HAL
open science

# Etude expérimentale d'une source plasma RF à configuration hélicon dans le mélange Ar/H2 : application à la gravure chimique de surfaces graphitiques dans le cadre des interactions plasma-paroi du divertor d'ITER

Thomas Bieber

**To cite this version:**

Thomas Bieber. Etude expérimentale d'une source plasma RF à configuration hélicon dans le mélange Ar/H2 : application à la gravure chimique de surfaces graphitiques dans le cadre des interactions plasma-paroi du divertor d'ITER. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0011 . tel-01749152

**HAL Id: tel-01749152**

**https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749152v1**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Faculté des Sciences et Technologies

École doctorale EMMA

# THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 9 mars 2012

pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'université de Lorraine**

**spécialité physique des plasmas et applications**

par

Thomas BIEBER

# Étude expérimentale d'une source plasma RF à configuration hélicon dans le mélange $Ar/H_2$. Application à la gravure chimique de surfaces graphitiques dans le cadre des interactions plasma-paroi du divertor d'ITER

**Composition du jury**

| | | |
|---|---|---|
| *Rapporteurs :* | Mme A. GRANIER | Directrice de Recherche, Université de Nantes |
| | M T. MINEA | Professeur, Université Paris Sud 11 |
| *Examinateurs :* | M B. PÉGOURIÉ | Ingénieur CEA, site de Cadarache |
| | M J. BOUGDIRA | Professeur, Université de Lorraine |
| | M L. de POUCQUES | Maître de conférences, Université de Lorraine (habilité à diriger des recherches) |
| *Directeur de thèse :* | M L. de POUCQUES | |

**Institut Jean Lamour – UMR CNRS 7198**

**Département de Chimie et de Physique des Solides et Surfaces**

**Equipe Expériences et Simulations des Plasmas Réactifs - Interactions plasma-surface et Traitement des Surfaces**

Mis en page avec la classe thloria.

# Remerciements

Ce travail de thèse n'aurait jamais vu le jour sans le concours de nombreuse personnes à qui je souhaite exprimer toute ma gratitude.

Je tiens dans un premier temps à remercier Ludovic de Poucques, qui m'a accompagné en tant que directeur au cours de ces années, pour sa disponibilité, sa patience et ses nombreux conseils.

Je remercie également Jamal Bougdira qui m'a accueilli dans le Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications (LPMIA) puis par la suite au sein de l'équipe ESPRITS du département de Chimie et de Physique des Solides et des Surfaces (CP2S) de l'Institut Jean Lamour.

Je souhaite remercier Agnès Granier, Directrice de recherche à l'université de Nantes et Tiberiu Minéa, Professeur des Universités à l'université Paris Sud 11 pour avoir accepté de lire mon manuscrit de thèse pour l'évaluer, ainsi que Bernard Pégourié, chercheur au CEA Cadarache pour sa participation à mon jury de thèse.

Je n'oublie pas non plus tous mes collègues qui m'ont aidé : Robert Hugon et Mohammed Belmahi pour nos discussions régulières et leur conseils avisés, Jean-Luc Vasseur pour son aide sur les lasers et Jean-Luc Briançon pour la partie électronique. Je pense également à Dominique Mulot et Jean-Georges Musset, de l'atelier de mécanique. Ce travail n'aurait jamais pu se faire sans leur participation. Je remercie également Sophie Klein et Nathalie Brenon pour leur disponibilité.

Je n'oublie pas la partie de notre équipe située sur le site des mines. Bien que n'étant dans les mêmes locaux que nous, ils ont toujours été là lorsque j'avais besoin d'eux.

Merci également à Ludovic Mouton, avec qui j'ai passé de nombreuses heures à tenter de comprendre les images MEB qu'il m'aidait à obtenir et Patrice Miska, qui a réalisé les analyses Raman.

Je n'oublie pas non plus les autres doctorants de l'équipe, avec qui j'ai passé d'excellents moments, qu'ils soient liés au travail ou aux loisirs : Sébastien Bardin, Simon Bulou, Simon Dap, et Xavier Glad.

Je remercie aussi mes amis de longue date, Yannick et Sana, qui sont toujours resté

présents, ainsi que ceux, plus récents, que je me suis fait lors des stages résidentiels du CIES.

Un très grand merci à ma famille, qui m'a toujours soutenu dans mes choix, quelles que soient les difficultés.

Enfin, je ne saurai trop remercier Amandine pour avoir toujours été a mes côtés, et ce malgré la distance nous séparant.

# Table des matières

**Introduction générale** **1**

**Chapitre 1 Introduction** **5**

1.1 Contexte scientifique : la fusion thermonucléaire par confinement magnétique 7

1.1.1 La fusion thermonucléaire contrôlée . . . . . 7

1.1.2 Le confinement du plasma . . . . . 9

1.1.3 Les réacteurs de fusion à confinement magnétique . . . . . 9

1.1.4 Problématique des interactions plasma-paroi dans les tokamaks . . 13

1.2 Caractérisation de l'interaction plasma-paroi carbonée dans les tokamaks . 16

1.2.1 Conséquences de l'interaction plasma-paroi . . . . . 16

1.2.2 Étude de l'interaction plasma-surface dans les expériences de laboratoire . . . . . 22

