

Université de Montréal

**FORMATION DE POUDRES CARBONÉES DANS UN PLASMA DE HAUTE
FRÉQUENCE PRODUIT À TRÈS BASSE PRÉSSION DANS DES MÉLANGES
ACÉTYLÈNE-ARGON**

Par

Georges Al Makdessi

Département de physique
Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des Études supérieures
En vue de l'obtention du grade de

Philosophiae Doctor (Ph.D.)

Physique

Août 2017

© Georges Al Makdessi, 2017

Remerciements

En premier lieu, j'aimerais exprimer ma grande reconnaissance à ma directrice de thèse, la Professeure Joëlle Margot. Je vous remercie pour votre soutien et votre accompagnement, pour vos efforts, votre guidance, votre confiance en moi ainsi que pour vos qualités humaines et professionnelles. J'apprécie votre expérience qui était un puits de connaissances et d'expertises.

Je tiens à offrir mes sincères gratitudee au Gouvernement du Québec pour sa contribution à ce travail en m'ayant offert une bourse d'exemption des frais de scolarité, ce qui m'a fortement encouragé et motivé tout au long de mes études doctorales.

Je suis gré envers le Prof. Luc Stafford, président du jury, le Prof. My Ali El Khakani et le Prof. Guillaume Lombardi, d'avoir accepté de faire partie de mon jury et consacré un temps précieux pour évaluer mon travail.

J'exprime tous mes respects envers le Prof. Michel Moisan. J'estime ses commentaires de grande valeur et je le remercie pour tout l'appui et l'encouragement qu'il m'a démontrés.

J'adresse mes sincères remerciements au Dr Richard Clergereaux pour toute sa contribution et le temps qu'il a consacré à l'avancement de ce travail. En plus, je lui suis reconnaissant de m'avoir accueilli au laboratoire LAPLACE à Toulouse pour un mois.

J'aimerais bien remercier le Dr Ahmad Hamdan pour son apport dans les mesures du photodétachement laser et pour toutes nos discussions académiques et amicales. Je remercie Monsieur Christophe Chabanier, le Dr Simon Dap et le Dr Xavier Glad pour leur participation à la caractérisation et à l'analyse des résultats liés aux dépôts et particules de poudre synthétisés.

Bien sûr, ce travail n'aurait pu être exécuté sans l'effort de nos techniciens Jean Sébastien Mayer, Martin Robert, Véronique Desjardins et surtout Richard Piché avec qui le travail fut un plaisir durant le développement du réacteur et l'installation des dispositifs de caractérisation. Un grand merci à Danielle Kéroack pour sa présence et sa contribution à l'aspect informatique.

J'aimerais remercier tous les membres du groupe de physique des plasmas et surtout le Dr Reetesh Kumar, le Dr Olivier Levasseur, le Dr Jean Sébastien Boisvert, Jason Ferreira, Boris Clain, Sabrina Morel et Michael Laberge.

Ma grande et sincère gratitude va à Richard Roy, Réal Cloutier, Gaston Robert, Jean Noël Bergeron, Gabriel Martin-Gagnon et Maxime Blanchard qui m'ont assuré un entourage plein d'amitié et d'appui. Mes remerciements vont vers le Prof. Malek Tabbal pour avoir cru en moi et m'avoir offert son soutien et ses conseils judicieux et amicaux.

J'aime exprimer ma grande reconnaissance envers ma famille, mes parents, mes deux frères et ma sœur, qui m'ont continuellement encouragé et appuyé tout en étant fier de moi. Je remercie Dieu de vous avoir.

Enfin, j'adresse à mon épouse Carole ma profonde appréciation pour tout ce qu'elle a effectué pour moi durant ce projet. Merci, Carole, de ton assistance, ton accompagnement, ton amour et tes sacrifices ainsi que de m'avoir aidé à trouver l'espoir, la joie et l'enthousiasme dans mes moments les plus difficiles. Merci à mon petit Michel et ma petite Clara qui, sans le savoir, ont contribué à ce travail à travers leur présence joyeuse, leur sincérité et leur amour inconditionnel.

Sommaire

Les plasmas poudreux sont des plasmas qui contiennent des particules solides de taille nano- ou même micrométrique. Ils sont répandus dans l'environnement cosmique et jouent le rôle de précurseurs dans la formation des planètes et des étoiles. Ce type de plasma est également utilisé dans les laboratoires pour la synthèse des nanocomposites possédant de vastes applications dans le monde technologique et médical. Tandis qu'un grand effort scientifique a été investi dans l'étude et le contrôle de ce type de plasmas, les mécanismes initiaux de formation des poudres (i.e. avant qu'elles atteignent quelques dizaines de nanomètres) demeurent très peu connus. On sait toutefois que des réactions physico-chimiques sont à l'origine de précurseurs des poudres qui déclenchent la nucléation.

Ce travail contribue en premier lieu à accroître les connaissances fondamentales dans le domaine des plasmas poudreux en général. Il s'agit en particulier de comprendre la physico-chimie des plasmas de haute fréquence de très basse pression soumis à un confinement magnétique dans des gaz chimiquement réactifs. Plus spécifiquement, l'objectif de ce travail est d'examiner la cinétique des précurseurs produits dans le plasma afin de comprendre les mécanismes de formation de nanoparticules en volume et le contrôle de leurs caractéristiques dans des mélanges d'Ar/C₂H₂ de très basse pression confinés magnétiquement. Cet apport a des retombées directes en science et applications des plasmas. Parmi les applications directement visées par cette recherche, notons la synthèse de nanomatériaux composites à base de carbone pour leur intégration dans les cellules solaires et les biomatériaux.

En examinant les caractéristiques du plasma (température et densité du plasma, densité des cations et des anions) et en les corrélant à celles des particules de poudre, on constate que le

champ magnétique modifie le processus de la formation des particules poudreuses dans la décharge à très basse pression. Plus précisément, il favorise la nucléation des nanoparticules de carbone à travers plusieurs voies impliquant les anions et les cations. Ces nanoparticules comprennent deux phases différentes, une couche de carbone amorphe et un noyau poreux formé d'un agrégat de grains eux-mêmes constitués de nanocristaux de graphite revêtus d'une couche amorphe. On constate que le rayon moyen des particules de poudre augmente avec le champ magnétique, ce qui est lié à l'amélioration de leur temps de résidence dans le volume du plasma.

Mots clés : plasma poudreux, confinement magnétique, basse pression, nucléation, anions, cations, nanoparticules de carbone, nanocomposites

Abstract

Dusty plasmas are plasmas that contain solid particles of nano- or micrometer size. They are widespread in the cosmic environment and act as precursors in the formation of planets and stars. Such plasmas are also used in laboratories for the synthesis of nanocomposites, which have wide technological and medical applications. While a large scientific effort has been invested in the study and control of such plasmas, the initial growth mechanism of powders (i.e. before they reach several tens of nanometers) remains poorly known.

This work contributes primarily to expand the fundamental knowledge in the field of dusty plasmas. Our goal is to understand the physical chemistry of high-frequency plasmas magnetically confined in chemically reactive gases. In addition, we aim by examining the kinetics of the precursors in the plasma to understand the mechanisms of nanoparticle formation in the volume and to control their characteristics in a magnetically confined low pressure Ar/C₂H₂ plasma. This contribution has a direct impact on science and plasma applications. Among the applications related directly to this research, we mention the synthesis of carbon-based nanocomposites for their integration in solar cells and biomaterials.

By examining the plasma characteristics (plasma temperature and density, cation and anion density) and correlating them to those of the dust particles, we found that the magnetic field changes the process of the formation of these particles in the discharge at very low pressure. Specifically, it stimulates the nucleation of carbon nanoparticles through several channels, i.e. through the anions and cations.

These nanoparticles include two different phases, an amorphous carbon layer and a porous core formed of grains aggregate. These grains are formed of graphite nanocrystals coated with an

amorphous layer. Moreover, the radius of the dust particles increases with the magnetic field, which is related to the enhancement of their residence time in the plasma volume.

Keywords : dusty plasma, magnetic confinement, low pressure, nucleation, anions, cations, carbon nanoparticles, nanocomposites

Table des matières

<u>INTRODUCTION</u>	16
<u>CHAPITRE 1</u>	19
Physico-chimie des plasmas poudreux destinés à la synthèse de nanomatériaux	
1.1 Charge des particules poudreuses	19
1.2 Confinement des particules de poudre dans le plasma – Bilan des forces s’exerçant sur les particules	23
1.3 Formation et croissance des poudres dans les plasmas réactifs	27
1.3.1 Nucléation	31
1.3.1.1 Réactions homogènes	31
1.3.1.2 Réactions hétérogènes	36
1.3.2 Agglomération des particules	37
1.3.3 Accrétion (dernière phase)	39
1.4 Évolution temporelle et spatiale de la formation des poudres	41
1.5 Réponse du plasma à la formation des particules de poudre	43
1.6 Interactions particule-particule et plasma-particule	45
1.6.1 Interactions électrostatiques	45
1.6.1.1 Effet de la charge des particules poudreuses sur leur couplage	46
1.6.1.2 Effet de l’écrantage sur le couplage des poudres	47
1.6.2 État thermodynamique des plasmas poudreux	48
1.6.3 Autres formes d’interaction entre les particules	49
1.7 Conclusion	50
<u>CHAPITRE 2</u>	55
Dispositifs et méthodes expérimentales	
2.1 Acétylène	55
2.2 Plasmas d’onde de surface	57

2.3 Matériels utilisés pour la création et le confinement du plasma	59
2.3.1 Système expérimental	59
2.3.2 Ro-box	60
2.3.3 Miroir magnétique	61
2.4 Diagnostics du plasma	64
2.4.1 Sonde de Langmuir	65
2.4.2 Spectrométrie de masse	67
2.4.3 Photodétachement laser	68
2.4.3.1 Description du montage expérimental	68
2.4.3.2 Principe de la méthode de photodétachement	70
2.4.3.3 Optimisation de la méthode de photodétachement et détermination de la section efficace	73
2.5 Caractérisation des dépôts et des particules de carbone	75
2.5.1 Spectroscopie Raman	75
2.5.2 La microscopie électronique à balayage (SEM)	76
2.5.3 L'analyse dispersive en énergie (EDS)	77
2.5.4 La microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM)	78

CHAPITRE 3 82

Influence du champ magnétique sur la formation de particules de poudre carbonées dans des plasmas à haute densité à très basse pression

Article 1 : Influence of a magnetic field on the formation of carbon dust particles in very low-pressure high-density plasmas	83
---	----

CHAPITRE 4 112

Caractérisation des plasmas confinés magnétiquement à basse pression produits par un champ électromagnétique dans des mélanges argon-acétylène

Article 2 : Characterization of magnetically confined low-pressure plasmas produced by an electromagnetic field in argon-acetylene mixtures	113
---	-----

<u>CHAPITRE 5</u>	140
Caractérisation par photodétachement laser des anions formés lors de la croissance des particules de poudre dans un plasma d’argon-acétylène confiné magnétiquement à très basse pression	
Article 3 : Characterization by laser-induced photodetachment of anions formed during dust particle growth in a magnetically confined very low-pressure argon-acetylene plasma	141
<u>CHAPITRE 6</u>	167
Synthèse	
<u>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</u>	173
<u>ANNEXES</u>	
Annexe 1 : Contributions de l’auteur	177

Liste des tableaux

CHAPITRE 3

Table 1 : Report of grains and dust particles collected along the reactor for 120 min	91
Table 2 : Report of fit parameters of the Raman spectra of samples exposed for 120 min to a plasma with $B = 0$ and 100 Gauss	95
Table 3 : Report of the main forces acting on a particle of radius r_d (nm) in the plasma volume ($r = 0$ center, $r = 10$ cm wall)	104

Liste des figures

CHAPITRE 1

Figure 1.1 : a) Evolution temporelle de la charge des particules poudreuses. b) La charge Q d'équilibre en fonction de l'énergie des électrons	22
Figure 1.2 : Image d'une structure bien ordonnée de particules de CeO ₂ dans le volume d'un plasma sous pression atmosphérique	23
Figure 1.3 : Les particules poudreuses chargées négativement seront confinées par la résultante des forces appliquées sur elles	25
Figure 1.4 : Illustration des étapes de la formation de poudre dans un plasma de silane	27
Figure 1.5 : Deux particules poudreuses de carbone dans la phase de coagulation dans un plasma Ar/CH ₄	37
Figure 1.6 : La forme d'une particule poudreuse ayant subi la phase d'accrétion	39
Figure 1.7 : Formation de la région dépourvue de poudres (<i>void</i>) et son évolution temporelle..	42
Figure 1.8 : Générations successives de particules poudreuses de mélamine autour de la région dépourvue (<i>void</i>) dans un plasma d'argon	43
Figure 1.9 : Schéma illustrant les gains et les pertes dans les plasmas poudreux	45
Figure 1.10 : Photographie du plasma dans le système utilisé dans nos études	50

CHAPITRE 2

Figure 2.1 : Le réacteur utilisé pour créer le plasma et impliquer toutes les techniques de caractérisation	60
Figure 2.2 : le spectromètre de masse utilisé dans nos mesures de type PSM-Hiden Analytical.	67
Figure 2.3 : Le montage expérimental : le réacteur, le système du laser, la sonde électrostatique et le circuit de détection électrique	69
Figure 2.4 : Signal de photodétachement montrant l'évolution temporelle du courant après l'impulsion laser. La pression du gaz est 2 mTorr, la puissance est 350 W, le pourcentage de C ₂ H ₂ est 80% et la distance sonde-lentille est 98 cm	73

Figure 2.5 : Le rapport de l'augmentation maximal du courant électronique suivant le photodétachement sur le courant électronique à l'état d'équilibre en fonction de la fluence du laser pour deux distances sonde-lentille : 98 et 133 cm. La tension de la sonde est 55 V, la pression est 2 mTorr, le pourcentage de C₂H₂ est 20% et la puissance est 350 W 74

CHAPITRE 3

Figure 1 : Diagram of the plasma reactor used in this study 86

Figure 2 : SEM images of the samples exposed for 120 min to a plasma with $B = 100$ Gauss. Among large dust particles (a) and (b), isolated (c) and aggregated (d) grains are found. The insets of (b) and (d) are highly contrasted to highlight the surface of some grains 89

Figure 3 : (a) Statistical size distribution of particles collected for 120 min in a plasma with $B = 100$ Gauss. Dust particles and grains are considered with an average radius of about 300 nm and in the range of 0-20 nm, respectively. The statistical size distribution in this range, as detailed inset (a), shows that the average radius of grains is of about 10 nm. The radii are obtained from their area considering spherical particles. The dust particles circularity shown in (b) is estimated from their area and perimeter 90

Figure 4 : SEM images of the samples exposed for 15 min to a plasma with $B = 100$ Gauss 91

Figure 5 : SEM images of the samples exposed for 120 min to a plasma with (a) $B = 0$ and (b) $B = 140$ Gauss 92

Figure 6 : (a) Dust particles (squares) and grain (circles) average radii as a function of the magnetic field intensity. Triangles represent the FWHM. Open squares (\square) show the data for 15 min. (b) and (c) show the dust particle circularity and density, respectively 93

Figure 7 : Typical Raman signature of sample exposed for 120 min to a plasma with $B = 100$ Gauss. The spectrum is fitted using a combination of four Lorentzian functions related to $D1$, $D2$, $D4$ and G bands and of one Gaussian function related to the $D3$ band 94

Figure 8 : (a) SEM-FIB cross-section of the dust particle shown in figures 2(a) and (b) TEM bright field image centered on dust particle 1 (DP1). High-resolution images and their corresponding fast Fourier transforms illustrate the differences between (c) hydrocarbon film, (d) porous core and (e) outer layer of the particle. Black circles highlight some of the VSGs that can be observed in both the core and the outer shell of the particle 97

Figure 9 : Schematic description of the dust particle growth mechanisms in the plasma 99

Figure 10 : (a) Forces acting on the dust particles (as described in the text). The cross-section is perpendicular to the reactor axis. The dotted rectangle highlights the forces responsible for the transport of a single particle towards the substrate holder. (b) The sum of forces (solid lines) is considered for various positions along the reactor radius to estimate the critical size, $r_{d,crit}$, of confined dust particles 101

Figure 11 : Dust particle critical radius at different radial positions in the reactor for 0 (full circles) and 100 Gauss (full squares). The average radii of the collected dust particles are shown by open symbols 105

CHAPITRE 4

Figure 1 : Schematic of the surface wave plasma reactor 116

Figure 2 : Measurements of the EEDF from probe characteristics at various magnetic field intensities for 80% argon-20% acetylene mixture at a total gas pressure of 0.27 Pa 119

Figure 3 : (a) Radial profile of the electron temperature in pure argon for magnetic field intensities of 0 and 100 Gauss. The inset shows the dependence of T_e on the magnetic field intensity at the radial positions of $r = 0$ and 9 cm. In this figure and the following, the fitting was only set as a guide to the eye. (b) Dependence of the electron temperature on the radial position for 2 magnetic field intensities of 0 and 100 Gauss in 20% argon-80% acetylene. The inset provides the electron temperature dependence on the magnetic field intensity for 2 acetylene fraction at the plasma axis ($r = 0$ cm). The total gas pressure was set at 0.27 Pa 120

Figure 4 : Dependence of the electron temperature at the plasma axis ($r = 0$) (a) on the magnetic field intensity for three different gas pressures and (b) on the gas pressure in gas mixture with either argon or helium. The fraction of acetylene was set at 20% and the magnetic field intensity at 100 Gauss 122

Figure 5 : SEM image of carbon dust particles collected in 80% argon-20% acetylene, 0.27 Pa with a magnetic field of 140 Gauss 123

Figure 6 : Mass spectrum of positive ions of plasma produced in 20% argon-80% acetylene, 0.27 Pa with a magnetic field of 140 Gauss 125

Figure 7 : Dependence of the positive ion density on (a) the magnetic field intensity for 20% argon-80% acetylene and (b) the acetylene fraction in argon with a magnetic field of 140 Gauss. The pressure was set at 0.27 Pa 126

Figure 8 : Dependence of the positive ion density on (a) the magnetic field intensity for the different acetylene fractions in argon and (b) on the magnetic field intensity in 80% argon-20% acetylene for three gas pressures. In (a), the total pressure was set at 0.27 Pa 130

Figure 9 : Dependence of the normalized density of positive ions on the radial position at two values of B (0 and 100 Gauss) in (a) 80% argon-20% acetylene and (b) 20% argon-80% acetylene. The total pressure was set at 0.27 Pa 131

Figure 10 : Dependence of the relative C_2H^- density on (a) the magnetic field intensity for 20% argon-80% acetylene at a gas pressure of 0.27 Pa and (b) the gas pressure at two magnetic field intensities (0 and 140 Gauss) for 80% argon-20% acetylene. The pressure was set at 0.27 Pa..133

CHAPITRE 5

Figure 1 : Experimental setup: the reactor, the laser system, the electrostatic probe and the electrical detection circuit..... 144

Figure 2 : Schematic drawing of the conducting parts of the plane electrostatic probe used for laser photodetachment 145

Figure 3 : Photodetachment signal showing the time evolution of the current after the laser pulse. The gas pressure is 2 mTorr, the power is 350 W, the percentage of C_2H_2 is 80%, the probe-to-lens distance is 98 cm and the magnetic field is 0 G 149

Figure 4 : Ratio of maximum electron current increment following photodetachment to the steady state current as a function of laser fluence for two probe-lens distances: 98 and 133 cm. The probe voltage is 55 V, the pressure is 2 mTorr, the C_2H_2 percentage is 20%, the power is 350 W and the magnetic field is 0 G 150

Figure 5 : Ratio of negative ion density to electron density as a function of the magnetic field intensity for two acetylene percentages: 20 and 50%. The pressure is 2 mTorr and the power is 350 W 151

Figure 6 : Variation of absolute value of negative ions with the magnetic field value for three percentages of acetylene: 20, 50 and 80%. The pressure is fixed at 2 mTorr and the power at 350 W 153

Figure 7 : Ratio of negative ion density to electron density as a function of pressure for two values of magnetic field: 0 and 140 G. Acetylene percentage is 20% and the power is 350 W..154

Figure 8 : Variation of absolute value of negative ions with pressure for two values of magnetic field: 0 and 140 G. The pressure is fixed at 2 mTorr, the C₂H₂ percentage at 20% and the power at 350 W..... 155

Figure 9 : Variation of acetylene (a) ionization rate coefficient and (b) dissociative ionization rate coefficient with the electron temperature 159

Figure 10 : Variation of the normalized anions density with the normalized density of C₂H⁻ anions. The pressure is fixed at 2 mTorr and the power at 350 W 161

Introduction

Connus depuis des décennies, les plasmas poudreux ont suscité dès le début des années 80 l'intérêt de la communauté scientifique, notamment en physique spatiale. Loin d'être limitées aux objets lointains, des poudres sont aussi rencontrées en laboratoire dans les plasmas utilisés pour les applications en dépôt et gravure de couches minces et dans les plasmas de fusion (Tokamaks). Leur présence fut longtemps considérée comme problématique à cause de leur effet délétère sur les procédés mais au début des années 2000, les plasmas poudreux ont commencé à susciter un nouvel engouement lorsqu'on a réalisé qu'il est possible de bénéficier de la présence de nanoparticules pour élaborer des matériaux nanostructurés destinés à diverses applications. Il est bien connu maintenant que des poudres apparaissent dans différents systèmes tels que les décharges capacitatives radiofréquence, les décharges à couplage inductif et les décharges en courant continu lorsque le gaz plasmagène est un fluorocarbure, un hydrocarbure ou du silane, par exemple.

Tandis que les particules de poudre sont facilement observées dans les plasmas produits à des pressions intermédiaires et élevées et sont largement étudiées et discutées dans la littérature, la probabilité de recombinaison dans le volume du plasma est réduite dans des conditions de très basse pression (dans l'ordre de Pa) ce qui nuit à la formation et la croissance des nanoparticules. Néanmoins, de grosses particules de poudre ont été observées dans des plasmas excités à la résonance cyclotronique électronique à des pressions moins de 1 Pa. Dans ces études précédentes, des champs magnétiques puissants sont utilisés pour améliorer le confinement du plasma. Cependant, son rôle sur la formation des poudres n'est pas clairement défini.

Dans ce travail, nous étudions l'effet d'un champ magnétique sur la formation des particules de poudre dans un plasma Ar/C₂H₂ à très basse pression produit par une onde de surface électromagnétique. Notons que jusqu'à présent, la formation de poudres en plasma onde de surface à très basse pression (1-10 mTorr) qui peut être allumé en présence ou en absence d'un champ magnétique n'est pas envisagée.

À partir de la taille et de la structure des particules de poudre collectées pour différentes intensités du champ magnétique, les mécanismes de croissance et du transport des poudres sont discutés. En outre, grâce à la caractérisation du plasma par une sonde de Langmuir, par spectrométrie de masse et par photodétachement laser, nous visons à identifier les espèces du plasma qui pourraient agir comme précurseurs de poudre pendant la phase de nucléation dans les plasmas magnétisés à basse pression.

Ce travail est divisé en 7 parties :

- Chapitre 1 : « Physico-chimie des plasmas poudreux destinés à la synthèse des nanomatériaux » où nous détaillons les aspects théoriques et phénomènes physico-chimiques importants dans les plasmas poudreux comme la croissance et la charge des nanopoudres, les forces qui s'exercent sur eux ainsi que la réponse du plasma à leur présence.
- Chapitre 2 : « Dispositifs et méthodes expérimentales » qui décrit de façon détaillée le gaz (acétylène) et les dispositifs et matériels utilisés pour allumer et confiner le plasma (réacteur, Ro-box et miroir magnétique) ainsi que les outils et techniques de caractérisation que nous avons utilisé pour le diagnostic de la décharge et des poudres.

- Chapitre 3 : « Influence du champ magnétique sur la formation de particules de poudre carbonées dans des plasmas à haute densité à très basse pression » où on étudie en détails l'effet du champ magnétique sur la taille et la structure des nanoparticules de carbone synthétisées dans le volume du plasma à partir d'une caractérisation physico-chimique des poudres (ex situ). En plus, dans ce chapitre on présente les étapes de formation des particules de poudre ainsi que le bilan des forces exerçantes sur eux.
- Chapitre 4 : « Caractérisation des plasmas confinés magnétiquement à basse pression produits par un champ électromagnétique dans des mélanges argon-acétylène » dans lequel on met en relief les espèces qui jouent le rôle de précurseur dans la formation des nanoparticules dans le plasma.
- Chapitre 5 : « Caractérisation par photodétachement laser des anions formés lors de la croissance des particules de poudre dans un plasma d'argon-acétylène confiné magnétiquement à très basse pression » où on met en évidence l'anion dominant dans le volume de la décharge. De plus, l'évolution des anions dans le plasma en fonction du champ magnétique est étudiée.
- Enfin, dans la « Synthèse » et dans les « Conclusions et Perspectives » nous faisons le point sur l'ensemble des résultats de ce travail.

Chapitre 1 : Physico-chimie des plasmas poudreux destinés à la synthèse de nanomatériaux

Dans ce chapitre, une description théorique des différents processus qui se déroulent dans les plasmas poudreux est présentée. Ceux-ci incluent le processus selon lequel les particules de poudres sont chargées dans le volume du plasma (section 1.1) ainsi que le bilan des forces qui y sont appliquées (section 1.2). Dans la section 1.3 nous élaborons une explication détaillée des phases de formation des poudres dans le volume de la décharge en nous basant sur des travaux précédents tandis que dans la section 1.4 nous présentons l'évolution temporelle et spatiale de la formation de ces particules. Les sections 1.5 et 1.6 sont dédiées à l'explication de la réponse du plasma face à la formation des poudres et aux interactions particules-particules et particules-plasma respectivement. Le but de cette description théorique est de clarifier les aspects physico-chimiques et de donner une idée claire à propos des phénomènes se déroulant dans les plasmas poudreux afin de bien expliquer et interpréter nos résultats expérimentaux.

1.1. Charge des particules poudreuses

L'un des aspects les plus fondamentaux des plasmas poudreux tient à la charge des poudres. Selon leur taille et leur environnement, les particules poudreuses présentes dans le plasma sont chargées soit positivement soit négativement. Dans les plasmas à basse température, des particules avec des diamètres de l'ordre du micromètre sont généralement fortement chargées négativement jusqu'à plusieurs charges négatives élémentaires. Une conséquence importante de cette charge est le confinement des particules dans le potentiel positif du plasma.

Une particule injectée ou formée dans un plasma sera bombardée immédiatement par un grand nombre d'électrons et d'ions. Le nombre d'électrons, ou d'ions, arrivant sur la particule par seconde sont respectivement [1] :

$$I_{\text{électron}} = n_e v_{th,e} \pi r^2 \quad , \quad I_{\text{ion}} = n_i v_{th,i} \pi r^2 \quad (1.1)$$

où n_e et n_i sont les densités d'électrons et d'ions, et $v_{th,i}$ et $v_{th,e}$ leurs vitesses thermiques, aux valeurs respectives suivantes :

$$v_{th,i} = \sqrt{\frac{8KT_i}{\pi m_i}} \quad , \quad v_{th,e} = \sqrt{\frac{8KT_e}{\pi m_e}} \quad (1.2)$$

Considérant que la masse des ions est beaucoup plus grande que la masse des électrons et que la température des électrons est généralement beaucoup plus grande que la température ionique, on obtient :

$$v_{th,e} \gg v_{th,i} \quad \text{donc} \quad I_{\text{électron}} \gg I_{\text{ion}} \quad (1.3)$$

Au fur et à mesure que la charge négative située sur la surface de la particule augmente, il devient de plus en plus difficile pour les électrons d'en surmonter le potentiel négatif tandis que les ions y sont de plus en plus attirés, cela, jusqu'à ce que les deux courants s'égalisent et qu'un potentiel sur la particule du même ordre que le potentiel flottant se crée [1].

Plusieurs modèles sont utilisés pour décrire quantitativement les courants électroniques et ioniques arrivant sur les particules poudreuses, comme le modèle du courant limité par le mouvement orbital [2, 3, 4, 5], le modèle de la dérive radiale [6] et le modèle de la limite par diffusion. En basse pression, on peut considérer le cas comme non-collisionnel. Dans ce cas, on

utilise le modèle du courant limité par le mouvement orbital basé sur les lois de conservation de l'énergie et du moment angulaire.

Par conséquent, on obtient [7] :

$$I_i = \pi r^2 n_i v_{th,i} \left(1 - \frac{eV(r)}{KT_i}\right) \quad , \quad I_e = \pi r^2 n_e v_{th,e} \exp\left(\frac{eV(r)}{KT_e}\right) \quad (1.4)$$

De plus, si on considère la particule comme un condensateur sphérique de capacitance $C = 4\pi\epsilon_0 r$ [6], la charge créée sur la surface de la particule peut alors être écrite de la façon suivante :

$$Q = 4\pi\epsilon_0 r_p V(r_p) \quad (1.5)$$

Si on considère que tout électron et que tout ion arrivant à la surface de la particule sont absorbés, l'évolution temporelle de la charge de la particule sera donnée par :

$$\frac{dQ}{dt} = e(I_{\text{électron}} - I_{\text{ion}}) \quad (1.6)$$

En utilisant les équations (1.4), (1.5) et (1.6), on peut calculer la charge de la particule en fonction du temps.

À l'état stationnaire, l'équilibre dynamique s'obtient quand le flux d'électrons arrivant à la surface de la particule devient égal au flux d'ions :

$$I_e = I_i \Rightarrow \frac{dQ}{dt} = 0 \quad (1.7)$$

Pour calculer la charge totale d'équilibre dynamique sur la particule Q, on égalise les deux courants ionique et électronique arrivant à la surface de cette particule et on obtient cette équation [1] :

$$\exp\left[\frac{eV(r_p)}{KT_e}\right] = \sqrt{\frac{T_i m_e}{T_e m_i} \left[1 - \frac{eV(r_p)}{KT_i}\right]} \quad (1.8)$$

L'équation (1.8) permet de déterminer le potentiel de la particule chargée, ce qui nous donne la valeur exacte de la charge de la particule ainsi formée (le rayon de la particule peut être déterminé à partir de plusieurs méthodes expérimentales).

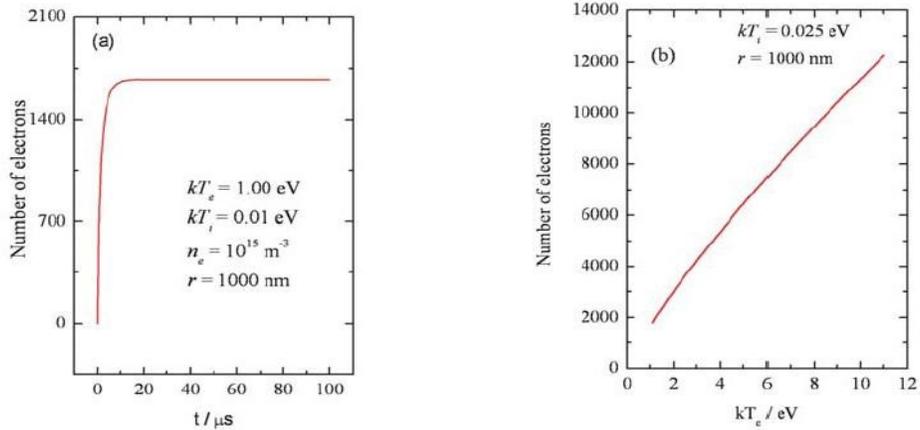


Figure 1.1 : a) Evolution temporelle de la charge des particules poudreuses. b) La charge Q d'équilibre en fonction de l'énergie des électrons [1].

En fait, les électrons énergétiques subissent l'effet tunnel à travers les petites particules de poudre, ce qui réduit l'attachement des électrons sur ces particules [8]. Un autre effet pouvant réduire la charge négative sur les particules est l'émission des électrons due à l'impact des rayons UV, électrons, ions ou des atomes métastables.

1.2. Confinement des particules de poudre dans un plasma – Bilan des forces s'exerçant sur les particules

Plusieurs groupes ont étudié la formation de structures bien ordonnées résultant du confinement des particules poudreuses et de l'équilibre des forces qui s'y appliquent (voir figure 1.2) :

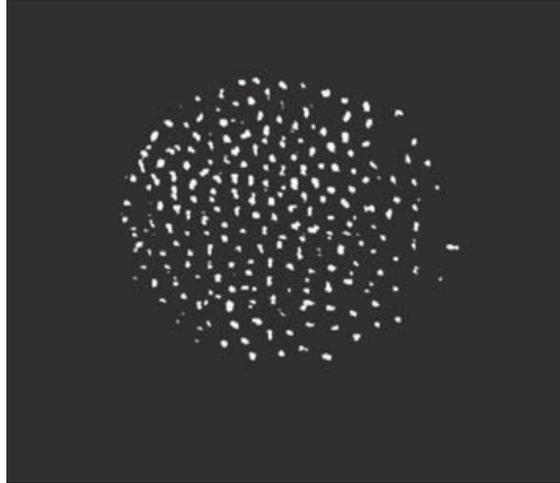


Figure 1.2 : Image d'une structure bien ordonnée de particules de CeO_2 dans le volume d'un plasma sous pression atmosphérique [9].

Par exemple, Hargis et *al.* (1994) [10] ont utilisé une décharge rf pour étudier un plasma poudreux bidimensionnel. Les microparticules sont injectées dans la décharge. Elles se chargent en une fraction de seconde à des milliers de charges élémentaires, puis sont piégées par le potentiel électrique généré par le plasma. La force ascendante électrostatique agissant sur les microparticules peut équilibrer la force de gravité et leur permet de léviter dans une mince région de la gaine. Par ailleurs, V. Fortov et *al.* (1997) [11] ont produit une structure bien ordonnée de particules chargées en lévitation dans les stries de la colonne positive d'un plasma en courant continu de néon faiblement ionisé. Les particules forment des structures cristallines dans des plans horizontaux et sont alignées dans le sens vertical. En variant les paramètres de la décharge,

on change les dimensions du puits électrostatique et donc la forme du nuage de particules. En raison du fort potentiel flottant des parois du tube, un puits de potentiel est également formé dans la direction radiale. Les particules sont en suspension sous l'effet du fort champ électrique et sont confinées dans le piège. Le nuage poudreux, d'après Nunomura et *al.* (1998) [12], ne peut être piégé que dans la zone frontière plasma-gaine, ce qui correspond à la région de potentiel minimal déterminée par les forces, gravitationnelle et électrostatique, dans la gaine cathodique. Une expérience intéressante d'un cristal bidimensionnel dans un plasma poudreux a été réalisée par Knappek et *al.* (2007) [13]. Une monocouche cristalline de mélamine de structure hexagonale a été produite par des particules en lévitation au-dessus d'une électrode rf horizontale et confinée des deux côtés par des fils de tungstène. Dans la gaine et la pré-gaine d'une décharge rf, il est possible de faire léviter non seulement une seule couche de microparticules produisant un plasma poudreux monocouche, mais aussi deux couches superposées verticalement. Habituellement, la gravité est compensée par le champ électrique de la gaine au-dessus de l'électrode inférieure. Une autre façon de compenser la force de gravité est d'utiliser la force thermophorèse qui s'exerce quand un gradient de température est appliqué. Cette méthode a été utilisée par Rothermel et *al.* (2002) [14] et Balabanov et *al.* (2000) [15] qui ont démontré que la force thermophorèse due au gradient de température est comparable à la valeur de la force électrique radiale et définit la condition de formation des différentes formes de structures ordonnées de particules de poudre, en particulier, la formation d'anneaux dans le voisinage des parois du tube. La présence de gradients de température peut définir la forme géométrique d'une structure de poudre [16, 17].

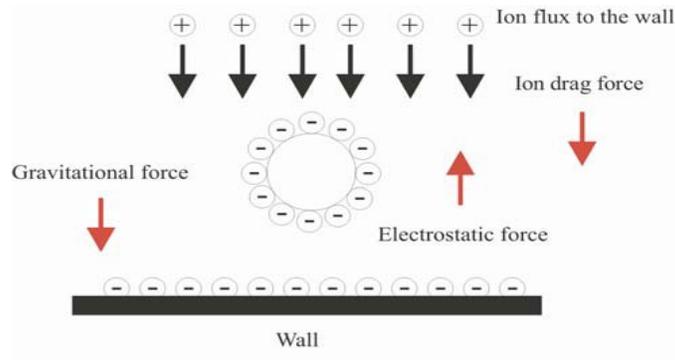


Figure 1.3 : Les particules poudreuses chargées négativement seront confinées par la résultante des forces appliquées sur elles [1].

En résumé, on peut donc conclure de ces travaux que plusieurs types de forces extérieures s'appliquent sur les particules poudreuses dans un plasma. La force appliquée la plus importante est la force électrique qui est une conséquence directe de la charge des particules. En fait, c'est la force électrique qui confine les particules chargées négativement dans le potentiel positif du plasma. La force électrostatique appliquée sur une seule particule est donnée par :

$$\vec{F}_e = Q_p \vec{E} \quad (1.9)$$

À cause de la quasineutralité, le champ électrique au centre du plasma est beaucoup plus faible que le champ dans la région de la gaine, ce qui conduit à un confinement des grosses particules (à l'échelle micrométrique) dans la région de la gaine tandis que les petites particules sont confinées dans le volume du plasma. Puisque la charge des particules est proportionnelle à leur rayon, la force électrique est certainement proportionnelle au rayon des particules.

Une autre force qui s'applique sur les particules est la force gravitationnelle :

$$\vec{F}_G = m_p \vec{g} = \frac{4}{3} \pi r_p^3 \rho \vec{g} \quad (1.10)$$

Une autre force qui s’y applique est la force de dérive ionique qui résulte de l’échange de quantité de mouvement entre les particules et les ions positifs. Puisque le flux d’ions dans une décharge est dirigé du centre du plasma vers la région de la gaine, la force de dérive ionique exerce sur les particules poudreuses une force dirigée vers l’extérieur et les pousse vers la région de la gaine. La force de dérive ionique est composée de deux types de force : la force de collection qui résulte des collisions directes entre les ions et les particules, et la force orbitale qui résulte de l’échange de la quantité de mouvement durant l’interaction électrostatique entre une particule de poudre et un ion positif qui passe à son voisinage [18].

Une force similaire à la force de dérive ionique s’applique sur les particules poudreuses dans le plasma, la force de dérive neutre qui résulte de l’échange de quantité de mouvement entre les atomes et les molécules neutres et les particules de poudre. Cette force est donnée par l’expression suivante [19] :

$$F_N \propto r_p^2 (\vec{u}_p - \vec{u}_N) \quad (1.11)$$

Cette force est proportionnelle au carré du rayon des particules et à la différence entre la vitesse dirigée des particules et celle des neutres.

Une force qui s’applique sur les particules, liée à la composante neutre du gaz, est la force thermophorèse causée par le gradient de la température du gaz neutre. Cette force pousse les particules vers les régions froides de la décharge et est proportionnelle au carré du rayon de la particule et au gradient de la température du gaz neutre [1] :

$$F_{th} \propto r_p^2 \nabla T_N \quad (1.12)$$

La résultante de toutes les forces qui s'appliquent sur les particules détermine la distribution spatiale de ces dernières dans la décharge.

1.3. Formation et croissance des poudres dans les plasmas réactifs

Les étapes responsables de la formation des particules de poudre dans le plasma dépendent fortement de la nature du gaz utilisé, et du type de décharge et ses paramètres.

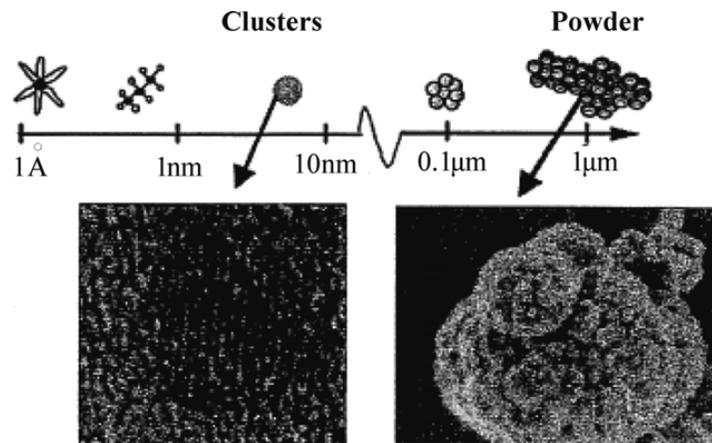


Figure 1.4 : Illustration des étapes de la formation de poudre dans un plasma de silane [20].

