.Chem. Phys. 81 (1984) 1770
- H. Toyoda, H.Kojima, H. Sugai, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1507
- H. Sugai, H. Toyoda, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 1193
- P. Kae-Nune, J. Perrin, J. Guillon, J. Jolly, Plasma Sources Sci. Technol. 4 (1995) 250

Articles de revue, thèses

Plasmas organosiliciés :

- R. Basner and M. Schmidt, K. Becker, H. Deutsch, Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics, 43 (2000) 147-185

Plasmas méthane et silane :

- Thèse P. Kae-Nune, Caractérisation par spectrométrie de masse des radicaux des mécanismes de dépôt dans des décharges de silane, méthane et hydrogène, thèse de doctorat de l'Université de Paris 6, 17 Octobre 1995.

Cinétique en volume dans les décharges azote-oxygène (Michel TOUZEAU, LPGP Orsay)

L'étude des processus conduisant à la formation d'états excités, d'atomes, de radicaux, et à la synthèse de nouvelles molécules par les décharges électriques est nécessaire pour le développement des réacteurs à plasma qui sont utilisés pour des applications telles que le traitement de surface de matériaux ou la dépollution d'effluents gazeux.

Dans cet exposé, je propose de développer dans une première partie l'étude de cette cinétique pour une décharge luminescente en écoulement à pression moyenne (de 1 à 10 mbar) dans un mélange azote-oxygène. Ce type de décharge constitue un plasma de référence homogène dont les paramètres principaux: densité électronique, champ électrique réduit, température des neutres peuvent être déterminés avec précision. De plus de nombreux diagnostics de spectroscopie d'émission et d'absorption , de fluorescence laser et de spectrométrie de masse ont été implantés pour mesurer les concentrations des atomes d'azote et d'oxygène, des molécules d'oxyde d'azote ainsi que des états excités de la molécule d'azote. Je décrirai brièvement un modèle qui s'appuie sur ces mesures[1]. Ce modèle auto-cohérent couple la résolution de la cinétique électronique à travers l'équation de Boltzmann, les équations décrivant la cinétique des états vibrationnels et les équations d'équilibre des principales espèces excitées .A l'aide des résultats de ce modèle, je montrerai que les populations de N,O,NO et de N₂ ($v>12$) sont fortement couplées et qu'il est nécessaire de prendre en compte les collisions aux parois comme processus principal de perte des atomes.

Dans une deuxième partie ,je propose de montrer par quelques exemples comment il est possible d'utiliser ces résultats afin de mieux comprendre la cinétique conduisant à la formation d'ozone ou à la dépollution des effluents gazeux dans les décharges à la pression atmosphérique, ou à la conception de source d'atomes d'azote ou d'oxygène dans des décharges à basse pression.

[1] B.F.Gordiets et al IEEE Transactions on Plasma Science 23(1995)750-767

Simulation en laboratoire de la formation des aérosols de Titan par plasma RF (Guy CERNOGORA, Aéronomie Versailles)

Service d'Aéronomie. Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines, Verrières le Buisson.

Introduction

Titan, satellite de Saturne a certaines similitudes avec la Terre. Son rayon est égal à 2575 km et sa masse représente environ 2% de la masse de la Terre. Titan possède une atmosphère composée principalement d'azote (98%) et de méthane (2%) dont la température et la pression au niveau du sol sont respectivement égales à 94K et 1,5 atm. Cette atmosphère a un profil vertical de température semblable à celui de l'atmosphère terrestre. La surface du sol de Titan est masquée par des brumes composées d'aérosols. Cette couche de brumes est située dans la stratosphère à environ 300 km de la surface de Titan. Les aérosols, produits par des réactions de photochimie, sont constitués de particules de 0,1 à 0,5 (µm de rayon qui peuvent s'agglomérer pour former des agrégats de 10 ou 20 particules. Une partie de ces informations ont été obtenues à partir des observations des missions Voyager et Pioneer. Des modèles physico chimiques ont proposé des mécanismes de formation de ces aérosols à partir de réactions de photochimie induisant la dissociation de l'azote et du méthane et la polymérisation des radicaux ainsi produits.