1.3 Les réacteurs de type hélicon . . . . . 30

1.3.1 Les sources hélicon . . . . . 30

1.3.2 Configurations à faible champ magnétique . . . . . 31

1.4 Conclusion . . . . . 32

**Chapitre 2 Dispositif expérimental et méthodes de caractérisation** **35**

2.1 Le réacteur à configuration hélicon . . . . . 37

2.1.1 Enceinte à vide . . . . . 37

2.1.2 Injection des gaz . . . . . 38

2.1.3 Champs magnétiques . . . . . 38

2.1.4 Source plasma . . . . . 40

2.2 Diagnostics plasma : dispositifs et méthodes . . . . . 42

2.2.1 Spectroscopie optique d'émission . . . . . 42

2.2.2 Fluorescence induite par laser : Généralités . . . . . 45

2.2.3 Fluorescence induite par diode laser . . . . . 46

2.2.4 Fluorescence induite par laser à oscillateur paramétrique optique . . 56
2.2.5 Fluorescence induite par laser à deux photons . . . . . 61
2.2.6 Sonde de Langmuir . . . . . 64
2.3 Techniques de caractérisation matériaux . . . . . 68
2.3.1 Microscopie électronique à balayage . . . . . 69
2.3.2 Spectroscopie Raman . . . . . 70
2.4 Bilan . . . . . 71

**Chapitre 3 Caractérisation des modes de couplage de la puissance RF 73**
3.1 Les modes de couplage identifiés dans le réacteur . . . . . 75
3.1.1 Mode capacitif . . . . . 75
3.1.2 Mode inductif . . . . . 77
3.1.3 Mode Trivelpiece-Gould ou mode TG simple . . . . . 79
3.1.4 Mode hélicon à bas champ . . . . . 81
3.2 Caractérisation de l'influence des paramètres sur les modes de couplage . . 84
3.2.1 Expériences en fonction de la puissance radio-fréquence . . . . . 84
3.2.2 Expériences en fonction de $B_{source}$ . . . . . 90
3.2.3 Influence de la pression $p$ . . . . . 93
3.3 Effet de l'ajout de $H_2$ sur les modes de couplage . . . . . 94
3.3.1 Impact sur la densité électronique . . . . . 95
3.3.2 Obtention du mode hélicon à bas champ . . . . . 96
3.3.3 Transition inductif-capacitif en fonction de la pression . . . . . 98
3.4 Conclusion . . . . . 99

**Chapitre 4 Étude de la destruction des niveaux métastables de $Ar$ et $Ar^+$ en mode inductif 101**
4.1 Influence du champ magnétique de confinement $B_{diff}$ sur les électrons en mode inductif . . . . . 103
4.1.1 Calcul des paramètres électroniques par le logiciel de la sonde de Langmuir . . . . . 104
4.1.2 Détermination des paramètres électroniques à partir de la fonction de distribution . . . . . 105
4.2 Étude de l'ion $Ar^+$ métastable en fonction de $B_{diff}$ . . . . . 109
4.2.1 Densité relative du niveau $3d^4F_{7/2}$ par TD-LIF . . . . . 109
4.2.2 Analyse de l'émission du plasma . . . . . 110

4.2.3 Densité relative des niveaux $3d^4F_{7/2}$ et $3d'^2G_{9/2}$ par LIF OPO . . . 113
4.3 Étude de l'argon neutre métastable en fonction de $B_{diff}$ . . . 116
4.3.1 Expériences . . . 116
4.3.2 Calcul des gains et des pertes . . . 118
4.4 Conclusion . . . 125

**Chapitre 5 Étude de la gravure du carbone par la source plasma dans le mélange $H_2/Ar$ 127**
5.1 Protocole expérimental . . . 129
5.1.1 Adaptation du réacteur . . . 129
5.1.2 Protocole de gravure . . . 131
5.1.3 Les échantillons carbonés . . . 131
5.1.4 Détermination du défaut de masse . . . 134
5.2 Étude de la source d'hydrogène atomique . . . 135
5.2.1 Mesure en fonction de la pression et de la proportion de $H_2$ . . . 136
5.2.2 Discussion . . . 137
5.2.3 Influence de la température du porte-échantillon sur la gravure chimique . . . 142
5.3 Caractérisation de la vitesse de gravure en fonction de $p$ et $T$ dans l'argon pur . . . 144
5.4 Analyse de l'état de surface après exposition des échantillons de GrFl 125 à la source. . . . 146
5.4.1 Analyse des échantillons par MEB . . . 146
5.4.2 Analyse des échantillons par spectroscopie Raman . . . 156
5.5 Étude de la gravure des composites C-C N11 utilisés dans Tore Supra . . . 161
5.5.1 Étude du la perte de masse . . . 161
5.5.2 Observation de l'état de surface . . . 163
5.6 Conclusion . . . 171

**Conclusion générale 175**

**Liste des figures 179**

**Liste des tableaux 189**

**Bibliographie 191**

# Introduction générale

La problématique des interactions plasma-paroi est l'un des grands défis scientifiques à relever pour avancer dans le développement de la fusion thermonucléaire contrôlée par confinement magnétique. En effet, les parois internes des réacteurs à fusion, et plus spécifiquement la partie basse (divertor ou limiteur), sont soumises à de très forts flux de particules et de chaleur provenant du plasma chaud. Des matériaux sont actuellement recherchés pour faire face à ces conditions extrêmes. Parmi ceux-ci, les composites à fibres de carbone sont utilisés de nos jours pour le limiteur du tokamak Tore Supra de Cadarache et le seront également lors de la phase de lancement du futur réacteur ITER, plus précisément pour son premier divertor. Face au plasma ces matériaux sont fortement érodés et les produits de cette érosion causent plusieurs problèmes. Tout d'abord ils vont généralement se co-déposer avec du combustible sur les parois pour former des dépôts contenant du tritium. Cela pose un soucis de sécurité vis à vis de la radioactivité de ce dernier. Ensuite, des poussières ou impuretés peuvent être créées et polluer le plasma en provoquant une dégradation de son confinement ainsi qu'une perte significative d'énergie pour le plasma de fusion. Un des objectifs à atteindre pour progresser dans ce domaine est donc de chercher à limiter ces phénomènes d'érosion, ou les conséquences qui leur sont associées.