L. Boufendi et A. Bouchoule (1994) [21] ont étudié la croissance de la taille des particules dans un plasma rf d'argon/silane à une pression intermédiaire (100 mTorr). Leurs résultats confirment que la cinétique de la croissance s'effectue en trois étapes pour donner des grosses particules à partir des ions moléculaires : i) une formation rapide des agrégats avec des concentrations jusqu'à 10^{10}cm^{-3} ; ii) la formation des nanoparticules de diamètres de 50 nm à travers la coagulation des agrégats; iii) la croissance continue de ces particules en raison du dépôt des radicaux SiH_x sur leurs surfaces. Pour des durées supérieures à 30 s de plasma, ils ont observé l'apparition de plusieurs tailles bien définies de particules, correspondant à des générations

successives. Pour être piégés dans le plasma, les agrégats doivent être chargés négativement. Cette charge peut venir des ions négatifs qui sont la source de ces amas. L'effet de la température du gaz a aussi été étudié dans ce travail. Les hautes températures retardent l'apparition des agrégats, mais quand ceux-ci sont formés, leur développement continue normalement.

Ghidini *et al.* (2004) [22] ont par ailleurs observé que toutes les phases ultérieures de formation des particules sont retardées lorsque la température augmente. Ainsi, la température est un facteur très important dans la phase d'agglomération et la phase de la croissance continue (accrétion).

Y. Watanabe *et al.* (2001) [23] ont étudié la cinétique de formation et le comportement des agrégats de taille inférieure à 10 nm, dans un plasma rf à couplage capacitif de silane. Après 10 ms, Les amas sont d'abord composés de deux groupes de taille. Le groupe des petits amas garde une taille moyenne quasi constante de 0.5nm (Si_nH_x : $n=3-4$), tandis que le groupe des gros amas subit une croissance de 4nm/s.

D'autre part, S. Hong *et al.* (2003) [24] ont étudié l'évolution temporelle et spatiale de la formation de poudre dans une décharge à couplage capacitif dans un mélange de Ar/CH₄ et Ar/C₂H₂. Pour initier la formation de particules dans une décharge Ar/CH₄, il faut soit appliquer une puissance transitoirement élevée (>60W, 15-30s) à la décharge soit ajouter (par une source externe) une petite quantité de C₂H₂. Par la suite, les particules continuent à croître à de grandes tailles (1micron) et à des masses élevées jusqu'à ce qu'elles soient perdues de la décharge. Aucune croissance supplémentaire n'a lieu par la suite. Dans la décharge Ar/C₂H₂, les particules sont par contre formées spontanément. Elles croissent rapidement à de grandes tailles et sont perdues de la décharge, mais un nouveau cycle de croissance démarre spontanément conduisant à

un comportement périodique de formation des particules. Une explication possible pour cette différence de comportement est que le processus de nucléation dépend fortement de la concentration des ions C_2H^- qui agiraient comme précurseur principal pour l'initiation de la formation de poudre.

Par ailleurs, I. Géraud-Grenier et *al.* (2004) [25] ont synthétisé des particules de carbone par plasma rf (13.56 MHz) de méthane. Deux familles de poudre apparaissent, à savoir, des particules blanches créées dans la décharge et des particules brunes provenant de la pulvérisation des dépôts sur les électrodes. Le comportement des particules brunes est indépendant des conditions expérimentales. Par contre, les particules blanches sont chargées négativement et sont piégées dans un nuage situé à la limite plasma-gaine. Ces particules ont toujours des diamètres dans la gamme de 0.2 à 0.8 microns et une prépondérance de sites sp^3 du carbone.

En utilisant des plasmas multipolaires micro-ondes excités à la résonance cyclotronique électronique répartie (MMP-DECR), M. Calafat et *al.* (2007) [26] ont observé et analysé les particules formées dans un plasma d'acétylène. La présence du champ magnétique compense la pression très faible de travail en induisant une augmentation de la probabilité d'interaction en phase gazeuse. En effet, les ions négatifs sont repoussés par la gaine et confinés par le champ magnétique, de sorte que les particules peuvent être formées de la même façon que dans les plasmas rf. Les particules sont visibles à l'œil nu. Elles ont des trajectoires hélicoïdales ce qui signifie qu'elles sont chargées. Elles se forment dès le début et leur taux de formation augmente en fonction du temps et de la puissance injectée. La luminosité des particules piégées dans les lobes formés par la configuration multipolaire du champ magnétique suggère une forte augmentation de leur température que l'on peut attribuer à divers mécanismes tels que la

recombinaison à trois corps, l'attachement d'électrons ou d'ions et le bombardement électronique. Comme les pertes d'électrons sont importantes sur la surface des particules, la densité électronique diminue considérablement, ce qui explique bien l'inhomogénéité de la décharge. Les poudres synthétisées sont aromatiques et formées d'agglomérats de noyaux de carbone.

D'autre part, J. Beckers *et al.* (2009) [27] ont étudié la dépendance sur la température du gaz de la phase de nucléation et des processus de croissance des nanoparticules d'hydrocarbures dans un plasma rf d'Ar/CH₄ à faible pression. Dans la gamme de température étudiée (20 à 130°C), le taux de croissance des particules diminue d'un facteur 3.7, tandis que le temps de coagulation augmente d'un facteur 6.5. Il est probable que ceci résulte de l'augmentation des pertes par diffusion. Par ailleurs, les auteurs ont présenté un modèle simplifié pour déterminer la valeur de la densité critique de particules de taille nanométrique nécessaire pour initier la coagulation. En utilisant dans ce modèle les temps de croissance et de coagulation observés expérimentalement, les auteurs ont trouvé une valeur de cette densité de $3.5 \cdot 10^{15} \text{m}^{-3}$ à la température ambiante et des valeurs plus faibles lorsque la température augmente. Ceci s'explique par la mobilité croissante des particules avec la température.

Enfin, D. Samsonov et J. Goree (1999) [28] ont étudié la formation des particules à l'échelle micrométrique par pulvérisation de différentes cibles dans la phase gazeuse d'un plasma rf à couplage capacitif d'argon. Le taux de croissance des particules varie considérablement selon le matériau cible. Le processus de croissance des particules est cyclique comme dans les cas de la formation des particules dans les plasmas réactifs. Cependant, le taux de croissance des particules est toujours plus élevé dans les gaz réactifs en raison de la densité plus élevée des

espèces réactives. La décharge de pulvérisation présente toutefois l'avantage de permettre la production de particules à partir de pratiquement n'importe quel matériau solide.

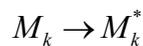
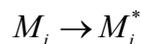
De ces observations, on peut conclure que la formation de poudre dans les plasmas réactifs commence par la formation d'amas d'atomes primaires qui se développent au cours d'une phase de *nucléation* jusqu'à une valeur critique de leur densité. Par la suite, la *coagulation* ou l'agglomération conduit à la formation de macroparticules ayant une taille d'environ 50 nm, qui finalement croissent jusqu'à atteindre des tailles micrométriques par *accrétion* via le collage des espèces neutres et ioniques du plasma.

1.3.1. Nucléation

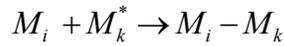
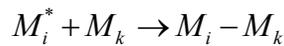
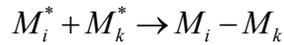
La première étape de formation des particules de poudre est essentiellement due aux réactions chimiques. C'est la phase durant laquelle des protoparticules stables de dimension nanométrique (*clusters* ou agrégats) sont produites. Ce processus peut être assuré par des réactions (i) homogènes ou (ii) hétérogènes.

1.3.1.1 Réactions homogènes

La phase de nucléation produite par des réactions homogènes est déclenchée par des réactions chimiques de polymérisation en deux étapes, à savoir, l'initiation et la propagation [29]. L'initiation est liée à l'excitation ou à l'ionisation des différentes espèces du plasma comme les ions, les molécules et les radicaux, par des collisions avec les électrons énergétiques.



Une fois les espèces excitées ou ionisées, elles subissent le phénomène de propagation durant lequel ces espèces réagissent entre elles en donnant un seul produit qui, à son tour, est soumis à plusieurs procédures répétées de réinitiation. La réinitiation est déclenchée par les réactions électroniques ou par des réactions chimiques avec d'autres éléments comme l'hydrogène atomique (C_2H_2) [30].

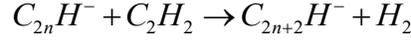
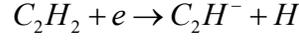


Puisqu'on est intéressé à l'acétylène dans notre travail, on va discuter à propos des diverses réactions homogènes et des espèces responsables de la nucléation des particules poudreuses dans telles décharges. Le mécanisme le plus important de la formation de poussière carbonée est par l'intégration pas à pas de réactions consécutives ion-molécule qui conduisent à la formation d'espèces hydrocarbonées plus grandes. On peut supposer que les ions positifs et négatifs jouent un rôle dans la nucléation des particules poudreuses [31].

Les plasmas d'acétylène sont bien connus pour leur capacité à former très rapidement des particules de poussière. Cet effet est le résultat d'une génération efficace d'ions négatifs, qui servent de centres de nucléation de ces particules. La nucléation des poudres se déroule probablement par des réactions séquentielles d'anions- C_2H_2 [32].

L'anion stable le plus simple (C_2H^-) peut être produit par l'attachement dissociatif de la molécule C_2H_2 , vu que le radical éthyle possède une affinité électronique d'environ 3 eV. En raison de leur charge négative, les anions restent confinés dans le volume du plasma par le potentiel de charge d'espace et ont un temps de résidence dans la décharge plus long par rapport aux autres espèces.

Les anions primaires C_2H^- peuvent déclencher une chaîne consécutive de réactions de polymérisation qui évolue généralement comme suit :



L'insertion répétée des molécules d'acétylène conduit à une séquence d'anions avec des anions de carbone presque pur qui atteint leur maximum sur l'espèce $C_{2n}H^-$. Chaque formation d'une chaîne anion-acétylène s'accompagne de l'extraction d'une molécule d'hydrogène et conduit à la production d'anions dans lesquelles les atomes de carbone sont liés à un seul atome d'hydrogène, ce qui produit dans le plasma des alcynes poly-linéaires contenant des liaisons alternées simples et triples. En raison de la forte liaison entre les deux atomes de carbone de la molécule d'acétylène, seulement des anions avec des nombres pairs de carbone sont formés. En théorie, les anions peuvent également réagir avec des molécules hydrocarbures $C_{2n}H_2$ d'ordre supérieur [31]. Considérons N_{2n} la densité des agrégats chargés négativement ayant $2n$ atomes de carbone.

L'équation de conservation de densité des agrégats ayant $(2n+2)$ atomes de carbone est :

$$\frac{dN_{2n+2}}{dt} = K_{2n} N_{C_2H_2} N_{2n} - K_{2n+2} N_{C_2H_2} N_{2n+2} - K_{rec} N_{2n+2} N_i \quad (1.13)$$

où K_{rec} est le coefficient de recombinaison d'un ion positif avec un agrégat, K_{2n} le coefficient de réaction entre une molécule d'acétylène et un agrégat contenant $2n$ atomes et K_{2n+2} le coefficient de réaction entre une molécule d'acétylène et un agrégat ayant $2n+2$ atomes. L'état

stationnaire s'établit quand $\frac{dN_{2n+2}}{dt} = 0$, donc :

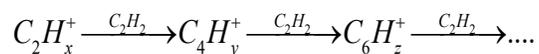
$$N_{2n+2}(K_{2n+2}N_{C_2H_2} + K_{rec}N_i) = K_{2n}N_{C_2H_2}N_j \quad (1.14)$$

Ce qui nous donne le rapport de la densité des agrégats ayant (2n+2) atomes sur la densité de ceux ayant (2n) atomes :

$$\frac{N_{2n+2}}{N_{2n}} = \frac{K_j N_{C_2H_2}}{K_{2n+2} N_{C_2H_2} + K_{rec} N_i} \quad (1.15)$$

Ce rapport est inversement proportionnel à la densité des ions positifs et au taux de recombinaison entre un ion positif et un amas chargé négativement. Plus la recombinaison est faible, plus le processus de nucléation est rapide et puissant, ce qui montre que la nucléation dépend fortement des paramètres de la décharge et des processus qui s'y déroulent.

Aucun obstacle cinétique n'empêche la formation de larges ions positifs hydrocarbonés qui peuvent contribuer au processus de polymérisation dans le volume du plasma, dans la même mesure que les ions négatifs. Donc les ions positifs sont considérés comme une possible voie supplémentaire vers la formation de poussière carbonée. L'ionisation de l'acétylène crée principalement les ions $C_2H_2^+$, qui sont les ions positifs dominants à basse pression [32]. Ces ions ont une tendance marquée à subir des réactions de condensation avec les molécules de C_2H_2 conduisant à la production de plus grands cations hydrocarbures. La voie de condensation ionique principale peut être décrite par les équations suivantes :



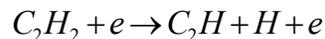
En plus des réactions de polymérisation rapides, les ions positifs et négatifs peuvent subir une neutralisation mutuelle, ce qui représente le mécanisme de perte le plus important pour les anions.

Ainsi, de ce qui précède, nous pouvons conclure que les anions, à partir de C_2H^- , et les cations, à partir de $C_2H_2^+$, peuvent participer en tant que précurseurs dans la phase initiale de formation de particules dans les décharges d'acétylène. Une différence majeure est, cependant, que les espèces chargées négativement restent piégés dans la décharge en raison de l'action du potentiel charge d'espace, ce qui entraîne des temps de résidence plus longs, ce qui favorise leur croissance supplémentaire vers des particules de taille nanométrique et micrométrique [33]. D'autre part, Les ions positifs peuvent être efficacement évacués au-dessus de la gaine du plasma [31].

À haute pression, la croissance des agrégats peut être plus rapide que le temps de diffusion des neutres vers les parois. Ainsi, une fraction importante de la formation de ces agrégats est due aux radicaux neutres [34].

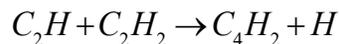
Le radical C_2H , produit par la dissociation de l'acétylène, est connu pour être un intermédiaire très réactif qui peut éventuellement déclencher un processus de polymérisation [31].

C_2H est formé de la dissociation de C_2H_2 par impact électronique avec un seuil d'énergie de 7,5 eV [35]:

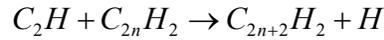


C_2H réagit très rapidement avec presque toutes les molécules hydrocarbures. Sa liaison carbone-carbone est conservée et les produits à nombre pair d'atomes de carbone sont principalement formés [32].

L'insertion de C_2H dans la molécule C_2H_2 produit premièrement le diacétylène et l'hydrogène atomique à travers la réaction de condensation ci-dessous :



Ensuite, le diacétylène forme la base pour la production de grosses molécules hydrocarbures polyinsaturées $C_{2n}H_2$ par l'insertion à chaque fois de C_2H [31] :



La formation de particules neutres est favorisée par rapport aux particules négatives à des températures plus basses, des degrés d'ionisation plus élevés et des pressions plus élevées. Lorsque nous avons des particules essentiellement neutres dans la décharge, la phase de coagulation sera rapide. Tandis que lorsque les particules sont essentiellement négatives, le processus de la coagulation sera lent [36].

1.3.1.2 Réactions hétérogènes

Dans plusieurs cas, la nucléation hétérogène pourrait être le mécanisme dominant pour la formation des poudres dans une décharge. La formation des particules de nitrure de silicium dans un plasma rf de SiH_4/NH_3 est un bon exemple de cette situation. La raison en est que les espèces SiH_n et NH_n en phase gazeuse ne sont pas réactives, ce qui donne, comme résultat, que les réactions en phase gazeuse qui mènent directement à la formation de SiN sont rares [37]. La désorption de surface induite par électrons mène probablement à la désorption des agrégats. Ceux-ci, initialement neutres, migrent dans la région de la gaine dans laquelle il existe une forte probabilité qu'ils soient ionisés par collisions avec des électrons énergétiques. Les réactions ion-molécule contribuent davantage à la croissance des particules, conduisant finalement via la coagulation à la formation des particules primaires et aux grands agglomérats.

1.3.2 Agglomération des particules

Après la première phase de croissance, où la chimie du plasma domine, des particules primaires de taille de quelques nanomètres sont formées. Quand la densité des agrégats, ayant un nombre élevé d'atomes, atteint une certaine valeur critique, la phase de coagulation est déclenchée [38]. En fait, la coagulation prend naissance car l'énergie libre thermodynamique d'une distribution des petites particules dans un plasma est réduite quand les particules coagulent à cause de la réduction de la surface totale et de son énergie libre associée. Durant cette phase de coagulation, les particules entrent en collision fréquemment en formant des particules de rayon allant jusqu'aux dizaines de nanomètres (voir figure 1.5).

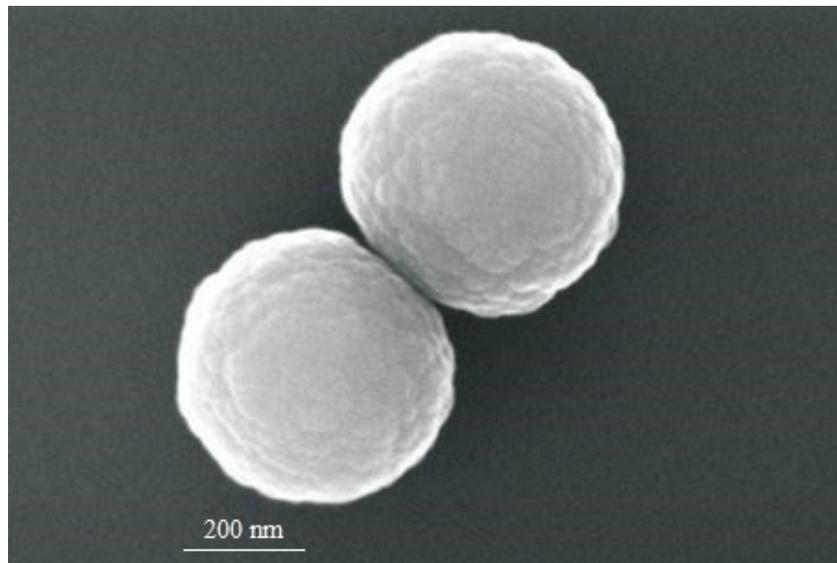


Figure 1.5 : Deux particules poudreuses de carbone dans la phase de coagulation dans un plasma Ar/CH₄ [24].

Dans un court intervalle de temps, la taille des particules augmente rapidement jusqu'à quelques dizaines de nanomètres, alors que le nombre de densité de particules diminue de façon drastique par plusieurs ordres de grandeur. Ce sont les collisions entre les particules et leur coagulation qui

conduisent à cette réduction du nombre de densité des particules et à cette augmentation de leur taille [39].

Durant la coagulation, la masse totale reste conservée [38], donc :

$$n_d(t)a^3(t) = cte \quad (1.16)$$

L'évolution temporelle de la densité n_d des particules de poudre est due aux collisions qu'elles subissent entre elles, ce qui s'exprime par :

$$\frac{dn_d}{dt} = -K_{dd}n_d^2 \quad \text{avec} \quad K_{dd} = \sigma_{dd}\bar{v}_d \quad (1.17)$$

où $\sigma_{dd} = 4\pi a^2$ est la section efficace et $\bar{v}_d = \left(\frac{16KT_d}{\pi m_d}\right)^{1/2}$ la vitesse thermique des particules.

On sait que $m_d \propto a^3$ ($\rho = m/v$) et donc $K_{dd} \propto a^{1/2}$. Par la suite, la variation temporelle de n_d sera :

$$\frac{dn_d}{dt} = -Cn_d^{11/6} \quad (1.18)$$

Ce qui donne par la suite l'évolution temporelle de la densité des particules durant la coagulation:

$$n_d(t) = (n_{d0}^{-5/6} + 5/6 Ct)^{-6/5} \quad (1.19)$$

Et puisque $n_d(t)a^3(t) = n_{d0}a_0^3$, l'évolution temporelle du rayon des particules sera :

$$a(t) = a_0 \left(1 + \frac{5}{6} n_d^{5/6} C t\right)^{2/5} \quad (1.20)$$

De plus, la densité d'ions positifs peut être considérée comme la densité critique de coagulation. Si la densité des particules négatives dépasse la densité des ions positifs, la coagulation sera favorable pour réduire leur densité et toujours respecter la quasineutralité du plasma, et si la densité de ces particules ne dépasse pas la densité des ions positifs, la plupart des particules seront chargées négativement et donc empêcheront la coagulation [39]. Dans ce cas, les particules vont croître via le dépôt sur la surface (accrétion).

1.3.3 Accrétion (dernière phase)

La dernière phase de croissance est la plus lente : c'est la phase d'accrétion. Durant cette phase, les particules chargées continuent à grossir sous l'effet de la collection et du collage des espèces neutres (radicaux) et des ions positifs [39].

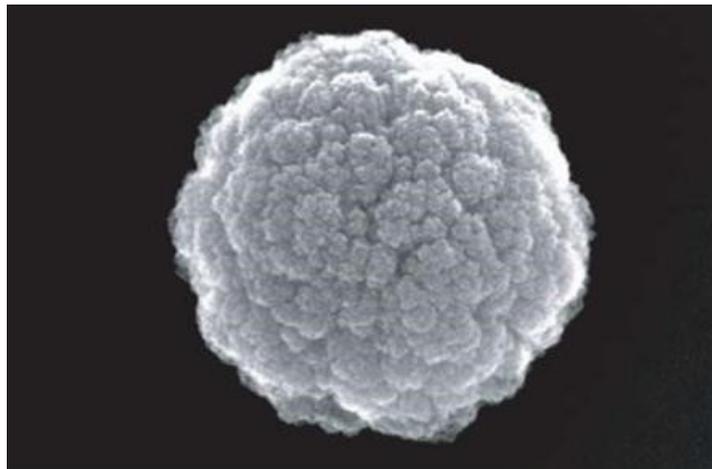


Figure 1.6 : La forme d'une particule poudreuse ayant subi la phase d'accrétion.

Cette phase sera déclenchée quand les particules coagulées dépassent un diamètre de 50 nm [40] et que les charges négatives sur leurs surfaces deviennent assez larges pour les empêcher de subir des collisions et de continuer à coaguler [1]. Le taux de croissance durant cette phase est linéaire en fonction du temps et la densité des particules reste constante. La taille des particules augmente lentement avec des taux souvent proches des taux de croissance des couches minces. Le calcul de l'évolution temporelle du rayon des particules durant cette phase de croissance est basé sur le fait que la croissance en volume est proportionnelle au taux des fragments neutres arrivant sur les particules qui est lui-même proportionnel à l'aire de leurs surfaces [38] :

$$\frac{d}{dt}(n_{sol} \frac{4}{3} \pi a^3) = \Gamma_g^* S_g^* 4\pi a^2 \quad (1.21)$$

où n_{sol} est la densité solide de la particule, Γ_g^* le flux des neutres et s_g^* le coefficient de collage.

Le flux de neutres est déterminé par l'équilibre entre la production des radicaux et leur perte :

$$K_{diss} n_e n_g \nu = \Gamma_g^* (A_w + 4\pi a^2 n_d \nu) \quad (1.22)$$

Ici, A_w et ν sont la surface et le volume de la décharge. Les radicaux sont produits par la dissociation dans le volume du plasma et perdus sur les parois de la décharge et sur la surface des particules de poudre.

En combinant (1.21) et (1.22), on obtient :

$$\frac{da}{dt} = \frac{K_{diss} n_e n_g s_g^* \nu}{n_{sol}} \frac{1}{A_w + 4\pi a^2 n_d \nu} \quad (1.23)$$

En supposant que la densité électronique reste constante, l'équation précédente peut être intégrée pour donner :

$$A_w(a - a_0) + n_d v \frac{4\pi}{3} (a^3 - a_0^3) = \frac{K_{diss} n_e n_g S_g^* v}{n_{sol}} t \quad (1.24)$$

Pour $A_w \gg 4\pi a^2 n_d v$, la croissance du rayon des particules en fonction du temps est linéaire :

$$a(t) = \frac{K_{diss} n_e n_g S_g^* v}{n_{sol} A_w} t + a_0 \quad (1.25)$$

tandis que pour le cas opposé, $A_w \ll 4\pi a^2 n_d v$, la croissance est plus lente à cause de l'augmentation des pertes en surface, ce qui épuise la densité des neutres :

$$a(t) = \left[\frac{3K_{diss} n_e n_g S_g^*}{4\pi n_d n_{sol}} t + a_0^3 \right]^{1/3} \quad (1.26)$$

Durant cette phase de croissance, les particules sont typiquement dans la gamme de taille entre quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres, et sont fortement chargées négativement et donc efficacement piégées dans la décharge rf.

1.4. Évolution temporelle et spatiale de la formation des poudres

L'évolution de la formation des poudres a été étudiée par M. Mikikian et *al.* (2003) [41] qui ont réalisé la première observation de nuages de particules nanométriques de poudre dans une décharge rf de pulvérisation sous les conditions de microgravité. Pour leur part, M. Cavarroc et *al.* (2008) [42] ont utilisé un plasma rf d'argon/silane pour montrer que la formation et la

croissance des poudres dans le plasma forment un phénomène cyclique continu. La croissance d'une nouvelle génération de particules se fait dans des régions dépourvues de poudres qui s'appellent "void", au milieu du nuage poudreux. En fait, les particules chargées négativement sont confinées dans le potentiel du plasma aussi longtemps que les différentes forces agissant sur une seule particule sont équilibrées. Puisque ces forces (la force électrique, la force de dérive ionique, la force de dérive neutre, la force thermophorèse et la force gravitationnelle) sont toutes proportionnelles au rayon des particules mais avec des intensités différentes, le confinement dépend fortement de la taille des particules. Dès que les particules atteignent une taille critique, la résultante des forces agissant sur les particules ne peut plus être équilibrée à zéro : les particules sont entraînées hors du volume du plasma sous l'effet du flux ionique ou elles tombent à cause de la force gravitationnelle.

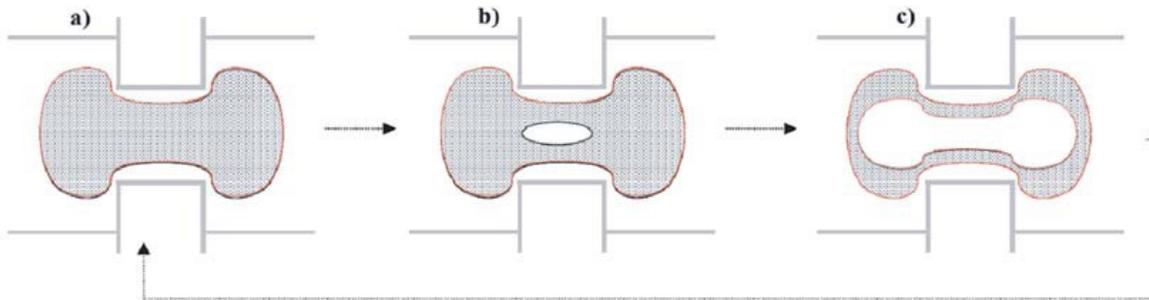


Figure 1.7 : Formation de la région dépourvue de poudres (*void*) et son évolution temporelle [1].

Après l'allumage du plasma, la chambre sera totalement remplie par les particules poudreuses. Dans ces premières étapes de la croissance des particules, la force électrique est suffisamment forte pour les confiner, même dans la région centrale du plasma. Avec la croissance des particules qui continue, les autres forces deviennent de plus en plus importantes et par

conséquent les particules sont poussées hors de la région centrale. Le résultat est qu'une région dépourvue de poudre (*void*) commence à se développer dans la région centrale du plasma. Cette région séparée de la région poudreuse par une frontière très étroite augmente de façon continue durant la croissance des particules, jusqu'à ce que la chambre soit totalement dépourvue de poudres. Par la suite, un nouveau cycle de croissance commence et le processus se répète. Les particules créées et nouvellement formées dans le centre du plasma repoussent les grosses particules vers l'extérieur en créant des régions concentriques où les nouvelles petites particules se situent au centre de la décharge (voir figure 1.8).

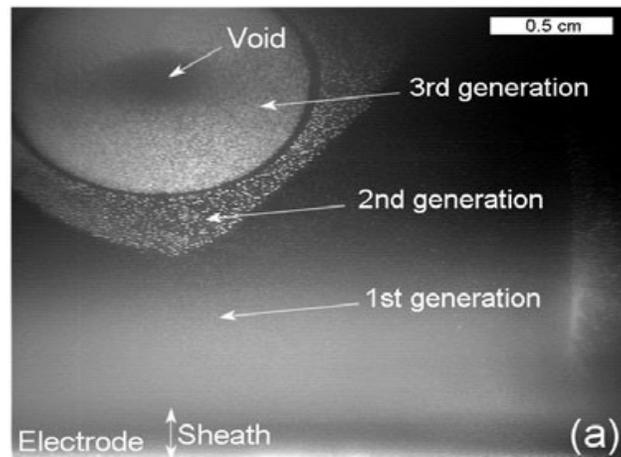


Figure 1.8 : Générations successives de particules poudreuses de mélamine autour de la région dépourvue (*void*) dans un plasma d'argon [41].

1.5. Réponse du plasma à la formation des particules de poudre

Une fois que les particules sont formées dans le plasma, leur présence influe de façon considérable ses propriétés. Bœuf et *al.* (1992) [43] ont démontré en utilisant un code Monte-Carlo couplé à un modèle hydrodynamique que dans les plasmas poudreux, la puissance rf est

absorbée principalement dans le volume du plasma tandis que dans les plasmas ordinaires, la puissance est absorbée principalement dans les gaines près des parois. Bouchoule *et al.* (1993) [44] ont étudié l'influence de ces particules formées sur les propriétés du plasma. La diminution de la concentration d'électrons conduit à une situation inhabituelle du plasma où la charge ionique positive est à peu près neutralisée par les particules poudreuses chargées négativement. Par conséquent, la condition de quasi neutralité $n_e \approx n_i$ doit être écrite dans un plasma poudreux sous la forme : $n_e + n_d |Z_d| \approx n_i$ où n_e et n_i sont respectivement les densités des électrons et des ions, n_d le nombre de densité des particules de poudre et Z_d le nombre de charges élémentaires par particule. De plus, I. Denysenko *et al.* (2006) [45] ont étudié expérimentalement et théoriquement l'influence des particules de poudre sur les propriétés d'un plasma rf d'Ar-C₂H₂ couplé capacitivement à 13.56 MHz. L'énergie des ions bombardant les électrodes diminue durant le processus de croissance des particules de poudre. Comme ces particules sont chargées négativement, elles sont absentes de la gaine à la proximité des parois. La densité électronique diminue quand le rayon des particules augmente : avec l'augmentation du rayon des particules, les pertes d'électrons dues à leur attachement sur la surface des particules augmentent aussi. Le même argument vaut pour la température des électrons : elle croît pour compenser l'accroissement du taux de perte.

Ce comportement s'explique qualitativement de la façon suivante : les particules se trouvant dans le volume de la décharge jouent le rôle de centres de recombinaison ; les électrons et les ions arrivant aux particules se recombinent sur leur surface. Afin de maintenir la décharge, cette augmentation du taux de perte d'électrons et d'ions doit être compensée par une augmentation correspondante du taux de production. Pour le cas le plus général, où la principale source de

production d'électrons et d'ions est l'ionisation par impact électronique, la compensation de l'augmentation du taux de perte se traduit par l'augmentation de la température des électrons. Le profil de densité d'électrons devient plus uniforme pour de grands rayons de poudre car la recombinaison des électrons sur les grains de poussière domine sur leur perte aux parois.

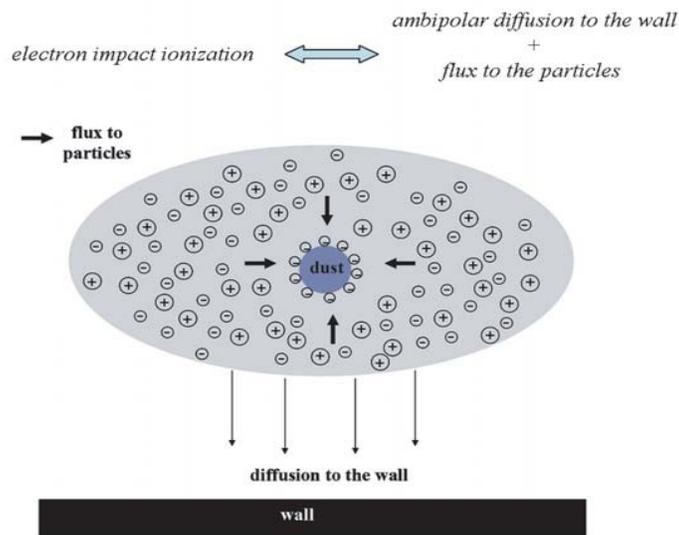


Figure 1.9 : Schéma illustrant les gains et les pertes dans les plasmas poudreux [1].

1.6. Interactions particule-particule et plasma-particule

1.6.1. Interactions électrostatiques

Pour décrire les interactions entre les particules chargées du plasma, on caractérise leur couplage par l'équation [39, 46] :

$$\Gamma = \frac{Q^2 \left(\frac{4\pi}{3} n \right)^{1/3}}{T} \quad (1.27)$$

Puisque les particules poudreuses dans le plasma sont fortement chargées négativement, leur interaction s'effectue par un certain couplage. L'interaction réelle entre les particules qui prend en compte l'écrantage doit être différente de celle donnée par l'interaction coulombienne supposée ci-dessus (équation 1.27). En référence à cette dernière, il est à remarquer combien les interactions entre les particules peuvent être puissantes si leur champ n'est pas écranté. Ainsi, le couplage entre les particules augmente en accroissant la densité des particules, en diminuant leur température ou en augmentant leur charge puisque l'intensité du couplage dépend de façon quadratique de la charge des particules de poudre [46].

1.6.1.1 Effet de la charge des particules poudreuses sur leur couplage

L'énergie d'interaction coulombienne entre les grains est proportionnelle à Z_d^2 et est par conséquent très grande bien que la séparation entre les grains puisse être plus grande que celle entre les particules du plasma. Ainsi, les grains peuvent devenir fortement couplés pour des densités relativement faibles. On peut comparer la valeur du couplage Γ_i des ions dans le cas d'un plasma ordinaire avec Γ_d , celui des grains d'un plasma poudreux par l'utilisation du paramètre [20] :

$$P = \frac{n_d Z_d}{n_i} \quad (1.28)$$

De la condition de quasineutralité il est clair que

$$n_i = n_e + n_d Z_d \quad (1.29)$$

Ainsi, on obtient une relation entre le couplage dans un plasma ordinaire et dans un plasma poudreux qui nous renseigne quant au changement du couplage entre les particules dans le cas d'un plasma poudreux et à l'effet de la grande charge des particules sur ce couplage, soit :

$$\frac{\Gamma_d}{\Gamma_i} = P^{1/3} Z_d^{5/3} \frac{T_i}{T_d} \quad (1.30)$$

1.6.1.2 Effet de l'écrantage sur le couplage des poudres

Le champ coulombien est à longue portée et il est généralement écranté par le plasma, ce qui modifie sensiblement les interactions entre les grains. Si on suppose que cet écrantage est linéaire, alors la distribution de Boltzmann de densité des charges de polarisation du plasma est approximée par le premier terme de l'expansion du potentiel $n_0 \exp(-e\phi/T_e) \approx n_0(1 - e\phi/T_e)$ pour les électrons et $n_0 \exp(e\phi/T_i) \approx n_0(1 + e\phi/T_i)$ pour les ions. L'équation de Poisson pour l'écrantage des particules chargées se réduit à une équation linéaire du facteur d'écrantage :

$$\phi = \frac{-Z_d e}{r} \psi(r), \quad \frac{d^2 \psi}{dr^2} = \frac{\psi}{\lambda_D^2} \quad (1.31)$$

où $\frac{1}{\lambda_D^2} = 4\pi n_0 e^2 \left(\frac{1}{T_i} + \frac{1}{T_e} \right)$, λ_D étant la distance d'écrantage de Debye.

Ces données nous donnent l'équation du facteur de l'écrantage exponentiel :

$$\psi = \exp\left(-\left(\frac{r}{\lambda_D} - \frac{a}{\lambda_D}\right)\right) \approx \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad (1.32)$$

où a est le rayon des particules poudreuses.

Donc le facteur de couplage écranté entre les particules poudreuses s'exprime par :

$$\Gamma = \frac{Q^2 ((4\pi/3)n)^{1/3}}{T} \exp(-r/\lambda_D) \quad (1.33)$$

On constate que l'écrantage du potentiel créé par les particules poudreuses affecte fortement le couplage entre elles en le diminuant exponentiellement en fonction de la distance entre les particules. D'autre part, ces particules restent fortement couplées vu leur charge importante ($10^4 < Z_d < 10^6$).

Il est à souligner que la description de l'écrantage de particules poudreuses à grande charge nécessite la prise en compte de l'effet non-linéaire. Toutefois, vu la complexité de ce problème et le nombre considérable d'études menées à l'heure actuelle sur ce sujet, on se borne à le mentionner à titre d'observation.

1.6.2. État thermodynamique des plasmas poudreux

Thermodynamiquement, un système est dit ouvert s'il a toujours besoin d'une source d'énergie pour maintenir son propre équilibre. Cet équilibre est établi par plusieurs processus physiques comme par exemple les collisions des particules. La présence des particules poudreuses dans le plasma influence l'équilibre à cause du changement de charge de la particule et à cause du taux élevé d'absorption des ions et des électrons sur la surface de la particule. La charge d'équilibre des particules, nécessaire pour un fort couplage, nécessite un taux élevé d'alimentation d'énergie pour compenser les pertes des ions et d'électrons sur les particules. C'est l'ionisation qui joue ce rôle. Donc, on constate que le plasma poudreux est un système totalement ouvert puisqu'on a besoin toujours d'une source pour l'alimenter en énergie et en particules. Ainsi, les particules de

poudre ayant une charge élevée ne sont pas seulement des centres de champ électrostatique visualisés par des lignes de champ dirigées vers l'extérieur jusqu'à la distance d'écrantage, mais aussi des centres d'absorption de flux de particules visualisés par des lignes dirigées vers l'intérieur et commençant à la distance caractéristique λ_{flux} où le flux de particules est créé. Par conséquent, dans un plasma poudreux il faut considérer deux distances d'écrantage et pas une comme dans le cas d'un plasma ordinaire. La deuxième distance d'écrantage λ_{flux} est beaucoup plus grande que la première λ_{scr} [46].

1.6.3. Autres formes d'interaction entre les particules

En plus des effets électriques, il existe d'autres mécanismes qui peuvent contribuer à des interactions interparticulaires dans les plasmas poudreux. L'absorption des espèces constante du plasma sur les surfaces des particules donne lieu à une interaction qu'on appelle l'interaction d'ombrage ionique qui engendre une force de dérive ionique sur la particule, sous l'effet du flux ionique dirigé vers une autre particule. Cette force est toujours attractive.

Un mécanisme d'interaction similaire à l'ombrage ionique peut être associé à la composante neutre du plasma, à condition que la température de la surface des particules soit différente de la température du gaz neutre environnant. Si la surface de la particule est plus chaude que celle du gaz environnant, un flux net d'impulsion de la particule vers le plasma se crée, ce qui se traduit par une répulsion entre les particules. Si au contraire la surface est plus froide, le flux d'impulsion du gaz vers la particule génère une force attractive. Cet ombrage neutre peut être exprimé par cette l'équation :

$$U_n(r) = \frac{3\pi}{8} \frac{a^2 p}{r T_n} \frac{\delta T}{T_n} \quad (1.34)$$

où p est la pression du gaz neutre et $\delta T = T_s - T_n$ est la différence entre la température de la particule et la température du gaz [46].

1.7. Conclusion

L'objectif fondamental de cette thèse est de comprendre le rôle joué par le champ magnétique sur le confinement des espèces dans un plasma réactif d'Ar/C₂H₂ et l'impact de ce confinement sur les propriétés de la décharge et sur les mécanismes de formation des poudres. La figure 1.10 illustre un plasma d'oxygène créé dans notre système expérimental à une pression de 2 mTorr.