Mission Cassini Huygens

La mission Cassini Huygens, partie de la Terre en 1997 et qui doit arriver vers Titan en 2004, a pour but de mieux connaître la composition de l'atmosphère et du sol de Titan. Cassini va rester 4 ans en orbite autour de Saturne. Le module Huygens va descendre dans l'atmosphère de Titan freiné par parachute. Au cours de la descente la composition de l'atmosphère de Titan sera analysée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse. Lorsque la sonde traversera les couches d'aérosols, des échantillons prélevés seront analysés par l'instrument ACP (Aerosols Collector Pyrolyser) mis au point par le Service d'Aéronomie et le LISA (Créteil). Le principe de cette analyse consiste à pyrolyser les aérosols solides pour les transformer en composés gazeux analysables par chromatographie. Afin d'interpréter les résultats qui seront transmis par ACP, il faut produire en laboratoire des équivalents de ces aérosols afin d'étudier la réponse de l'instrument.

Techniques de production des aérosols de Titan

Il s'agit de produire directement des aérosols solides à partir du mélange gazeux azote méthane. Ces équivalents des aérosols de Titan sont appelés " tholins ". Différentes techniques expérimentales ont été étudiées : la photochimie à l'aide d'une source UV à vapeur de mercure ou d'un arc xénon, l'irradiation à l'aide de particules énergétiques, électrons de 10 MeV et protons de 1.5 MeV. Ces techniques se sont avérées peu efficaces.

Pour améliorer le taux de production de ces " tholins " différentes techniques plasma ont été utilisées : décharges " spark ", plasma RF à couplage inductif, décharges en courant continu. Dans ces réacteurs les " tholins " se déposent sur les parois et ne sont peut être pas représentatifs de réactions qui se produisent en volume dans l'atmosphère de Titan.

Utilisation de plasmas RF pour simuler la production des aérosols de Titan

Les plasmas RF à couplage capacitif utilisés en microélectronique, produisent des poussières inorganiques en volume. Ces poussières induisent des défauts dans les circuits. La production de ces poussières a donc été largement étudiée afin de les éviter. On sait que leur taille augmente en fonction de la durée de fonctionnement du plasma, pouvant ainsi passer 10 nm à 1 µm. Ces poussières sont chargées négativement par attachement électronique et se trouvent ainsi en lévitation électrostatique entre les électrodes. Il s'agit donc de partir des connaissances acquises sur la production des poussières dans les plasmas RF pour les appliquer à la simulation en laboratoire des aérosols de Titan.

Le réacteur RF utilisé est semblable à la " GEC RF Reference Cell " utilisée dans les laboratoires de physique des plasmas. On produit ainsi des poussières en volume dans un mélange azote méthane proche de la composition de l'atmosphère de Titan. La pression de fonctionnement est de l'ordre du millibar et la

puissance d'environ 50W. Les échantillons sont observés au microscope électronique à balayage et analysés par pyrolyse et chromatographie en phase gazeuse.

Les premières expériences menées en commun par le Service d'Aéronomie, le LISA et le GREMI, ont montré que les particules ainsi produites étaient quasi sphériques et qu'elles avaient pratiquement toutes la même taille. Ces résultats seront présentés lors des journées du réseau plasmas froids.

Conclusion

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre trois laboratoires qui ont des compétences complémentaires. Le SA, composé principalement de physiciens, est un laboratoire spatial dont un des thèmes de recherche est l'étude des atmosphères planétaires. Le LISA étudie aussi les atmosphères planétaires, mais il est composé principalement de chimistes. Enfin le GREMI est un laboratoire de physique des plasmas tourné vers les applications dans le domaine du génie des procédés. Une synergie s'est ainsi développée par association de compétences complémentaires pour appliquer les connaissances de physique des plasmas à des recherches en physique des atmosphères.