Dans ce but, il est nécessaire de bien comprendre les processus physicochimiques à l'origine de cette érosion et des structures carbonées résultantes. Pour ces études, les relativement petits dispositifs de laboratoire jouent un rôle crucial car, i) ils sont plus accessibles que les grandes installations telles que Tore Supra ou JET, ii) ils peuvent être nombreux et très diversifiés, ce qui permet de dissocier les phénomènes fondamentaux à investiguer en fonction des conditions expérimentales, et iii) les sources plasma sont bien mieux contrôlables et ajustables que les réacteurs de fusion.

L'objectif de ces travaux de thèse est d'étudier la modification de la surface de matériaux carbonés (gravure et dépôts) obtenue dans un plasma $H_2/Ar$ à basse pression ($<$ Torr) pour apporter des informations sur les processus physicochimiques qui en sont à l'origine, tout en ayant la possibilité de s'approcher des conditions de plasma de bord d'un

tokamak (basse pression, partiellement ionisé et température relativement faible). Dans la mesure où cette thématique de recherche a été démarrée avec cette thèse sur un nouveau réacteur à configuration hélicon, un effort conséquent a été apporté pour caractériser la source plasma afin d'être capable de bien maitriser les conditions expérimentales de gravure par la suite. Le choix de ce dispositif a été fait car les sources radiofréquence (RF) de ce type sont réputées pour leurs fortes densités électroniques ($10^{11}$-$10^{14}$ $cm^{-3}$) obtenues à très basse pression (de l'ordre du mTorr). Cela pouvait donc permettre d'obtenir un fort taux de dissociation et constituer une excellente source plasma pour étudier en particulier la gravure chimique.

Les travaux expérimentaux présentés dans ce manuscrit peuvent donc être séparés en deux grandes parties. La première est focalisée sur l'étude du plasma par des diagnostics optiques et électriques, et la seconde sur les interactions plasma-surface carbonée associant diagnostics plasma et techniques de caractérisation de surface.

Le premier chapitre commence par un bref exposé sur la fusion thermonucléaire. Le principe, le fonctionnement des réacteurs de fusion de type tokamak, ainsi que les problèmes liés à l'interaction plasma-paroi y sont introduits. Nous nous intéressons ensuite à plusieurs travaux traitant des conséquences de ces interactions dans les tokamaks, et à d'autres développés en plasmas de laboratoire pour la gravure de matériaux carbonés. Enfin, la dernière partie présente succinctement les principales caractéristiques des réacteurs de type hélicon.

Le chapitre 2 est consacré au dispositif expérimental. Dans un premier temps, nous y décrivons le réacteur à configuration hélicon dans lequel ont été réalisées toutes les expériences présentées dans ce mémoire. La section suivante est dédiée aux diagnostics optiques et électriques développés pour caractériser le plasma, c'est-à-dire la spectroscopie optique d'émission, la fluorescence induite par laser (LIF) et la sonde de Langmuir. Leurs principes sont également rappelés, de même que les spécificités des différentes sources laser utilisées pour les expériences de LIF. La dernière section décrit brièvement les techniques d'analyse des échantillons : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie Raman.

Le chapitre 3 est consacré à la caractérisation du réacteur à configuration hélicon. La première section introduit les différents modes de couplage (puissance RF/plasma) identifiés dans le réacteur en plasma d'argon pur. La partie suivante montre l'influence des différents paramètres expérimentaux (puissance RF injectée, champs magnétiques, pression) sur l'occurrence des modes de couplage. Cela a été réalisé en mesurant la densité

électronique par sonde de Langmuir et la densité relative des ions $Ar^+$ à l'état métastable par LIF. Enfin la dernière section s'intéresse à la conséquence de l'ajout de dihydrogène dans le gaz d'argon sur la réalisation des différents modes, à l'aide des mêmes diagnostics.

Le chapitre 4 présente l'étude de la différence de comportement entre la densité électronique et la densité relative d'ions $Ar^+$ métastables mise en évidence dans le chapitre précédent. Ce phénomène a lieu en mode inductif et en présence d'un champ magnétique de confinement. La première partie est consacrée à l'influence du champ magnétique sur les densités et températures électroniques. La section suivante montre les résultats expérimentaux de LIF sur différents niveaux métastables de l'ion argon, et met en corrélation les variations de leur densité relative avec celles de la température électronique. Enfin une dernière section est dédiée à l'évolution de la densité d'un niveau métastable de l'argon neutre. Dans cette partie les résultats expérimentaux sont comparés à un modèle simple qui permet de calculer les variations de cette dernière, et d'expliquer un phénomène de destruction des états métastables sous certaines conditions expérimentales, d'où la différence de comportement entre la densité électronique et la densité d'$Ar^+$ à l'état métastable.