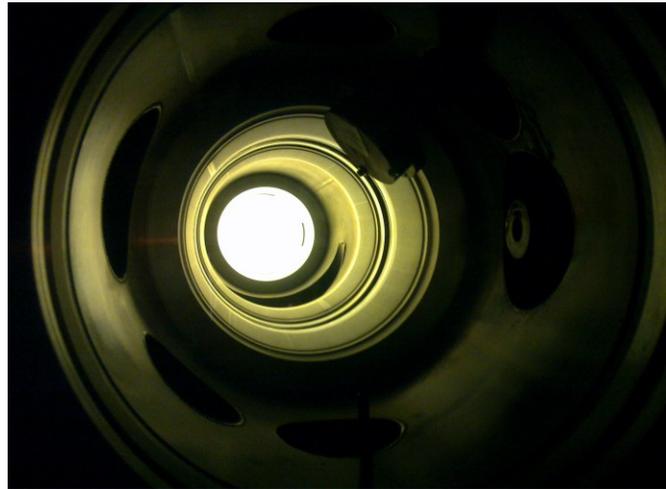


Figure 1.10 : Photographie du plasma dans le système utilisé dans nos études.

Ce travail vise donc à une meilleure compréhension de la physique des plasmas poudreux dans des conditions de pression inhabituelles pour ce type de décharge. En utilisant un plasma susceptible de fonctionner aussi bien en présence qu'en absence d'un champ magnétique, il est

possible de mieux comprendre comment s'effectue le transport de particules par rapport aux lignes de champ et le cas échéant de le contrôler. Pour cette raison, nous utiliserons une décharge créée par une onde électromagnétique de surface tout en mettant au point un réacteur fonctionnant en régime de basse pression avec un champ magnétique pouvant varier de 0 à une centaine de kiloGauss. Donc, l'objectif de ce travail est de générer des connaissances qui pourront être utilisées pour contrôler la synthèse de matériaux nanocomposites au moyen de tels plasmas.

Références

- [1] J. Berndt, E. Kovacevic, I. Stefanovic, O. Stepanovic, S.H. Hong, L. Boufendi and J. Winter, *Contrib. Plasma Phys.* 49, No. 3, 107 – 133 (2009)
- [2] J. Allen, *Plasma Sources Sci. Technol.* 4, 234. 71, 88, 91, 94, 107, 108, 111 (1995)
- [3] S.V. Vladimirov, *Phys. Plasmas* 1, 2762. 88 (1994)
- [4] V.E. Fortov, A.V. Ivlev, S.A. Khrapak, A.G. Khrapak and G.E. Morfill, *Phys. Rep.*, 421, 1–103 (2005a)
- [5] M. Lampe, M. Joyce and G. Ganguli, *Phys. Scr.* T89, 106. 84 (2001)
- [6] C. Nairn, B. Annaratones and J. Allen, *Plasma Sources Sci. Technol.* 7, 478. 106, 107, 108 (1998)
- [7] J-S. Chang and J.G. Laframboise, *Phys. Fluids* 19, 25 (1976)
- [8] D.A. Mendis, *Plasma Sources Sci. Technol.* 11, A219, (2002)
- [9] V.E. Fortov, A.P. Nefedov, O.F. Petrov, A.A. Samarian and A.V. Chernyshev, *JETP*, 84, 256–261 (1997a)
- [10] Jr. Hargis et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 65, 140–154 (1994)
- [11] V.E. Fortov, A.P. Nefedov, V.M. Torchinsky, V.I. Molotkov, O.F. Petrov, A.A. Samtian, A.M. Lipaev and A.G. Khrapak, *Physics Letters A* 229, 3, 17-322 (1997)
- [12] S. Nunomura, N. Ohno and S. Takamura, *Phys. Plasmas* 5, 3517 (1998)
- [13] C.A. Knapek, D. Samsonov, S. Zhdanov, U. Konopka and G.E. Morfill, *Phys. Rev. Lett.*, 98, 015004/1–4 (2007)
- [14] H. Rothermel, T. Hagl, G.E. Morfill, M.H. Thoma and H.M. Thomas, *Phys. Rev. Lett.*, 89, 175001/1–4 (2002)
- [15] V.V. Balabanov, L.M. Vasilyak, S.P. Vetchinin, A.P. Nefedov, D.N. Polyakov and V.E. Fortov, *JETP*, 92, 86-92 (2000)
- [16] L.M. Vasilyak, S.P. Vetchinin, V.S. Zimmukhov, D.N. Polyakov and V.E. Fortov, *JETP*, 96, 436–439 (2003)
- [17] C. Zafiu, A. Melzer and A. Piel, *Phys. Plasmas* 10, 1278 (2003)

- [18] M.S. Barnes, J.H. Keller, J.C. Forster, J.A. O'Neill and D.K. Coultas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 313 (1992)
- [19] D.B. Graves, J.E. Daugherty, M.D. Kilgore and R.K. Porteus, *Plasma Sources Sci. Technol.* **3**, 433 (1994)
- [20] O. Ishihara, *J. Phys. D*, **40**, 121 (2007)
- [21] L. Boufendi and A. Bouchoule, *Plasma Sources Sci. Technol.* **3**, 262 (1994)
- [22] R. Ghidini, C.H.J.M. Groothuis, M. Sorokin, G.M.W. Kroesen and W.W. Stoffels, *Plasma Sources Sci. Technol.* **13** 143-149 (2004)
- [23] Y. Watanabe, M. Shiratini and K. Koga, *Physica Scripta*. Vol. T89, 29 32, (2001)
- [24] S.H. Hong, J. Berndt and J. Winter, *Plasma Sources Sci. Tech.* **12**, 46 (2003)
- [25] I. Géraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud and A. Plain, *Surface & Coatings Technology* **187**, 336– 342 (2004)
- [26] M. Calafat, D. Escaich, R. Clergereaux, P. Raynaud and Y. Segui, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 181502 (2007)
- [27] J. Beckers, W.W. Stoffels and G.M.W. Kroesen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009)
- [28] D. Samsonov and J. Goree, *Phys. Rev. E* **59**, 1047 (1999)
- [29] H. Yasuda and T. Hsu, *J. Pol. Science: Pol. Chem. Ed.* **15**, 81 (1977)
- [30] J.M. Tibbitt, M. Shen and A.T. Bell, *J. Macromol. Sci. -Chem.* **A10**, 1623 (1976)
- [31] K. De Bleecker, A. Bogaerts and W. Goedheer, *Phys Rev. E* **73** 026405 (2006)
- [32] J. Benedikt, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 043001 (2010)
- [33] Ch. Deschenaux, A. Affolter, D. Magni, Ch. Hollenstein and P. Fayet, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** 1876-1886 (1999)
- [34] A.A. Fridman, L. Boufendi, T. Hbid, B.V. Potapkin and A. Bouchoule, *Appl. Phys.* **79** 1303-14 (1996)
- [35] R. Janev and D. Reiter, *Phys. Plasmas* **11** 780^{SEP} (2004)
- [36] S. Stoykov, C. Eggs and U. Kortshagen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 2160-2173 (2001)
- [37] H.M. Anderson, R. Jairath and L. Mock, *J. Appl. Phys.* **67** 3999 (1990)

- [38] M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, Wiley, New York (1994)
- [39] Ch. Hollenstein, *Plasma Phys. Control. Fusion* **42**, R93–104 (2000)
- [40] U. Kortshagen and U. Bhandarkar, *Phys. Rev. E* **60**, 887 (1999)
- [41] M. Mikikian, L. Boufendi, A. Bouchoule, H.M. Thomas, G.E. Morfill, A.P. Nefedov, V.E. Fortov and the PKE-Nefedov team, *New J. Phys.* **5**, 19.1 (2003)
- [42] M. Cavarroc, M. Mikikian, Y. Tessier and L. Boufendi, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 045001 (2008)
- [43] J-P. Boeuf and P. Belenguer, *J. Appl. Phys.* **71** 4751–4 (1992)
- [44] A. Bouchoule and L. Boufendi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2**, 204 (1993)
- [45] I. Denysenko, J. Berndt, E. Kovačević, I. Stefanović, V.N. Selenin and J. Winter, *Phys. Plasmas* **13**, 073507-1 (2006)
- [46] V.N. Tsytovich et al., *Elementary physics in complex plasmas*, *Lect. Notes Phys.* 731 (2008), Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008)

Chapitre 2 : Dispositifs et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, on définit les caractéristiques des dispositifs et méthodes expérimentales utilisés pour allumer, confiner et caractériser le plasma ainsi que pour caractériser les particules de poudre synthétisées.

Puisqu'on étudie la formation des poudres dans un plasma d'acétylène généré par une onde de surface électromagnétique, on présente les propriétés d'acétylène comme gaz plasmagène dans la section 2.1 ainsi que les propriétés des plasmas onde de surface dans la section 2.2.

De plus, on fournit une description des matériels et des principes utilisés pour la création et le confinement du plasma dans la section 2.3 incluant le réacteur, le Ro-box et le miroir magnétique.

La section 2.4 est dédiée à la description des techniques utilisées pour caractériser le plasma tandis que la section 2.5 est consacrée à la description de la caractérisation des particules synthétisées dans le volume de la décharge.

2.1. Acétylène

Les hydrocarbures attirent intensivement le monde scientifique et industriel car ils jouent un rôle important dans de nombreux domaines tels que la combustion [1, 2], le dépôt des couches minces de diamant et de carbone de type diamant (DLC) [3, 4], la génération de nanotubes de carbone, nanoperois et autres nanostructures [5, 6] ainsi que la rétention du tritium dans les futurs dispositifs de fusion [7]. De plus, la chimie des hydrocarbures est impliquée dans la formation des (prototypes) planètes dans l'espace interstellaire [8] et détermine la composition de

l'atmosphère riche en hydrocarbures de la lune de Saturne, Titan [9]. L'acétylène (C_2H_2) possède de nombreuses propriétés qui en font un gaz précurseur intéressant. C'est une molécule linéaire à faible teneur en hydrogène (un rapport 1:1 entre H et C) ayant une forte triple liaison entre les deux atomes de carbone (Énergie de liaison égale à 9,97 eV), qui est habituellement conservée dans, par exemple, les collisions avec les électrons.

L'acétylène est impliqué dans la technologie des plasmas à la fois comme produit et comme gaz précurseur. Il peut être généré dans des plasmas d'arc thermique à pression atmosphérique dans un gaz naturel en appliquant une puissance dans l'ordre du mégawatt [10]. En tant qu'un gaz précurseur, il est utilisé dans le dépôt par plasma à basse pression de nanotubes de carbone [11] ou dans le dépôt des couches DLC [3], ayant plusieurs propriétés telles la haute dureté, l'inertie chimique, le faible coefficient de frottement et la transparence dans l'infrarouge [12].

La présence de C_2H_2 dans les procédés à pression atmosphérique, tels que la combustion ou la pyrolyse, et dans des plasmas à basse pression conduit à la génération de particules nanométriques et micrométriques de carbone [13]. La production de particules de poussière dans un plasma d'acétylène est la plus rapide et la plus efficace parmi toutes les décharges hydrocarbures. En outre, la formation de poussière dans les autres plasmas hydrocarbures est liée à la création de composés acétyléniques conduisant à des réactions de polymérisation dans le volume du plasma [14]. Les particules générées dans un plasma à basse pression peuvent être utilisées pour étudier les instabilités induites par la présence de ces particules [15, 16] ou elles peuvent servir comme des spectres IR analogiques pour les poussières interstellaires carbonisées [17]. En plus, une émission efficace d'électrons a été observée à partir des couches minces de carbone amorphe composées de nanoparticules [6, 18], ce qui en fait un matériau prometteur pour la fabrication d'émetteurs d'électrons de champ. En raison de leur grande surface par rapport

au volume, ces couches sont également introduites dans l'industrie catalytique et électromécanique pour la construction de matériaux à l'échelle nanométrique [3, 6].

2.2. Plasmas d'onde de surface

Des modes correspondant à des ondes électromagnétiques guidées par une structure plasma-diélectrique ont été découvertes par Trivelpiece et Gould en 1959 [19]. Dans les années soixante-dix, on a réalisé que ces ondes pourraient être utilisées pour générer de longues colonnes de plasma sans électrodes. Tuma [20] a été le premier à montrer une telle possibilité. En essayant de créer un plasma dans une cavité résonnante, il a observé que le plasma s'étendait hors de la cavité et qu'il était entretenu par une onde qu'il a identifiée comme une onde de surface.

Une onde de surface électromagnétique est une onde guidée par une structure plasma-diélectrique. L'onde de surface est générée en couplant l'énergie électromagnétique au plasma par un exciteur [21, 22, 23, 24]. Une fois créée, et en absence de collisions dans le plasma, l'onde se propage parallèlement à l'interface plasma-diélectrique. Bien que n'importe quelle configuration géométrique soit possible, la configuration cylindrique a été utilisée dans la plupart des expériences menées avec une onde de surface. Le plasma est généralement contenu dans un tube diélectrique cylindrique entouré d'air. La présence du tube diélectrique n'est pas essentielle pour que l'onde de surface existe, mais elle est nécessaire lors du fonctionnement à des basses pressions ou à la pression atmosphérique, pour éviter la contamination du plasma par l'air ambiant.

Le succès des plasmas onde de surface résulte de leur extraordinaire flexibilité en termes des paramètres de fonctionnement, dont les dimensions du tube à décharge, la nature et la pression

du gaz, la fréquence de l'onde et l'intensité du champ magnétique. Les fréquences utilisées pour produire ces décharges de manière efficace peuvent aller de 10 MHz à 10 GHz. La pression du gaz peut varier du mTorr jusqu'à plusieurs fois la pression atmosphérique. Les diamètres des tubes de décharge utilisés comprennent des tubes capillaires (0,5 mm) jusqu'à des centaines de mm (200 mm). Théoriquement, il n'existe pas de limite supérieure sur la densité du plasma, mais expérimentalement la limite sur cette densité est liée à la quantité de puissance HF pouvant être absorbée par le plasma sans que le tube à décharge soit endommagé par l'élévation de la température des neutres par exemple.

Les ondes de surface se propageant dans un plasma sans collisions (basse pression) se caractérisent par un champ purement évanescent dans la direction perpendiculaire à l'interface plasma-diélectrique. Cette évanescence implique que les intensités des champs électrique et magnétique de l'onde sont maximales à l'interface, d'où le nom onde de surface. Pour une plus grande fréquence de collisions ($\nu / \omega = 1$), le rapport entre l'intensité du champ de l'onde à la paroi du tube et celle à l'axe du plasma diminue. Dans des situations extrêmes ($\nu \gg \omega$), le champ d'onde peut même atteindre un maximum à l'axe du plasma.

Le mode de propagation principal de l'onde de surface est déterminé par la fréquence de l'onde f et le rayon du tube du plasma R et non par la configuration de l'ouverture azimutale de l'excitateur. Pour générer un mode de propagation $m=0$, le produit $f.R$ doit être inférieur à environ 2 GHz.cm. Pour des valeurs plus élevées du produit $f.R$, des modes de propagation $m \geq 1$ seront excités même avec des excitateurs à symétrie azimutale. En résumé, plus le produit $f.R$ est élevé, plus l'ordre du mode excité de la propagation de l'onde est élevé [25, 26].

2.3. Matériels utilisés pour la création et le confinement du plasma

2.3.1. Système expérimental

Le montage expérimental, qui a été conçu et mis au point par nous-mêmes, est représenté schématiquement dans la figure 2.1. Le réacteur est constitué d'une chambre cylindrique en acier inoxydable (un diamètre de 20 cm et une longueur de 96 cm) reliée à un tube en quartz d'un diamètre de 15 cm. Une onde de surface est créée en couplant de l'énergie électromagnétique avec le plasma via un Ro-box [27] positionné autour d'un tube de quartz. Le plasma s'étend dans la partie du réacteur en acier inoxydable situé en aval. La fréquence de l'onde de surface est 200 MHz et la puissance absorbée a été fixée à 350 W. Avant l'allumage du plasma, la pression dans le réacteur a été maintenue dans l'ordre de 10^{-7} Torr par une pompe turbomoléculaire connectée à une pompe mécanique. L'argon (Ar) est utilisé comme gaz principal et l'acétylène (C_2H_2) comme précurseur. Les deux gaz sont injectés dans le réacteur par des contrôleurs de débit massique MKS avec un débit maximal de 20 sccm. L'effet du pourcentage de C_2H_2 dans l'Ar est l'un des paramètres étudiés et il a été balayé de 20 à 80%. Autour de la chambre en acier inoxydable, quatre solénoïdes connectés en série sont été disposés pour produire un miroir magnétique un rapport de 1,9. Les solénoïdes sont alimentés par un courant pouvant atteindre une valeur de 20 A, qui résulte en un champ magnétique de 140 Gauss dans la région situées à mi-chemin entre les bobines où toutes les mesures ont été réalisées.

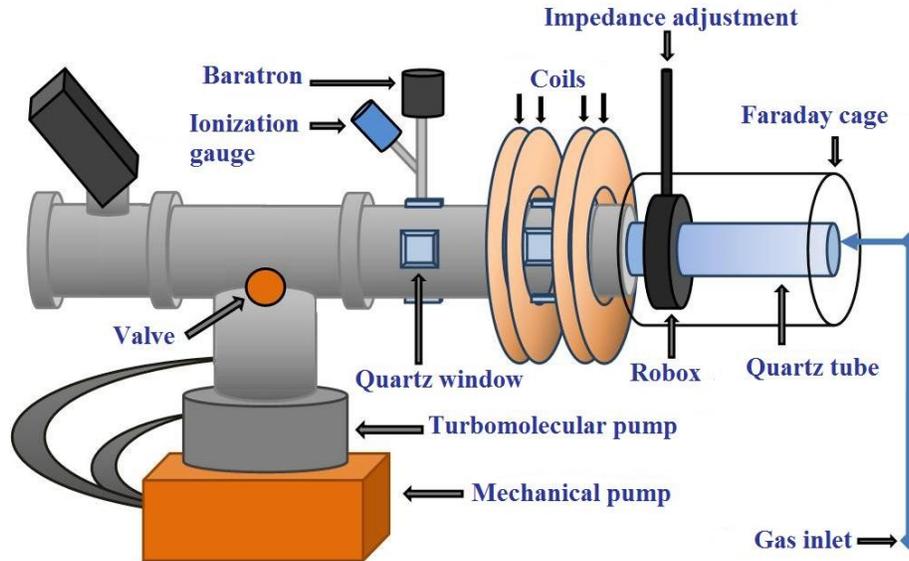


Figure 2.1 : Le réacteur utilisé pour créer le plasma et impliquer toutes les techniques de caractérisation.

Plusieurs techniques et montages ont été utilisés et installés sur le réacteur afin de caractériser le plasma et les particules de poudre formées dans le volume de la décharge. Une sonde de Langmuir a été utilisée pour mesurer la densité du plasma et la température électronique, un spectromètre de masse pour déterminer la nature des ions positifs et négatifs dominants ainsi que le photodétachement laser pour étudier la densité absolue des espèces négatives. Pour caractériser les particules de carbone créées dans le volume du plasma et collectées au centre de la région du miroir magnétique, les techniques utilisées sont la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage, l'analyse dispersive en énergie et la microscopie électronique à transmission haute résolution.

2.3.2. Ro-box

Afin de créer le plasma dans notre réacteur par des ondes de surface, on a utilisé le Ro-box, un exciteur mis au point par Moisan et Zakrzewski (1987) [28]. Le Ro-box peut fonctionner avec

des fréquences allant de 1 MHz jusqu'à 2.45 GHz. Puisqu'on veut travailler avec une onde se surface de fréquence égale à 200 MHz, le Ro-box de type stub est utilisé dans notre travail expérimental. La puissance HF est fournie au Ro-box par une ligne d'alimentation coaxiale par l'intermédiaire d'un coupleur capacitif. Une ligne coaxiale terminée par un court-circuit (piston d'accord) à position variable est disposée en parallèle avec le coupleur afin d'effectuer l'ajustement d'impédance. Le coupleur capacitif et le piston d'accord de longueur variable fournissent un réglage adéquat pour optimiser le transfert de puissance au plasma.

2.3.3. Miroir magnétique

Appliquer un champ magnétique à un plasma permet de conserver l'énergie du système en diminuant les pertes par diffusion des particules chargées vers les parois.

Un miroir ou bouteille magnétique est une configuration du champ magnétique créée par deux bobines conductrices identiques, parcourues par un courant électrique, placées face à face de telle sorte que le champ magnétique soit maximum sur les bobines et minimum au centre. Le résultat n'est autre que la création d'un puits magnétique au centre de la bouteille qui piège d'autant mieux les particules chargées radialement et axialement.

Pour étudier l'effet d'un miroir magnétique sur les particules chargées dans un plasma, commençons par l'équation du mouvement générale d'une particule chargée dans un champ électrique et un champ magnétique :

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = q[\vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{v} \wedge \vec{B}(\vec{r}, t)] \quad (2.1)$$

Puisqu'on travaille dans un régime à basse pression où on peut appliquer le principe de l'évanescence du champ électrique de l'onde de surface, on peut considérer que son champ électrique est nul au centre du plasma et le seul champ présent est le champ de la charge d'espace du plasma, en plus du champ magnétique externe créé par les bobines autour du système.

Dans cette condition, on va prendre le cas d'un champ magnétique constant mais non uniforme dans la direction parallèle aux lignes de champ et d'un champ électrique nul.

On commence par considérer l'équation de Maxwell $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$ ce qui signifie que les lignes de champ magnétique doivent se refermer. On obtient :

$$\frac{\partial}{\partial z} B_z + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r B_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} B_\varphi = 0 \quad (2.2)$$

La symétrie axiale donne :

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} B_\varphi = 0 \Rightarrow \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r B_r) = -\frac{\partial}{\partial z} B_z \quad (2.3)$$

L'inhomogénéité du champ magnétique suivant sa propre direction (selon l'axe des z) ne peut exister sans que celui-ci ne possède une composante transversale (B_r).

La composante B_z passe radialement par un maximum sur l'axe de symétrie, c.à.d. $\frac{\partial B_z}{\partial r} = 0$

pour $r = 0$, ce qui donne un champ magnétique égal à :

$$\vec{B} = B_z \hat{e}_z - \frac{r}{2} \left(\frac{\partial B_z}{\partial z} \right)_{r=0} \hat{e}_r \quad (2.4)$$

Et en coordonnées cartésiennes :

$$\vec{B} = \frac{-x}{2} \left(\frac{\partial B_z}{\partial z} \right)_{x=y=0} \hat{e}_x - \frac{-y}{2} \left(\frac{\partial B_z}{\partial z} \right)_{x=y=0} \hat{e}_y + B_z \hat{e}_z \quad (2.5)$$

L'équation de mouvement d'une particule chargée dans la direction selon z dans un tel champ magnétique est donnée par :

$$m \frac{d\vec{v}_{//}}{dt} = q [B_y v_x - B_x v_y] \hat{e}_z \quad (2.6)$$

En remplaçant les valeurs des composantes selon x et y du champ magnétique, on obtient :

$$m \frac{d\vec{v}_{//}}{dt} = q \left[\frac{-y}{2} \left(\frac{\partial B_z}{\partial z} \right)_{x=y=0} v_x + \frac{x}{2} \left(\frac{\partial B_z}{\partial z} \right)_{x=y=0} v_y \right] \hat{e}_z \quad (2.7)$$

La solution de cette équation donne l'expression de la vitesse, dans la direction parallèle aux lignes du champ magnétique, du centre de guidage dans le cas où le gradient du champ magnétique est dans la direction du champ :

$$\vec{v}_{//}(t) = \vec{v}_{//}(0) - \frac{\hat{e}_z}{2} r_B^2 \omega_c^2 \frac{1}{B_{//}} \left(\frac{\partial B_z}{\partial z} \right)_{0,0} t \quad (2.8)$$

La force exercée sur une particule chargée dans la direction des lignes du champ magnétique sera égale à :

$$F_z = m \frac{dv_{//}}{dt} = -\frac{1}{2} m v_{\perp 0}^2 \frac{1}{B_{//}} \left(\frac{\partial B_z}{\partial z} \right)_{0,0} \quad (2.9)$$

En se servant de l'expression du moment magnétique $\mu = m v_{\perp 0}^2 \frac{1}{2B_{//}}$, l'expression de la force

devient :

$$F_z = -\mu \left(\frac{\partial B_z}{\partial z} \right)_{0,0} \quad (2.10)$$

Donc, le gradient $\frac{\partial B_z}{\partial z}$ exerce sur les particules chargées :

a) une action de freinage si $\frac{\partial B_z}{\partial z} > 0$ c.à.d. dans la zone miroir où la valeur du champ magnétique varie entre deux valeurs extrêmes (B_0 étant la valeur minimale du champ localisé à mi-distance entre les bobines et B_{max} étant la valeur maximale du champ à la position des bobines).

b) une action d'accélération si $\frac{\partial B_z}{\partial z} < 0$, c'est le cas après réflexion par le miroir magnétique.

Le type d'action exercée par $\frac{\partial B_z}{\partial z}$ sur la vitesse ne dépend ni du signe de la charge de la particule ni de sa masse, ce qui implique la possibilité de confiner axialement toutes les particules chargées.

En plus, le confinement axial des particules chargées dans le plasma par le miroir magnétique dépend directement du rapport de ce miroir qui est égal à $R = \frac{B_{max}}{B_0}$. En fait, la valeur maximale de l'angle que fait la vitesse de la particule avec l'axe du champ magnétique pour laquelle il y a encore une réflexion par le miroir est égale à :

$$\sin \alpha_{0m} = \frac{1}{\sqrt{R}} \quad (2.11)$$

2.4. Diagnostics du plasma

La caractérisation du plasma est faite par l'application de trois techniques : a) sonde de Langmuir pour mesurer la densité du plasma ainsi que la température électronique, b) spectrométrie de

masse pour étudier les cations et les anions dans le plasma, c) photodétachement laser pour caractériser les anions.

2.4.1. Sonde de Langmuir

Les sondes de Langmuir sont utilisées dans les plasmas pour mesurer la densité du plasma, la température des électrons et le potentiel du plasma, en plus de la fonction de distribution d'énergie des électrons. Une sonde de Langmuir est principalement constituée d'un fil ou d'un disque métallique immergé dans le plasma et polarisé électriquement par rapport à une électrode de référence pour collecter des courants électroniques et / ou ioniques. Une tension de polarisation est appliquée sur la sonde et balayée à partir d'une valeur négative à une valeur positive [29] afin d'obtenir la caractéristique courant-tension (IV) de la sonde. Lorsque la tension de polarisation de la sonde est « très » négative par rapport au potentiel du plasma V_p , la sonde recueille seulement les ions positifs tandis que les électrons sont fortement repoussés ; ce régime est appelé le courant de saturation ionique I_{is} . La répulsion d'électrons devient plus faible lorsque la tension appliquée augmente. Pour une distribution Maxwellienne des vitesses des électrons, le courant électronique augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de la tension de la sonde, et éventuellement la sonde ne recueille que les électrons quand cette tension devient assez élevée.

Le potentiel flottant est la tension à laquelle la sonde détecte un courant net nul indiquant que la sonde collecte des courants ioniques et électroniques égaux.

La sonde de Langmuir utilisée dans nos mesures est une *Smart Probe* de *Scientific Systems*. L'ensemble du système se compose de la sonde de Langmuir, d'une sonde de référence, d'une unité électronique d'acquisition et du logiciel *SmartSoft*.

La sonde est composée d'une pointe de platine d'un rayon de 0,19 mm et d'une longueur de 10,5 mm. La partie restante de la sonde est couverte d'une couche de nitrure de bore avec une sonde de référence circulaire attachée au système. L'ensemble du système de sonde présente une résistance de 36 Ω .

La pointe est connectée à l'unité d'acquisition par un câble coaxial qui est protégé contre le plasma par une gaine en céramique. Une entrée et une sortie d'air en téflon de diamètre de 4 mm sont intégrées dans la gaine de la sonde de Langmuir, pour refroidir et éviter la surchauffe des inducteurs de la sonde. Polariser la pointe de la sonde provoque un décalage DC dans le potentiel du plasma en raison de sa résistance. La sonde de référence est une deuxième sonde qui compense tout décalage DC à basse fréquence dans le potentiel du plasma.

La sonde peut être polarisée sur un intervalle de $-/+ 95$ V. Toutefois, la gamme typique utilisée dans nos expériences est filée à partir de -50 V jusqu'à 40 V, la gamme exacte dépend des conditions expérimentales (la valeur du champ magnétique, la pression, etc.). Afin de réduire les erreurs statistiques, les données sont une moyenne de 20 mesures de la sonde. À noter que, contrairement aux ions, le champ magnétique est assez élevé (jusqu'à 140 Gauss) pour que les électrons soient magnétisés affectant l'intensité du courant de sonde. Pour minimiser cet effet du champ magnétique, la sonde cylindrique est orientée perpendiculairement aux lignes de champ. En plus, pour éviter tout artefact dû au champ magnétique, le courant de saturation électronique n'a pas été utilisé pour déterminer la densité des particules chargées. Le logiciel *SmartSoft* est

directement utilisé pour déterminer la température électronique et la densité d'ions compte tenu de la masse ionique moyenne donnée à partir des spectres de masse d'ions positifs.

2.4.2. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse a été utilisée pour identifier les espèces positives et négatives dominantes dans le plasma et pour étudier leur évolution en fonction de plusieurs paramètres comme la valeur du champ magnétique et la pression. Le spectromètre de masse utilisé, de type PSM-Hiden Analytical, offre la possibilité d'étudier à la fois la masse et l'énergie des ions positifs et négatifs.

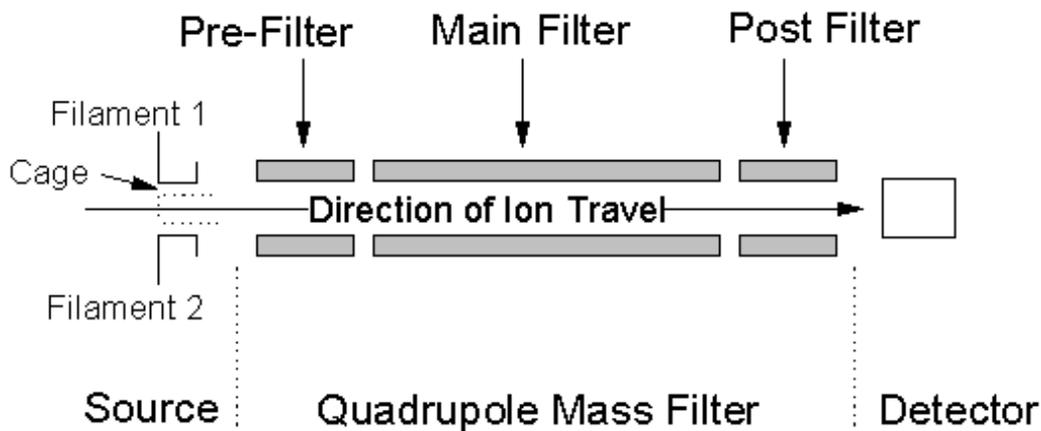


Figure 2.2 : le spectromètre de masse utilisé dans nos mesures de type PSM-Hiden Analytical.

Les ions du plasma sont échantillonnés à partir d'une ouverture de diamètre de 200 μm montée perpendiculairement aux lignes du champ magnétique et située à proximité du centre radial du plasma. À noter que la présence de blindage magnétique significatif dans le PSM empêche toute déviation significative des trajectoires des ions. La chambre du PSM est pompée jusqu'à une pression de base dans l'ordre de 10^{-8} Torr en utilisant une pompe turbomoléculaire avec une

pompe mécanique pour la supporter. Dans le mode *positive/negative secondary ion mass spectrometry* (SIMS +/-), les ions du plasma sont accélérés dans la chambre du PSM avant d'être transmis à l'analyseur d'énergie ionique (AEI), et au filtre de masse quadripolaire (FMQ). Le FMQ identifie divers ions en fonction de leur rapport masse sur charge (M/Z), tandis que l'analyseur d'énergie ionique (AEI) mesure la fonction de distribution d'énergie ionique (FDEI) pour chaque M/Z d'ion sélectionné.

2.4.3. Photodétachement laser

La technique du photodétachement laser a été utilisée dans notre réacteur pour déterminer la densité absolue des ions négatifs dans le plasma Ar/C₂H₂. La détection d'ions négatifs par photodétachement est introduite pour la première fois en 1969 par Taillet [30].

2.4.3.1. Description du montage expérimental

Le photodétachement a été réalisé en utilisant un laser excimère XeCl pulsé à 308 nm. La fréquence du laser a été fixée à 10 Hz et sa largeur temporelle d'impulsion est d'environ 10 ns. Le faisceau du laser a été transporté vers le réacteur par l'intermédiaire d'un ensemble de deux lentilles convergentes (L1 et L2) et deux miroirs interférentiels (M1 et M2) comme le montre la figure 2.3. Les deux lentilles permettent d'obtenir un faisceau laser étroit et parallèle. Avant d'entrer dans le réacteur à travers une fenêtre en quartz, le faisceau a été recueilli et focalisé dans le plasma en utilisant une lentille de diamètre de 5 cm et de longueur focale de 2 m. À quelques centimètres avant la zone de focalisation, le faisceau a été traversé par une sonde électrostatique plane formée d'un disque de platine (3 mm de diamètre). Le disque est connecté à un fil de tungstène (0,5 mm de diamètre) et les deux sont entourés par un tube d'alumine à l'exception de

la surface du disque. La sonde a été placée au centre de la chambre de façon que sa surface soit complètement immergée dans le faisceau laser et ne soit pas soumise à une ablation. Une tension continue de 55 V est appliquée à la sonde afin de détecter tous les électrons présents dans le plasma autour de la sonde. Cette valeur de tension a été sélectionnée en se basant sur des mesures de sonde de Langmuir et en s'assurant que nous opérons dans la région de saturation électronique. La valeur du courant (avant et après chaque impulsion laser) a été déduite en mesurant la différence de potentiel à travers une résistance calibrée de 100Ω connectée en série avec la source de tension (batteries).

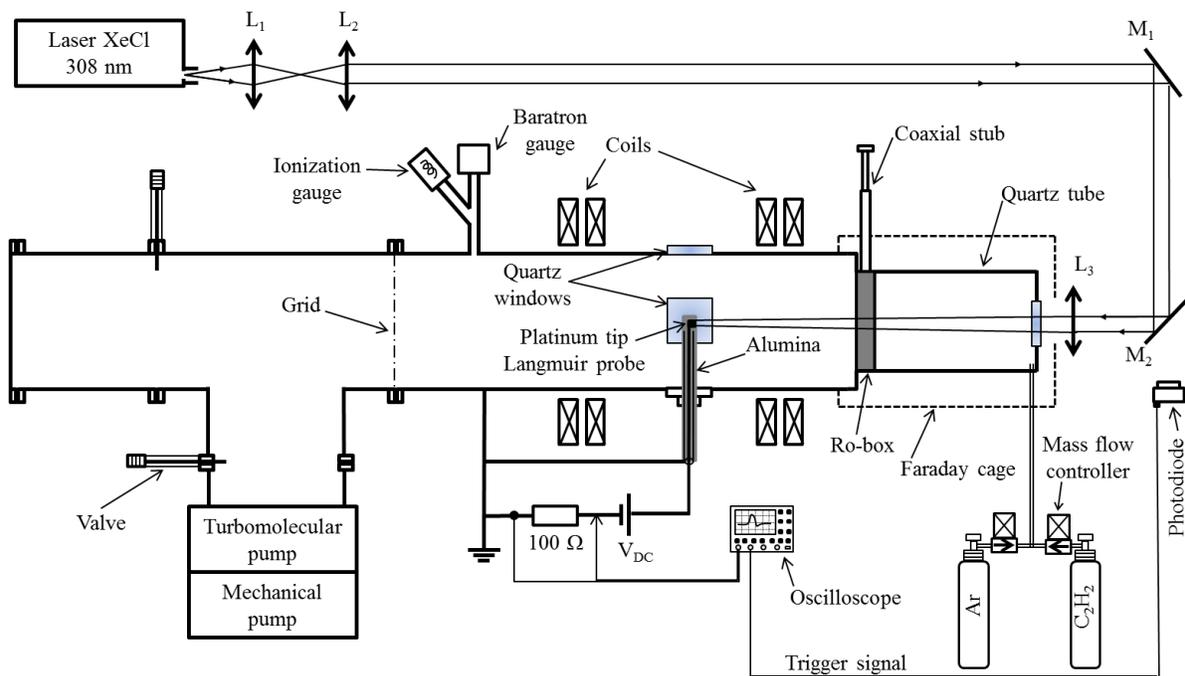


Figure 2.3 : Le montage expérimental : le réacteur, le système du laser, la sonde électrostatique et le circuit de détection électrique.

Le signal électrique a été visualisé et enregistré à l'aide d'un oscilloscope numérique Tektronix (TDS 2014C, 100 MHz-2GS/s). Pour synchroniser les éléments du système, nous avons utilisé un signal provenant d'une photodiode fixée derrière le deuxième miroir (voir figure 2.3) afin de déclencher l'oscilloscope. Enfin, signalons que chaque mesure est une moyenne de 128 signaux et la chambre du réacteur a été nettoyée par plasma d'oxygène après chaque mesure.

2.4.3.2. Principe de la méthode de photodétachement

Historiquement, la première observation en laboratoire du photodétachement d'ions négatifs a été faite par Branscomb et Fite en 1953 [31]. Deux ans plus tard, Branscomb et al. [32] ont effectué la première étude détaillée d'une section efficace de photodétachement en utilisant une lampe de tungstène et un faisceau d'ions négatifs d'hydrogène. Cette technique est basée sur l'interaction photon-ion et son principe est brièvement décrit dans le paragraphe suivant.

Lorsque l'énergie d'un photon incident est supérieure à l'affinité électronique d'un ion négatif, le photon peut détacher l'électron en excès de cet ion. Dans les plasmas électronégatifs, ce phénomène conduit à une augmentation dépendante du temps de la densité électronique dans la région où le faisceau des photons est focalisé. Actuellement, les lasers sont la source de lumière la plus utilisée dans la technique du photodétachement. Les lasers offrent un faisceau lumineux intense à une longueur d'onde fixe pendant des lapses de temps, ce qui permet l'étude de la dynamique temporelle des électrons photodétachés. De nombreux facteurs influencent la technique de photodétachement et ils doivent être optimisés afin d'obtenir des informations fiables. Quantitativement, la proportion ρ d'ions négatifs détruits par photodétachement dans le volume du faisceau laser est donnée par [33] :

$$\rho = 1 - \exp\left(-\frac{E_L}{S_L} \frac{\sigma_p(\varepsilon_L)}{\varepsilon_L}\right) \quad (2.12)$$

où E_L est l'énergie du laser, S_L est la section efficace du faisceau laser au niveau de la position de la sonde électrostatique et σ_p est la section efficace de photodétachement des photons incidents d'énergie ε_L . Dans ce travail, ε_L a été fixée en utilisant une longueur d'onde constante du laser (soit 4 eV à 308 nm) et σ_p est censée d'être constante pour des conditions fixes du plasma. Par conséquent, pour une fluence assez large (E_L/S_L), ρ tend vers l'unité ce qui signifie que tous les ions négatifs présents dans le volume d'interaction laser-plasma sont photodétachés. Dans un tel cas, la densité d'ions négatifs n_- peut être reliée à la densité électronique n_e à travers cette équation :

$$\frac{n_-}{n_e} = \frac{\Delta n_e}{n_{e0}} \quad (2.13)$$

Δn_e représente l'augmentation instantanée de n_e dû aux électrons photodétachés et n_{e0} est la densité électronique initiale (sans la perturbation du laser).

Pour être fiable et efficace, la technique de photodétachement nécessite quelques ajustements techniques. Premièrement, comme mentionné ci-dessus, la tension de la sonde doit être dans la région de saturation électronique pour détecter tous les électrons présents dans son environnement (les électrons dans le plasma, ainsi que ceux photodétachés). Deuxièmement, nous devons nous assurer que la totalité des ions négatifs présents dans le faisceau laser est photodétachée (*i.e.* $\rho \sim 1$). Troisièmement, nous devons garantir que les signaux observés résultent uniquement du photodétachement. Pour cela, des expériences ont été réalisées dans le vide, dans un plasma d'argon pur et dans un gaz d'acétylène (sans plasma). Aucun signal électrique n'a été observé ce qui indique l'absence de phénomènes de perturbation tels que l'effet

photoélectrique sur les matériaux de la sonde, la photoionisation ou la photodissociation des molécules de C₂H₂.