Références

- [1] Coll P., Coscia D., Smith N., Gazeau M-C., Ramirez S.I., Cernogora G., Israel G; and. Raulin F *Experimental laboratory simulations of Titan's atmosphere: aerosol and gas phase*, Planet. Space Sci. **47** (1999) , 1331-1340.
- [2] Pintassilgo C.D., Loureiro J., Cernogora G., Touzeau M. *Experimental and theoretical investigation on methane decomposition and active nitrogen in a N₂-CH₄ glow discharge at low pressure*. Plasma Sources Sci. Technol. **8** (1999) 463-478.
- [3] Pintassilgo C.D., Cernogora G., Loureiro J., *Spectroscopy Study and Modelling of a Time Afterglow Created by a Low Pressure Pulsed Discharge in N₂-CH₄*. Plasma Sources Sci. Technol. **10** (2001) 147-161.
- [4] Cernogora G., Boufendi L., Coll P. *RF plasma simulation for the production of Titan atmosphere aerosols* ISCP 15 Orléans (2001) 2717-2722.

Réactivité en volume et de surface : Croissance cristalline de diamant par plasma microonde (Alix GICQUEL, LIMHP Villetaneuse)

Introduction

La croissance CVD de dépôt de films de diamant, repose sur un jeu de réactions de surface impliquant la production de sites de croissance de type sp^3 par le processus de recombinaison d'un atome d'hydrogène de la phase gazeuse avec un atome d'hydrogène adsorbé à la surface du diamant, le processus d'adsorption des espèces radicalaires CH_3 sur ces sites, et la gravure des phases graphitiques par l'hydrogène atomique. Ce type de site sp^3 n'existe que dans la mesure où le processus de recombinaison des atomes d'hydrogène ne s'effectue pas entre deux atomes d'hydrogène adsorbés adjacents, car alors ils se retrouveraient non saturés, et pourraient former une double liaison carbone - carbone, de type sp^2 qui donne alors l'avantage à la croissance de phase de type graphitique. Ainsi, la croissance cristalline de diamant fait-elle directement appel à une phase réactive constituée d'atomes d'hydrogène et de radicaux carbonés.

Processus de formation des espèces actives

Pour produire une phase réactive constituée d'atomes d'hydrogène et de radicaux carbonés, on peut faire appel à plusieurs procédés. Le procédé basse pression le plus utilisé actuellement est le dépôt chimique en phase vapeur, CVD (Chemical Vapor Deposition), énergétiquement activé dans des mélanges gazeux composés d'hydrogène et de quelques pourcents de méthane à des pressions comprises entre 1 mbar et 1 bar. Ce mélange est dissocié par apport d'énergie thermique, électrique ou électromagnétique. Dans le cas d'une activation par plasma, le champ électrique externe permet le chauffage des électrons, qui transfèrent leur énergie aux molécules au cours de collisions. Le milieu est faiblement ionisé, hors équilibre thermodynamique, composé d'espèces carbonées réactives et surtout d'atomes d'hydrogène issus de la décomposition de l'hydrogène moléculaire. Les radicaux carbonés et les atomes d'hydrogène sont dans un état de super-équilibre, la pression partielle d'une espèce est donc supérieure à ce qu'elle serait si l'équilibre thermodynamique était atteint. Typiquement, les températures des espèces lourdes atteignent 2000 K à 4000 K, la température des électrons se situe aux alentours de 15000 K, le pourcentage d'atomes d'hydrogène varie de 1 à 70 %, tandis que celui des radicaux responsables du dépôt n'excède pas 1 % de celui des atomes d'hydrogène. Ces espèces carbonées viennent se condenser sur un substrat porté à environ 850 °C tandis que les atomes d'hydrogène jouent leur rôle d'espèces de gravure, de stabilisateur de liaisons de type sp^3 à la surface en croissance et de créateur des sites de chimisorption. Un film de diamant " CVD " se forme progressivement.