Le cinquième et dernier chapitre présente les travaux réalisés sur la source d'hydrogène atomique développée pour la gravure chimique des surfaces carbonées. La première section précise les modifications apportées au réacteur pour ce travail. Ensuite, des mesures de pertes de masse sont faites sur les échantillons de graphite exposés au plasma pour estimer une vitesse de gravure en fonction de plusieurs paramètres (pression, mélange gazeux, chauffage du porte-échantillon). Nous avons également cherché à corréler ces résultats à des mesures de densité relative d'hydrogène atomique obtenues par LIF à deux photons. La troisième section de ce chapitre porte sur la caractérisation de l'état de surface des échantillons de graphite en fonction des conditions expérimentales. La topographie de la surface y est étudiée par microscopie électronique à balayage et sa structure par spectroscopie Raman. Enfin, la dernière partie traite de la gravure de tuiles de composite carbone/carbone utilisées dans Tore Supra et fournies par le CEA Cadarache. L'efficacité de leur gravure, leur état de surface et leur structure sont analysées par les mêmes moyens que précédemment et sont comparés aux résultats des échantillons de graphite.

Enfin, ce mémoire se termine par une conclusion générale qui propose également des perspectives à ce travail de thèse.

# Chapitre 1

# Introduction

## Sommaire


**1.1 Contexte scientifique : la fusion thermonucléaire par confinement magnétique . . . 7**

1.1.1 La fusion thermonucléaire contrôlée . . . 7

1.1.2 Le confinement du plasma . . . 9

1.1.3 Les réacteurs de fusion à confinement magnétique . . . 9

1.1.4 Problématique des interactions plasma-paroi dans les tokamaks 13

**1.2 Caractérisation de l'interaction plasma-paroi carbonée dans les tokamaks . . . 16**

1.2.1 Conséquences de l'interaction plasma-paroi . . . 16

1.2.2 Étude de l'interaction plasma-surface dans les expériences de laboratoire . . . 22

**1.3 Les réacteurs de type hélicon . . . 30**

1.3.1 Les sources hélicon . . . 30

1.3.2 Configurations à faible champ magnétique . . . 31

**1.4 Conclusion . . . 32**

Ce chapitre introduit le contexte scientifique de notre activité de recherche ainsi que les choix initiaux réalisés pour démarrer cette nouvelle thématique au sein de notre équipe. La première section est dédiée à un rappel des principes de base de la fusion thermonucléaire contrôlée, à la description des machines de fusion de type tokamak et de la problématique de l'interaction plasma-paroi dans ces réacteurs.

La section suivante donne un résumé de plusieurs études menées sur les composants faisant face au plasma (CFP) dans les tokamaks et sur les conséquences de leur exposition au plasma.

Enfin, la dernière section décrit les principales caractéristiques des réacteurs de type hélicon, afin d'expliquer le choix d'un tel dispositif pour réaliser les travaux présentés dans cette thèse.

## 1.1 Contexte scientifique : la fusion thermonucléaire par confinement magnétique

### 1.1.1 La fusion thermonucléaire contrôlée

Selon différentes estimations [proa, prob], les besoins énergétiques mondiaux devraient être multipliés par 2 à 3 d'ici à 2050. De plus, le modèle énergétique à base d'énergies fossiles (charbon, gaz, pétrole) est de plus en plus remis en question à cause de l'épuisement, à terme, de ces ressources ainsi que de leur impact environnemental (rejets de gaz à effets de serre). Afin de répondre à cette demande croissante, il est nécessaire d'élargir le panel de sources d'énergies. Celles-ci doivent bien entendu répondre à des contraintes économiques, mais elles doivent également satisfaire des critères de respect de l'environnement, notamment en terme d'émission de gaz à effet de serre (comme le $CO_2$), de sureté d'utilisation et d'abondance des ressources.

La fusion thermonucléaire, qui consiste à faire fusionner deux noyaux légers, constitue l'une des pistes envisagées. Cette réaction dégage de l'énergie délivrée sous forme d'énergie cinétique des produits formés. La réaction de fusion réalisable sur Terre la plus favorable énergétiquement est celle faisant intervenir le deutérium ($^2_1D$) et le tritium ($^3_1T$) (figure 1.1). Cette réaction libère un neutron ($^1_0n$) de 14,1 MeV et un noyau d'hélium ($^4_2He$) de 3,4 MeV (1 eV valant 1,6 $10^{-19}$ J ou 11 600 K) :

$$^2_1D + ^3_1T \longrightarrow ^4_2He \ de \ 3,4 \ MeV + \ ^1_0n \ de \ 14,1 \ MeV \tag{1.1}$$

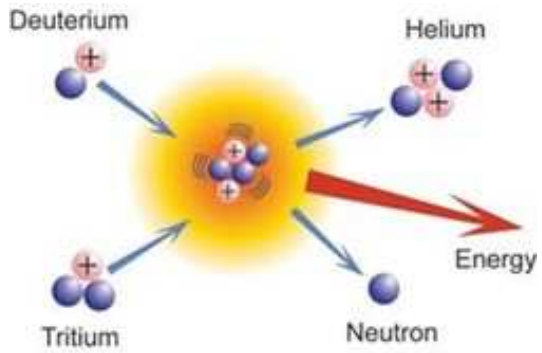


FIGURE 1.1 – Réaction de fusion deutérium-tritium. [ITE]

Le deutérium est présent de manière abondante dans l'eau de mer et pourrait être extrait à un coût acceptable (∼1$/g [Wes87]). Le tritium quant à lui n'existe pas à l'état naturel sur Terre puisqu'il est radioactif avec une période de demi-vie de 12,3 ans. En revanche, il peut être produit à partir d'une réaction entre les neutrons issus des réactions de fusion et du lithium (relativement abondant sur Terre) :

$$^{6}Li + n \longrightarrow ^{3}_{1}T + ^{4}He + 4,8\ MeV \tag{1.2}$$

$$^{7}Li + n + 2,5\ MeV \longrightarrow ^{3}_{1}T + ^{4}He + n \tag{1.3}$$

Le seul combustible radioactif serait donc créé directement dans le réacteur.