Par conséquent, nous pouvons affirmer que le courant mesuré par la sonde est le signal nécessaire pour déterminer la densité d'ions négatifs. Pour ce faire, nous relierons le courant à la densité électronique et donc à la densité d'ions négatifs par cette équation :

$$\frac{\Delta I_e}{I_{e0}} = \frac{\Delta n_e}{n_{e0}} = \frac{n_-}{n_e} [1 - \exp(-\frac{E_L \sigma_p}{S_L \varepsilon_L})] \quad (2.14)$$

Lorsque les trois conditions (mentionnées avant) sont respectées et en s'assurant que tous les ions négatifs sont photodétachés (*i.e.* $\rho \sim 1$), l'équation 2.14 peut être simplifiée et exprimée de la façon suivante :

$$\frac{\Delta I_e}{I_{e0}} = \frac{n_-}{n_e} \quad (2.15)$$

où I_{e0} correspond à la densité électronique du plasma non perturbé et ΔI_e à l'incrément du courant électronique perturbé. Dans la figure 2.4, nous présentons un signal typique de photodétachement observé dans un mélange d'Ar-C₂H₂ (80-20%).

Après chaque impulsion laser, le courant subit une augmentation due aux électrons photodétachés [34]. Ce premier pic est suivi par une série de pics secondaires (voir figure 2.4). Ces oscillations sont expliquées par la formation d'une gaine dynamique autour de la surface de la sonde en raison du mouvement rapide des électrons par rapport aux ions. Comme nous pouvons le voir, ces oscillations sont rapidement amorties et disparaissent après quelques

microsecondes au moment où le plasma se détend vers son état d'équilibre. Dans cette étude, l'attention se concentre exclusivement sur le rapport $\Delta I_e / I_{e0}$.

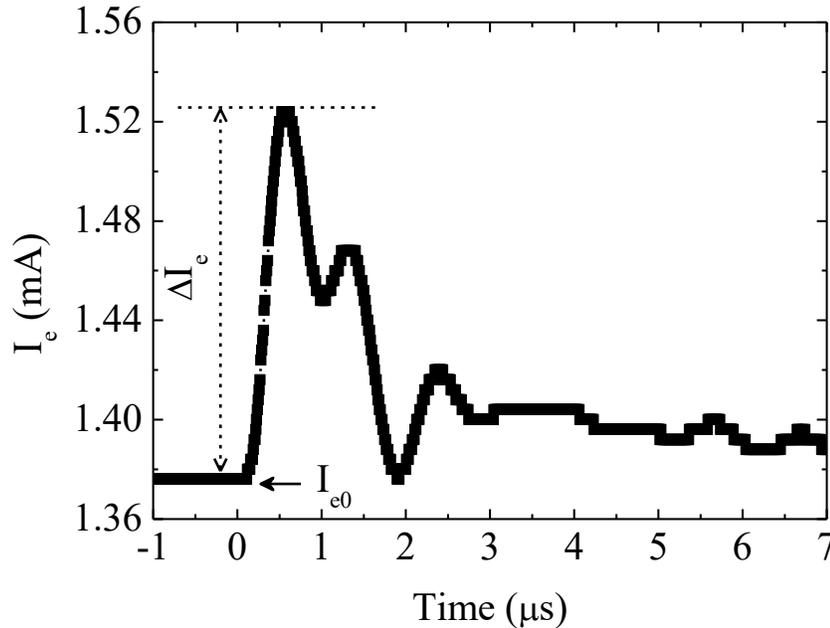


Figure 2.4 : Signal de photodétachement montrant l'évolution temporelle du courant après l'impulsion laser. La pression du gaz est 2 mTorr, la puissance est 350 W, le pourcentage de C_2H_2 est 80% et la distance sonde-lentille est 98 cm.

2.4.3.3. Optimisation de la méthode de photodétachement et détermination de la section efficace:

Afin d'optimiser les paramètres du laser (fluence, position du point focal, etc.) et s'assurer que tous les ions négatifs sont détachés dans la région d'interaction, nous avons effectué tout d'abord l'étude suivante. La fluence du laser à la position de la sonde a été modifiée en changeant l'énergie du laser E_L ainsi que la position du point focal (ce qui modifie la section du faisceau S_L à la position de la sonde). Ceci a été réalisé par le déplacement de la lentille par rapport à l'entrée de la chambre du réacteur. Le rapport $\Delta I_e / I_{e0}$ a été ensuite déterminé et tracé, dans la figure 2.5,

en fonction de la fluence E_L / S_L pour deux positions de la lentille (la distance lentille-sonde étant égale à 98 cm et 133 cm).

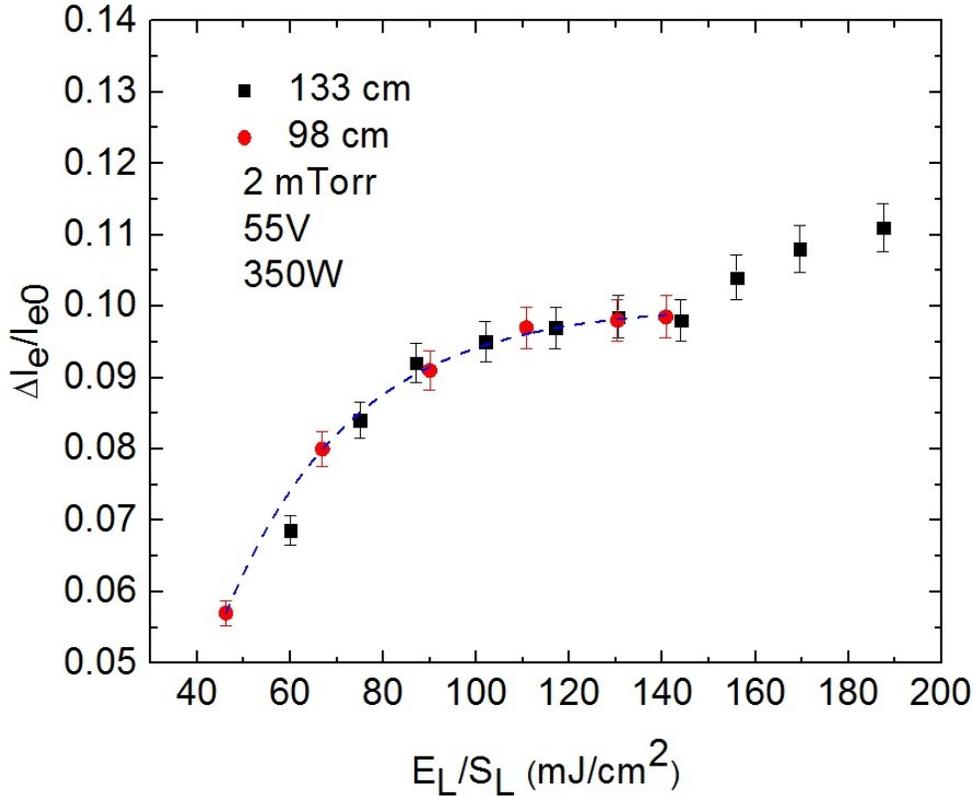


Figure 2.5 : Le rapport de l'augmentation maximale du courant électronique suivant le photodétachement sur le courant électronique à l'état d'équilibre en fonction de la fluence du laser pour deux distances sonde-lentille : 98 et 133 cm. La tension de la sonde est 55 V, la pression est 2 mTorr, le pourcentage de C₂H₂ est 20% et la puissance est 350 W.

On constate que lorsque E_L / S_L est inférieure à $\sim 140 \text{ mJ cm}^{-2}$, le rapport $\Delta I_e / I_{e0}$ augmente avec la fluence indépendamment de la distance lentille-sonde. Puis ce rapport sature quand la fluence atteint une valeur entre ~ 100 et 140 mJ cm^{-2} , ce qui indique le détachement de tous les ions négatifs présents dans la région d'interaction plasma-laser. En plus, pour une fluence du laser supérieure à $\sim 140 \text{ mJ cm}^{-2}$, $\Delta I_e / I_{e0}$ commence à augmenter de nouveau. Cette deuxième

augmentation pourrait être liée à des phénomènes autres que le photodétachement tels que l'ionisation multiphotonique. Dans nos mesures, E_L/S_L a été fixée à 120 mJ cm^{-2} . Dans ces conditions, l'équation 2.19 peut être utilisée pour calculer directement le rapport de la densité des espèces négatives sur la densité électronique (n_-/n_e).

De plus, l'évolution du rapport $\Delta I_e / I_{e0}$ en fonction de E_L/S_L (figure 2.5) a été corrélée avec l'équation (2.14) afin de déterminer la section efficace du photodétachement dans notre système et d'identifier les anions qui dominent la décharge.

2.5. Caractérisation des dépôts et des particules de carbone

Afin de caractériser les nanoparticules et les dépôts de carbone synthétisés dans notre réacteur, on a utilisé plusieurs techniques comme la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (SEM), l'analyse dispersive en énergie (EDS) et la microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM).

2.5.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique puissante pour étudier les transitions vibrationnelles d'un matériau. Elle est basée sur la diffusion inélastique de la lumière monochromatique sur la surface d'un composé.

Lorsque la lumière interagit avec un matériau, elle sera réfléchi, transmise, absorbée, ou même diffusée. Deux aspects principaux de la diffusion de la lumière sont impliqués dans le processus : l'aspect dominant, étant la diffusion élastique aussi appelée diffusion Rayleigh, implique la diffusion de la lumière avec aucun changement dans la fréquence des photons (la lumière

diffusée à la même fréquence que la lumière incidente). Une partie beaucoup plus faible du rayonnement diffusé subit une diffusion inélastique ou Raman. Dans ce dernier processus, la lumière incidente interagit inélastiquement avec les modes des phonons dans le matériau. Cette interaction produit des photons dont les fréquences sont décalées de celle du rayonnement incident dû au transfert d'énergie entre le système de diffusion et le rayonnement incident. Ces photons, appelés photons diffusés Raman, peuvent avoir une fréquence supérieure ou inférieure tout en dépendant de l'état de vibration de la molécule. Aucun composé dans la nature n'a la même combinaison d'atomes qu'un autre composé et donc pas la même configuration de liaison chimique ni les mêmes modes de vibration de phonons. La variation de l'intensité Raman d'un composé en fonction du décalage Raman est unique et considérée comme une "empreinte digitale".

Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie Raman en utilisant un microscope Renishaw Invia à une longueur d'onde de 785 nm émise par un laser à diode. La puissance du laser est 25 mW à la sortie de la tête du laser et environ 2mW à la position de l'échantillon. La microsonde Raman permet de focaliser le faisceau laser à un spot de 1 μm . Les spectres ont été enregistrés dans la gamme 1000 – 2000 cm^{-1} avec une résolution de 1 cm^{-1} .

2.5.2. La microscopie électronique à balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage est utilisée plutôt que la microscopie optique, pour produire des images agrandies des objets ayant des dimensions plus petites que les longueurs d'onde de la lumière visible, avec un grossissement linéaire qui approche ou dépasse un million (10^6). Un microscope électronique forme une image en deux dimensions sur un tube cathodique en déplaçant un faisceau d'électrons focalisés de haute énergie à travers un matériau et en

détectant les électrons diffusés et les électrons secondaires produits par ce matériau. Les électrons émis de l'échantillon constituent une image agrandie, ce qui permet la caractérisation de la structure et de la morphologie des matériaux. En plus de son fort grossissement, la SEM a une grande profondeur de champ. En plus, la plupart des microscopes électroniques à balayage possèdent l'option d'analyser les rayons X émis par la cible en raison de son bombardement et ceci peut être utilisé pour déterminer la composition élémentaire de l'échantillon.

La microscopie électronique à balayage (SEM), qui est une technique non destructive, est utilisée pour l'étude de la topographie de la surface, de la microstructure et de la chimie des spécimens métalliques et non métalliques à des grossissements de 50 jusqu'à environ 100, 000 X, avec une limite de résolution < 10 nm (jusqu'à ~ 1 nm) et une profondeur de champ jusqu'à plusieurs μm (à des grossissements $\sim 10, 000$ X).

Les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés sont couramment utilisés pour l'imagerie des échantillons : les électrons secondaires montrent la morphologie et la topographie des échantillons tandis que les électrons rétrodiffusés illustrent les contrastes dans la composition des échantillons à plusieurs phases.

Les échantillons ont été observés en utilisant un microscope électronique à balayage JEOL JSM 6700F FEG à des tensions d'accélération de 5 ou 10 KV en mode d'électrons secondaires. Étant donné que les échantillons sont isolants, ils ont été systématiquement revêtus d'une couche de Pt d'épaisseur de 2 nm avant l'analyse SEM.

2.5.3. L'analyse dispersive en énergie (EDS)

La composition des échantillons a été qualitativement confirmée par spectroscopie X à

dispersion d'énergie (EDS).

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) est une technique utilisée pour l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique d'un échantillon. Elle est basée sur l'interaction d'une source d'excitation de rayons X et un échantillon. Ses capacités de caractérisation sont dues au principe fondamental qui stipule que chaque élément a une structure atomique unique conduisant à un ensemble unique de pics sur son spectre d'émission de rayons X. Afin de stimuler l'émission de rayons X d'un échantillon, un faisceau de particules chargées de haute énergie telles que des électrons ou des protons ou un faisceau de rayons X, est focalisé sur cet échantillon. Le faisceau incident peut exciter et éjecter un électron dans un niveau d'énergie interne. Un électron d'un niveau d'énergie externe, d'énergie supérieure peut remplir sa place, et la différence d'énergie entre le niveau supérieur et le niveau inférieur peut être émis sous forme d'un rayon X. Le nombre et l'énergie des rayons X émis d'un échantillon peuvent être mesurés par un spectromètre à dispersion d'énergie. Comme les énergies des rayons X sont caractéristiques de la différence d'énergie entre les deux niveaux et donc de la structure atomique de l'élément émetteur, l'EDS permet de mesurer la composition élémentaire des échantillons.

2.5.4. La microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM)

La structure interne des particules de poussière a été caractérisée par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) en utilisant un JEM-ARM200F avec correcteur d'aberrations de JEOL fonctionnant à 80 kV.

HRTEM est un outil puissant pour étudier les propriétés des matériaux à l'échelle atomique, tels que les semi-conducteurs, les métaux, les nanoparticules et le carbone de type sp² (comme le

graphène et les nanotubes de carbone). HRTEM est un mode d'imagerie de la Microscopie Electronique à Transmission (TEM), son image est créée par l'interférence des ondes d'électrons diffusés vers l'avant et celles des électrons diffractés par l'échantillon.

Dans la technique TEM, un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon ultra-mince. Les électrons transmis interagissent avec cet échantillon en passant à travers lui et forment une image qui sera amplifiée, focalisée par une lentille et affichée sur un écran fluorescent dans la plupart des TEMs, ainsi qu'un moniteur. L'image formée peut être aussi visualisée sur une couche de film photographique ou détectée par une caméra CCD.

Le faisceau d'ions focalisé (FIB) est une technique relativement nouvelle pour préparer des échantillons minces pour les caractériser par TEM. Le FIB est utilisé pour former des membranes très minces à partir d'une zone déterminée d'un échantillon. Les matériaux ayant des dimensions suffisamment petites pour être transparents aux électrons, tels que des poudres ou des nanotubes, peuvent être produits rapidement par le dépôt de quelques gouttes d'une solution où le matériau à observer a été préalablement dispersé. L'agent diluant dans lequel le matériau est dispersé est normalement un solvant volatil, tel que l'éthanol, en s'assurant qu'il s'évapore rapidement pour obtenir un échantillon pouvant être facilement analysé.

Références

- [1] H. Wang and M. Frenklach, *Combust. Flame* **110** 173 (1997)
- [2] C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, A.G. Robinson and T.S. Zwier, *Combust. Flame* **123** 344 (2000)
- [3] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R* **37** 129 (2002)
- [4] M. Frenklach and H. Wang, *Phys. Rev. B* **43** 1520 (1991)
- [5] M. Tanemura, K. Iwata, K. Takahashi, Y. Fujimoto and F. Okuyama, *J. Appl. Phys.* **90** 1529 (2001)
- [6] K. Ostrikov, *Rev. Mod. Phys.* **77** 489 (2005)
- [7] A. von Keudell, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob and A. Stevens, *J. Nucl. Mater.* **290** 231 (2001)
- [8] P.M. Woods, T.J. Millar, E. Herbst and A.A. Zijlstra, *Astron. Astrophys.* **402** 189 (2003)
- [9] C.N. Keller, V.G. Anicich and T.E. Cravens, *Planet. Space Sci.* **46** 1157 (1998)
- [10] A. Fridman, *Plasma Chemistry* (Cambridge: Cambridge University Press) (2008)
- [11] R.G. Lacerda, A.S. Teh, M.H. Yang, K.B.K. Teo, ^[L]_{SEP}N.L. Rupesinghe, S.H. Dalal, K.K.K. Koziol, D. Roy, G.A.J. Amaratunga and W.I. Milne, *Appl. Phys. Lett.* **84** 269 (2004)
- [12] K. De Bleecker, A. Bogaerts and W. Goedheer, *Phys Rev. E* **73** 026405 (2006)
- [13] H. Richter and J.B. Howard, *Prog. Energy Combust. Sci.* **26** 565 (2000)
- [14] Ch. Deschenaux, A. Affolter, D. Magni, Ch. Hollenstein and P. Fayet, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** 1876-1886 (1999)
- [15] M. Schulze, A. von Keudell and P. Awakowicz, *Appl. Phys. Lett.* **88** 141503 (2006)
- [16] M. Schulze, A. von Keudell and P. Awakowicz, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** 556 (2006)
- [17] E. Kovac̆ević, I. Stefanovic̆, J. Berndt, Y.J. Pendleton and J. Winter, *Astrophys. J.* **623** 242 (2005)
- [18] N.S. Xu and S.E. Huq, *Mater. Sci. Eng., R.* **48**, 47 (2005)
- [19] A.W. Trivelpiece and R.W. Gould, *J. Appl. Phys.* **30**, 1784–1793 (1959)

- [20] D.R. Tuma, *Rev. Sci. Instrum.* **41**, 1519–1520 (1970)
- [21] M. Moisan, C. Beaudry and P. Leprince, *Phys. Lett.* **50A**, 125–126 (1974)
- [22] M. Moisan, Z. Zakrzewski, R. Pantel and P. Leprince, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **PS-12**, 203–214 (1984)
- [23] M. Moisan, M. Chaker, Z. Zakrzewski and J. Paraszczak, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **26**, 1356–1361 (1987)
- [24] M. Moisan and Z. Zakrzewski, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 1895–1904 (1987)
- [25] J. Margot-Chaker, M. Moisan, M. Chaker, V.M.M. Glaude, P. Lauque, J. Paraszczak and G. Sauv e, *J. Appl. Phys.* **66**, 4134–4148 (1989)
- [26] E. Bluem, S. B echu, C. Boisse-Laporte, P. Leprince and J. Marec, *J. Phys. D* **28**, 1529–1533 (1995)
- [27] M. Moisan and Z. Zakrzewski, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24**, 1025–1048 (1991)
- [28] M. Moisan and Z. Zakrzewski, *Rev. Sci. Instrum.* **58** 1895 (1987)
- [29] R.L. Merlino, *American Association of Physics Teachers* (2007)
- [30] J. Taillet, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **269**, **S erie B**, 52 (1969)
- [31] L.M. Branscomb and W.L. Fite, *Phys. Rev.* **93**, 47–45 (1954)
- [32] L.M. Branscomb and S.J. Smith, *Phys. Rev.* **98**, 1028–1034 (1955)
- [33] M. Bacal, G.W. Hamilton, A.M. Bruneteau and H.J. Doucet, *Rev. Sci. Instrum.* **50**, 719 (1979)
- [34] St-Onge L, Chaker M and Margot J 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 2363

Chapitre 3 : Influence du champ magnétique sur la formation de particules de poudre carbonées dans des plasmas à haute densité à très basse pression

La synthèse des particules poudreuses dans le volume du plasma est un processus très important scientifiquement et industriellement. La compréhension des étapes de cette formation constitue un intérêt chez la communauté scientifique. En travaillant dans des régimes de basse pression, on peut étudier la synthèse des particules de poudre dans des conditions qui sont semblables à celles dans les environnements cosmiques et interstellaires. En fait, ces particules constituent les précurseurs de la formation des planètes et des galaxies dans l'univers. En plus, travailler à basse pression nous donne la possibilité de contrôler la formation des nanocomposites dans le plasma. Ce contrôle est une nécessité dans le monde industriel qui est intéressé à ce type de particules, d'où leurs vastes applications dans le domaine médical, optoélectronique, mécanique, etc.

Afin de réaliser une étude efficace, des particules formées dans le volume du plasma d'Ar/C₂H₂ ont été collectées sur des échantillons fixés à l'extérieur de la région de la décharge. En utilisant plusieurs techniques de caractérisation, on a réussi à étudier la composition de ces particules et analyser les étapes de leur formation. En plus, l'effet du champ magnétique sur cette synthèse et l'impact du confinement magnétique sur le temps de résidence des particules de poudre dans le volume du plasma sont étudiés. Les résultats et la discussion sont présentés dans l'article suivant :

**Influence of a magnetic field on the formation of carbon dust particles
in very low-pressure high-density plasmas**

G. Al Makdessi¹, X. Glad², S. Dap, M. Rojo^{1,2}, R. Clergereaux² and J. Margot¹

¹ Groupe de physique des plasmas, Université de Montréal, C.P. 6128, succ. centre-ville,
Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada

² LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie), Université de Toulouse, CNRS,
UPS, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France

Abstract:

Carbon dust particles with radius of a few hundreds of nanometers are formed in a steady-state plasma produced by an electromagnetic surface wave at 200 MHz in very low-pressure conditions. The influence of an applied magnetic field is evidenced by *ex-situ* methods (scanning and transmission electron microscopy, Raman spectroscopy). The observed spherical dust particles are formed of aggregates of graphite nanocrystals embedded in amorphous carbon shells. In addition, the size of the dust particles increases with the magnetic field intensity. Growth occurs as the particles are confined near the sheath edge and their confinement is improved by applying a magnetic field as the corresponding electric field increases in this region. As a consequence, the average dust particle radius is directly related to the magnetic field intensity.

Keywords: Carbon nanoparticles, dusty plasma, magnetized plasma.

1. Introduction

Dusty plasmas are low-temperature plasmas where charged nano- or micro-sized particles grow. Comets, planetary rings, interstellar media and interstellar clouds are some examples of natural plasmas where dust particles are formed [1, 2]. Far from being limited to distant objects, dusty plasmas are also frequently found in laboratory plasmas such as capacitive, inductive and DC coupled discharges when the plasma is produced in chemically reactive gases like SiH₄, CF₄, CH₄, C₂H₂ or more complex precursors like hexamethyldisiloxane (HMDSO) [3-5]. Though they were previously considered as noxious phenomena, dusty plasmas represent an interesting route to produce many different types of nanoparticles. Their growth is generally the result of a sequential four-step mechanism [3]: (1) the “nucleation” or “polymerization” phase where negatively charged nuclei grow up to a few nanometers, (2) the “accumulation” phase leading to (3) the “aggregation” phase of nuclei into larger structures and (4), depending on their degree of confinement in the plasma volume, “surface deposition” i.e. accretion of species. According to their mass and charge, dust particles are efficiently confined in the plasma volume up to a critical size of a few hundreds of nanometers depending on the forces acting on them [6]: electrostatic, neutral and ion drag, thermophoretic, gravity, etc.

Dusty plasmas are tricky under specific experimental conditions. Though dust particles are easily observed in plasmas produced at moderate or high pressure, in very low-pressure conditions (in the Pa and lower range) the probability of recombination in the plasma volume is reduced, hence preventing dust particle growth [7]. Nevertheless, large dust particles were observed in plasmas excited at electron cyclotron resonance at less than 1 Pa [8]. The dust formation at such very low-pressure is related to the high electron density ($\sim 10^9$ - 10^{11} cm⁻³) which reduces the charging

time of species in the plasma volume, τ_{ch} , in comparison with the residence time of the reacting species in the reactor, τ_g allowing the confinement of negative species in the plasma volume and hence the growth of dust particles [9]. In these previous studies, strong magnetic fields are used to enhance plasma confinement. However, its role on the formation of dust is not clearly defined. In the present work, we investigate the effects of an applied magnetic field on the dust particles formation in a steady-state very low-pressure plasma produced by an electromagnetic surface wave. From the size and the structure of dust particles collected for different magnetic field intensities, the dust growth mechanisms and transport are discussed.

2. Experimental details

The experiments were carried out in a steady-state plasma produced by an electromagnetic surface wave as schematized in figure 1. The plasma was generated in a 15 cm-diameter fused silica tube connected to a 20 cm-diameter stainless-steel chamber long of 96 cm. The electromagnetic surface wave was excited at the gap of a wave launcher called Ro-Box [10]. The electromagnetic energy was provided by a wave amplifier fed by an oscillator. When operating at a frequency of 200 MHz, the surface wave plasma can be ignited with or without magnetic field [11]. The level of injected power was set to 350 W with a reflected power close to zero.

A set of four coils connected in series was distributed in such a way to produce a magnetic mirror with a mirror ratio of 1.9. The coil current can be tuned up to 20 A resulting in a maximum magnetic field of 140 Gauss in the middle of the two extreme coils.

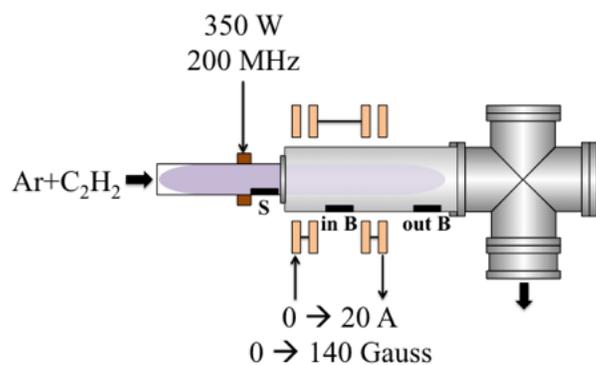


Figure 1: Diagram of the plasma reactor used in this study.

Prior to plasma ignition, a base pressure of 1.33×10^{-5} Pa was reached in the reactor using a turbo molecular pump connected to a mechanical pump. A mixture of acetylene and argon (80% C_2H_2 -20% Ar) was employed. Indeed, the presence of argon enables to ignite and sustain the plasmas more easily as compared to pure acetylene while achieving a significant plasma density. Each gas flow was fixed by a mass flow controller (2 sccm C_2H_2 -0.8 sccm Ar) to reach a working pressure of 0.3 Pa.

100 mm² intrinsic silicon wafers were positioned near the source (position “S” as schematized in figure 1), in between the electromagnets (position “in B”) and outside the electromagnets near the pumps (position “out B”) to collect samples for *ex situ* analyses. Let us note that the samples are exposed during the whole duration of the discharge. A standard condition has been defined corresponding to samples collected at the location “in B” and exposed for 120 min to the plasma with a magnetic field intensity of 100 Gauss. To gather data on growth kinetics, samples exposed for 15 min to the plasma were also collected at the location “in B”. Finally, samples were collected for 120 min at the location “in B” for different magnetic field intensities ($B = 0, 40, 65$ and 140 Gauss). Note that a cleaning procedure was used between two successive experiments

consisting in an oxygen plasma monitored by optical emission spectroscopy. The procedure is stopped when the $H\alpha$ line (656 nm) is at its minimum (trace amount).

Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses were performed from random locations for a combined surface of the order of 0.1 mm^2 for each condition using a JEOL JSM 6700F FEG at acceleration voltages of 5 or 10 kV in the secondary electrons mode. As the samples are insulating, they were systematically coated with a 2 nm-thick platinum film before SEM analyses. Their carbon composition was qualitatively determined by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The analysis of SEM pictures was carried out using a rigorous procedure inspired from the cell analysis of Papadopoulos *et al* [12]. This procedure allows the determination of:

- (i) the radius of each particle from its area, A , and from its perimeter, P , assuming a 3D-spherical shape for the particles (therefore a 2D-circular shape in the image),
- (ii) the circularity of each particle, a parameter based on the equation:

$$Circ = 4\pi A/P^2, \quad (1)$$

$Circ$ being unity for a true circle. Note that the circularity parameter is associated with the surface deposition step of the dust particles growth as the accretion of small species and radicals on surfaces leads to smooth surfaces. Hence, a dust particle with a large diameter and high circularity would thus imply a large confinement time.

Raman spectra were recorded using a Renishaw Invia microscope at the laser wavelength of 785 nm line emitted by a laser diode at a power level of 2 mW. Such high wavelength has been chosen to highlight the defects in the graphitic phase [13] as well as to avoid any UV-induced

photoluminescence [14]. The Raman microprobe enables the laser light to be focused to a 1 μm spot. The spectra were recorded in the 1000 – 2000 cm^{-1} range with a resolution of 1 cm^{-1} .

In addition, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) was performed to characterize the dust particles using an aberration-corrected JEM-ARM200F from JEOL operating at 80 kV. To describe the internal structure of the dust particles, 40 nm-thick, 10 μm -long cross-sections of the samples were prepared through a platinum mask in a FEI Helios 600i dual beam microscope following the focused-ion beam (FIB) milling procedure developed by Heaney *et al* [15].

3. Experimental results

3.1 Dust particle characteristics in the standard condition.

Typical SEM images of samples collected in the standard condition are reported in figure 2. They mainly consist in a 500 nm-thick amorphous film (figure 2(a)) – the deposition rate of amorphous coating is estimated at about 4 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Over the whole film surface, the SEM images show a small quantity of large dust particles (underlined by circles on figure 2(a)): a few 10^5 cm^{-2} dust particles were collected after 120 min. These dust particles are, as generally reported in C_2H_2 dusty plasmas [16], cauliflower-like nanoparticles (figure 2(b)).

In addition, nanometer-size particles with a relatively smooth surface, which we call grains, are also observed, either isolated (figure 2(c)) or forming aggregates (figure 2(d)). Note that the distinction between grains and dust particles has been set at the diameter value lower than 100 nm. Finally, these grains consist in an aggregation of small nanoparticles as seen in the highly contrasted insets of figure 2(d).

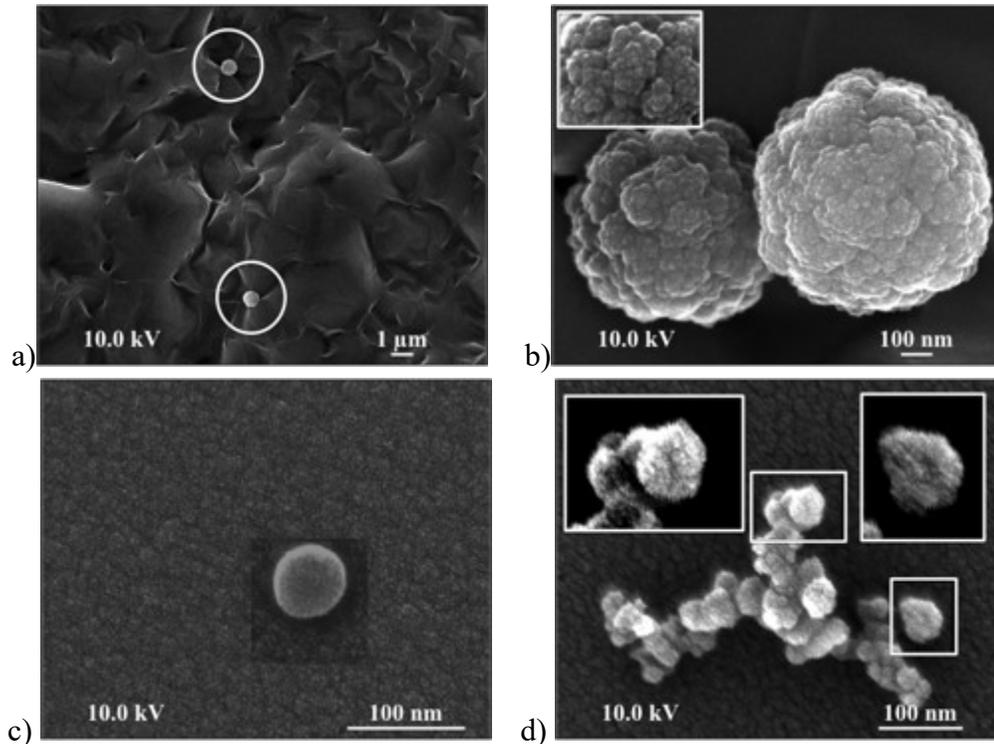


Figure 2: SEM images of the samples exposed for 120 min to a plasma with $B = 100$ Gauss. Among large dust particles (a) and (b), isolated (c) and aggregated (d) grains are found. The insets of (b) and (d) are highly contrasted to highlight the surface of some grains.

The statistical distribution of particle radii is estimated from their area as reported in figure 3(a) in the 0-500 nm range. Dust particles, i.e. largest spheroidal objects, have an average radius of about 300 nm and a FWHM of about 90 nm. In addition, grains have an average size of about 10 nm (inset figure 3(a)). Let us notice that the latter size is likely to be underestimated due to the superposition of grains in aggregates and to the image processing (filtering and smoothing). Finally, as presented in figure 3(b), dust particles are almost spherical (*Circ* centered on 0.91 ± 0.11).

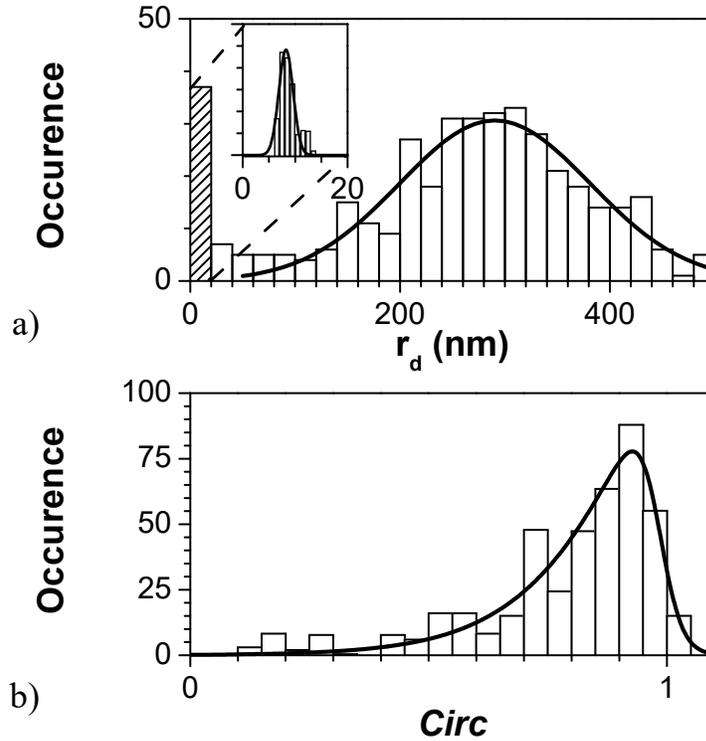


Figure 3: (a) Statistical size distribution of particles collected for 120 min in a plasma with $B = 100$ Gauss. Dust particles and grains are considered with an average radius of about 300 nm and in the range of 0-20 nm, respectively. The statistical size distribution in this range, as detailed inset (a), shows that the average radius of grains is of about 10 nm. The radii are obtained from their area considering spherical particles. The dust particles circularity shown in (b) is estimated from their area and perimeter.

Both dust particles and grains, isolated or aggregated, may be found on the samples collected after 15 min exposure (figure 4). The density of dust particles is about 10 times smaller (few 10^4 cm^{-2}) than for 120 min and a larger number of isolated grains and aggregates are found. In addition and in contrast with grains that remain at about 10 nm in radius, dust particles are smaller (149 nm with a FWHM of 60 nm) and less circular ($Circ = 0.84 \pm 0.10$). Hence, grains are efficiently produced during the whole duration of the discharge but dust particles growth presents slower kinetics.

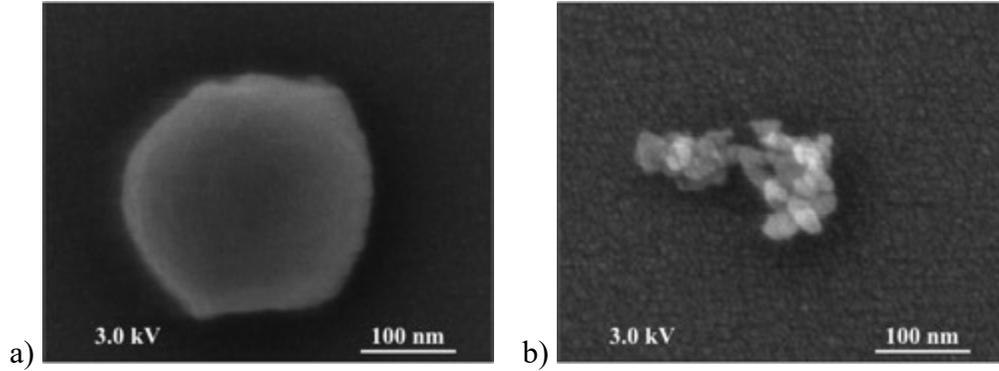


Figure 4: SEM images of the samples exposed for 15 min to a plasma with $B = 100$ Gauss.

Finally, for 120 min, grains and dust particles are found all along the plasma reactor. As reported in table 1, the quantity of particles is rather constant and seems not to depend on the samples locations. However, dust particles are preferentially found in between the electromagnets and isolated grains and aggregates elsewhere. Finally, in contrast with grains, the average size of dust particles is more important in between the electromagnets suggesting an impact of the magnetic field on dust particle growth.

Table 1: Report of grains and dust particles collected along the reactor for 120 min.

	Density (cm^{-2})	%Dust particles	Radius/FWHM (nm)	
			Grains	Dust Particles
S	$6.1 \cdot 10^5$	21.1	9.9/8.6	193.3/24.0
In B	$6.0 \cdot 10^5$	85.5	10.1/9.1	317.0/133.8
Out B	$4.4 \cdot 10^5$	18.8	9.9/7.5	155.0/40.0

3.2 Role of the magnetic field on dust particle characteristics.

Figure 5(a) reports that dust particles are formed even in the absence of magnetic field.

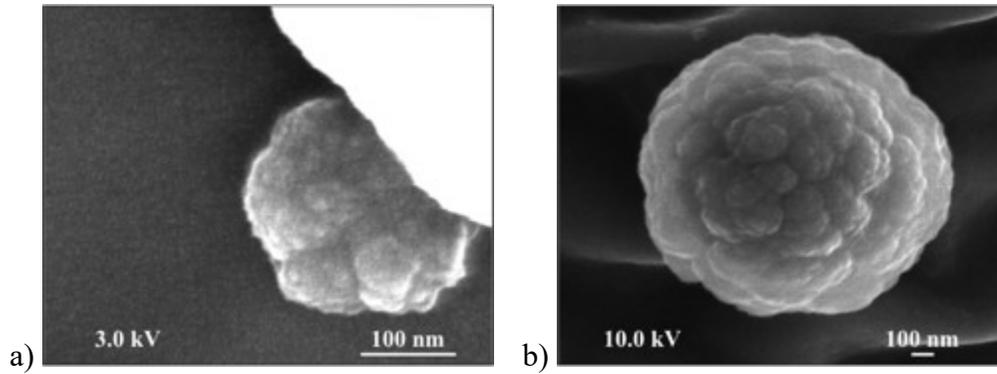


Figure 5: SEM images of the samples exposed for 120 min to a plasma with (a) $B = 0$ and (b) $B = 140$ Gauss.

In addition, as illustrated for $B = 140$ Gauss (figure 5(b)), larger dust particles are found for greater magnetic field. Indeed, using the same procedure on SEM images, figure 6 reports that:

- the average size and the FWHM of the size distribution of dust particles increases with the magnetic field - from 131 nm with a distribution of 24 nm at 0 Gauss to 519 nm with a distribution of 79 nm at 140 Gauss (figure 6(a)),

- the dust particles are more and more spherical with their circularity increasing from 0.47 ± 0.12 to 0.89 ± 0.11 (figure 6(b)),

- even though the number of dust particles is really small in every case (a few 10^5 dust particles per cm^2), figure 6(c) shows that the collected dust particle density is 6 times higher for 140 Gauss.