Les caractéristiques globales des films telles que la pureté en phase diamant, la taille des grains, l'épaisseur, la morphologie, la présence d'une texture, la rugosité superficielle, les contraintes internes, etc. dépendent fortement des conditions de croissance et conditionnent au plus haut point les propriétés d'usage des films. Afin d'élaborer le film qui convient à l'application visée in fine, il est donc essentiel de maîtriser les processus en phase gazeuse (plasma) contrôlant les concentrations superficielles des espèces à la surface du diamant en croissance ainsi que la température de surface qui gouverne la mobilité superficielle des espèces. Les résultats des études " plasma " par des moyens de modélisation et expérimentaux (mesures de températures et de densités d'espèces par spectroscopie d'absorption, de fluorescence induite par laser et d'émission) ont en particulier montré que : (i) la densité des atomes d'hydrogène à la surface du diamant est gouvernée par les processus de production en phase plasma (en général dans ces conditions dominés par la dissociation thermique), et de diffusion à l'interface plasma / surface. Une production importante d'hydrogène atomique demande en particulier de pouvoir coupler une très forte puissance microonde dans le plasma ; (ii) la densité des radicaux CH_3 à la surface du diamant est gouvernée par un jeu de réactions chimiques équilibrées et extrêmement rapides qui se trouve en faveur de la production de radicaux CH_3 pour un domaine de conditions où la température du gaz est comprise entre environ 1700 et 2000 K et la densité d'hydrogène est la plus grande possible. Ces conditions locales apparaissent à l'interface plasma/surface et sont dominées par les gradients de températures et de densités d'hydrogène atomique à l'interface qui sont très abruptes. Une densité importante de radicaux CH_3 à la surface pourra donc être obtenue en maîtrisant les gradients de sorte à

obtenir une température de l'ordre de 1800 K et une forte densité d'hydrogène atomique le plus proche possible de la surface.

Processus de formation d'une couche de diamant

La croissance cristalline du diamant procède phénoménologiquement de la même manière que la croissance cristalline d'autres matériaux, c'est à dire couche par couche comme l'ont montré Burton, Franck et Cabrera. Le modèle fait intervenir le processus d'adsorption d'une espèce de croissance à la surface du matériau en croissance, sa diffusion jusqu'à une marche de croissance enfin son incorporation dans le réseau cristallin. Ainsi, pour la croissance de diamant, faut-il faire intervenir les processus d'adsorption-diffusion-incorporation du radical CH_3 , espèce porteuse de carbone. Cependant, dans ce cas, d'une part le greffage du radical méthyle CH_3 est sujet à la création d'un site superficiel occupé préalablement par un atome d'hydrogène, d'autre part le processus de diffusion des radicaux CH_3 est hautement improbable. Ce dernier processus pourrait cependant être remplacé par un processus de diffusion des atomes d'hydrogène à la surface du diamant. Ce processus de diffusion, dans la réalité, pourrait correspondre soit à un processus de diffusion proprement dit (qui demande toutefois de briser des liaisons covalentes C-H), soit à une succession de processus d'adsorption / recombinaison d'atomes d'hydrogène / désorption de l'hydrogène moléculaire, se produisant sur l'ensemble de la surface. Le bilan net global de ce jeu réactionnel mimerait alors un équivalent - processus de diffusion : la probabilité pour que le phénomène adsorption-recombinaison-désorption gouverne la densité de sites d'adsorption des radicaux CH_3 , est bien une fonction de la distance aux marches de croissance. Ainsi, même si dans la réalité le mécanisme de croissance procède de manière différente du modèle BFC, le bilan net est le même et phénoménologiquement, " tout se passe comme si " c'était les espèces carbonées qui diffusaient jusqu'à une marche de croissance.

Selon Hartman, il existe trois types de faces cristallines : des faces " en coin " (rugueuses), des faces " en marches " (rugueuses), et des faces lisses. Seule la croissance sur les faces lisses, qui ne contiennent que peu de marches, est contrôlée par le processus de diffusion superficielle, ce qui rend le processus de croissance plus lent sur ce type de faces que dans le cas des faces rugueuses. Dans le cas du diamant, sous conditions de croissance CVD, seules les faces $\{110\}$ sont rugueuses, tandis que les faces $\{111\}$ et $\{100\}$ sont toutes deux lisses. La face $\{110\}$ se déplace donc très rapidement, alors que les faces $\{111\}$ et $\{100\}$ se déplacent lentement. En conséquence, on n'observe pratiquement jamais de faces cristallines de diamant de type $\{110\}$, et les vitesses respectives de déplacement des faces $\{100\}$ et des faces $\{111\}$ déterminent la forme des cristaux. Ces dernières dépendent des conditions expérimentales, et le paramètre $a = (30.5 G_{100}/G_{111})$, où G_{100} et G_{111} représentent les vitesses respectives de déplacement des faces $\{100\}$ et $\{111\}$, caractérise les formes des cristaux de diamant qui peuvent aller du cube à l'octaèdre en passant par le cubo-octaèdre.