La principale difficulté pour réaliser la réaction de fusion thermonucléaire est d'arriver à surmonter la répulsion coulombienne entre les noyaux. Pour cela, il est nécessaire d'élever la température des particules de deutérium et de tritium à des températures de quelques dizaines keV. Dans ces conditions, le gaz de deutérium/tritium est un plasma totalement ionisé.

Étant données les conditions nécessaires à la réalisation de la fusion, celle-ci n'est pas sujette à des risques d'emballement comme c'est le cas pour la fission thermonucléaire (pas de réactions en chaîne). De plus, les seuls déchets radioactifs produits sont les éléments du réacteur exposés au plasma qui seraient activés par bombardement neutronique. Ceux-ci devraient retourner à un niveau de radioactivité naturelle au bout d'une centaine d'années, contrairement aux déchets issus de la fission qui restent radioactifs plusieurs centaines de milliers d'années.

Si l'on rajoute à cela que les réactifs nécessaires (deutérium et lithium) sont très

abondants et bien moins cher, et que la réaction n'émet pas de gaz à effet de serre, la fusion thermonucléaire constitue une source d'énergie qui répondrait aux critères économiques, environnementaux et sécuritaires présentés plus haut. Il s'agirait donc d'une option viable pour développer une future source d'énergie électrique.

### 1.1.2 Le confinement du plasma

Les réactions de fusion sont celles qui produisent l'énergie libérée par les étoiles. Au sein de celles-ci, les forces gravitationnelles permettent d'atteindre des conditions de pression, de température et d'ionisation nécessaires à l'entretien des réactions de fusion. Sur Terre, le confinement gravitationnel n'est pas accessible. De plus, il est évident qu'aucun matériau n'est assez résistant pour contenir un plasma de 100 millions de K (10 keV). Il a donc été nécessaire de trouver un moyen de confiner le plasma chaud de fusion. Deux approches sont actuellement étudiées : le confinement inertiel et le confinement magnétique.

La fusion par confinement inertiel utilise des lasers pour amener un petit volume de combustible (cible de deutérium/tritium) à des températures et des pressions très élevées (quelques dizaines de millions de degrés et quelques dizaines de millions de fois la pression atmosphérique). Avec cette méthode le confinement est appliqué sur des temps extrêmement courts (de l'ordre de $10^{-11}$ s). L'objectif est d'obtenir le plus de réactions de fusion possibles durant ce temps. Afin d'envisager d'utiliser cette approche pour construire des réacteur produisant de l'énergie, certain problèmes majeurs subsistent. Par exemple, les installations actuelles ne peuvent réaliser que quelques tirs par jour, alors qu'il en faudrait 1 à 10 par seconde.

Par conséquent, la recherche s'intéresse également à la fusion par confinement magnétique, qui est celle qui nous intéresse. Elle consiste à totalement ioniser un gaz en le chauffant à des températures très élevées sur un temps long (quelques secondes à plusieurs minutes). Le plasma ainsi créé (quelques $10^{20}$ électrons/$m^{-3}$) est confiné grâce à un champ magnétique intense (plusieurs teslas) refermé sur lui même.

### 1.1.3 Les réacteurs de fusion à confinement magnétique

Il existe diverses configurations de champ magnétique pour les réacteurs de fusion. Leur but est de confiner le plasma dans un tore. La plus répandue est la configuration tokamak.

Dans un tokamak, le champ magnétique a deux composantes : une toroïdale, suivant la direction du tore, et une poloïdale perpendiculaire à la première. Leur combinaison donne un champ magnétique hélicoïdal très efficace pour le confinement des particules chargées.

Comme l'illustre la figure 1.2, le champ magnétique toroïdal est créé par des bobines

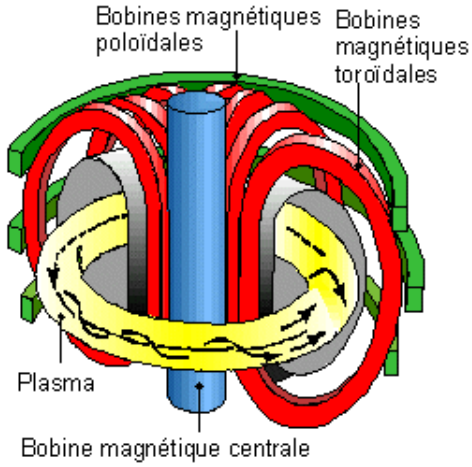


FIGURE 1.2 – Schéma de la configuration tokamak. [tok]

extérieures. La bobine centrale est utilisée pour induire un très fort courant électrique dans le plasma (plusieurs MA) qui va générer le champ magnétique poloïdal. Enfin des bobines poloïdales extérieures servent à améliorer le contrôle du plasma (forme géométrique et positionnement du plasma dans la chambre).

Parmi les réacteurs de fusion de type tokamak, nous pouvons en citer plus particulièrement trois.