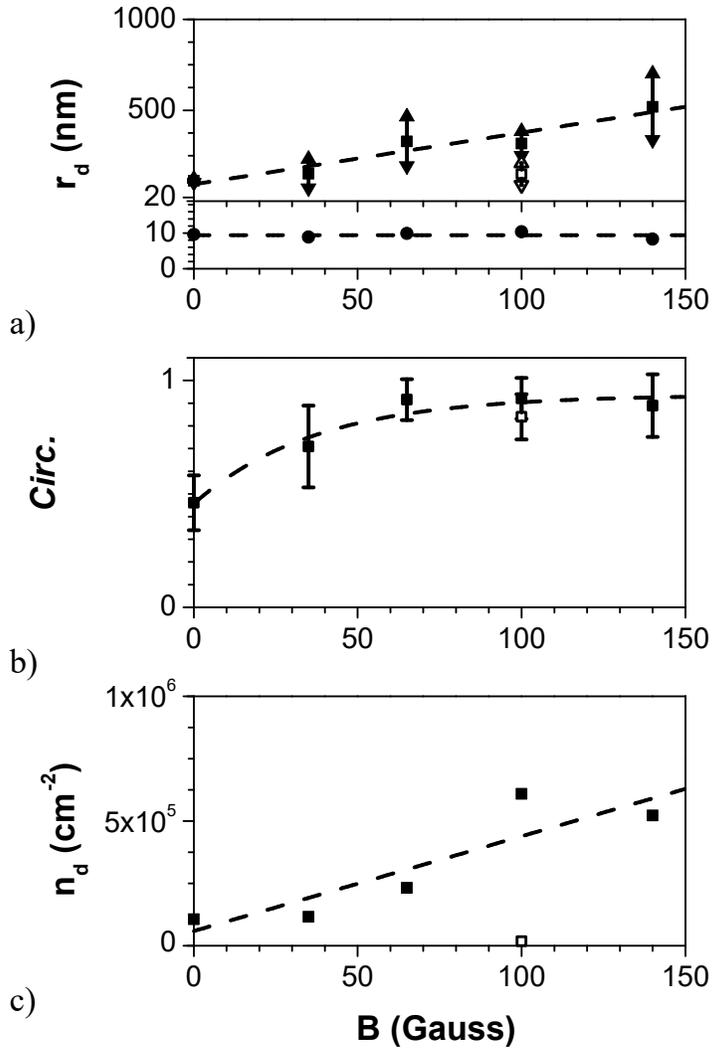


Figure 6: (a) Dust particles (squares) and grain (circles) average radii as a function of the magnetic field intensity. Triangles represent the FWHM. Open squares (\square) show the data for 15 min. (b) and (c) show the dust particle circularity and density, respectively.

The grains remain of the same dimension (~ 10 nm) independently on the magnetic field intensity. Grain growth seems to be unaffected by varying the magnetic field intensity but the latter has a significant impact on the dust particle growth. At this time, it is difficult to discuss for any direct role of the magnetic field or any effect of the magnetic field on the plasma characteristics that affect the dust particle growth processes.

3.3 Analysis of dust particle structure.

The structure of the dust particles collected at 0 and 100 Gauss was characterized by Raman spectroscopy. As the Raman signatures do not show any obvious difference between these two cases, figure 7 only presents a typical spectrum obtained at $B = 100$ Gauss.

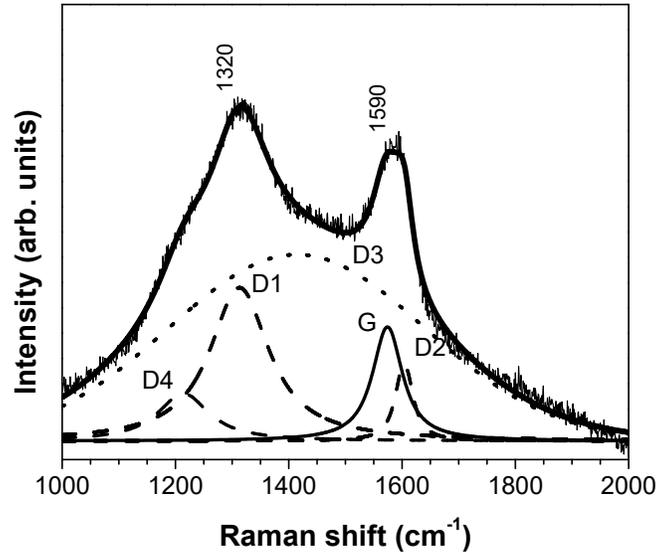


Figure 7: Typical Raman signature of sample exposed for 120 min to a plasma with $B = 100$ Gauss. The spectrum is fitted using a combination of four Lorentzian functions related to $D1$, $D2$, $D4$ and G bands and of one Gaussian function related to the $D3$ band.

The spectrum consists of the prominent features of soot and related carbonaceous materials. For more information about each contribution, the reader is advised to refer to the article from Sadezsky *et al* [13] and references therein. As reported in the literature, the features are:

- an ordered graphitic phase denoted G . This band is situated in the $1571\text{--}1598\text{ cm}^{-1}$ range with a FWHM ranging from 46 to 101 cm^{-1} depending on the material structure;
- a disordered graphitic phase related to the defects in the edges, in the layers, or due to the presence of polyene-like structures, respectively, denoted $D1$ ($1301\text{--}1317\text{ cm}^{-1}$ with a

FWHM of 42–227 cm^{-1} for $\lambda = 785 \text{ nm}$), $D2$ (1599–1624 cm^{-1} with a FWHM of 13–72 cm^{-1}) and $D4$ (1127–1208 cm^{-1} with a FWHM of 144–311 cm^{-1});

- an amorphous phase denoted $D3$ (1489–1545 cm^{-1} with a FWHM of 110–206 cm^{-1}).

Using the method developed by Sadezky *et al* [13], the Raman spectra are deconvoluted using these 5 different contributions: four Lorentzian functions are used for G , $D1$, $D2$ and $D4$ bands and a single Gaussian function fits the $D3$ band. Figure 7 reports that this method gives a real goodness-of-fit with a reduced R^2 of about 99%, the different band positions and widths being reported in table 2 at both 0 and 100 Gauss.

Table 2: Report of fit parameters of the Raman spectra of samples exposed for 120 min to a plasma with $B = 0$ and 100 Gauss.

	$B=0$ Gauss		$B=100$ Gauss	
	Position (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Position (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
$D1$	1312.5±0.5	110.3±15.3	1311.9±1.8	115.4±12.3
$D2$	1601.2±1.0	38.3±5.3	1603.8±0.3	32.3±1.9
$D3$	1424.1±6.3	292.1±12.8	1386.4±3.9	463.2±16.4
$D4$	1216.0±2.0	104.2±4.1	1218.1±4.8	99.9±13.8
G	1572.3±1.4	81.6±8.4	1575.8±1.6	61.3±0.6
R^2	0.989		0.994	
	Intensity ratio	Area ratio	Intensity ratio	Area ratio
$D1 / G$	1.6±0.1	2.3±0.3	1.4±0.2	2.6±0.1
L_a (nm)	1.1±0.1	1.2±0.1	1.1±0.1	1.2±0.1

The most intense band is $D3$, associated with amorphous carbon. Since the laser beam is greater than the dust particles average size, this feature may be partly attributed to a strong response of

the neighbouring amorphous hydrocarbon film. Therefore, it is not possible to estimate the fraction of amorphous phase in the dust particles.

In contrast, the graphitic phase, i.e. the *G*, *D1*, *D2* and *D4* bands are attributed to the dust particles structure. First, the *G* band position and FWHM suggest that dust particles are more graphitic at 100 Gauss than at 0 Gauss. In addition, for each condition, *D1* band is intense supporting the presence of nanocrystals: dust particles consist of polycrystalline materials with a large number of small and poly-oriented graphitic crystallites. The size of these crystallite can be assessed using formulas deriving from the Tuinstra-Koenig formula [17]. Considering the wavelength of 785 nm, the generalized formula given by Herdman *et al* [18] and the area and intensity ratio of *D1* over *G* bands, lead to $L_a \approx 1$ nm for both 0 and 100 Gauss (table 2). This small dimension as compared to particle sizes determined on SEM images suggests that the individual grains may be formed of very small grains (VSGs) such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). As previously mentioned, it means that these VSGs or PAHs are formed independently on the magnetic field.

In order to fully describe the dust particles, their inner structure was investigated by HRTEM on a sample cross-section (figure 8). Unfortunately, FIB cross-section cutting was only possible for dust particles collected at 100 Gauss (figure 2(b)), those collected in absence of magnetic field being too small. A bright-field overview image of the so-called dust particle 1 (DP1) defined in figure 8(a) is reported in figure 8(b). The darker external layer corresponds to the platinum mask (high atomic number *Z*) whereas the lighter areas correspond to the dust particle and to the amorphous carbon coating (low *Z*). DP1 consists in a 200 nm-radius core surrounded by a shell similar to the amorphous carbon thin film deposited on surfaces. Brighter spots in the core are

due to local thickness variations, which indicates the presence of porosity. This suggests that the core of the dust particles consists of aggregated grains as reported in figure 2(c).

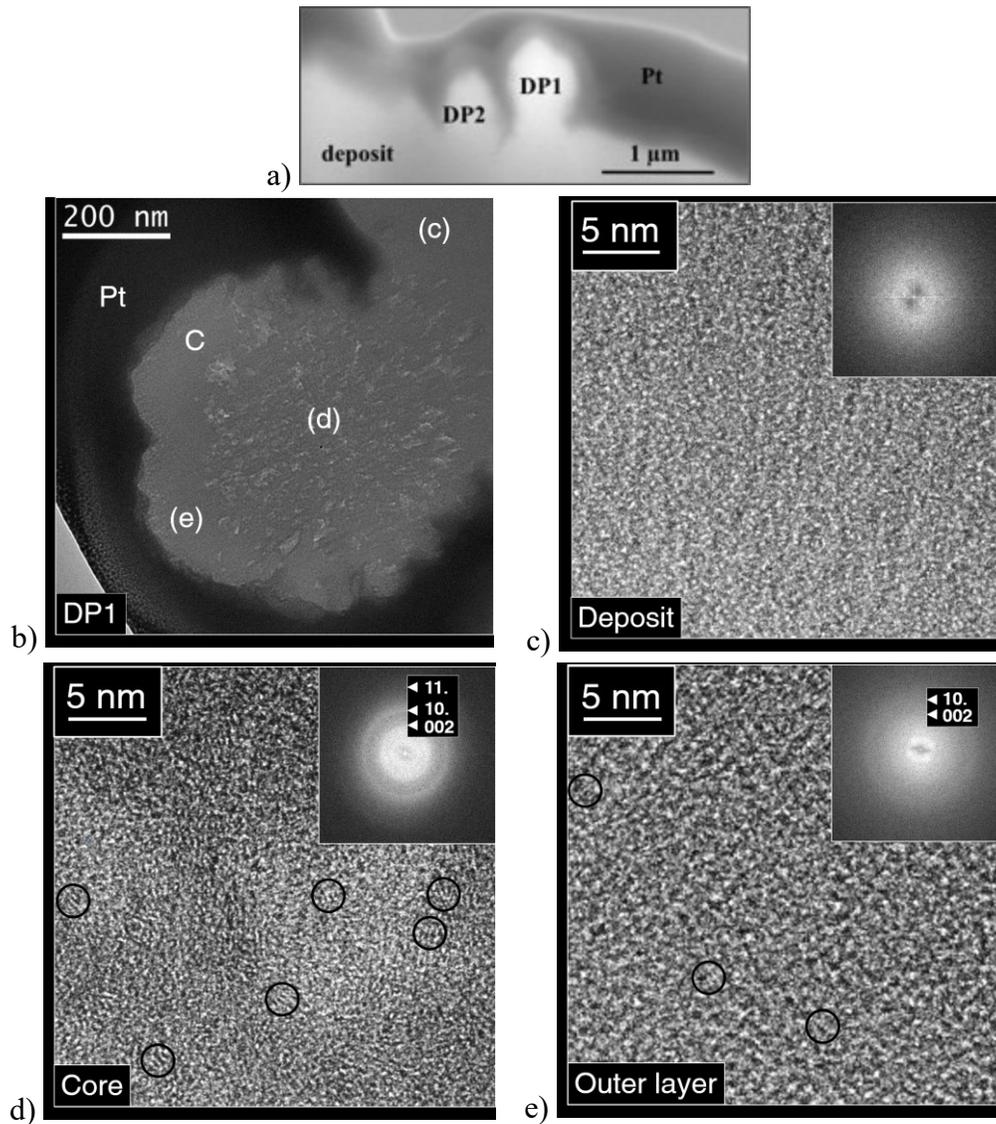


Figure 8: (a) SEM-FIB cross-section of the dust particle shown in figures 2(a) and (b) TEM bright field image centered on dust particle 1 (DP1). High-resolution images and their corresponding fast Fourier transforms illustrate the differences between (c) hydrocarbon film, (d) porous core and (e) outer layer of the particle. Black circles highlight some of the VSGs that can be observed in both the core and the outer shell of the particle.

High-resolution phase-contrast images were carried out on the thin film (figure 8(c)) and on DP1 (core and outer layer in figures 8(d) and (e), respectively). To help the determination of the crystalline structure of these different regions, fast Fourier transforms (FFT) of the HRTEM images are presented in the insets of the micrographs. The thin film (figure 8(c)) consists in amorphous carbon as neither ring nor band can be distinguished in the FFT. In contrast, in the core (figure 8(d)), the 002 ring and the 10. and 11. (diffuse) bands that characterize poly-aromatic turbostratic carbon [19, 20] reveal the internal crystalline structure of grains. They are composed of stacks of 2-4 aromatic layers with a size of about 1 nm (black circles), related to the previously defined VSGs, mixed with non-stacked PAHs, partially stacked PAHs and with an amorphous phase. Finally, the 002 ring and the 10. (diffuse) bands are also observed in the FFT of the outer layer picture (inset of figure 8(e)), suggesting the presence of VSGs in the shell. Therefore, the image highlights an intermediate state, the shell consisting of an amorphous carbon matrix with a low density of VSGs embedded in.

Let us notice that the so-called DP2 dust particle, not detailed in figure 8, displays a structure similar to that of DP1, i.e. a porous graphitic core of similar size but with a thinner outer layer. DP2 is characterized by a smaller external diameter as compared to DP1 that we can relate either to the earlier deposition of DP2 on the surface or to an enhanced contamination of DP2 by the platinum deposit. Indeed, as it can be seen in figure 8(a), at the edge of the DP1 outer layer, a transitional phase takes place between the carbon dust particle and the platinum mask.

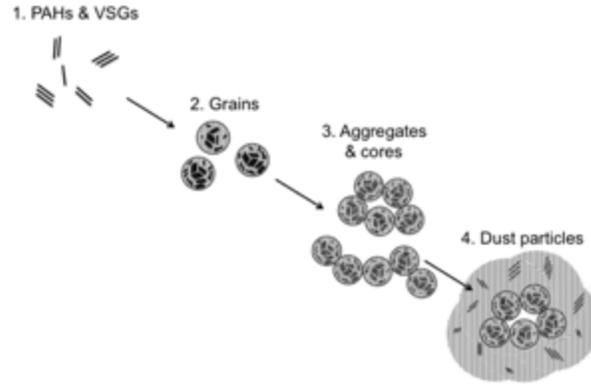


Figure 9: Schematic description of the dust particle growth mechanisms in the plasma

Based on Raman spectroscopy and HRTEM, dust particles are formed of a polycrystalline graphitic core that grows almost independently of the magnetic field intensity, coated with an amorphous phase related to deposition processes on their surfaces. To summarize, as schematized in figure 9, the dust particles include:

1. VSGs of about 1 nm as determined by Raman and HRTEM. They are likely to be composed of PAHs that can follow nucleation processes in the plasma volume.

2. Grains of tens of nanometers, as revealed by SEM. These grains should be formed by collecting isolated or partially stacked PAHs and VSGs through aggregation processes. Possibly, the surface deposition process could also take place, as these grains are relatively large in comparison to VSGs.

3. Aggregates of up to hundreds of nanometers long as observed by SEM. This aggregation of grains leads to the formation of linear (figure 2(d)) or compact structures, the latter being revealed by the porosity of the dust particle core (figure 8(b)).

4. An outer shell layer. Dust particles grow by surface deposition of an amorphous carbon shell on the surface of the aggregated core forming cauliflower-like dust particles. This process

tends to homogenize the dust particle surface (circularity) by covering the defects due to the aggregation step. For the condition $B = 100$ Gauss, the shell thickness around the core is about 120 nm. Considering the amorphous carbon film deposition rate (about $4 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$), this suggests that dust particles can be efficiently confined during 30 min in the plasma volume. Such a confinement time is substantially longer than the total dust particle growth kinetics typically observed in moderate pressure rf plasmas (e.g. in [16]). Moreover, in contrast with the film deposited on the reactor walls, VSGs are also collected in the shell of the dust particle, suggesting that nuclei are present all along the process. Such results imply that, in contrast with capacitively coupled plasmas [21], the different growth mechanisms take place simultaneously. It means that the dust formation has little impact on the plasma parameters (electron density and temperature), i.e. that there is no retroaction of the presence of dust particles on the plasma characteristics [16]. Indeed, in our display, neither optical emission, nor plasma characteristics variations were observed [22]. Such result indicates that the dust particle formation occurs in a plasma with isolated screened dust particles, i.e. with an average inter-particle distance greater than the Debye length [23] and that the density of dust particles is small enough not to affect plasma parameters.

3.5 Dust particle dynamics

As mentioned in the introduction, the confinement of dust particles in the plasma volume is related to (i) their charge and (ii) to the forces acting on them.

First, the electron temperature T_e and the positive ion density n_i measured by Langmuir probe in plasmas with $B = 0$ and $B = 100$ Gauss [22] are used to estimate the charging time $\tau_{ch}(r_d) = \lambda_{D,i} / r_d \cdot \omega_{p,i}$ of a dust particle of radius r_d , $\lambda_{D,i}$ and $\omega_{p,i}$ being the ion Debye length and plasma

frequency, respectively. From the reactor axis ($r = 0$) to the wall ($r = 9$ cm), assuming an ion temperature T_i of about 0.5 eV [24], one finds that, for a dust particle of radius r_d expressed in nm, τ_{ch} (in ms) is found to vary from $0.4 r_d^{-1}$ to $1.1 r_d^{-1}$ at 0 Gauss and from $1.2 r_d^{-1}$ to $1.9 r_d^{-1}$ at 100 Gauss. As this charging time is really lower than the neutral gas residence time estimated to be about 190 ms*, a dust particle can efficiently reach a negative charge Q_d . In addition, even in the absence of magnetic field, the electron density is large enough to charge dust particles during their growth [9].

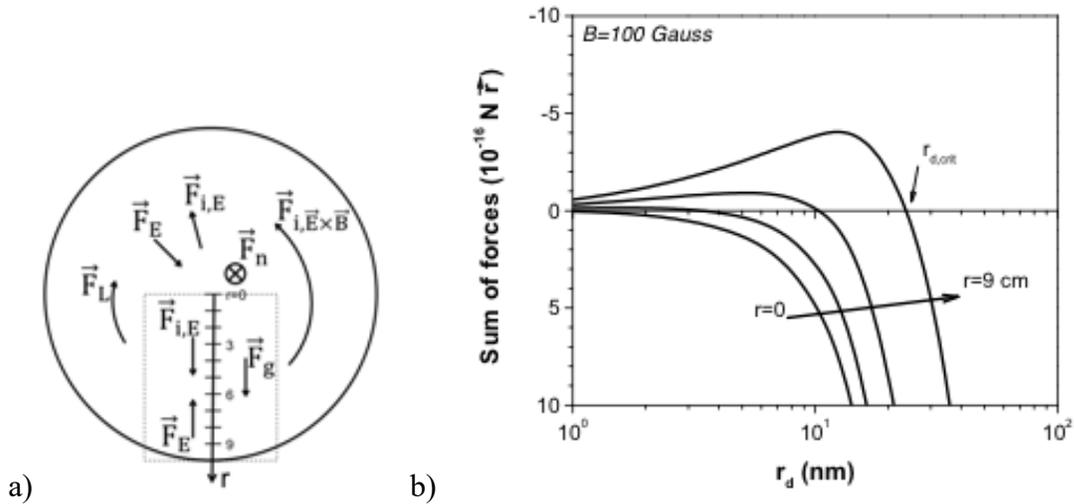


Figure 10: (a) Forces acting on the dust particles (as described in the text). The cross-section is perpendicular to the reactor axis. The dotted rectangle highlights the forces responsible for the transport of a single particle towards the substrate holder. (b) The sum of forces (solid lines) is considered for various positions along the reactor radius to estimate the critical size, $r_{d,crit}$, of confined dust particles.

Secondly, many forces are acting on a dust particle as schematized in figure 10(a). As reported by Nunomura *et al* [25], they are given by the following equations:

* The plasma reactor was 0.04 m^3 , the neutral gas flow was injected at $2+0.8$ sccm equivalent to a working pressure of 0.3 Pa.

- the gravitational force, considering $m_d = \frac{4}{3}\pi\rho r_d^3$ and $\rho \sim 2230 \text{ kg.m}^{-3}$ (graphite):

$$\vec{F}_g = m_d \cdot \vec{g}, \quad (2)$$

- the electrostatic force:

$$\vec{F}_E = Q_d \cdot \vec{E}, \quad (3)$$

where \vec{E} is the space-charge electric field. Considering an electropositive plasma, the charge of dust particles is given using a spherical model by $Q_d \simeq 4\pi\epsilon_0 r_d V_d$ where $V_d = \frac{1}{2}kT_e \cdot \ln\left(\frac{m_e T_e}{m_i T_i}\right)$ is the potential on a dust particle.

- the Lorentz force, considering \vec{v}_d the velocity of dust particles and \vec{B} the magnetic field:

$$\vec{F}_L = Q_d \cdot \vec{v}_d \times \vec{B}, \quad (4)$$

- the neutral drag force:

$$\vec{F}_n = -n_n v_n m_n \vec{v}_{d-n} \pi r_d^2, \quad (5)$$

where, n_n and m_n are the neutral molecule density and mass, respectively. v_n is the neutral molecule thermal speed and v_{d-n} the mean relative velocity between a dust particle and the neutral gas.

- the ion drag forces, due to the electric field and the $\vec{E} \times \vec{B}$ ion drift, respectively:

$$\vec{F}_{i,\vec{E}} = n_i m_i v_{im} \sigma_i \cdot \vec{v}_{i,\vec{E}}, \quad (6)$$

$$\vec{F}_{i,\vec{E} \times \vec{B}} = n_i m_i v_{im} \sigma_i \cdot \vec{v}_{i,\vec{E} \times \vec{B}}. \quad (7)$$

Here, v_{im} is the average speed of the ion flow obtained by calculating the quadratic sum of the ion speed in the electric field $v_{i,\vec{E}}$, the ion speed in the $\vec{E} \times \vec{B}$ ion drift being $v_{i,\vec{E} \times \vec{B}}$ and the

thermal ion speed being $v_{i,th}$. The cross section, $\sigma_i = \pi r_d^2 \left(1 + \alpha + \alpha^2/4\Gamma\right)$, is the sum of the direct collision and the orbit cross sections, where α and Γ represent the ratio of electrostatic to ion kinetic energy and the Coulomb logarithm, respectively.

Table 3 reports the magnitude of the different forces[†] as a function of the dust particle radius r_d (in nm) according to the equation given by Nunomura *et al* [25]. According to table 3, the transport of dust particles is mainly driven by $\vec{F}_{i,\vec{E}\times\vec{B}}$, \vec{F}_E , \vec{F}_g and $\vec{F}_{i,\vec{E}}$. However, the neutral drag force \vec{F}_n is longitudinal: indeed, the gas flow as schematized in figure 1, is injected from one side of the reactor and pumped from the opposite side. The Lorentz force \vec{F}_L and the ion drag force due to $\vec{E} \times \vec{B}$ ion drift $\vec{F}_{i,\vec{E}\times\vec{B}}$ are azimuthal. The electrostatic force \vec{F}_E , the gravity \vec{F}_g and the ion drag force through the walls $\vec{F}_{i,\vec{E}}$ are radially oriented. Hence \vec{F}_E , \vec{F}_g and $\vec{F}_{i,\vec{E}}$ have to be considered to describe the deposition of dust particles towards the substrate (dotted rectangle).

[†] The neutral gas density and velocity are $2.2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ and $500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, respectively. Dust particles are considered as graphite (density of $2230 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) with a velocity of $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [25]. Ion density and electron temperature measured by Langmuir probe [22] from the reactor centre ($r = 0$) to the wall ($r = 9 \text{ cm}$) are varying from 4.1 to $1.5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ and from 5.6 to 7.5 eV at $B = 100 \text{ Gauss}$ and from 1.3 to $0.8 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ and 3.8 to 3.9 eV at $B = 0 \text{ Gauss}$. T_i is set at 0.5 eV . The electric field, derived from the plasma potential radial variation, ranges from 0 to $17.5 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ at $B = 100 \text{ Gauss}$ and from 0 to $2.5 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ at $B = 0 \text{ Gauss}$.

Table 3: Report of the main forces acting on a particle of radius r_d (nm) in the plasma volume ($r = 0$ center, $r = 10$ cm wall).

	$B = 100$ Gauss		$B = 0$ Gauss	
	$r = 3$ cm	$r = 9$ cm	$r = 3$ cm	$r = 9$ cm
Transport in axial direction				
$\ \vec{F}_n\ $ (N)		$1.5 \cdot 10^{-22} r_d^2$		
Transport in the azimuthal direction				
$\ \vec{F}_L\ $ (N)	$-5.6 \cdot 10^{-20} r_d$	$-6.7 \cdot 10^{-20} r_d$	-	-
$\ \vec{F}_{i,\vec{E} \times \vec{B}}\ $ (N)	$1.8 \cdot 10^{-17} r_d^2$	$2.4 \cdot 10^{-17} r_d^2$	-	-
Transport to the substrate				
$\ \vec{F}_g\ $ (N)		$9.0 \cdot 10^{-23} r_d^3$		
$\ \vec{F}_{i,\vec{E}}\ $ (N)	$2.7 \cdot 10^{-18} r_d^2$	$1.5 \cdot 10^{-18} r_d^2$	$7.4 \cdot 10^{-19} r_d^2$	$5.4 \cdot 10^{-19} r_d^2$
$\ \vec{F}_E\ $ (N)	$-6.7 \cdot 10^{-18} r_d$	$-5.2 \cdot 10^{-17} r_d$	$-2.4 \cdot 10^{-19} r_d$	$-3.5 \cdot 10^{-18} r_d$

The sum of forces, $\vec{F}_g + \vec{F}_{i,\vec{E}} + \vec{F}_E$, is plotted in figure 10(b) for $B = 100$ Gauss and for different positions along the reactor radius (from $r = 0$ to $r = 9$ cm). Dust particles can efficiently be confined in the plasma volume as long as this sum is negative, i.e. as long as their radius is small enough. This sum reaches zero for a critical radius of dust particles, $r_{d,crit}$. The latter, estimated for different positions (from $r = 0$ to 9 cm) and for different magnetic fields ($B = 0$ and 100 Gauss) is reported in figure 11. In both cases, the dust particles critical size increases when moving closer to the walls. Furthermore, in presence of a magnetic field, larger dust particles are efficiently confined. For example, for $B = 100$ Gauss, dust particles of about 30 nm can be still efficiently confined in the plasma volume contained below $r = 9$ cm in contrast with a critical radius of only 6 nm reached for $B = 0$ Gauss. In both cases, the larger ones would be able to move closer to the walls where a stronger E field related to the plasma sheath and presheath

would confine them and would thus enable further particle growth until they reach the walls. In fact, the dust particles collected *in situ* have average radii of 130 and 330 nm, for 0 and 100 Gauss respectively (figure 11, open symbols) suggesting that, in contrast with nucleation that can take place over the whole plasma volume, aggregation and surface deposition are likely to happen at the plasma edge where the larger particles are confined for a sufficiently large time.

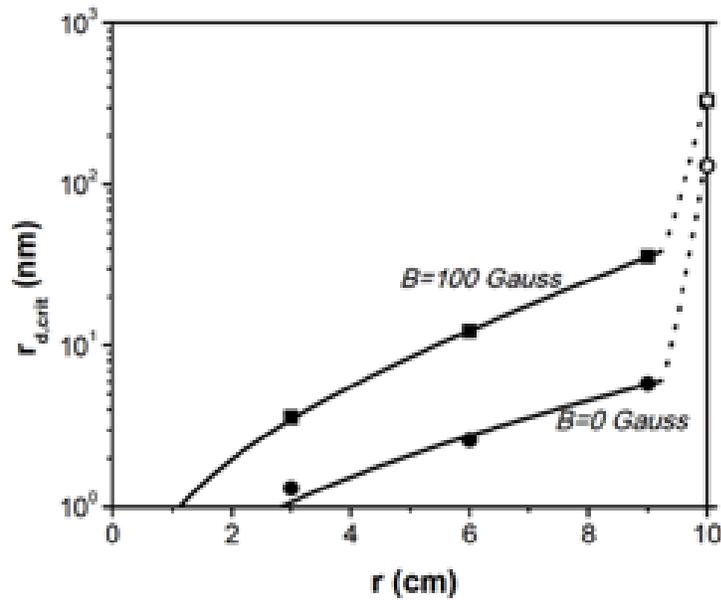


Figure 11: Dust particle critical radius at different radial positions in the reactor for 0 (full circles) and 100 Gauss (full squares). The average radii of the collected dust particles are shown by open symbols.

4. Conclusion

Even though the pressure conditions investigated are not favorable to volume recombination, cauliflower-like carbon dust particles can actually grow in very low-pressure surface wave-sustained discharges, even without external applied magnetic field. The dust particles are core-shell particles. The core is formed of aggregated grains that grow themselves in the plasma

volume from the coagulation of graphite-like VSGs (2-4 aromatic layers), leading to a porous structure. Subsequently, surface deposition takes place on these aggregates, forming the shell, thereby leading to large dust particles. Dust particles are formed throughout the entire plasma length during the whole process without any evidences of successive growth which means that all steps of the dust formation seem to coexist at any time.

Taking into account the forces acting on dust particles seem to be mainly confined close to the sheath edge, where the electric force is larger. As the magnetic field increases, the electric field is more and more concentrated near the wall, which results in better confinement and in larger deposition of the shell on the dust cores, hence to dust particles more and more spherical. Moreover, in contrast to classical dusty plasmas, we found that the amorphous coating includes VSGs, which can be related to the low density of dust particles and to the weak influence of the dust growth on the plasma characteristics.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial support of (i) the Fondation de Coopération Scientifique “Sciences et Technologies pour l’Aéronautique et l’Espace”, RTRA-STAE in France, project 3PCkeys under Contract N°RTRA-STAE/2014/P/3PCKEYS/01, (ii) the CNRS associated international laboratory « sciences and technologies des plasmas », (iii) the Natural Science and Engineering Research Council of Canada and (iv) the “Service de Coopération et d’Action Culturelle” of the general French consulate in Quebec City. They would also like to thank the ERC-2013-SyG Nanocosmos team for useful discussions.

References

- [1] Smith B A *et al* 1982 *Science* **215** 504
- [2] Goertz C K 1989 *Rev. Geophys.* **27** 271
- [3] Bouchoule A 1999 *Dusty Plasmas: Physics, Chemistry, and Technological Impacts in Plasma* (New York: Wiley)
- [4] Shukla P K and Mamun A A 2001 *Introduction to Dusty Plasma Physics* (Boca Raton, FL: CRC Press)
- [5] Despax B, Makasheva K and Caquineau H 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 093302
- [6] Fortov V E, Ivlev A V, Khrapak S A, Khrapak A G and Morfill G E 2005 *Phys. Rep.* **421** 1
- [7] Stoykov S, Eggs C and Kortshagen U 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 2160
- [8] Calafat M, Escaich D, Clergereaux R, Raynaud P and Segui Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 181502
- [9] Laguardia L *et al* 2011 *New J. Phys.* **13** 063006
- [10] Moisan M and Zakrzewski Z 1991 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 1025
- [11] Margot J and Moisan M 1997 *Physics of Surface-Wave Discharges (Plasma Processing of Semiconductors NATO ASI Series vol 336)* ed P F Williams (Dordrecht: Kluwer) pp 187-210
- [12] Papadopoulos F, Spinelli M, Valente S, Foroni L, Orrico C, Alviano F and Pasquinelli G 2007 *Ultrastruct. Pathol.* **31** 401
- [13] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R and Poeschl U 2005 *Carbon* **43** 1731
- [14] Ferrari A C and Robertson J 2004 *Phil. Trans. R. Soc. A* **362** 2477
- [15] Heaney P J, Vicenzi E P, Giannuzzi L A and Livi K J T 2001 *Am. Mineral.* **86** 1094
- [16] Berndt J, Kovacevic E, Stefanovic I, Stepanovic O, Hong S H, Boufendi L and Winter J 2009 *Contrib. Plasma Phys.* **49** 107

- [17] Tuinstra F and Koenig J L 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 1126
- [18] Herdman J D, Connelly B C, Smooke M D, Long M B and Miller J H 2011 *Carbon* **49** 5298
- [19] Galvez A, Herlin-Boime N, Reynaud C, Clinard C and Rouzaud J N 2002 *Carbon* **40** 2775
- [20] Herlin N, Bohn I, Reynaud C, Cauchetier M, Galvez A and Rouzaud J N 1998 *Astron. Astrophys.* **330** 1127
- [21] Dap S, Lacroix D, Patisson F, Hugon R, de Poucques L and Bougdira J 2010 *New J. Phys.* **12** 093014
- [22] Al Makdessi G, Margot J and Clergereaux R 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 055007
- [23] Mendis D A 2002 *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** 219
- [24] Nakano T, Sadeghi N and Gottscho R A 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 458
- [25] Nunomura S, Ohno N and Takamura S 1997 *Japan. J. Appl. Phys.* **36** 877

Dans cet article, nous affirmons que les particules de poussière de carbone synthétisées dans le volume du plasma comprennent deux phases différentes : une coquille amorphe et un noyau poreux formé d'un agrégat de grains. Ces grains sont constitués de nanocristaux de graphite, revêtus d'une couche amorphe.

Plus précisément, on observe la formation de couches minces de carbone d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres et de grosses particules de poussière de carbone ayant la forme de chou-fleur avec un rayon moyen de 300 nm. La formation de grains, de rayon moyen de 10 nm, est également signalée. Ces grains, qui sont formés de particules encore plus petites, sont isolés ou forment des agrégats. Notons que les particules de poussière et les grains ont une forme sphérique, ce qui indique qu'ils sont synthétisés dans le volume de plasma.

En outre, les grains sont constitués d'empilements de 2-4 couches aromatiques avec un diamètre d'environ 1 nm (de nanocristaux de graphite) mélangées avec des HAP non-empilés, des HAP partiellement empilés et une phase amorphe. En plus, ces nanocristaux de graphite sont observés dans la coquille amorphe des particules poudreuses.

De ce qui est mentionné ci-dessus, nous concluons que la formation des particules de poussière dans notre plasma magnétisé à très basse pression suit le schéma suivant :

- 1) La nucléation qui permet la formation des HAP et des nanocristaux de graphite
- 2) La coagulation des nanocristaux de graphite conduisant à la formation de plusieurs dizaines de grains de taille nanométrique
- 3) Le dépôt qui se produit sur les surfaces des grains. Les grains recueillent également des HAP isolés ou partiellement empilés

4) L'agrégation des grains formant le noyau des particules de poussière

5) le dépôt d'une couche de carbone amorphe sur la surface de ces agrégats en formant des particules de poussière de forme chou-fleur. Leur taille augmente avec une vitesse de dépôt constante. En plus, les nanocristaux de graphite sont recueillis aussi dans la couche amorphe (la coquille), ce qui suggère que les espèces formées dans les premières étapes de croissance sont présents tout au long du processus.

La formation de particules de poussière dans ce régime de très basse pression indique qu'un confinement efficace des espèces dans le volume du plasma se produit, ce qui conduit à un temps de résidence des agrégats très long. Les grains et des particules de poussière sont formés dans la colonne du plasma sous l'effet du confinement électrostatique. La gaine formée près des parois serait assez efficace pour confiner les particules chargées négativement (anions, nanocristaux de graphite, grains, agrégats).

En plus, on observe que le rayon moyen des particules de poussière augmente de façon monotone avec le champ magnétique. Cela nous mène à conclure que le champ magnétique modifie la décharge de telle manière à augmenter l'efficacité du confinement électrostatique des espèces chargées négativement dans le volume du plasma (l'indépendance de la taille des grains sur le champ magnétique implique que le confinement électrostatique affecte seulement les phases d'agrégation et du dépôt sur la surface, conduisant à des particules de poussière plus grandes).

D'un autre côté, beaucoup de différences sont présentes entre notre système et les décharges à couplage capacitif :

- 1) La condition de très faible pression modifie fortement la cinétique des processus de croissance et donc le nombre de particules de poussière
- 2) Les différentes étapes de croissance des particules de poussière coexistent
- 3) La présence de particules de poussière ne change pas radicalement les paramètres du plasma, donc nous ne disposons pas d'un vrai plasma poussiéreux mais plutôt d'un plasma avec des particules de poussière écrantées et isolées

Chapitre 4 : Caractérisation des plasmas confinés magnétiquement à basse pression produits par un champ électromagnétique dans des mélanges argon-acétylène

Dans les plasmas à basse pression, les ions négatifs sont les espèces ayant le temps de résidence le plus long dans le volume du plasma, car ils sont confinés de manière efficace par le champ électrique de charge d'espace, tandis que les ions positifs se diffusent vers l'extérieur sous l'action de ce champ. En conséquence, les anions jouent un rôle clé dans la phase de nucléation des particules de poussière dans des plasmas à basse pression. Dans ce chapitre, une caractérisation de la décharge a été réalisée afin de comprendre l'effet du champ magnétique et d'autres paramètres tels que le pourcentage de l'acétylène dans le mélange du gaz et la pression sur la phase de nucléation. De plus, cette étude a été réalisée afin d'identifier les espèces responsables de la nucléation des particules de poussière dans les plasmas magnétisés à basse pression. Les résultats sont présentés et discutés dans l'article suivant :

Characterization of magnetically confined low-pressure plasmas produced by an electromagnetic field in argon-acetylene mixtures

G. Al Makdessi ¹, J. Margot ¹ and R. Clergereaux ²

¹Groupe de physique des plasmas, Université de Montréal, C.P. 6128, succ. centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada

²LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie), Université de Toulouse, CNRS, UPS, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France

Abstract: Dust particles formation was investigated in magnetically confined low-pressure plasma produced in argon/acetylene mixtures. The plasma characteristics were measured in order to identify the species involved in the dust particles formation. Their dependence on the operating conditions including magnetic field intensity, acetylene fraction in the gas mixture and operating pressure was examined. In contrast with noble gases, in the presence of acetylene, the electron temperature increases with the magnetic field intensity, indicating additional charged particles losses in the plasma. Indeed, in these conditions, larger hydrocarbon ions are produced leading to the formation of dust particles in the plasma volume. The observed dependence of positive ion mass distribution and density and relative negative ion density on the operating parameters suggests that the dust particles are formed through different pathways, where negative and positive ions are both involved in the nucleation.

Keywords: magnetized plasma, acetylene, dust particles, nucleation, negative ions, positive ions, electron temperature.

1. Introduction

Plasmas that contain solid particles of nano- or even micrometer size are commonly named dusty or complex plasmas. They are widespread in space environment, for example in the rings of Saturn [1] and of other planets, in comets, in stellar clouds and in interstellar media [2, 3]. Carbonaceous grains represent one component of cosmic dust and their precursor is likely to be acetylene that reacts by phase condensation to form dust particles in the envelopes of carbon-rich asymptotic giant branch stars [4, 5]. Dusty plasmas are also observed in laboratories such as in fusion devices [6, 7] as well as in cold plasma intended to thin film deposition and etching [8]. In such a case, dust particles can be found in plasmas produced in chemically reactive gases like silane, methane or acetylene in various systems including radio frequency capacitive and DC discharges, and inductively coupled plasmas [9-13].

Dust particles growth in cold plasmas follows three phases, *i.e.* nucleation, coagulation and accretion. While the last two phenomena are widely discussed in the literature [9-15], it is generally difficult to fully describe nucleation. Although many processes can initiate this phase such as chain reactions involving anions, cations and neutrals [16], the key role of negative ions is generally emphasized [17, 18]. Indeed, in contrast with neutrals or positive ions, the negatively charged species remain trapped in the plasma volume due to the action of various forces such as, for example, the space-charge electric field, resulting in longer residence times. Hence, during the nucleation phase, protoparticules of nanometer size are produced that can grow up to micro-sized particles [16, 19, 20]. In acetylene plasmas, the building units of dust particles is known to be C_2H^- anions formed by dissociative attachment following the reaction $C_2H_2 + e^- \rightarrow C_2H^- + H$. Rutkowsky *et al.* have determined the dissociative attachment cross-section of acetylene as being

$\sigma_{ea} \approx 6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ for 2.5 eV electrons [21]. Such results were confirmed by May *et al.* who have shown that the dissociative attachment cross-section has a maximum for electrons of 2.5-3 eV [22]. Eventually, higher mass carbon anions can be formed through the reaction $\text{C}_{2n}\text{H}^- + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{2n+2}\text{H}^- + \text{H}_2$ [16].