*Tore Supra*

Le premier est le réacteur Tore Supra (figure 1.3) développé par le CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) sur le site de Cadarache. Ses principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 1.1. Le volume du plasma dans la chambre est de 25 $m^3$. Il est équipé de bobines toroïdales supraconductrices permettant de confiner des plasmas chauds de deutérium sur des temps très longs, de l'ordre de plusieurs minutes. Le record du monde de durée d'une décharge dans un tokamak a d'ailleurs été établi dans Tore Supra avec un temps de fonctionnement de 6 min 30.

| | |
|---|---|
| Grand rayon | 2,40 m |
| Petit rayon | 0,72 m |
| Champ toroïdal | 3,85 T |
| Courant plasma | 1,5 MA |
| Volume plasma | 25 $m^3$ |
| Durée de décharge | 10 à 400 s |

Tableau 1.1 – Principales Caractéristiques de Tore Supra.

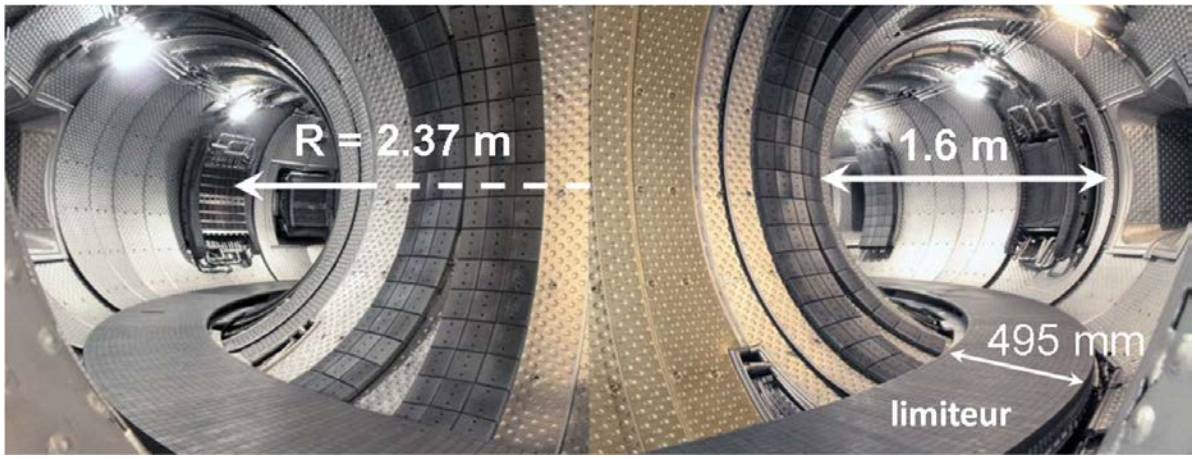


Figure 1.3 – Schéma du tokamak Tore Supra (CEA Cadarache). [Che10]

*JET*

Le second est le réacteur JET (Joint European Torus) situé en Grande-Bretagne. Cette installation est actuellement le plus grand tokamak du monde, dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau 1.2. Il détient le record du monde de puissance de fusion obtenue, avec 16 MW d'énergie fournie par les réactions de fusion pour 25 MW injecté dans un plasma de deutérium-tritium, atteignant ainsi un facteur Q (rapport entre l'énergie produite et l'énergie extérieure fournie au plasma) de 0,65.

| | |
|---|---|
| Grand rayon | 2,96 m |
| Petit rayon | 1,25 m |
| Champ toroïdal | 3,85 T |
| Courant plasma | jusqu'à 4,8 MA |
| Volume plasma | 100 $m^3$ |
| Durée de décharge | 10 à 60 s |

Tableau 1.2 – Principales caractéristiques du tokamak JET.

*ITER*

Enfin, nous pouvons présenter le futur réacteur ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) qui est la prochaine grande étape dans la recherche sur la fusion magnétique (figure 1.4). Sa construction est actuellement en cours sur le site de Cadarache, et devrait être terminée en 2020. Ce projet international représente un défi technologique de grande ampleur comme le montrent ses caractéristiques résumées dans le tableau 1.3. Il s'agit du plus gros tokamak jamais construit, avec un plasma de 830 $m^3$ de volume. Il sera équipé d'une technologie supraconductrice pour les bobine toroïdales et poloïdales. Après une phase de lancement en plasma de deutérium pur, il fonctionnera en deutérium-tritium pour accéder aux réactions de fusion (équation (1.1)). Les objectifs de sa phase d'exploitation sont : réussir à générer une puissance de 500 MW avec un apport de 50 MW (soit une facteur Q de 10) pendant 400 s, et maintenir des réactions de fusion pendant 1000 s en ne produisant que 250 MW (Q=5).

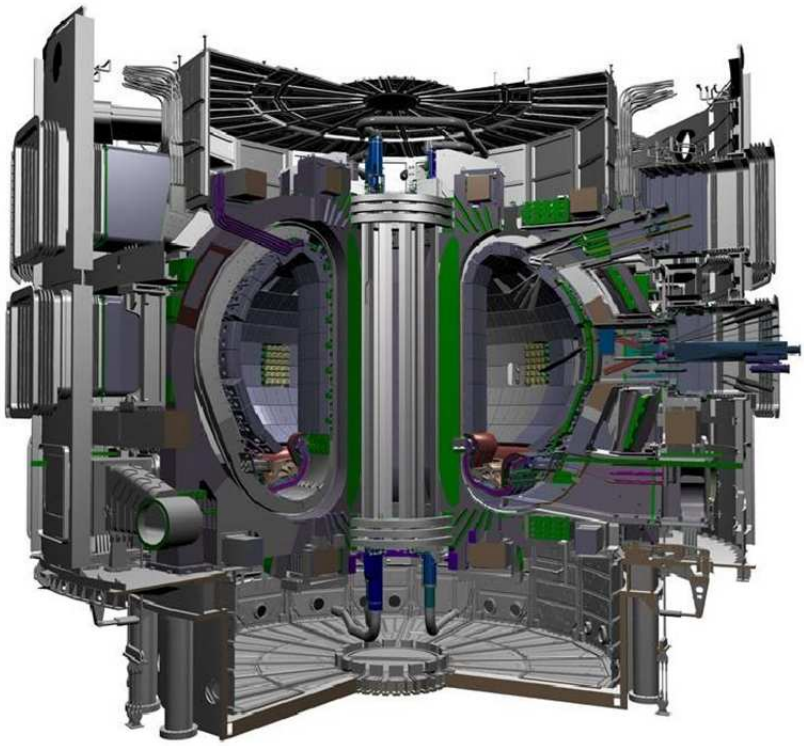

FIGURE 1.4 – Schéma du futur réacteur ITER. [ITE]

| | |
|---|---|
| Grand rayon | 6,20 m |
| Petit rayon | 2 m |
| Champ toroïdal | 5,3 T |
| Courant plasma | jusqu'à 15 MA |
| Volume plasma | 830 $m^3$ |
| Durée de décharge | jusqu'à 1000 s |

Tableau 1.3 – Principales caractéristiques du futur tokamak ITER.

### 1.1.4 Problématique des interactions plasma-paroi dans les tokamaks

Malgré le confinement magnétique, des particules sont transportées à travers le champ magnétique jusqu'à la paroi. Si celle-ci était parfaitement plane, il serait possible de générer un champ magnétique qui lui serait systématiquement parallèle, et les particules seraient alors réparties sur une large surface. Cependant, une telle configuration n'est par réalisable (irrégularités de surfaces dues aux tuiles composant la paroi, aux diagnostics, etc...) De plus, les flux de particules et d'énergie dus à ce transport ne sont pas poloïdalement uniformes ([Asa07, KG09]) à cause de la courbure des lignes de champ magnétique. Par conséquent, il a été décidé d'éloigner le plasma de la paroi pour limiter les effets néfastes des flux arrivant sur celle-ci. Néanmoins, il y a encore de fortes interactions entre le plasma et la paroi qui peuvent être très problématiques et qui nécessitent des nombreuses études sur l'érosion de celle-ci.

Par conséquent le réacteur a été conçu de telle sorte que la partie basse de la chambre récupère la majorité des flux d'énergie et de particules. Cet élément de la paroi est donc soumis en permanence à de très fortes interactions plasma-paroi.

Il existe deux configurations géométriques possibles pour la partie basse d'un tokamak : un limiteur ou bien un divertor

#### Configurations de la partie basse des tokamaks

*Le limiteur*

Le principe d'un limiteur (figure 1.5 (a)) est d'introduire une surface proche du plasma. Les particules s'échappant du plasma chaud délimité par la dernière surface magnétique fermée arrivent dans une zone appelée plasma de bord ou scrape-off layer (SOL) où la plupart d'entre elles sont guidées par les lignes de champ magnétique ouvertes sur le limiteur. Le plasma de bord ressemble fortement à un plasma froid car il a des températures électroniques inférieures à 5 eV et des densités de l'ordre de $10^{12}$ $cm^{-3}$ [SPB02].

La surface du limiteur est conçue de telle sorte qu'elle intercepte les lignes de champ magnétique en incidence rasante afin de répartir le dépôt de puissance sur la plus grande surface possible. Par exemple, Le tokamak Tore supra est équipé d'un limiteur (figure 1.3).

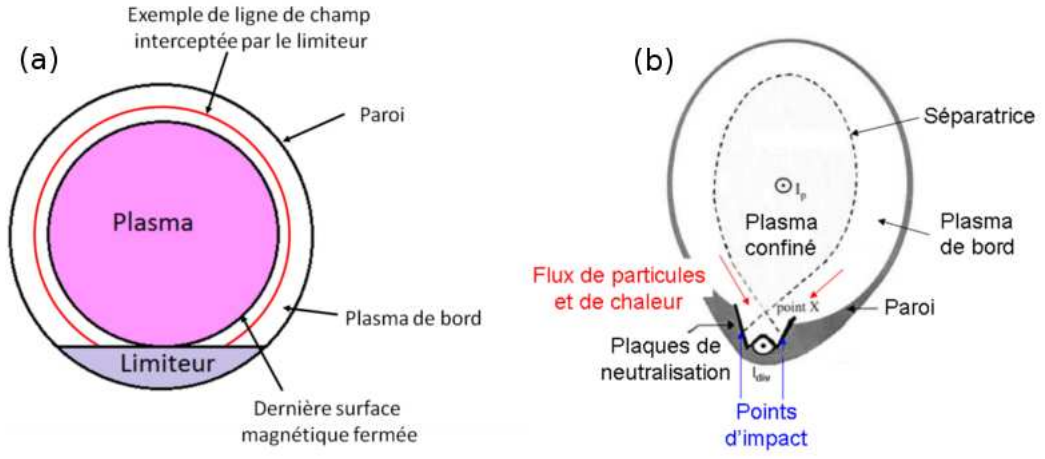


FIGURE 1.5 – Section poloïdale (a) d'un limiteur et (b) d'un divertor. [Che10]

*Le divertor*

Un divertor a pour but d'éloigner les zones de fortes interactions plasma-paroi du plasma de coeur en modifiant la géométrie du champ magnétique. La section poloïdale de cette configuration est illustrée dans la figure 1.5 (b). Une bobine toroïdale est ajoutée en dessous de la chambre pour croiser les lignes de champ en un point X, la surface magnétique passant par ce dernier étant appelée la séparatrice. Celle-ci dissocie la région du plasma chaud (à l'intérieur de la séparatrice) du plasma de bord (à l'extérieur). Comme pour le limiteur la plupart des particules atteignant la séparatrice ou entrant dans le plasma de bord est guidée sur le divertor par le champ magnétique. Cette configuration à l'avantage de limiter la contamination du plasma de fusion par les éléments éjectés de la zone de forte interaction. JET est équipé d'un divertor, comme le sera le futur réacteur ITER.