Even though many studies on dusty plasmas have been conducted in medium and high-pressure conditions, only a few were carried out in magnetically confined low-pressure plasmas [23]. Among them, we recently reported the production of cauliflower dust particles with a radius dependent on the magnetic field intensity [24]. However, the magnetic field does not play a direct role on the formation of dust particles. It is likely to enhance the electrostatic confinement of charged species in the plasma volume due to the stronger electric field near the walls as in capacitively coupled discharges.

Through plasma characterization by Langmuir probe and mass spectrometry, we aim in the present work to identify the plasma species that could act as dust particles precursors during the nucleation phase in low-pressure magnetized plasmas. We examine the effect of the operating conditions, including magnetic field intensity, gas mixture and total pressure on the plasma characteristics. Section 2 will be devoted to the experimental setup and diagnostic means. The experimental results are presented and discussed in section 3. Finally, we conclude in section 4.

2. Experimental details

The experiments were carried out in a plasma produced by an electromagnetic surface wave as schematically described in Fig. 1. The plasma was generated in a 15 cm-diameter quartz tube

connected to a 20 cm-diameter stainless-steel chamber long of 96 cm. Prior to plasma ignition, the plasma chamber was pumped down to a pressure of 10^{-7} Torr = $1.33 \cdot 10^{-5}$ Pa maintained by a turbomolecular pump connected to a mechanical pump. The gas mixture consisted in mixtures of either argon or helium with four percentages of C_2H_2 , namely, 0, 20, 50 and 80%. Each gas flow was controlled by a specific mass flow controller providing from 0.8 to 2 sccm of C_2H_2 and from 0.8 to 3.2 sccm of argon. The surface wave was excited by a Ro-box [25] at a frequency of 200 MHz and a power level of 350 W. Two sets of two coils connected in series and distant of 38 cm were used to form the magnetic field in a mirror configuration with a mirror ratio equal to 1.9. The coils current can reach a maximum value of 20 A resulting in a magnetic field up to 140 Gauss in the central region of the magnetic mirror. The total pressure (0.27 to 1.33 Pa) was controlled by adjusting the gate valve located at the entrance of the pumping system.

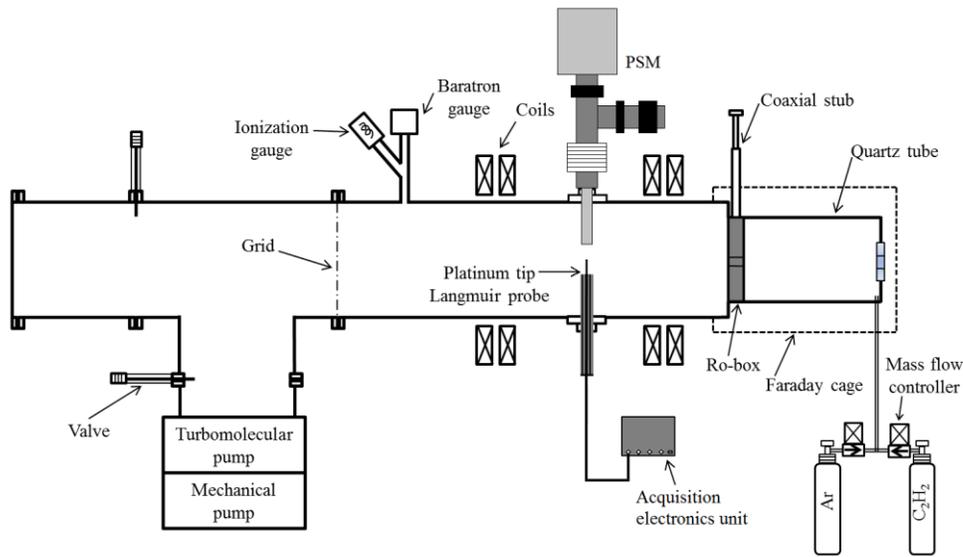


Figure 1: Schematic of the surface wave plasma reactor.

Mass spectrometry was used to detect and characterize positive and negative ions. The plasma sampling mass spectrometer system (PSM) from HIDEN enables to study mass spectra of positive and negative ions by sampling the plasma from a 200 μm diameter aperture located on the plasma axis in the middle of the reactor *i.e.* at equal distance from the most extreme coils. The PSM chamber was pumped to a base pressure of about 10^{-8} Torr = $1.33 \cdot 10^{-6}$ Pa using a turbomolecular pump connected to a mechanical pump. When operating in the positive or negative secondary ion mass spectrometry (SIMS+/-) mode, ions are accelerated through the PSM chamber where the ion energy analyzer (IEA) measures the ion energy distribution function for each M/Z selected ion and the Quadrupole Mass Filter (QMF) identifies ions according to their mass-to-charge ratio (M/Z). Each measurement has consisted of two steps. First, the energy of positive or negative ions was measured by varying the accelerating potential in the PSM and by detecting the value of the potential at which the signal was maximum. Once the appropriate acceleration energy was determined, the positive or negative ion mass spectra are measured.

The plasma characteristics were determined from Langmuir probe using the Smart Probe® from Scientific Systems. To investigate the spatial distribution of plasma characteristics, the probe was mounted on a translation stage that enabled to move it radially from the axis ($r = 0$) to a position close to the wall ($r = 9$ cm). The bias range of the probe was chosen according to the experimental conditions, the maximum range being ± 95 V. Each measurement consisted of 5 consecutive Langmuir probe characteristics, the first one being triggered 10 s after plasma ignition. Each probe characteristics scan lasted less than one second. This duration is short enough to consider as negligible the effect of deposition on the probe tip which is expected to occur at a rate of 3–5 nm min^{-1} [26]. However, to minimize such effect, cleaning of the probe

surface was achieved by heating the probe tip by a positive potential after each set of 5 probe characteristics. Moreover, to reduce the statistical errors, each data point consists in an average over 4 sets of measurements, i.e. 20 probe characteristics. It is worth mentioning that, before each data point measurement, to avoid any process drift due to deposition on the reactor wall, the whole system including the Langmuir probe were cleaned in an oxygen plasma for 10 min. Overall, we estimate the error on the data to 2–3%. In contrast with ions, the magnetic field can be high enough for the electrons to be magnetized affecting the probe current intensity: indeed, with a B -field up to 140 Gauss, the electron Larmor radius can be up to $100\ \mu\text{m}$, i.e. of the order of the Langmuir probe radius. To minimize this effect, the cylindrical probe was oriented perpendicularly to the magnetic field lines [27]. In addition, to avoid any artifact due to this field, the electron saturation was not used to determine the charged particles density. The latter was determined from the ionic current taking into account the effective positive ion mass calculated from the positive ion mass spectra for each experimental condition. Indeed, according to preliminary laser photodetachment measurements [28], we estimated that the negative ion density should be less than 10% of the plasma density. Therefore, we expected that the contribution of the negative ions to the negative probe current should be less than 0.1%. Moreover, to completely describe the system, the electron temperature was determined using the software provided with the probe. Obviously, the concept of electron temperature has only some meaning when the EEDF is Maxwellian. This assumption was tested from the second derivative of the electron current in the repelling potential region using the software provided with the probe system. An example of such EEDF is presented in figure 2 at different values of the magnetic field intensity for the gas mixture 80% argon-20% acetylene at a pressure of 0.27 Pa. Clearly, the probe characteristics do not show any significant departure from Maxwellian

distributions over the accessible range of energy. We can therefore use the concept of electron temperature with confidence. The probe consists of a platinum tip of 0.19 mm radius and 10.5 mm length covered by a Boron Nitride sleeve with a circular reference probe attached to the system. The whole probe system presents a resistance of 36 Ω .

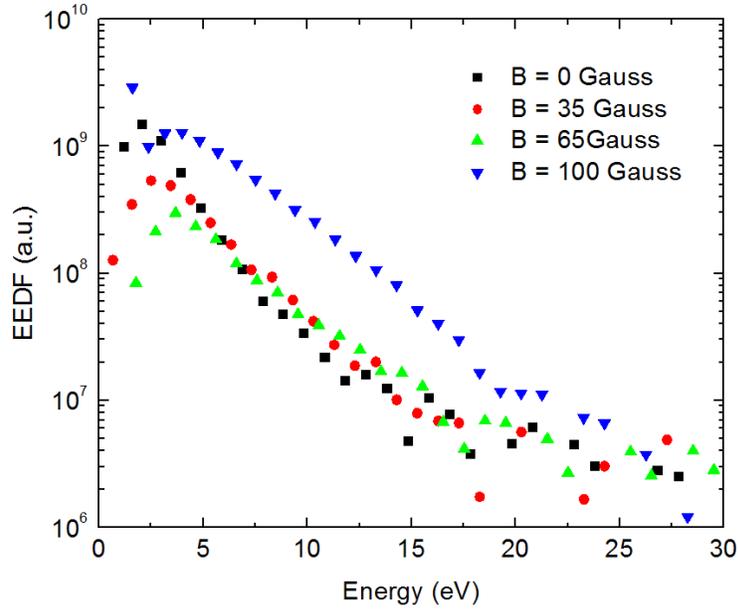


Figure 2: Measurements of the EEDF from probe characteristics at various magnetic field intensities for 80% argon-20% acetylene mixture at a total gas pressure of 0.27 Pa.

3. Results and discussion

3.1. Electron temperature

The radial profile of T_e in pure argon is presented in figure 3(a) for two magnetic field intensities. In contrast with the condition at 0 Gauss where the temperature increases strongly near the walls, it can be seen that for a magnetic field of 100 Gauss, the radial profile of T_e is rather flat. Hence, the evolution of T_e depends on both the magnetic field intensity and the position along the reactor radius. Indeed, inset of figure 3(a) shows that, in contrast with the axis

($r = 0$) where T_e is quite constant, its value sharply decreases with increasing magnetic field near the walls. The radial dependence of T_e is due to the inhomogeneity of the surface wave electric field [29].

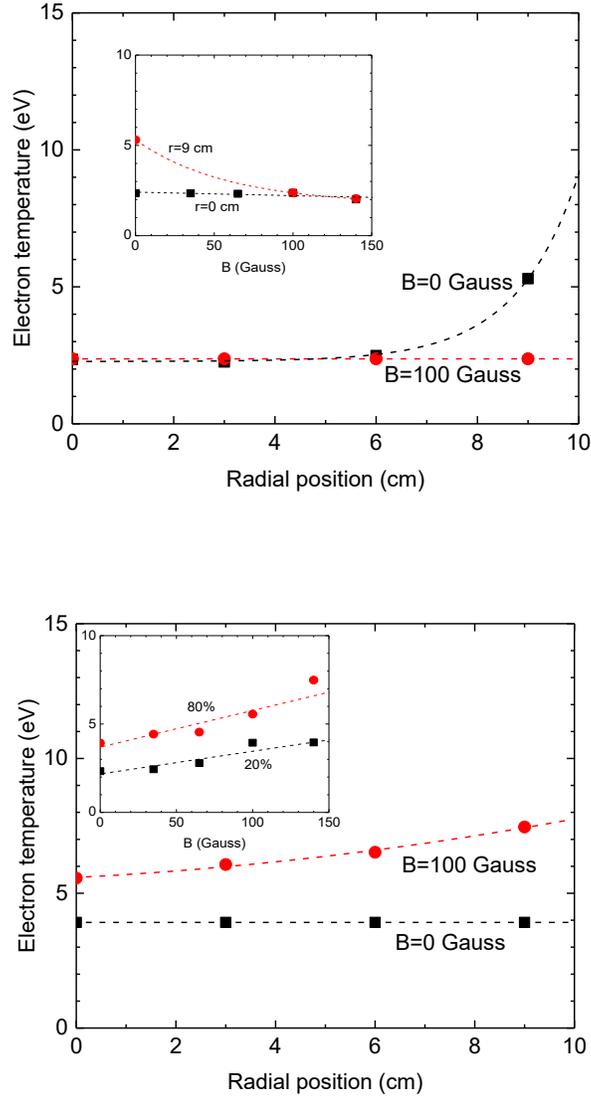


Figure 3: (a) Radial profile of the electron temperature in pure argon for magnetic field intensities of 0 and 100 Gauss. The inset shows the dependence of T_e on the magnetic field intensity at the radial positions of $r = 0$ and 9 cm.

In this figure and the following, the fitting was only set as a guide to the eye. (b) Dependence of the electron temperature on the radial position for 2 magnetic field intensities of 0 and 100 Gauss in 20% argon-80% acetylene. The inset provides the electron temperature dependence on the magnetic field intensity for 2 acetylene fraction at the plasma axis ($r = 0$ cm). The total gas pressure was set at 0.27 Pa.

Adding the magnetic field results in a somewhat flatter radial distribution of the wave electric field, hence in a more uniform distribution of the electron temperature which therefore reduces the cross-section averaged value of T_e . This behavior is in good agreement with what is expected in rare gases where the magnetic field reduces diffusion in the direction perpendicular to B , i.e. in losses on the walls, which in turn results in a decrease of the cross-section averaged value of T_e [30].

In contrast, in argon-acetylene mixtures, the radial profile of T_e is quite different. As reported in figure 3(b), while T_e is almost constant radially at 0 Gauss, it increases near the walls at 100 Gauss. Therefore, T_e increases with the B -field, as illustrated in the inset of figure 3(b). This phenomenon takes more and more importance when the percentage of acetylene increases. This means that the electron losses grow in argon-acetylene mixture as compared to pure argon, i.e. when dust particles are formed [24], the significant increase of T_e with the B -field being likely related to additional charged particles losses through electron attachment and ion accretion on dust particles [10, 12]. Indeed, under steady-state conditions, in order to maintain the discharge equilibrium, the increase of the loss rate of electrons and ions must be compensated by a corresponding increase of the ionization frequency. In the case where the main source of electrons and ions is electron impact ionization, this balance is achieved by an increase of the average electron energy [31, 32].

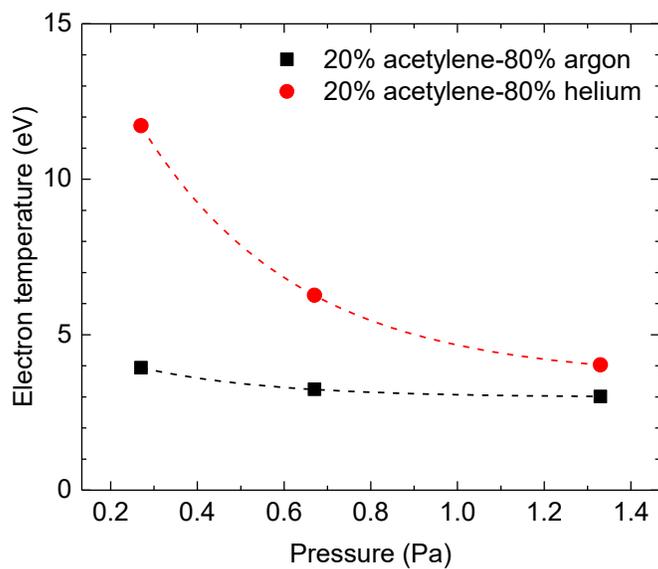
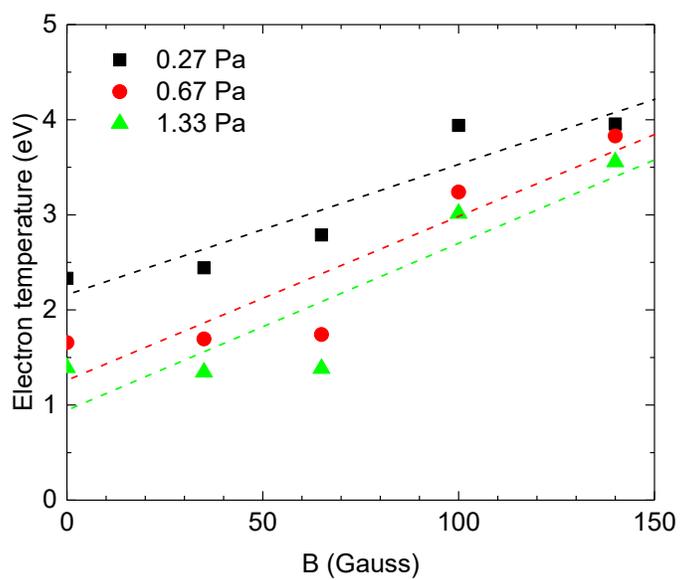


Figure 4: Dependence of the electron temperature at the plasma axis ($r = 0$) (a) on the magnetic field intensity for three different gas pressures and (b) on the gas pressure in gas mixture with either argon or helium. The fraction of acetylene was set at 20% and the magnetic field intensity at 100 Gauss.

In addition, as it can be seen in figure 4(a), even though the electron temperature measured on the plasma axis ($r = 0$) increases with the magnetic field for the different pressure used, lower T_e values are observed at higher pressure. This behavior is typical of diffusion-controlled plasmas as observed in rare gases [28]. This indicates that dust particles do not strongly modify the discharge, which can be understood by their weak concentration. As an illustration, figure 5 shows a typical image obtained by scanning electron microscopy (SEM) of carbon dust particles collected in a small chamber outside the plasma region connected to the reactor in the middle of the magnetic mirror region between the four coils. Statistical analysis of images allows determining a low surface density of 7.10^4 cm^{-2} . Hence, the charged particle losses are still dominated by diffusion, volume recombination playing a secondary role. Consequently, the plasma behaves with pressure as it would do in pure argon.

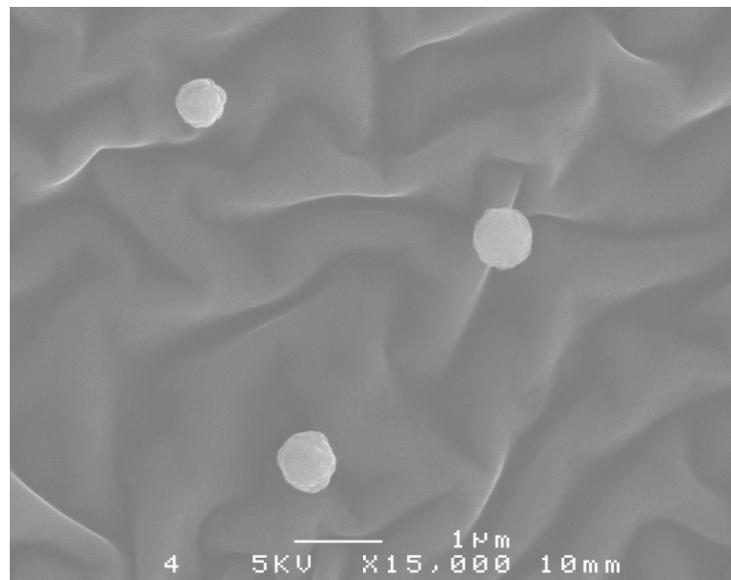


Figure 5: SEM image of carbon dust particles collected in 80% argon-20% acetylene, 0.27 Pa with a magnetic field of 140 Gauss.

The same behavior is observed in helium-acetylene mixtures as reported on figure 4(b). However, the T_e value is much higher for helium. This is due to the higher ionization energy threshold of helium (24.8 eV instead of 15.8 eV for argon), the ionization cross-section being therefore much less sensitive to low energy electrons in helium than in argon. As a consequence, a larger ionization frequency, hence a higher electron temperature, are required to balance the diffusion-controlled charged particles losses.

3.2. Mass distribution of positive ions

Figure 6 presents the mass spectrum of the positive ions in a plasma produced in a mixture of 20% argon-80% acetylene at low pressure with a magnetic field of 140 Gauss^{**}. The most abundant positive ion mass is 40 followed by 41 amu. As these masses are not observed in acetylene-helium mixtures, they are attributed to Ar^+ and ArH^+ , respectively. This assumption is in good agreement with low-pressure argon-hydrogen plasmas where the reactions $\text{H}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$, $\text{H}_3^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}_2$ and $\text{H}_2 + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$ are quite efficient [33] H_2 being created by dissociative ionization of C_2H_2 (threshold energy of 17.5 eV) or during dust particle growth.

The most abundant hydrocarbon positive ion is C_2H_2^+ that can be produced through direct ionization of C_2H_2 (11.4 eV). Heavier carbon-based cations are also observed with masses up to nearly 74 amu that corresponds to molecules containing at least 6 carbon atoms. This clearly

^{**} Note that masses from 16 to 20 denote the presence of traces of contaminants (oxygen, water) due to wall outgasing or microleaks. These species are not discussed here.

shows the efficient contribution of the positive ions to nucleation. In general, the reactions of hydrocarbon cations with acetylene molecules produce species with an even number of carbon atoms, the classical pathway being $C_2H_2^+ \rightarrow C_4H_2^+ \rightarrow C_6H_4^+ \rightarrow C_8H_6^+ \rightarrow C_{10}H_6^+ \rightarrow \text{etc.}$ [16, 19]. However, in figure 6, it is also possible to find species with an odd number of carbon atoms, the most abundant being C^+ and CH_3^+ . Those species involved in the nucleation process are likely to be formed by dissociative ionization of acetylene through the reaction $C_2H_2 + e^- \rightarrow C^+ + CH_2 + 2e^-$ (20.6 eV) or by direct ionization of smaller hydrocarbons, such as CH_4 , produced by hydrogen-induced erosion on surfaces.

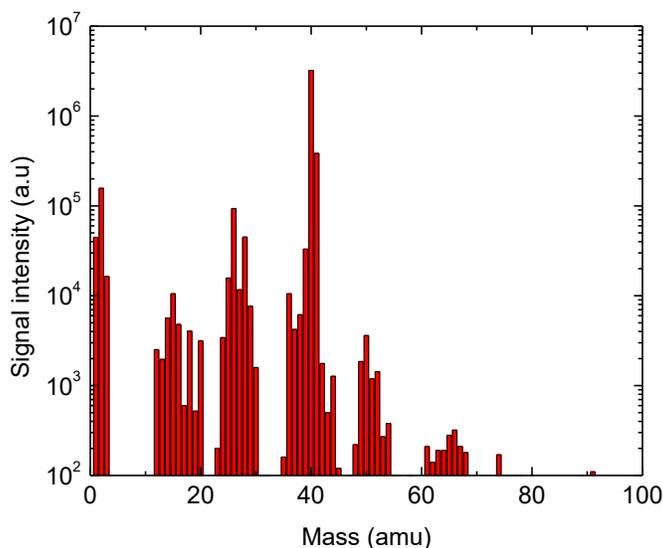


Figure 6: Mass spectrum of positive ions of plasma produced in 20% argon-80% acetylene, 0.27 Pa with a magnetic field of 140 Gauss.

The fraction of the most populated positive ion species is shown as a function of the magnetic field and of the acetylene fraction in the gas mixture in figures 7(a) and (b) respectively. Ar^+ is dominating the positive ion population at any conditions, indicating that the plasma seems to be fully governed by argon, as previously mentioned, so that acetylene can still be considered as an

impurity even at percentages as high as 80%. Overall, the results reported in figure 7 emphasize the evolution of plasma chemistry with the magnetic field and with the proportion of acetylene in the gas mixture.

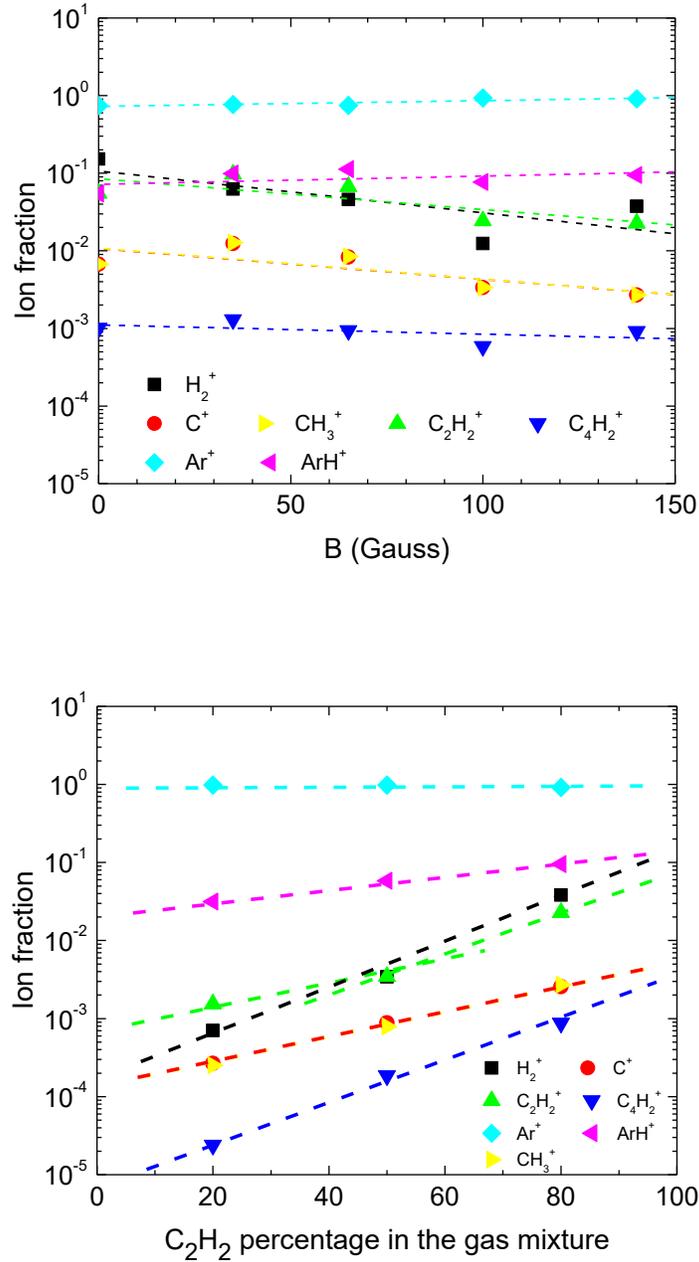


Figure 7: Dependence of the positive ion density on (a) the magnetic field intensity for 20% argon-80% acetylene and (b) the acetylene fraction in argon with a magnetic field of 140 Gauss. The pressure was set at 0.27 Pa.

More specifically, figure 7(a) indicates that while Ar^+ population is roughly independent of the magnetic field intensity, the abundance of the other ions slightly decreases with increasing B , except for ArH^+ . As illustrated by the dashed lines in figure 7(a), an exponential trend related to the different ion gain and loss mechanisms can be seen. First, it is noticeable that the rate constant of H_2^+ is steeper than that of ArH^+ , which suggests that H_2^+ is not exclusively involved in the reaction $\text{H}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$. Therefore, either the production of H_2 is less important or H_2^+ is more efficiently lost when increasing the magnetic field intensity, or both occur together. As larger dust particles are more and more efficiently produced, one can conclude that H_2^+ is directly linked to dust particle nucleation.

In addition, C_2H_2^+ , C^+ and CH_3^+ decrease at the same rate constant. This suggests that they are all formed and lost through the same processes, namely created through direct or dissociative ionization of C_2H_2 and lost through nucleation. Finally, though their concentration is quite small and decreases with the number of carbon atoms, larger hydrocarbon positive ions such as C_4H_2^+ , C_5H_4^+ and C_6H_4^+ are less depleted than C_2H_2^+ , C^+ and CH_3^+ when increasing the magnetic field. This suggests that nucleation through positive ions is more efficient at higher magnetic field intensity. Similarly, the fraction of the most populated positive ions, excluding Ar^+ , increases exponentially with the fraction of acetylene in the gas mixture as reported for a magnetic field of 140 Gauss in figure 7(b). The faster increase of H_2^+ compared to ArH^+ is consistent with the fact that H_2^+ is a signature of dust particle nucleation, H_2 being produced during this stage, for example, by the reaction $\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2^+ + \text{H}_2$. This reaction is in good agreement with the evolution of H_2^+ , C_2H_2^+ and C_4H_2^+ reported in figure 7(b). Indeed, H_2^+ is dominating C_2H_2^+ at higher percentage and C_4H_2^+ increases with the percentage. However, the evolution of C_2H_2^+

looks a little bit more complex. In contrast with the conditions of low acetylene fraction where $C_2H_2^+$ increases at the same rate as C^+ and CH_3^+ , the rate constants of $C_2H_2^+$ and $C_4H_2^+$ look similar beyond 50% while the H_2^+ rate constant does not change. This suggests that H_2 is also produced through another reaction.

3.3. Plasma density

The positive ion density was determined from Langmuir probe measurements^{***}. Figures 8(a) and (b) present the dependence on the magnetic field intensity of the total positive ion density measured at the axis ($r = 0$) for various argon-acetylene mixtures and gas pressures respectively. Figure 8(a) shows that independently of the percentage of acetylene, the density increases significantly with the B -field intensity. However, it can be observed that the density value is twice lower at higher acetylene concentration, which is likely to result from the enhanced power losses through the various acetylene dissociation pathways [34].

Moreover, in experiments performed at higher pressure, figure 8(b) shows that the positive ion density does not significantly vary while we reported in section 3.1 that the electron temperature decreases. This phenomenon may look quite surprising. Indeed, the total number of charged particles N in the plasma is related to the absorbed power P by $P = \theta N$ where θ is the average power required to maintain an electron-ion pair in the plasma [32]. It was introduced in the eighties as a simple way to describe the energy balance of the plasma [35]. It depends on the sum

^{***} Note that the effective positive ion mass used to determine positive ion density always remains close to 40 amu, Ar^+ dominating the mass spectra in the different conditions.

of all the energy losses resulting from elastic and inelastic (dissociation, ionization, excitation) collisions. In the low-pressure conditions such as those used in the present article, θ is dominated by the inelastic collisions between electrons and heavy particles (ions, atoms, molecules) that are increasing functions of the electron temperature. Therefore, provided the absorbed power remains constant, as T_e increases with the magnetic field in the presence of acetylene, one should expect an increase of θ and consequently a decrease of N . This contradicts the results of figure 8(a), which could be understood as follows. First, probe measurements do not represent the spatially-averaged density but rather a local value, here the value on the plasma axis in the middle of the reactor. In contrast, N sums the charged particles over the whole plasma volume, which includes regions of high and low densities. If the whole plasma volume was significantly decreasing when B increases, then the total number of charged particles could also be reduced even though the density at the axis would increase. The reactor does not offer sufficient access to determine the whole plasma volume. Nevertheless, it is still possible to measure the radial distribution of charged particles. The results are shown in figures 9(a) and (b) for two percentages of acetylene in the gas mixture. Clearly, in both cases, the plasma is more confined at stronger magnetic field intensity but the modifications do not depend much on the acetylene percentage. The enhanced radial confinement of the plasma results in a cross-section averaged ion density illustrated by the dotted line in figure 9 that is smaller than the value measured on the axis ($r = 0$). From the experimental results, we estimate the difference to at least 40%. We can thus conclude that measuring the positive ion density on the axis only is not sufficient to obtain an overall picture of the whole plasma.

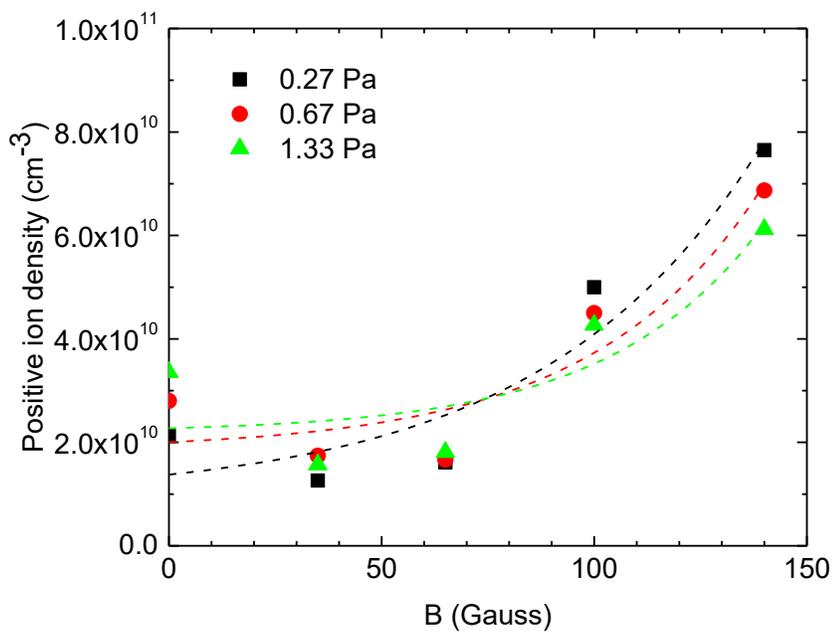
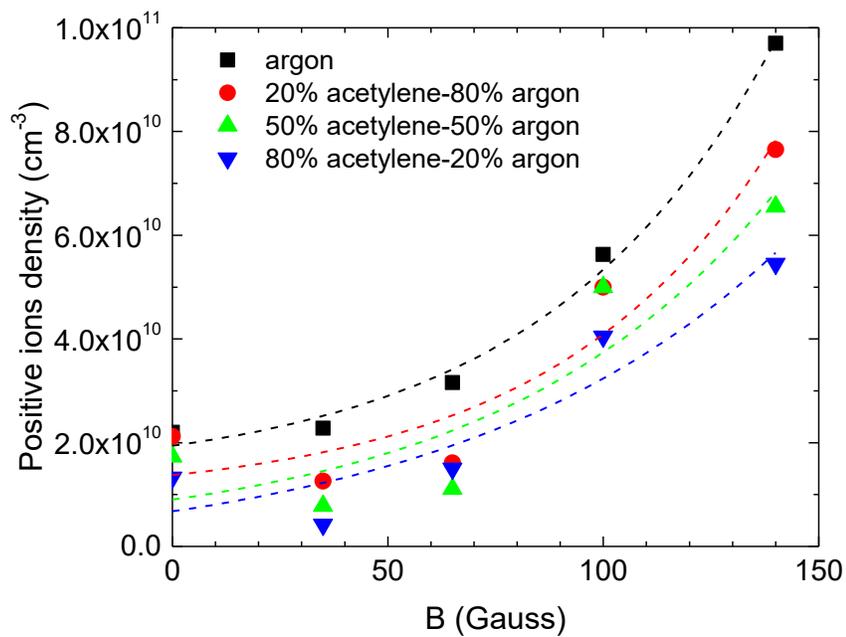


Figure 8: Dependence of the positive ion density on (a) the magnetic field intensity for the different acetylene fractions in argon and (b) on the magnetic field intensity in 80% argon-20% acetylene for three gas pressures. In (a), the total pressure was set at 0.27 Pa.

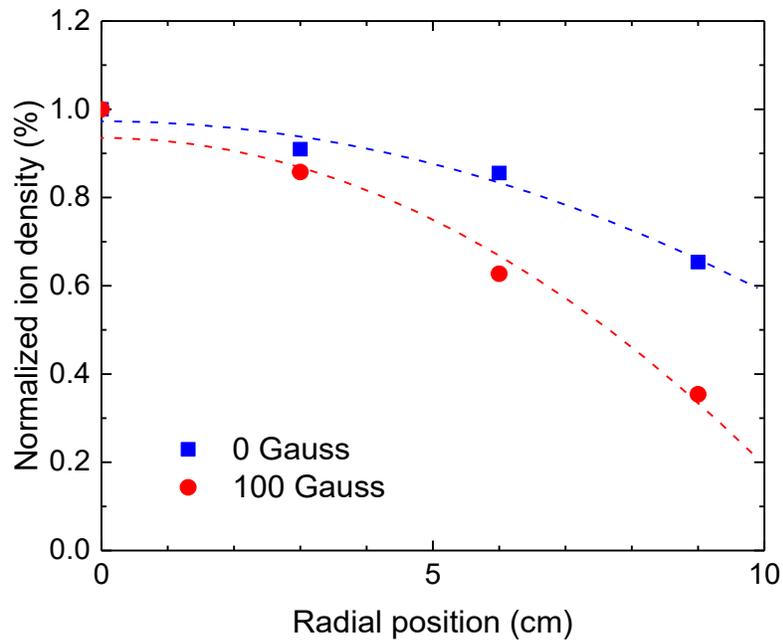
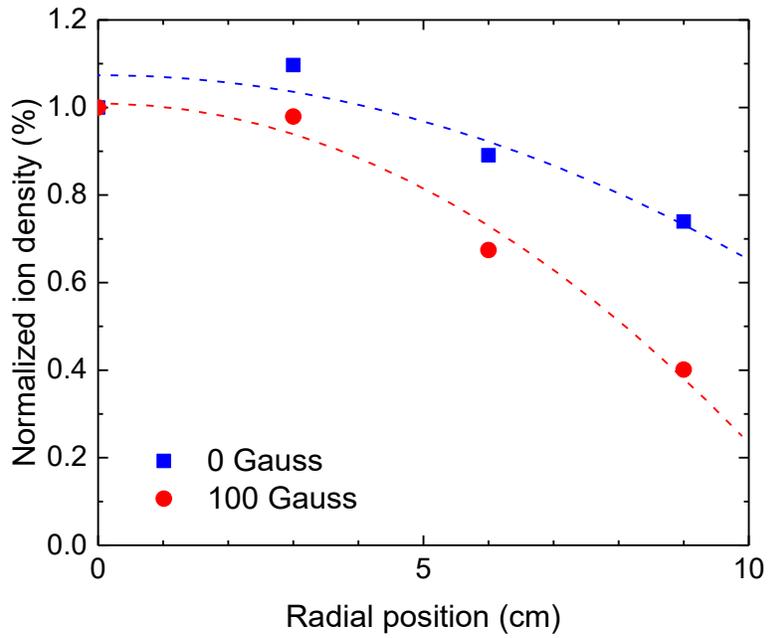


Figure 9: Dependence of the normalized density of positive ions on the radial position at two values of B (0 and 100 Gauss) in (a) 80% argon-20% acetylene and (b) 20% argon-80% acetylene. The total pressure was set at 0.27 Pa.

3.4. Relative concentration of negative ions

Mass spectrometry was used to observe anions. Only one negative ion, namely C_2H^- , was detected. This is not surprising considering that our PSM was customized to be inserted in large volume plasma devices so that its sensitivity to negative ions is significantly reduced. Therefore, heavier anions that could be formed through the reaction $C_{2n}H^- + C_2H_2 \rightarrow C_{2n+2}H^- + H_2$ [16] could also be present in the plasma even if they are not detected by this PSM. Every nucleation step is accompanied by the generation of H_2 , in good agreement with the higher concentration of H_2^+ observed from the positive ions mass spectra at strong magnetic field and high fraction of acetylene (figure 7). Hence, anions pathways are likely to be involved in nucleation, with C_2H^- and to some extent H_2^+ being the signatures of nucleation through such pathways.

The relative C_2H^- concentration is reported in figure 10(a) for different magnetic field intensities and percentage of acetylene in the gas mixture. While the C_2H^- concentration increases with B , it decreases when the fraction of acetylene in the gas mixture grows, even though more and more dust particles are formed. If anions were the unique pathway to form nanoparticles, one would expect enhanced electron losses due to their attachment on dust particles, resulting in higher electron temperature. However, in our conditions the concentration of C_2H^- is not directly correlated with the electron temperature. This suggests that nucleation through anions is not the preferential pathway in all experimental conditions. Finally, the dependence of the C_2H^- signal on the gas pressure is shown in figure 10(b) for two values of the B field (0 and 140 Gauss). The decrease observed with increasing pressure is compatible with the reduced diffusion of the charged particles to the walls and therefore with a more important weight of recombination reactions in the plasma volume. In addition, the decrease is faster at higher magnetic field so that

while the C_2H^- concentration is about three times larger at 0 Gauss than at 140 Gauss for $p = 0.27$ Pa, both values become similar at 1.33 Pa. This suggests that the effect of the magnetic field on the confinement of C_2H^- anions in the plasma volume turns to be negligible at about 1.33 Pa.

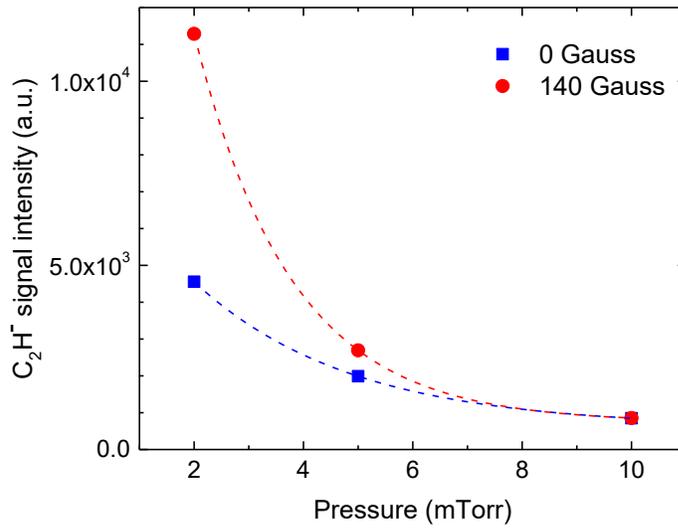
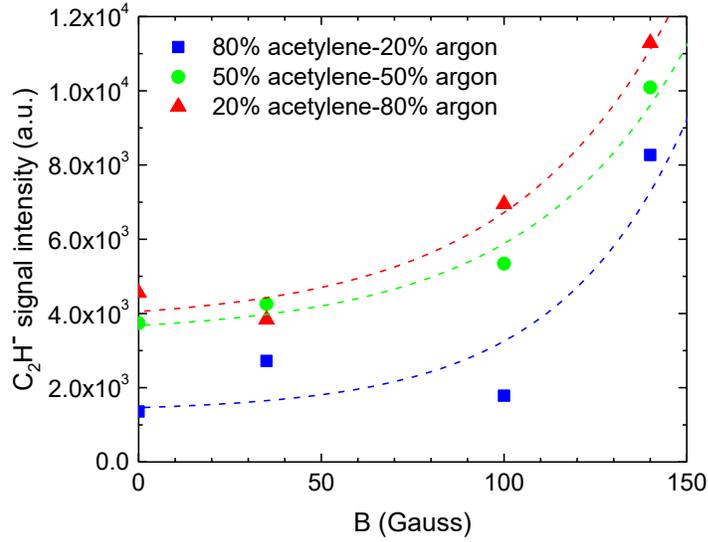


Figure 10: Dependence of the relative C_2H^- density on (a) the magnetic field intensity for 20% argon-80% acetylene at a gas pressure of 0.27 Pa and (b) the gas pressure at two magnetic field intensities (0 and 140 Gauss) for 80% argon-20% acetylene. The pressure was set at 0.27 Pa.

4. Conclusion

In this article, we investigated the nucleation processes of dust particles in high-frequency discharges produced in argon-acetylene mixtures at very low-pressure. We determined the electron temperature, the positive ion density and the mass distribution of cations and anions in the discharge as functions of magnetic field intensity, gas mixture and operating pressure. In low-pressure plasmas, the negative ions are the species having the largest residence time in the volume because they are efficiently confined by the space-charge electric field while the positive ions diffuse outward by the action of this field. However, in our conditions, both negative and positive ion pathways are involved in the nucleation of dust particles but the weight of those mechanisms is quite dependent on the experimental conditions. The magnetic field favors nucleation by enhancing the electrostatic confinement of species, hence, by increasing their residence time in the plasma volume. Thus, the magnetic field compensates the low-pressure conditions, which helps the nucleation of dust particles through different pathways.

Acknowledgments

The authors are grateful to the Natural Science and Engineering Research Council of Canada for its financial support. They also would like to acknowledge the ERC-2013-SyG Nanocosmos team for useful discussions and the financial support of the CNRS associated international laboratory 'sciences and technologies of plasmas'.

References

- [1] Smith B A *et al* 1982 *Science* **215** 504-37
- [2] Goertz C K 1989 *Rev. Geophys.* **27** 271-92
- [3] Merlino R L 2006 *Plasma Phys. Appl.* 73-110
- [4] Henning Th and Salama F 1998 *Science* **282** 2204
- [5] Jäger C, Mutschke H, Llamas Jansa I, Henning Th and Huisken F 2009 *Astrophys. J.* **696** 706-12
- [6] Winter J 1998 *Plasma Phys. Control. Fusion* **40** 1201–10
- [7] Rubel M, Cecconello M, Malmberg J A, Sergienko G, Biel W, Drake J R, Hedqvist A, Huber A and Philipps V 2001 *Nucl. Fusion* **41** 1087-99
- [8] Selwyn G S, Singh J and Bennett R S 1989 *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** 2758
- [9] Boufendi L and Bouchoule A 1994 *Plasma Sources Sci. Technol.* **3** 262
- [10] Ghidini R, Groothuis C H J M, Sorokin M, Kroesen G M W and Stoffels W W 2004 *Plasma Sources Sci. Technol.* **13** 143–9
- [11] Watanabe Y, Shiratani M and Koga K 2001 *Phys. Scr T* **89** 29-32
- [12] Hong S H, Berndt J and Winter J 2003 *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 46
- [13] Géraud-Grenier I, Massereau-Guilbaud V and Plain A 2004 *Surf. Coat. Technol.* **187** 336-42
- [14] Mankelevich Y A, Olevanov M A and Rakhimova T V 2008 *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 015013
- [15] Greiner F, Carstensen J, Kohler N, Pilch I, Ketelsen H, Knist S and Piel A 2012 *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 065005
- [16] De Blecker K, Bogaerts A and Goedheer W 2006 *Phys Rev. E* **73** 026405

- [17] Beckers J, Stoffels W W and Kroesen G M W 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 155206
- [18] Samsonov D and Goree J 1999 *Phys. Rev. E* **59** 1047
- [19] Deschenaux Ch, Affolter A, Magni D, Hollenstein Ch and Fayet P 1999 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** 1876-86
- [20] Fridman A A, Boufendi L, Hbid T, Potapkin B V and Bouchoule A 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1303-14
- [21] Rutkowsky J, Drost H and Spangenberg H J 1980 *Annal. Phys.* **37** 259
- [22] May O, Fedor J, Ibănescu B C, and Allan M 2008 *Phys. Rev. A* **77** 040701
- [23] Calafat M, Escaich D, Clergereaux R, Raynaud P and Segui Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 181502
- [24] Al Makdessi G, Glad X, Dap S, Clergereaux R and Margot J 2016 Influence of magnetic confinement on the formation of nanoparticles in acetylene plasmas produced at very low pressure *J. Phys. D: Appl. Phys.* submitted
- [25] Moisan M and Zakrzewski Z 1991 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 1025-48
- [26] Spatenka P and Suhr H 1993 *Plasma Chem. Plasma Process.* **13** 555-66
- [27] Szuszczewicz E P and Takacs P 1979 *Phys. Fluids* **22** 2424-9
- [28] Al Makdessi G, Hamdan A, Margot J and Clergereaux R 2015 *22nd Int. Symp. On Plasma Chemistry (Antwerp, Belgium)* P-II-7-17
- [29] Margot J and Moisan M 1997 Physics of surface-wave discharges *Plasma Process. Semicond.* **336** 187-210
- [30] Bickerton R J and Von Engel A 1956 *Proc. Phys. Soc. B* **69** 468
- [31] Stoykov S, Eggs C and Kortshagen U 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21** 2160-73

- [32] Berndt J, Kovacevic E, Stefanovic I, Stefanovic O, Hong S H, Boufendi L and Winter J 2009 *Contrib. Plasma Phys.* **49** 107-33
- [33] Jimenez-Redondo M, Cueto M, Domenech J L, Tanarro I and Herrero V J 2014 *RSC Adv.* **4** 62030-41
- [34] Denysenko I, Berndt J, Kovacevic E, Stefanovic I, Selenin V and Winter J 2006 *Phys. Plasmas* **13** 073507
- [35] Ferreira C M and Moisan M 1988 *Phys. Scr* **38** 382-99

Dans cet article, nous rapportons qu'en contraste avec les gaz nobles, la température électronique augmente avec le champ magnétique, ce qui est lié à la formation de particules de poussière dans le volume du plasma où les électrons sont perdus sur la surface de ces particules. En plus, la température électronique diminue avec la pression de fonctionnement et augmente lors du remplacement d'argon par l'hélium ce qui indique que la présence des particules de poussière ne modifie pas fortement la décharge. Ce résultat soutient celui mentionné dans le troisième chapitre affirmant que le plasma dans notre réacteur n'est pas un vrai plasma poussiéreux.

D'autre part, nous avons trouvé que l'ion positif le plus abondant est l'Ar⁺ dans toutes les conditions et l'ion hydrocarbure le plus abondant est le C₂H₂⁺.

Le résultat le plus important par rapport aux ions positifs est que nous observons des cations de masse plus élevée dans le volume du plasma, ce qui indique que les cations dans notre réacteur contribuent fortement à la nucléation des particules de poussière.

En parallèle, par rapport aux anions, on observe une seule espèce, qui est C₂H⁻. Cette espèce est considérée comme l'anion primaire dans les plasmas d'acétylène. Sa présence et la forte concentration de H₂⁺ sont l'indication claire de la contribution des anions dans le processus de la nucléation des particules de poussière à travers la réaction suivante $C_{2n}H^- + C_2H_2 \rightarrow C_{2n+2}H^- + H_2$.

Par conséquent, dans nos conditions, les anions et les cations sont impliqués dans le processus de la nucléation des particules de poussière, mais le poids de ces mécanismes est très dépendant des conditions expérimentales. Le champ magnétique favorise la nucléation en améliorant le confinement électrostatique des espèces, par conséquent, en augmentant leur temps de résidence

dans le volume du plasma. Ainsi, le champ magnétique compense la condition de basse pression, ce qui aide à la nucléation des particules de poussière à travers différentes voies.

**Chapitre 5 : Caractérisation par photodétachement laser des anions formés
lors de la croissance des particules de poudre dans un plasma d'argon-
acétylène confiné magnétiquement à très basse pression**

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, les cations et les anions sont tous les deux impliqués comme précurseurs dans la phase de nucléation des particules de poussière. En revanche, nous n'observons pas des anions de masse élevée, par spectrométrie de masse, ce qui n'est pas une indication claire que ces anions sont absents dans le volume du plasma parce ce qu'ils sont généralement bien confinés par le champ de la charge d'espace. Pour aller plus loin dans la caractérisation des ions négatifs, étudier leur rôle dans la nucléation des particules de poussière et identifier les espèces négatives dominantes dans le volume du plasma, la technique du photodétachement laser est utilisée. Les résultats ainsi que la discussion sont présentés dans l'article suivant :

Characterization by laser-induced photodetachment of anions formed during dust particle growth in a magnetically confined very low-pressure argon-acetylene plasma

Georges Al Makdessi¹, Ahmad Hamdan¹, Joëlle Margot¹ and Richard Clergereaux²

¹Groupe de physique des plasmas, Université de Montréal, C.P. 6128, Succ. Centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada

²Université de Toulouse-LAPLACE-CNRS, 118 Route de Narbonne, Bât. 3R3, 31062 Toulouse Cedex, France

Abstract: Anions in low-pressure magnetically confined Ar-C₂H₂ plasmas were investigated using the laser-induced photodetachment technique. In particular, the influence of the magnetic field (B) was studied. We observed that the density of negatively-charged species n_- increases with B and slightly decreases when the C₂H₂ percentage grows. These phenomena are the result of changes in the plasma kinetics. We also observed that n_- decreases as the pressure increases from 2 to 10 mTorr due to the corresponding rise of the collision frequency, which leads to enhanced losses of the negatively-charged species. In parallel, the photodetachment cross-section was deduced from the energy dependence of the photodetachment signal and was found to be close to that of C₂H⁻ anions, which indicates that these anions are likely to dominate the negative ion population.

Keywords: laser photodetachment, magnetized plasma, acetylene, negative ions, carbon nanoparticles.

1. Introduction

Plasmas formed in reactive gases like methane, acetylene and silane in very low pressure conditions (typically 1-10 mTorr) are usually considered inefficient for dust particle formation due to the predominance of surface reactions over volume reactions that would hinder precursors to nucleate in the gas phase. However, nanoparticles have been found in laboratory very low-pressure plasmas [1-7]. The mechanisms leading to the formation of dust particles are not well understood, especially in the presence of magnetic confinement.

In radiofrequency discharges, the anions are considered to be the key species for nucleation of dust particles [8, 22]. This is due to their large residence time, as compared to other species, because of their confinement in the space-charge electric field. For this reason, the characterization of the negative species remains an important issue for further understanding of dusty plasmas kinetics.

In order to quantify the negative ion density, many techniques have been used such as Langmuir probe [9, 10], mass spectrometry [10, 11, 12], ion acoustic waves [13] and laser photodetachment [14, 15]. The latter is considered as a reliable method for the measurement of the absolute negative ion density resolved in space and time [16]. The first photodetachment experiments of negative ions were achieved by Branscomb and Fite in 1953 [17]. Two years later, Branscomb *et al.* [18] performed the first detailed study of a photodetachment cross-section using a tungsten lamp and a beam of negative hydrogen atoms. The photodetachment technique is based on the interaction between a photon and a bounded electron. When the energy of an incident photon is larger than the electron affinity of a negative ion, the photon can detach the

electron in excess from this ion. In electronegative plasmas, this phenomenon leads to a transient increase of the electron density in the region where the photon beam is focused. Pulsed lasers are the most common photon source as they present an intense light beam over a short time duration, which allows the possibility to study the time dynamics of photodetached electrons.

In a recently published paper [10], we characterized an acetylene-argon magnetized plasma using Langmuir probe and mass spectrometry techniques. One of the most interesting results in our study was the detection of just a single anion, namely C_2H^- . This result does not mean automatically that larger negative ions are not present in the discharge and are not involved in the nucleation process since anions can be efficiently confined in the plasma volume and remain undetectable by mass spectrometry. Motivated by this finding, we aim to quantify the density of negative ions present in the plasma. For this purpose, the photodetachment technique is used to investigate the negative ion population in acetylene-argon plasma at gas pressures ranging from 2 to 10 mTorr. We study the influence of the operating parameters, such as pressure, acetylene percentage and magnetic field, on the negative ions density.

The paper is organized as follows. After a brief description of the experimental setup in section 2, the principle of laser-induced photodetachment is overviewed in section 3. The results are presented and discussed in section 4. Finally, a conclusion and perspectives follow in section 5.

2. Experimental setup

The experimental setup is schematically shown in Fig. 1. The reactor is composed of a cylindrical stainless steel chamber (20 cm in diameter and 96 cm in length) connected to a 15 cm-diameter fused silica tube. The plasma is generated by an electromagnetic surface wave at

200 MHz excited at the launching gap of a Ro-box [19] positioned around the fused silica tube. The net power injected in the plasma is 350 W. It is mainly absorbed by ohmic heating due to the significant effective electron-neutral collision frequency as compared to wave frequency [19, 20]. Prior to plasma ignition, the reactor was pumped down to a base pressure of 10^{-7} Torr maintained by a turbomolecular pump connected to a mechanical pump. A mixture of argon (Ar) and acetylene (C_2H_2) was injected in the reactor, the flow of each gas being controlled by its own MKS mass flow controller with a maximum flow rate of 20 sccm. The C_2H_2 percentage in Ar was varied from 20 to 80% (i.e., C_2H_2 partial pressure was varied from 0.4 to 1.6 mTorr for a total pressure of 2 mTorr). To control the level of contamination from one experiment to the other, the plasma reactor was cleaned with an oxygen plasma between each experiment. A static magnetic field was generated by four coils connected in series and spatially distributed to form a magnetic mirror with a mirror ratio of 1.9. The maximum current in the coils was 20 A, which results in a magnetic field of 140 Gauss at the mid-position between the two most extreme coils.

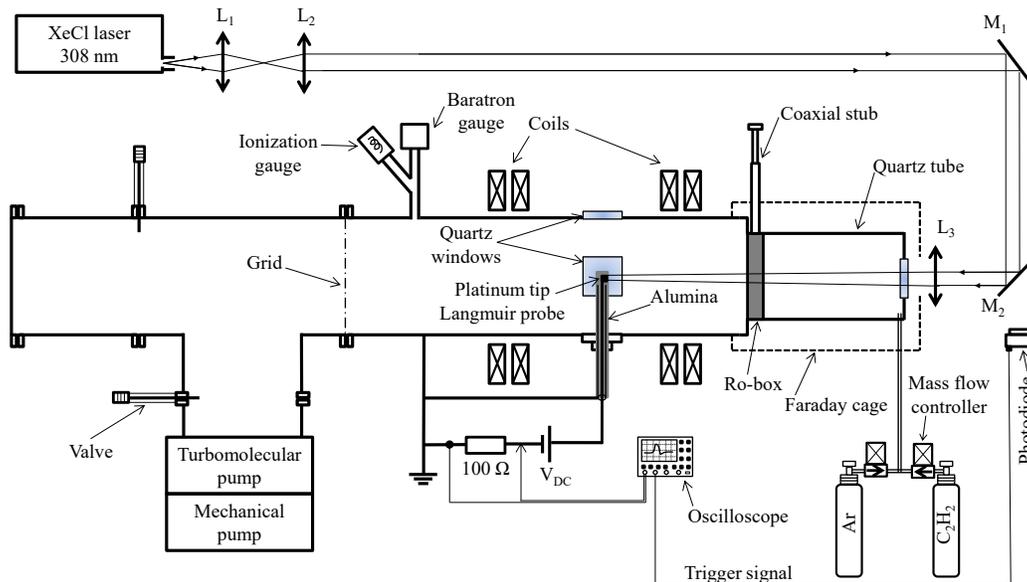


Figure 1: Experimental setup: the reactor, the laser system, the electrostatic probe and the electrical detection circuit.

Photodetachment was performed by using a pulsed XeCl excimer laser at 308 nm with pulse duration of ~ 10 ns. As the wavelength of the XeCl excimer laser is 308 nm, the photon energy is about 4 eV. These specifications were used to target the detection of the negative ions, mainly C_2H^- , C_4H^- , C_6H^- and C_8H^- that have threshold energies below 4 eV. The laser frequency was settled at 10 Hz. The laser beam was directed to the reactor through a quartz window via an optical setup composed of two convergent lenses (L_1 and L_2) enabling to form a narrow and parallel laser beam and of two semi-reflective mirrors (M_1 and M_2) as shown in Fig. 1. The laser beam was focused in the plasma using a lens L_3 with 5 cm diameter and 2 m focal length. A planar electrostatic probe made of a 3 mm diameter platinum disk was placed within the laser beam a few centimeters ahead of the focal region. The disk is soldered to a tungsten wire (0.5 mm in diameter) and both are surrounded by an alumina tube except the disk surface (Fig. 2).

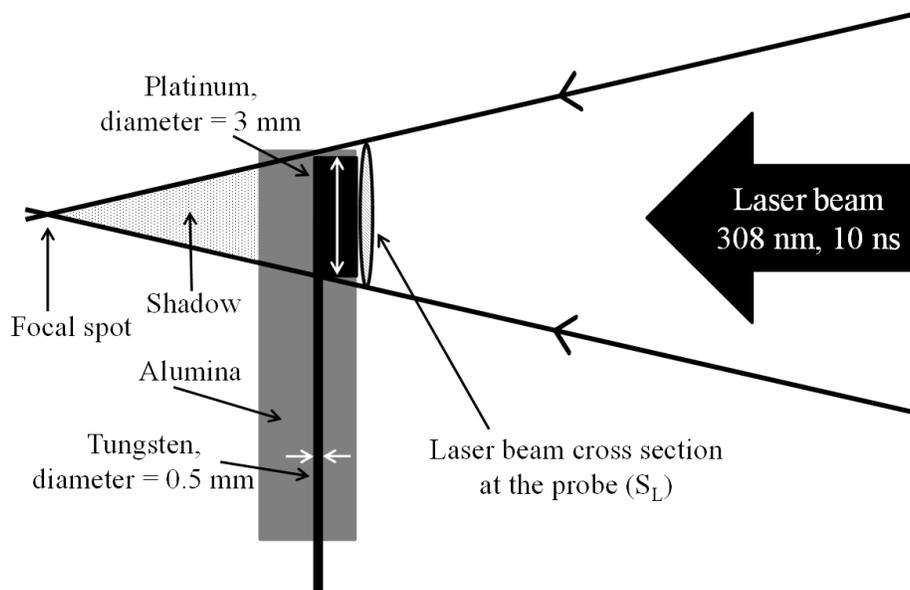


Figure 2: Schematic drawing of the conducting parts of the plane electrostatic probe used for laser photodetachment.

The platinum probe was positioned in the reactor and centered between the coils. Using the lens (L3), the laser beam was focused behind the probe to avoid ablation and photoionization mechanisms; we are only targeting the photodetachment of negative ions. To ensure the collection of all photodetached electrons, the probe surface was fully immersed in the laser beam cross-section. A constant DC voltage of 55 V was applied to the probe with a set of batteries. The value of this voltage was carefully chosen to ensure that the current is in the electron saturation regime, with and without magnetic field [10]. The probe current was determined from the potential drop across a calibrated 100 Ω resistor connected in series with the voltage source. The probe signal was visualized and saved using a Tektronix digital oscilloscope (TDS 2014C, 100 MHz-2GS/s) triggered with the signal provided by a photodiode positioned behind one of the mirrors (see Fig. 1). Finally, each measurement is the average of 128 photodetachment signals. These photodetachment signals were measured successively and then averaged by the oscilloscope after plasma ignition (see Fig. 3 for an example of photodetachment measurement).

Although the magnetic field is known to affect the probe current due to the magnetization of charged species, particularly the electrons, the laser photodetachment technique remains reliable in our conditions on one hand because both the magnetic field and the negative ion density are weak and on the other hand because only the density of the (unmagnetized) positive ions is used to determine the absolute value of the negative ion density as detailed in the next section.

3. Laser induced photodetachment

The fraction ρ of negative ions lost through photodetachment in the laser beam volume is given by [14]:

$$\rho = 1 - \exp\left(-\frac{E_L}{S_L} \frac{\sigma_p(\varepsilon_L)}{\varepsilon_L}\right) \quad (1)$$

where E_L is the laser energy, S_L is the laser beam cross-section at the position of the probe and σ_p is the photodetachment cross-section for incident photons of energy ε_L . In this work, the laser wavelength is $\lambda=308$ nm, which corresponds to a photon energy of 4 eV. The cross-section σ_p is considered constant for given plasma and laser conditions. According to Eq. 1, for large enough fluence (E_L/S_L), ρ tends to unity, which means that all the negatively charged species present in the plasma-laser interaction volume are photodetached. In such a case, the negative ion density n_- is linked to the electron density n_e through:

$$\frac{n_-}{n_e} = \frac{\Delta n_e}{n_{e0}} \quad (2)$$

where Δn_e represents the increase of n_e due to the photodetached electrons and where n_{e0} is the steady-state electron density, *i.e.* without laser perturbation.

In order to achieve reliable measurements of the negative ion density, we have to operate in conditions where all the negative ions present in the laser beam should be photodetached, which means that $\rho \sim 1$. The observed signals must also result from photodetachment only. Therefore, preliminary experiments were performed in vacuum, in pure argon plasma and in different argon-acetylene gas mixtures without plasma. In all cases, no probe signal was observed, which

indicates the absence of parasitic phenomena such as photoelectrons emitted from the probe material, and photoionization or photodissociation of C₂H₂ molecules.

Therefore, the measured probe current can be considered to be solely due to photodetachment. In the electron saturation region of the probe characteristics, the electron current is related to the electron density, hence to the negative ion density by:

$$\frac{\Delta I_e}{I_{e0}} = \frac{\Delta n_e}{n_{e0}} = \frac{n_-}{n_e} [1 - \exp(-\frac{E_L}{S_L} \frac{\sigma_p}{\epsilon_L})] \quad (3)$$

where I_{e0} is the electron current for the undisturbed plasma and ΔI_e is the disturbed electron current increment. When the laser fluence E_L/S_L is large enough, $\rho \sim 1$, Eq. 3 becomes:

$$\frac{\Delta I_e}{I_{e0}} = \frac{n_-}{n_e} \quad (4)$$

Let us emphasize that independently whether the electrons are magnetized or not, their degree of “magnetization” does not change with or without laser photodetachment, so that the ratio of the electron current before and after detachment is uniquely determined by the excess of electrons resulting from the detachment of negative ions in the vicinity of the detection probe. Therefore, the ratio $\Delta I_e/I_{e0}$ is a reliable measurement of n_-/n_e .

4. Results and discussion

4.1. Laser photodetachment

A typical photodetachment signal observed in Ar-C₂H₂ (80-20%) mixture is presented in Fig. 3. After each laser pulse, the current undergoes an increase due to the photodetached electrons. This first peak is followed by a series of secondary peaks that can be explained by the formation of a

dynamic sheath at the probe surface due to the fast motion of electrons as compared to ions [21]. As we can see, these oscillations are rapidly damped and they disappear after few microseconds as the plasma relaxes to its equilibrium state. In this study, only the first peak is considered as significant for describing the ratio $\Delta I_e / I_{e0}$ [13].

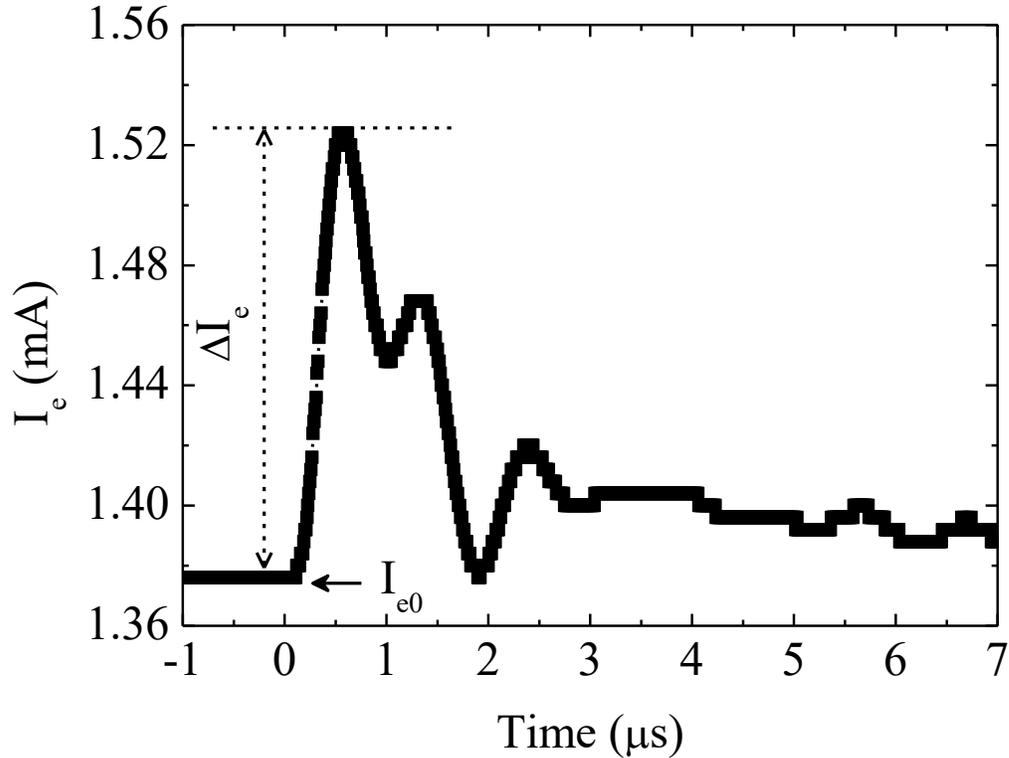


Figure 3: Photodetachment signal showing the time evolution of the current after the laser pulse. The gas pressure is 2 mTorr, the power is 350 W, the percentage of C_2H_2 is 80%, the probe-to-lens distance is 98 cm and the magnetic field is 0 G.

In order to ensure that all the negative ions are detached in the interaction region, the laser fluence at the probe position was varied by changing both the laser energy E_L and the focal spot position, which changes the beam section S_L at the probe position. The focal spot position was modified by moving the lens with respect to the entrance of the plasma reactor. The ratio $\Delta I_e / I_{e0}$ was then measured as function of the fluence E_L / S_L .

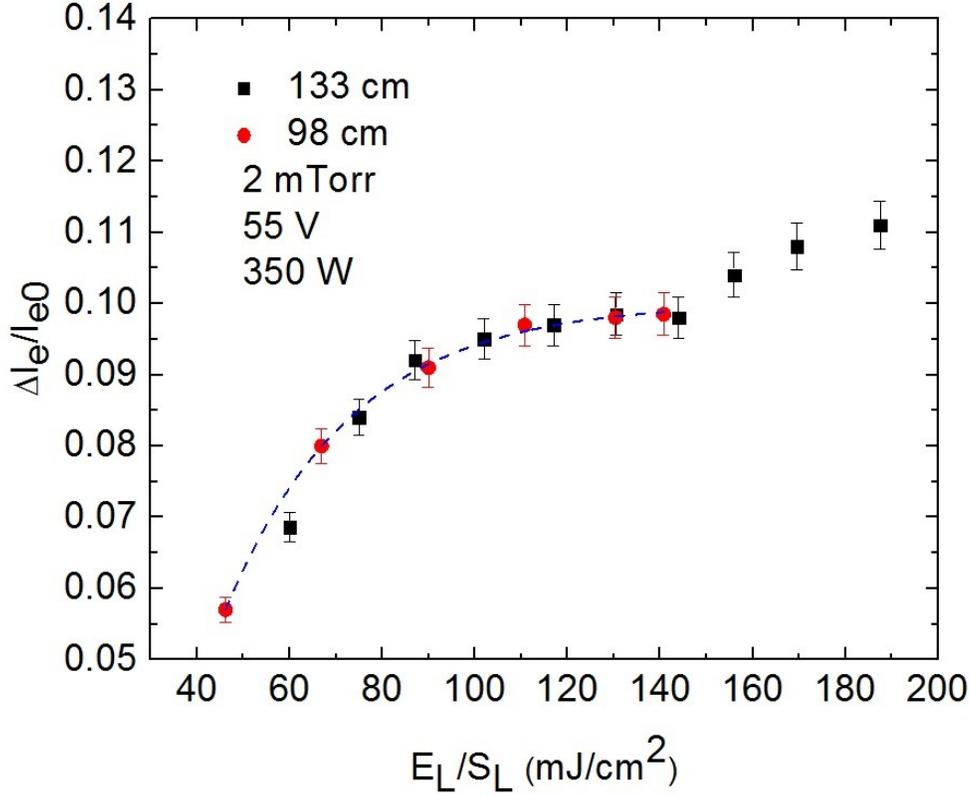


Figure 4: Ratio of maximum electron current increment following photodetachment to the steady state current as a function of laser fluence for two probe-lens distances: 98 and 133 cm. The probe voltage is 55 V, the pressure is 2 mTorr, the C₂H₂ percentage is 20%, the power is 350 W and the magnetic field is 0 G.

The results are shown in Fig. 4 for two lens positions (the distance lens-probe being equal to 98 cm and 133 cm). For E_L/S_L below ~ 140 mJ cm⁻², the ratio $\Delta I_e/I_{e0}$ is a unique increasing function of the fluence independently of the lens-probe distance. Beyond 100 mJ cm⁻², it saturates as expected from Eq. 1, which indicates that all the negative ions present in the plasma-laser interaction volume have been detached. One further notes that $\Delta I_e/I_{e0}$ increases again for a laser fluence larger than ~ 140 mJ cm⁻² when the lens-probe distance is equal to 133 cm. The second saturation in the curve is most likely caused by other phenomena such as photoionization in the gas and photoemission from the probe. In the following, E_L/S_L was set to ~ 120 mJ cm⁻² so that Eq. 4 can be used to determine the ratio of negative ion to electron densities (n_-/n_e).

4.2. Negative ion density

The variation of the ratio n_-/n_e with the magnetic field intensity is shown in Fig. 5 for two acetylene percentages, 20% and 50%. First of all, let us note that the negative ion density does not exceed 10% of the electron density. For instance, n_-/n_e is about 0.1 without magnetic field ($B = 0$) and it decreases with increasing magnetic field to reach ~ 0.04 at 140 G. This indicates that the electronegativity of the plasma is rather weak.

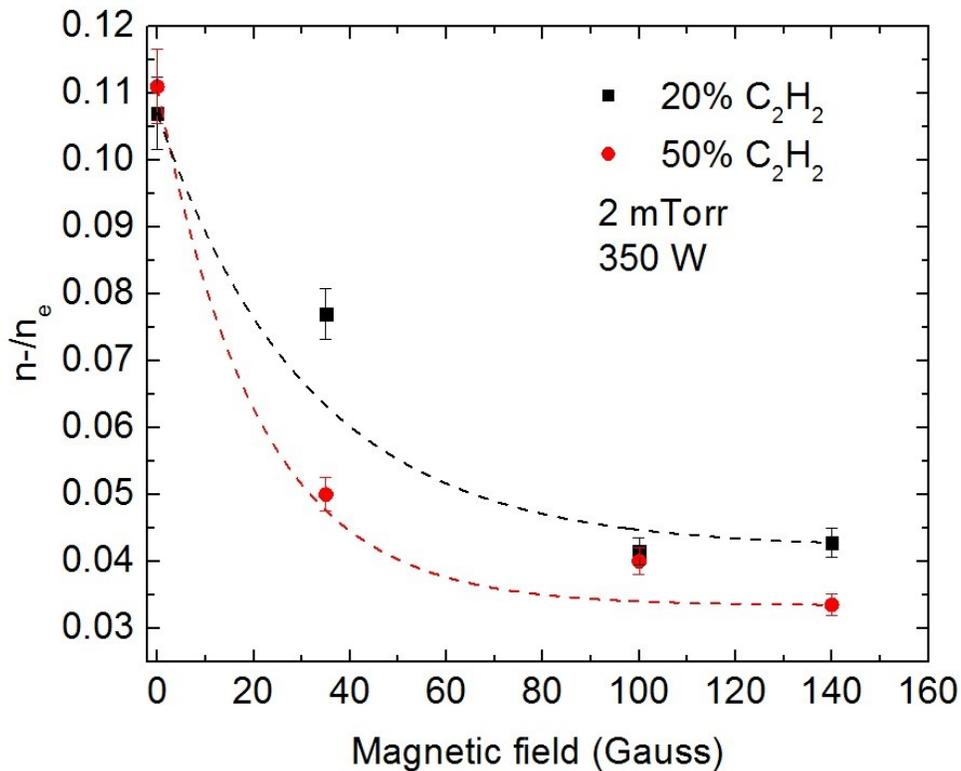


Figure 5: Ratio of negative ion density to electron density as a function of the magnetic field intensity for two acetylene percentages: 20 and 50%. The pressure is 2 mTorr and the power is 350 W.

However, as the intensity of the magnetic field increases, the decrease of n_-/n_e shows two regimes. The first regime is for magnetic fields lower than ~ 40 Gauss where n_-/n_e decreases from 0.11 to 0.08 at 20% C_2H_2 and from 0.11 to 0.05 at 50% C_2H_2 . This regime can be explained by

the increase of electron density due to the magnetic confinement. On the other hand, the second regime, which occurs for magnetic fields higher than 40 Gauss, indicates that the n_-/n_e variation is not significant. This shows that both quantities are either constants or vary in the same way (increase or decrease).

To deeply investigate this phenomenon, the variation of positive ion density should be recalled, as it also leads to the determination of n_- . Indeed, using the quasineutrality condition ($n_+ = n_- + n_e$) and Eq. 4, n_- is determined through the following relation:

$$n_- = \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{n_-}{n_e}\right)^{-1}} \right) n_+ \quad (5)$$

In order to discard the influence of the magnetic field on the probe current, n_+ was determined from independent Langmuir probe measurements (using a negatively biased cylindrical probe oriented perpendicularly to the B field to minimize its impact on the ion current collection; note further that the positive ions are essentially unmagnetized in our operating conditions as the B field remains below 150 G). The present experiment makes use of a different probe positively biased for collecting the electron current in the saturation region before and after photodetachment and therefore for obtaining n_-/n_e as explained in Sec. 3. Thus, coupling the positive ion density results with the quasi-neutrality equation (Eq. 5), one can obtain all three densities. The interest of this method is to avoid the use of the absolute measurement of the electron saturation current, hence the possible effect of the magnetic field on the electrons.

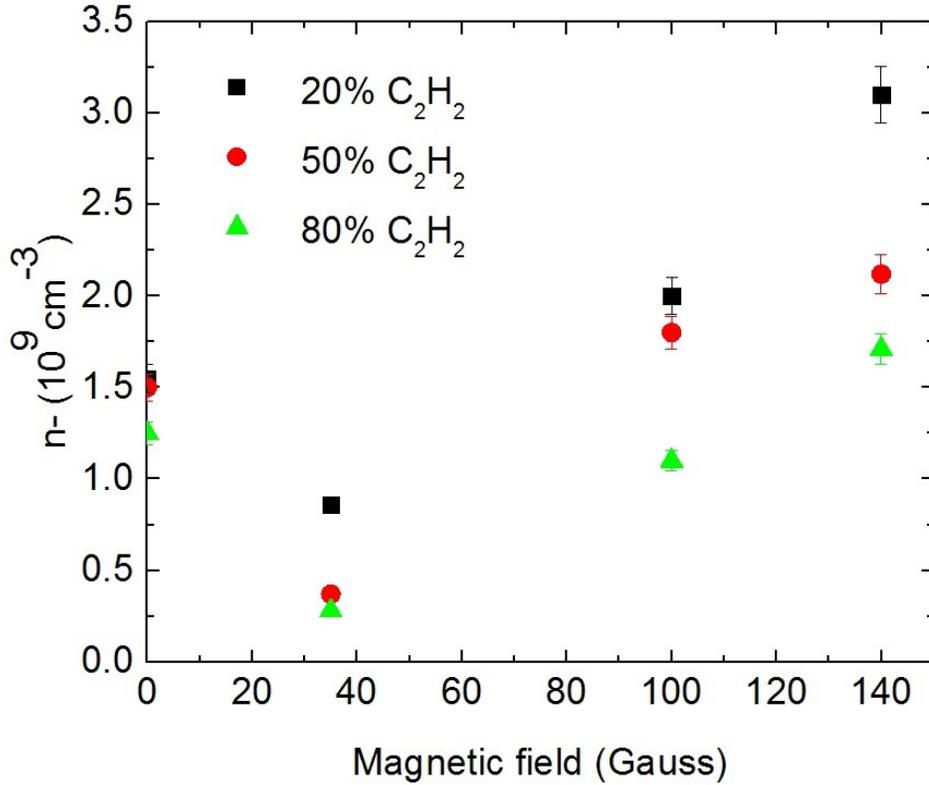


Figure 6: Variation of absolute value of negative ions with the magnetic field value for three percentages of acetylene: 20, 50 and 80%. The pressure is fixed at 2 mTorr and the power at 350 W.

The variation of n_- as a function of the magnetic field for three C₂H₂ percentages is shown in Fig. 6. Because n_+ is constant in the first regime [10] and because n_e increases due to magnetic confinement, n_- should decrease to ensure the quasineutrality condition. This clearly explains the steep decrease of n_-/n_e (Fig. 5) and the decrease of n_- (Fig. 6). However, in the second regime, n_+ increases [10] as a function of the magnetic field, which means that n_- and n_e are increasing in this regime, as the ratio n_-/n_e is constant (Figs. 5 and 6).

In addition, the decrease of n_-/n_e depends on the C₂H₂ percentage. In fact, as the C₂H₂ percentage increases, n_-/n_e decreases. Hence, as shown in Fig. 6, n_- decreases with increasing C₂H₂ percentage.

4.3. Influence of the operating pressure

In addition, as reported in Fig. 7 for a C_2H_2 percentage of 20%, the ratio n_-/n_e decreases when the pressure increases from 2 to 10 mTorr. Indeed, the reduced diffusion of the charged particles to the walls with the magnetic field and therefore the more important weight of recombination reactions in the plasma volume are affected by the operating pressure [10]. Hence, n_- , as presented in Fig. 8 for 20% C_2H_2 , decreases by $\sim 22\%$ ($B=0$) or $\sim 45\%$ ($B=140$ Gauss) when the gas pressure increases from 2 to 10 mTorr.

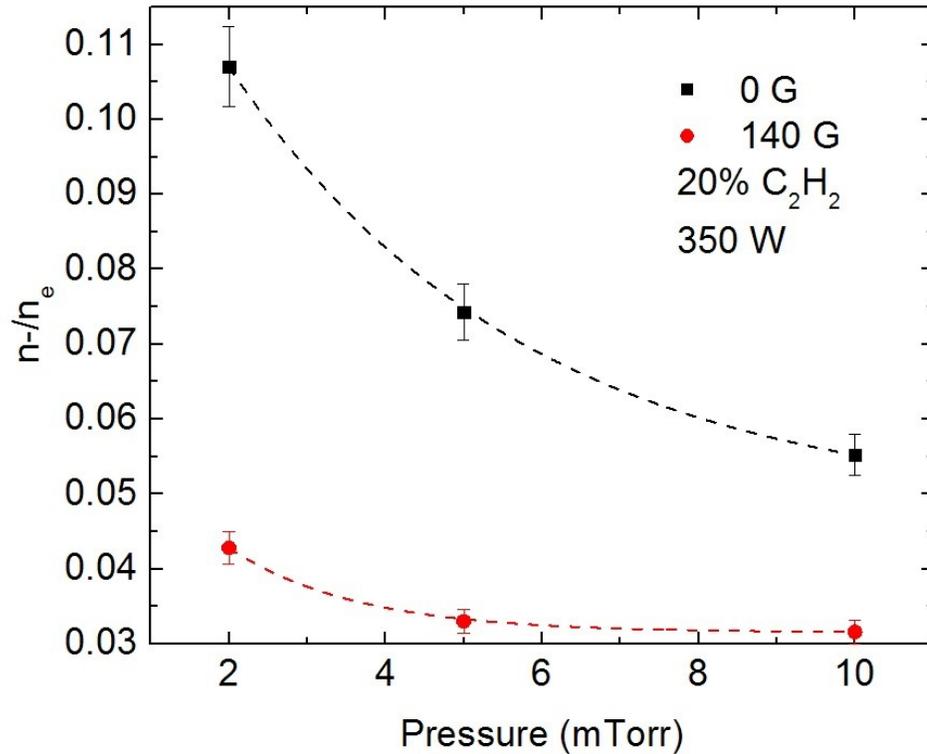


Figure 7: Ratio of negative ion density to electron density as a function of pressure for two values of magnetic field: 0 and 140 G. Acetylene percentage is 20% and the power is 350 W.

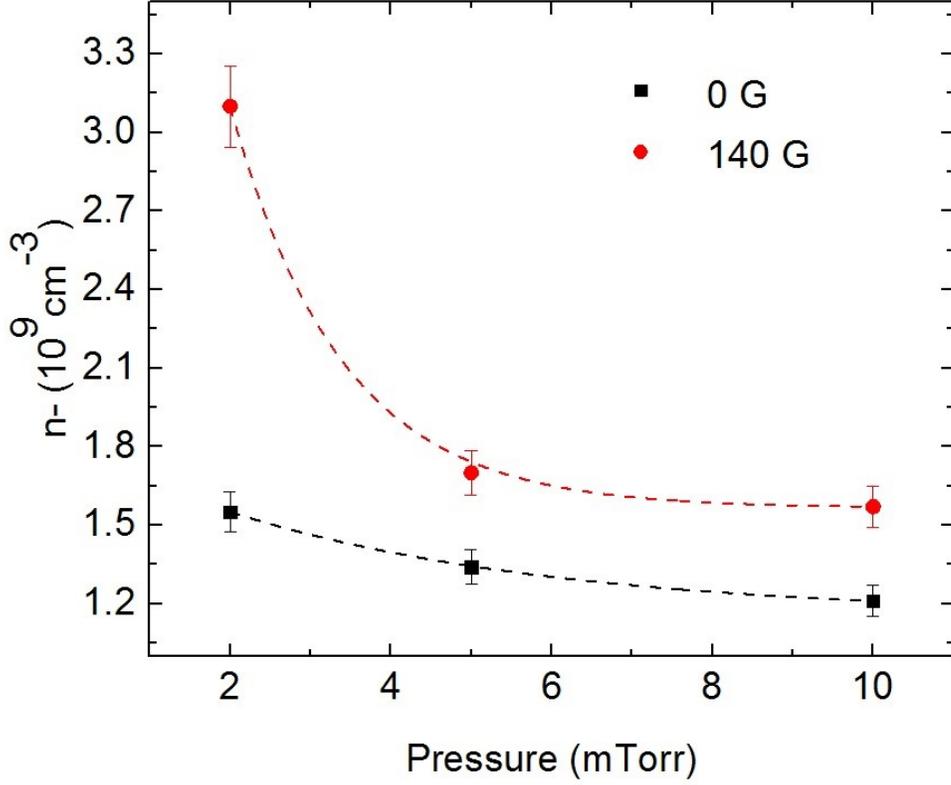


Figure 8: Variation of absolute value of negative ions with pressure for two values of magnetic field: 0 and 140 G. The pressure is fixed at 2 mTorr, the C_2H_2 percentage at 20% and the power at 350 W.

4.4. Modelling of the negative ion density

In order to investigate the behavior of the ratio n_-/n_e with the operating parameters, the continuity equation is used for the three charged species in the plasma: electrons, positive and negative ions. At steady state, assuming that all species diffuse at the same rate with a diffusion coefficient D , the continuity equations for electrons, positive and negative ions are the following:

$$-D\nabla^2 n_e = n_e n_{tot} K_1 + n_e n_{C_2H_2} K_2 - n_e n_{C_2H_2} K_3 - n_e n_+^{C_2H_2} K_4 \quad (6)$$

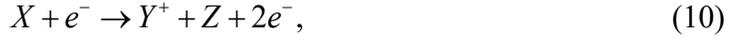
$$-D\nabla^2 n_+ = n_e n_{tot} K_1 + n_e n_{C_2H_2} K_2 - n_e n_+^{C_2H_2} K_4 - n_- n_+^{C_2H_2} K_5 \quad (7)$$

$$-D\nabla^2 n_- = n_e n_{C_2H_2} K_3 - n_- n_+^{C_2H_2} K_5 \quad (8)$$

where $K_I = K_I(C_2H_2) + K_I(Ar)$ is the ionization rate coefficient:



K_2 is the dissociative ionization rate coefficient:



K_3 is the dissociative attachment rate coefficient:



K_4 is the dissociative recombination rate coefficient between electrons and hydrocarbon positive ions of density $n_+^{C_2H_2}$:



and K_5 is the neutralization rate coefficient between negative ions and positive ions:



n_{tot} is the density of the entire neutral species (Ar and C_2H_2), and $n_{C_2H_2}$ is the density of hydrocarbon neutral species. Note that the recombination of atomic ions with electrons is not taken into account because it is much slower than the dissociative recombination. This is due to the fact that the dissociative recombination is a very fast process and has no activation barrier [22].

Assuming no density gradients and zero drift velocity in the vicinity of the probe, we obtain:

$$\frac{D}{\Lambda^2} n_e + n_e n_{tot} K_1 + n_e n_{C_2H_2} K_2 - n_e n_{C_2H_2} K_3 - n_e n_+^{C_2H_2} K_4 = 0, \quad (14)$$

$$\frac{D}{\Lambda^2} n_+ + n_e n_{tot} K_1 + n_e n_{C_2H_2} K_2 - n_e n_+^{C_2H_2} K_4 - n_- n_+^{C_2H_2} K_5 = 0, \quad (15)$$

$$\frac{D}{\Lambda^2} n_- + n_e n_{C_2H_2} K_3 - n_- n_+^{C_2H_2} K_5 = 0. \quad (16)$$

From Eq. 14, the hydrocarbon positive ions density is given by:

$$n_+^{C_2H_2} = \frac{1}{K_4} \left[\frac{D}{\Lambda^2} + n_{tot} K_1 + n_{C_2H_2} K_2 - n_{C_2H_2} K_3 \right]. \quad (17)$$

Substituting in Eq. 15 and using the quasi-neutrality equation ($n_+ = n_- + n_e$) yield (Note that only the single charged anions are taken into consideration):

$$\frac{n_-}{n_e} = \frac{n_{C_2H_2} K_3}{\frac{D}{\Lambda^2} \left(\frac{K_5}{K_4} - 1 \right) + \frac{K_5}{K_4} [n_{tot} K_1 + n_{C_2H_2} (K_2 - K_3)]}. \quad (18)$$

The diffusion coefficient D reduces to the classical ambipolar diffusion coefficient in the absence of magnetic field. Otherwise, a commonly accepted diffusion coefficient in magnetized plasmas is that provided by Bohm [23]

$$D_{Bohm} = \frac{1}{16} \frac{kT_e}{eB}. \quad (19)$$

Hence, Eq. 18 becomes:

$$\frac{n_-}{n_e} = \frac{n_{C_2H_2} K_3}{\frac{1}{16} \frac{kT_e}{eB \Lambda^2} \left(\frac{K_5}{K_4} - 1 \right) + \frac{K_5}{K_4} [n_{tot} K_1 + n_{C_2H_2} (K_2 - K_3)]}. \quad (20)$$

One can note from Eq. 20 that the ratio n_-/n_e depends on the density of C_2H_2 molecules, the magnetic field and the electron temperature, the latter strongly varying with the magnetic field strength [10]. Therefore, we consider the rate coefficients dependency with the electron temperature. First, the ionization and dissociative ionization cross sections of acetylene are expressed as [24]:

$$\sigma_{ionization} \propto \left(1 - \frac{E_{th}}{E}\right)^3, \quad (21)$$

$$\sigma_{diss.ionization} \propto \left(1 - \frac{E_{th}}{E}\right)^{1.55}, \quad (22)$$

where E_{th} is the threshold energy of respectively 11.4 and 16.5 eV for ionization and dissociative ionization [8] and E is the electronic energy during the collision.

By using the relation between rate coefficient and cross section $K = \langle \sigma v \rangle$ and considering a Maxwell-Boltzmann distribution of electrons:

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT_e}\right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT_e}\right), \quad (23)$$

we get:

$$K_1(C_2H_2) \propto \sqrt{\frac{8}{\pi m}} \left(\frac{1}{kT_e}\right)^{3/2} \int_{11.4}^{\infty} \left(1 - \frac{11.4}{E}\right)^3 E \exp\left(\frac{-E}{kT_e}\right) dE, \quad (24)$$

$$K_2 \propto \sqrt{\frac{8}{\pi m}} \left(\frac{1}{kT_e}\right)^{3/2} \int_{16.5}^{\infty} \left(1 - \frac{16.5}{E}\right)^{1.55} E \exp\left(\frac{-E}{kT_e}\right) dE. \quad (25)$$

By plotting Eq. 24 and 25 (Fig. 9), it is found that $K_1(C_2H_2)$ and K_2 are increasing with the electron temperature.

Similarly, the ionization rate coefficient of argon increases with the electron temperature following the equation [25]:

$$K_1(Ar) \propto T_e^{0.5} \exp\left(\frac{-15.8}{T_e}\right). \quad (26)$$

In addition, the dissociative attachment rate coefficient (K_3) shows a maximum for electron energy of about 3 eV [26] while the dissociative recombination rate coefficient (K_4) decreases when the electron temperature grows [24]:

$$K_4 \propto \frac{1}{T_e^{0.5} (1 + 0.27T_e^{0.55})}. \quad (27)$$

Finally, the neutralization rate coefficient (K_5) does not show any dependence on electron temperature.

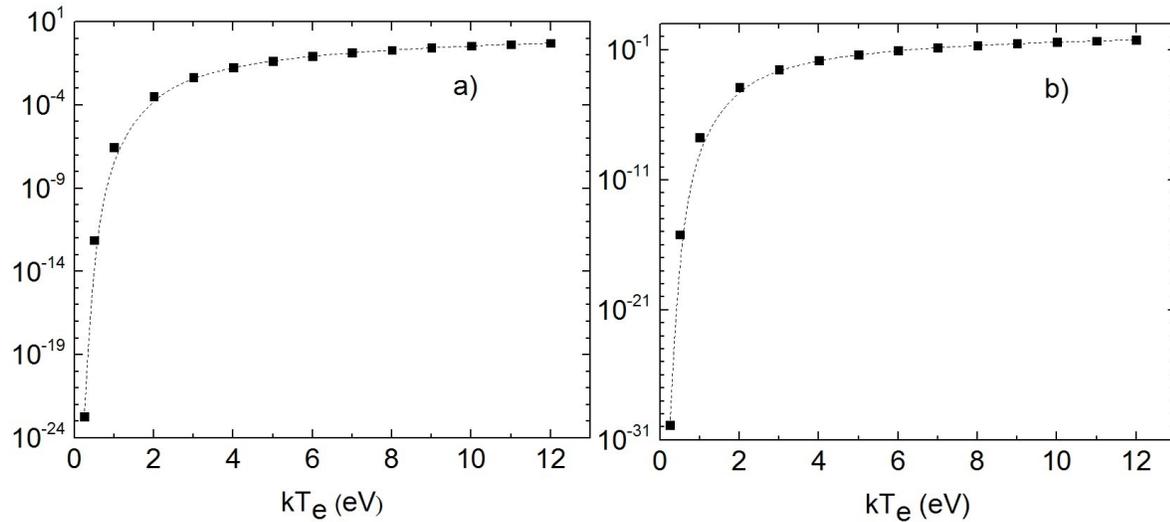


Figure 9: Variation of acetylene (a) ionization rate coefficient and (b) dissociative ionization rate coefficient with the electron temperature.

In our discharge, the electron temperature increases with the magnetic field intensity [10], which results in an increase of K_1 and K_2 and in a decrease of K_4 . As a consequence, the denominator of Eq. 20 increases which makes the ratio n_-/n_e to decrease. Similarly, from Eq. 20, n_-/n_e decreases when the pressure increases (n_{tot}). This simple model therefore confirms the observed behavior of the ratio n_-/n_e with the magnetic field (Fig. 5) and the operating pressure (Fig. 7).

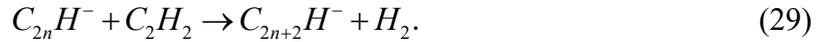
4.5. Photodetachment cross-section

Fitting the data of Fig. 4 by Eq. 3 enables to determine the photodetachment cross section σ_p , which is found to be $\sim (1.6 \pm 0.4) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.

In acetylene discharges, C_2H^- anions are created by electron impact dissociative attachment on C_2H_2 :



During nucleation, the first step consists in the growth of aliphatic molecules through the so-called Winchester mechanism where every anion-acetylene chain reaction is accompanied by the generation of a hydrogen molecule and produces anions in which the carbon atoms are bound to a single hydrogen atom [8]:



The photodetachment cross sections of the negative ions C_2H^- , C_4H^- and C_6H^- , for a photon energy of $\sim 4 \text{ eV}$, are 5.05×10^{-18} , 7.72×10^{-18} and $1.04 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, respectively [27]. These values suggest that the C_2H^- and C_4H^- anions can strongly contribute to the observed photodetachment signal while C_6H^- anions should contribute only weakly.

The possible contribution of C_{2n}H^- anions ($n > 4$) to the observed photodetachment signal has also to be estimated. It is noteworthy that the electron affinity of hydrocarbon anions increases with the anion mass [28]. The electron affinity of C_2H^- , C_4H^- , C_6H^- and C_8H^- ions is 3.019, 3.56, 3.796 and 3.966 eV, respectively. Because the photodetachment cross-section is given by [28]:

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_{\infty} \sqrt{1 - \frac{EA}{\varepsilon}} \quad (30)$$

where σ_{∞} is equal to 10 Mbarn = $1 \times 10^{-17} \text{cm}^2$, where EA is the electron affinity and ε is the incident photon energy, the cross-section value decreases as EA increases. Therefore, the C_{2n}H^- ($n > 4$) anions cannot be responsible for the observed laser photodetachment signal.

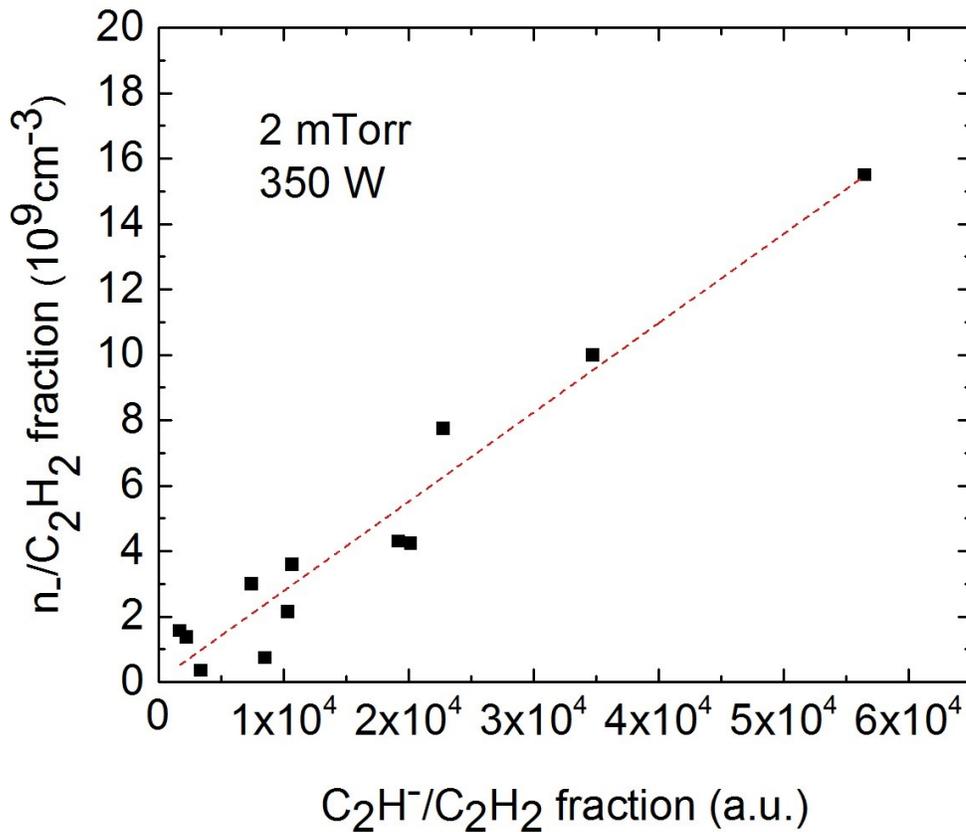


Figure 10: Variation of the normalized anions density with the normalized density of C_2H^- anions. The pressure is fixed at 2 mTorr and the power at 350 W.

As mentioned earlier, C_2H^- was the only negative ion species detected by mass spectrometry. This does not exclude other species to be present however, as the sensitivity of our mass spectrometer for negative species is not as good as for positive species, in particular when the ion

mass increases. In particular, if H^- ions (photodetachment cross-section of about $4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, a value only twice larger than the measured cross-section) were present, they would also be detached as the laser photons have an energy of 4 eV and they could therefore contribute to the photodetachment signal.

The measured anion density normalized to the C_2H_2 percentage in the discharge is plotted in Fig. 10 against the relative C_2H^- density determined from mass spectrometry in reference [10]. The results emphasize a linear relationship between the two densities, which supports that the C_2H^- anions dominate the negative ion density and are therefore likely responsible for the observed photodetachment signal. Indeed, if another negative species was present in large quantity, the relationship would not be linear. Therefore, this suggests that, in our conditions, nucleation of dust particles through negative ion pathways is not really efficient.

5. Conclusion

In this paper, we have used a laser photodetachment technique to determine the absolute density of the negative species n_- present in Ar/ C_2H_2 plasmas. The effect of the magnetic field (mirror configuration) was shown to play an important role on many reaction rates occurring in the plasma volume. Indeed, the dissociative attachment and electron attachment rate coefficients overwhelm the recombination rate coefficients. The effect of the C_2H_2 percentage in the discharge was also studied; a slight decrease in n_- is observed when the C_2H_2 percentage increases. The results reveal that n_- decreases with the pressure in the range 2-10 mTorr, which is attributed to the increase of the collision frequency in the plasma leading to a global loss of negative species through recombination. In addition, the calculated photodetachment cross-

section reveals that the dominant negative ion species in the discharge are C_2H^- anions.

References

- [1] Smith B A *et al* 1982 *Science* **215** 504–37
- [2] Selwyn G S, Singh J and Bennett R S 1989 *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** 2758
- [3] Winter J 1998 *Plasma Phys. Control. Fusion* **40** 1201–1210
- [4] Rubel M, Ceconello M, Malmberg J A, Sergienko G, Biel W, Drake J R, Hedqvist A, Huber A and Philipps V 2001 *Nuclear Fusion* **41** 8
- [5] Grill A, Meyerson B S and Patel V V 1990 *IBM Journal of Research and Development* **34** Number 6 Page 849
- [6] Grill A 1999 *Diamond and Related Materials* **8** 428–434
- [7] Milne W I 2003 *Semicond. Sci. Technol.* **18** S81–S85
- [8] De Bleecker K, Bogaerts A and Goedheer W 2006 *Phys Rev. E* **73** 026405
- [9] Amemiya H 1990 *J. Phys. D* **23** 999
- [10] Al Makdessi G, Margot J and Clergereaux R 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 055007
- [11] Overzet L J, Beherman J H and Verdeyen J T 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 1622
- [12] Ura K, Sasaki K and Kadota K 1996 *J. Plasma Fusion Res.* **72** 1204
- [13] St-Onge L, Chaker M and Margot J 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 2363
- [14] Bacal M, Hamilton G W, Bruneteau A M and Doucet H J 1979 *Rev. Sci. Instrum.* **50** 719
- [15] Hayashi D and Kadota K 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 697
- [16] Ishikawa T, Hayashi D, Sasaki K and Kadota K 1998 *Applied Physics Letters* **72** 19
- [17] Branscomb L M and Fite W L 1954 *Phys. Rev.* **93** 47–45
- [18] Branscomb L M and Smith S J 1955 *Phys. Rev.* **98** 1028–1034
- [19] Moisan M and Zakrzewski Z 1991 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 1025–1048

- [20] Moisan M, Ferreira C M, Hajlaoui Y, Henry D, Hubert J *et al* 1982 *Revue de Physique Appliquee* **17** (11) 707–727
- [21] Riemann K U 1991 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 492–518
- [22] Benedikt J 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 043001
- [23] Bohm D 1949 *The characteristics of electrical discharges in magnetic fields*, Guthrie A and Wakerling R K (eds.), New York: McGraw-Hill.
- [24] Janev R K and Reiter D 2004 *Physics of Plasmas* **11** 780
- [25] Moravej M 2006 *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** 204
- [26] May O, Fedor J, Ibănescu B C and Allan M 2008 *Phys. Rev. A* **77** 040701
- [27] Best T, Otto R, Trippel S, Hlavenka P, von Zastrow A, Eisenbach S, Jézouin S, Wester R, Vigren E, Hamberg M and Geppert W D 2011 *The Astrophysical Journal* 742–63
- [28] Millar T J, Walsh C, Cordiner M A, Ni Chuimin R and Herbst E 2007 *ApJ* **662** 87

Dans cet article, nous avons calculé la section efficace du photodétachement et nous avons trouvé que sa valeur correspond aux anions C_2H^- , ce qui indique que ce type d'ions domine les espèces négatives dans le volume du plasma. Ce résultat est confirmé par la relation linéaire entre la densité des ions négatifs (n_-) calculée par photodétachement et la densité des anions C_2H^- déterminée par spectrométrie de masse, ce qui signifie que la nucléation à travers les anions n'est pas la voie préférentielle dans notre décharge.

En parallèle, nous avons trouvé que le rapport de la densité des anions sur la densité électronique atteint une valeur maximale de 0.1, ce qui indique que la décharge est fortement électropositive dans toutes les conditions.

Les effets du champ magnétique, du pourcentage de l'acétylène dans le plasma et de la pression sur la densité des anions dans le volume de la décharge sont évalués. La densité des anions (n_-) augmente avec la valeur du champ magnétique, ce qui est attribué à l'amélioration du taux d'attachement dissociatif par rapport au taux de recombinaison.

L'effet du pourcentage de C_2H_2 dans la décharge n'est pas très important, mais une légère diminution de n_- est observée lorsque le pourcentage de l'acétylène est plus élevé.

L'effet de la pression a également été étudié dans la gamme de 2-10 mTorr. Les résultats ont révélé que n_- diminue avec la pression, ce qui est attribué à l'augmentation de la fréquence des collisions dans le plasma conduisant à une perte globale des anions par recombinaison.

Chapitre 6 : Synthèse

Ce projet a visé à comprendre les mécanismes de formation des nanoparticules de carbone dans des plasmas onde de surface confinés magnétiquement à très basse pression dans des mélanges d'Ar/C₂H₂. Notons que jusque-là, la formation de poudres dans les plasmas à très basse pression (1-10 mTorr) produits par des ondes de surface en présence ou non d'un champ magnétique n'avait pas encore été étudiée.

L'originalité de ce projet a résidé dans l'étude des étapes de formation de particules de poudre via la caractérisation *ex situ* de ces particules d'une part, et celle de la décharge d'autre part. La caractérisation *ex situ* des nanoparticules de carbone a été réalisée en utilisant plusieurs techniques comme la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie Raman et la microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM), tandis que le plasma a été caractérisé par sonde de Langmuir, spectrométrie de masse et photodétachement laser.

Grâce à la caractérisation *ex situ* des dépôts, on a observé que les poudres étaient constituées, soit de grains de rayon moyen égal à 10 nm, soit des particules, ayant la forme du chou-fleur, de rayon moyen de 300 nm. Notons que dans ce qui suit, le terme « grain » est associé aux poudres de taille moyenne de 10 nm tandis que le terme « particule » est associé aux poudres de taille moyenne de 300 nm. De plus, nos observations ont montré que les particules de poudre de carbone synthétisées dans le volume du plasma, ayant la forme du chou-fleur, étaient composées d'une coquille amorphe et d'un noyau poreux formé d'un agrégat de grains. Ces grains, eux-mêmes formés de particules encore plus petites, étaient isolés ou formaient des agrégats. Ils

étaient constitués d'empilements de 2 à 4 couches aromatiques ayant un diamètre d'environ 1 nm (de nanocristaux de graphite) mélangées avec des HAP non-empilés, des HAP partiellement empilés et une phase amorphe. En plus, ces nanocristaux de graphite ont été observés dans la coquille amorphe des particules poudreuses. Donc, la formation des particules de poussière dans notre plasma magnétisé à très basse pression suivait la procédure suivante : 1) d'abord, la nucléation permet la formation des HAP et des nanocristaux de graphite ; 2) la coagulation des nanocristaux de graphite conduit à la formation de plusieurs dizaines de grains de taille nanométrique ; 3) ensuite, un dépôt se produit sur les surfaces des grains grâce à la collection des HAP isolés ou partiellement empilés ; 4) par ailleurs, l'agrégation des grains conduit à la formation du noyau des particules de poudre ; 5) finalement, un dépôt d'une couche de carbone amorphe se forme à la surface de ces agrégats, constituant des particules de poudre de forme de chou-fleur dont la taille augmente avec une vitesse de dépôt constante. Ce processus dans sa globalité tend à homogénéiser la surface de la particule de poussière (circularité) en recouvrant les défauts en raison de l'étape d'agrégation. De plus, le fait que les nanocristaux de graphite étaient recueillis dans la couche amorphe (la coquille) a suggéré que les espèces formées dans les premières étapes de croissance étaient restées présentes tout au long du processus.

En outre, on a observé que face au champ magnétique croissant, le rayon moyen des particules de poudre augmentait de façon monotone tandis que les grains isolés conservaient leur dimension (~ 10 nm). Cela nous a mené à conclure que le champ magnétique modifiait la décharge de telle manière à accroître l'efficacité du confinement électrostatique des espèces chargées négativement dans le volume du plasma - l'indépendance de la taille des grains sur le champ magnétique impliquait que le confinement électrostatique affectât seulement les phases d'agrégation et du dépôt sur la surface, conduisant à des particules de poussière plus grandes.

Par ailleurs, plusieurs différences se présentaient entre notre système et les décharges à couplage capacitif. Premièrement, la condition de très faible pression modifiait fortement la cinétique des processus de croissance et donc le nombre de particules de poussière. Deuxièmement, les diverses étapes de croissance des particules de poussière coexistaient. Enfin, la présence de particules de poussière ne changeait pas radicalement les paramètres du plasma. D'où, l'affirmation selon laquelle nous ne disposons pas d'un vrai plasma poussiéreux mais plutôt d'un plasma avec des particules de poussière écrantées et isolées.

Afin d'identifier les espèces plasmagènes responsables de la phase de nucléation menant à la formation des nanocristaux de graphite dans les plasmas magnétisés à basse pression, une caractérisation des paramètres du plasma a été exécutée. On a observé qu'en contraste avec les gaz nobles, la température électronique du plasma augmentait avec le champ magnétique, ce qui est lié à la formation de particules de poudre dans le volume du plasma, où les électrons sont collectés à la surface de ces particules. En effet, dans des conditions stables, afin de maintenir l'équilibre de la décharge, l'augmentation du taux de perte d'électrons et d'ions doit être compensée par un accroissement correspondant de la fréquence d'ionisation. Dans le cas où la source principale d'électrons et d'ions est l'ionisation par impact électronique, cet équilibre s'obtient alors par une augmentation de l'énergie moyenne des électrons. D'un autre côté, la température électronique diminuait quand la pression de fonctionnement montait tandis qu'on l'observait à la hausse lors du remplacement d'argon par l'hélium, ce qui indiquait que la présence des particules de poussière ne modifiait pas fortement la décharge. Ce résultat a bien soutenu celui qui avait été antérieurement mentionné et qui affirmait que le plasma dans notre réacteur n'était pas un vrai plasma poussiéreux.

De même, a-t-on remarqué, en utilisant la spectrométrie de masse, que l'ion positif le plus abondant était, dans toutes les conditions, l'Ar⁺ et l'ion hydrocarbure le plus abondant, le C₂H₂⁺. La dominance par l'Ar⁺ de la population ionique positive à toutes les conditions indiquait que le plasma semblait être entièrement dominé par l'argon, tel que précisé auparavant, si bien que, même à des pourcentages aussi élevés que 80%, l'acétylène pouvait être considéré comme une impureté.

Dans cet ordre d'idées, le résultat le plus déterminant par rapport aux ions positifs était que nous avons observé des cations de masse plus élevée dans le volume du plasma, ce qui indiquait que les cations dans notre réacteur contribuaient fortement à la nucléation des particules de poudre. De plus, les cations hydrocarbures les plus grands tels que C₄H₂⁺, C₅H₄⁺ et C₆H₄⁺ ont été moins épuisés que C₂H₂⁺, C⁺ et CH₃⁺ lors de l'augmentation du champ magnétique. Cela suggérait que la nucléation par les ions positifs était plus efficace à une intensité de champ magnétique plus élevée.

De façon parallèle, pour ce qui relève des anions, nous en avons décelé par spectrométrie de masse une seule espèce, soit le C₂H⁻. Celle-ci étant considérée comme l'anion primaire dans les plasmas d'acétylène, sa présence et la forte concentration de H₂⁺ devenaient l'indication claire de la contribution des anions dans le processus de nucléation des particules de poudre à travers la réaction suivante : C_{2n}H⁻ + C₂H₂ → C_{2n+2}H⁻ + H₂.

Le fait que nous n'avions pas détecté la présence d'anions de masse élevée par spectrométrie de masse n'attestait pas d'une manière claire leur absence dans le volume du plasma, sachant qu'en général, ils sont subtilement confinés par le champ de la charge d'espace. Pour aller plus loin dans la caractérisation des ions négatifs, *id est* en investiguant leur rôle dans la nucléation des

particules de poussière et en identifiant les espèces négatives dominantes dans le volume du plasma, la technique du photodétachement laser a été utilisée. À ce sujet, la valeur calculée de la section efficace du photodétachement correspondait aux anions C_2H^- , d'où l'indication de la dominance de ce type d'anions parmi les espèces négatives dans le volume du plasma. Ce résultat a bel et bien été confirmé par la relation linéaire entre la densité des ions négatifs (n_-) calculée par photodétachement et la densité des anions C_2H^- déterminée par spectrométrie de masse.

De plus, nous avons trouvé que le rapport de la densité des anions sur la densité électronique atteignait une valeur maximale de 0.1, ce qui laissait déduire que la décharge était électropositive dans toutes les conditions. Également, la densité des anions (n_-) augmentait-elle avec la valeur du champ magnétique, un constat attribué à l'amélioration du taux d'attachement dissociatif par rapport au taux de recombinaison.

Dès lors et au terme de toutes ces constatations, contrairement aux décharges d'acétylène non magnétisées initiées à de basses pressions, où les anions sont des précurseurs dans la formation des nanoparticules de carbone en raison de leur temps de résidence optimal dans le volume du plasma, nous avons relevé que le champ magnétique avait modifié de façon drastique la cinétique de la formation de ces particules dans notre réacteur. En effet, en favorisant la création des anions, le confinement des cations dans le volume du plasma ainsi que les réactions en chaîne des uns et des autres, le champ magnétique induisait la nucléation et la polymérisation des particules poudreuses à travers plusieurs voies (via les anions et les cations).

Somme toute, la résultante de la formation des anions et des cations de masse élevée par des réactions en chaîne impliquant respectivement C_2H^- et $C_2H_2^+$ était la synthèse des nanocristaux

de graphite. La coagulation de ces nanocristaux conduisait à la formation des grains de taille nanométrique. Un dépôt de HAP isolés ou partiellement empilés se révélait à la surface des grains, avant que ceux-ci n'aient subi une agrégation, constituant alors le noyau des particules de poussière. Ultimement dans ce processus de formation des particules de poudres, une couche de carbone amorphe se déposait à la surface des agrégats, aboutissant à des particules qui possèdent la caractéristique avérée et prépondérante de la forme du chou-fleur.

Conclusion et perspectives

Contrairement aux méthodes classiques qui nécessitent plusieurs étapes successives, les plasmas poudreux constituent une voie intéressante pour la production en une seule étape de couches minces composites formées par incrustation de nanopoudres dans une matrice en cours de croissance. La plupart des plasmas poudreux sont produits dans des décharges capacitatives dans des régimes de pression intermédiaire propices aux mécanismes de polymérisation en phase gazeuse. Cependant, un des problèmes rencontrés avec les décharges capacitatives est la forte dépendance de la taille des nanoparticules et poudres sur les conditions de décharge (temps de dépôt et puissance injectée).

Même dans des conditions de très basse pression (typiquement 1 mTorr) où on considère en général que les mécanismes d'interaction en volume sont faibles et que les mécanismes d'interaction plasma-surface dominant la cinétique de la décharge, il est tout de même possible de former des poudres en volume et de synthétiser des nanocomposites. Le champ magnétique peut jouer un rôle crucial dans les mécanismes de formation des poudres, ce qui est lié au temps de résidence des espèces. En fait, la présence du champ magnétique compense la très faible pression de travail en induisant un accroissement de la probabilité d'interaction dans la phase gazeuse inférant un impact sur les mécanismes de formation et d'évolution des poudres.

En plus, en travaillant à de basses pressions, on peut étudier la formation des particules de poudre dans des conditions similaires à celles dans les environnements cosmiques. Cela nous présente la possibilité de bien comprendre beaucoup de phénomènes qui se déroulent dans l'univers et qui peuvent mener à la formation de plusieurs sortes de corps cosmiques. D'autre

part, travailler à basse pression, en présence d'un champ magnétique externe dont la valeur est variable, donne la possibilité de contrôler tout le processus de synthèse des poudres. Ce sujet constitue un des plus grands défis dans le monde scientifique et industriel.

Dans ce projet, on a étudié l'impact du confinement magnétique sur le processus de la formation des nanoparticules de carbone dans un plasma d'Ar/C₂H₂ créé par une onde électromagnétique de surface. En plus, une caractérisation de la décharge a été menée afin d'identifier les espèces qui jouent le rôle de précurseurs de la synthèse des poudres dans le volume du plasma. En outre, l'effet du pourcentage d'acétylène dans le mélange du gaz et celui de la pression sont discutés.

Dans les décharges non magnétisées d'acétylène initiées à de basses pressions, les anions jouent le rôle de précurseurs dans la formation des nanoparticules de carbone puisqu'ils ont le temps de résidence le plus long dans le volume du plasma. Leur confinement est réalisé par le champ de charge d'espace du plasma tandis que les cations diffusent vers les parois sous l'effet de ce champ. En revanche, dans nos conditions, le champ magnétique modifie ce processus d'une façon drastique. En favorisant la création des anions et le confinement des cations dans le volume du plasma ainsi que leurs réactions en chaîne, le champ magnétique induit la nucléation et la polymérisation des particules poudreuses à travers plusieurs voies (à travers les anions et les cations).

Suite à la formation des anions et des cations de masse élevée par des réactions en chaîne à partir de C₂H⁻ et C₂H₂⁺ respectivement, la nucléation permet la synthèse des nanocristaux de graphite. La coagulation de ces nanocristaux conduit à la formation des grains de taille nanométrique. Un dépôt de HAP isolés ou partiellement empilés se forme sur la surface des grains avant qu'ils subissent une agrégation en formant le noyau des particules de poussière. La dernière étape de

formation des particules de poudre consiste en un dépôt d'une couche de carbone amorphe sur la surface des agrégats en formant des particules en forme de chou-fleur.

De plus, le rayon moyen des particules de poussière augmente de façon monotone avec le champ magnétique. Cela mène à conclure que le champ magnétique modifie la décharge de telle manière à augmenter l'efficacité du confinement électrostatique des espèces chargées négativement dans le volume du plasma.

Suite à ce travail, l'effet du champ magnétique ainsi que celui de la présence des particules de poudre dans la décharge sur la densité des atomes métastables et résonnants d'argon ont été bien analysés. De plus, une étude a été menée pour analyser la composition des couches minces formées sur les parois du réacteur, vu l'importance de ce processus qui se déroule sur ces parois ainsi que sur la surface des particules de poudre synthétisées. Ces deux études font le sujet de deux publications.

Un projet complémentaire à notre travail sera d'étudier le transport des nanoparticules dans une situation simple d'où la chimie est absente, soit un plasma de gaz rare (argon) dans lequel des nanoparticules seront injectées. Ces nanoparticules peuvent être créées par ablation laser d'une cible de carbone, dans un système connecté au réacteur, et injectées dans le plasma par un gradient de pression entre les deux systèmes.

Pour mener ces études, des diagnostics de photographie rapide peuvent être utilisés pour cartographier le mouvement de ces nanoparticules en fonction de l'intensité du champ magnétique. Les études seront réalisées soit en examinant la lumière émise lors des collisions entre les nanoparticules et le milieu ambiant ou en les éclairant avec un faisceau laser si aucun rayonnement n'est observé. L'analyse du mouvement des nanoparticules constitue à la fois une

sonde de la force subie par les nanoparticules dans le plasma et une sonde thermique tel que montré récemment. Enfin, l'influence de l'introduction de nanoparticules sur la stabilité du plasma peut être étudiée en mettant en évidence d'éventuelles fluctuations de la puissance réfléchie ou la présence d'oscillations sur le courant collecté par une sonde électrostatique. Des ondes acoustiques ioniques seront également excitées au moyen d'un système d'antennes et la modification subie par la vitesse de phase de l'onde sera examinée lorsqu'on procède à une injection de particules.

ANNEXE 1 : Contributions de l'auteur

La présente annexe clarifie ma contribution scientifique pour chacun des articles présentés.

Article 1

G. Al Makedessi, X. Glad, S. Dap, M. Rojo, R. Clergereaux and J. Margot, “Influence of a magnetic field on the formation of carbon dust particles in very low-pressure high-density plasmas”, 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 155203.

Ma contribution à cet article se situe premièrement au niveau du montage et de la mise en marche du système expérimental. De plus, j'ai accompli les expériences de laboratoire pour synthétiser et collecter les nanoparticules. De même, je les ai caractérisées en utilisant les techniques MEB (microscopie électronique à balayage) et micro-Raman. J'ai également contribué à l'interprétation des résultats et effectué la rédaction du premier jet de l'article.

Article 2

G. Al Makedessi, J. Margot and R. Clergereaux, “Characterization of magnetically confined low-pressure plasmas produced by an electromagnetic field in argon-acetylene mixtures”, 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 055007.

Ma contribution à cet article se situe principalement au niveau de la mise au point des diagnostics du plasma et de la prise des mesures expérimentales ainsi qu'à l'analyse et à l'interprétation des résultats. J'ai également effectué la rédaction du premier jet de l'article.

Article 3

G. Al Makedessi, A. Hamdan, J. Margot and R. Clergereaux, “Characterization by laser-induced photodetachment of anions formed during dust particle growth in a magnetically confined very low-pressure argon-acetylene plasma”, 2017 *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 085001.

Ma contribution à cet article se situe principalement au niveau de la mise au point de la technique du photodétachement et de la prise des mesures expérimentales ainsi qu’à l’analyse des résultats. J’ai également développé le modèle théorique et effectué la rédaction du premier jet de l’article.