Ces deux configurations concentrent les flux de particules et de chaleur sur une surface réduite (le limiteur ou le divertor). Les matériaux constituant la paroi (aussi appelés composants faisant face au plasma ou CFP) sont donc soumis à des conditions très différentes selon leur localisation dans l'enceinte.

### Les composants faisant face au plasma

Les matériaux des CFP peuvent subir différentes contraintes thermomécaniques. Leur performance face à ces contraintes est indispensable pour obtenir des plasmas de fusion satisfaisants. Les propriétés à prendre en compte sont la conductivité thermique, les températures de fusion ou de sublimation, leur résistance à l'érosion (physique ou chimique), leur sensibilité à l'implantation de combustible et leur numéro atomique si elles contaminent le plasma de fusion. En effet, des éléments de la surface sont arrachés de la paroi et peuvent diffuser dans le plasma de coeur. Ces particules peuvent alors absorber une quantité significative d'énergie par collisions (ionisations multiples, gain d'énergie cinétique, excitation) qui ne peut plus être utilisée pour les réactions de fusion. Il est donc préférable que les éléments constituant le matériau aient un numéro atomique faible pour limiter ces pertes. De plus la matière issue de l'érosion de la paroi peut former des poussières et des impuretés qui se redéposent en piégeant du combustible. Ce phénomène de rétention pose des problèmes de sécurité notamment vis-à-vis de la radioactivité du tritium. Les principaux processus liés à l'interaction plasma-paroi sont détaillés dans la section suivante. Bien entendu, il n'existe pas de matériau à la fois léger, résistant mécaniquement, bon conducteur thermique et résistant aux réactions d'érosion. Par conséquent, différents matériaux peuvent être utilisés pour les différentes parties de la paroi, en choisissant le plus adapté selon les contraintes subies localement.

Pour ITER, trois matériaux ont été retenus selon les zones de la chambre : les composites à fibres de carbone (CFC), le béryllium et le tungstène. Les avantages et inconvénients de ces trois matériaux sont résumés dans le tableau 1.1.4.

La couverture de la chambre (hors divertor), qui recevra les flux les plus faibles, sera composée de béryllium, pour son faible numéro atomique et sa faible possibilité de rétention du tritium. Durant la phase de lancement, alors qu'ITER fonctionnera en plasma de deutérium, un divertor composé de CFC et de tungstène sera installé, car de nombreux tokamaks ont déjà fonctionné avec de parois en carbone. Enfin, lors de la montée en puissance et du passage en plasma deutérium-tritium, il sera remplacé par un divertor en tungstène, dont la durée de vie devrait être plus longue.

Notre travail portant sur les matériaux carbonés, nous nous intéressons plus particulièrement aux CFC et aux interactions qu'ils subissent.

Notons qu'en plus d'ITER, deux autres dispositifs en cours de construction auront leur paroi partiellement composée de CFC. Le premier est le tokamak JT60-SA à Naka, au Japon. Il sera équipé de bobines supraconductrices et d'un divertor en CFC. Le second est le réacteur Wendelstein 7-X à Greifsvald, en Allemagne. Il s'agit d'un stellarator (autre type de dispositif torique pour la fusion) qui sera lui aussi équipé d'un divertor composé

| matériau | avantage | inconvénient |
|---|---|---|
| **carbone composite à fibre de carbone (CFC)** | - Bonnes propriétés thermiques et mécaniques<br>- Pas de fusion du matériau<br>- Faible n° atomique | - Érosion chimique élevée<br>- Rétention du tritium<br>- Génération importante de poussières ou impuretés |
| **béryllium** | - Faible n° atomique<br>- Faible rétention du tritium | - Basse T° de fusion<br>- Érosion chimique élevée<br>- Toxique [SPB02] |
| **tungstène** | - Faible taux d'érosion physique<br>-Pas d'érosion chimique due à l'hydrogène | - Faible T° nécessaire pour limiter l'érosion<br>- n° atomique élevé<br>- Importante activation neutronique [SPB02] (devient radioactif par bombardement neutronique) |

TABLEAU 1.4 – Avantages et inconvénients des matériaux choisis pour les CFP d'ITER.

de CFC et de tungstène.

## 1.2 Caractérisation de l'interaction plasma-paroi carbonée dans les tokamaks

Cette section présente une partie de l'état de l'art sur l'étude de l'interaction plasma-paroi carbonée dans les tokamaks, plus précisément les produits formés en volume ou en surface.

### 1.2.1 Conséquences de l'interaction plasma-paroi

Au cours du fonctionnement du réacteur, les composants faisant face au plasma subissent un bombardement de particules issues de ce dernier. Leurs interactions donnent généralement lieu aux différents processus physicochimiques présentés dans la figure 1.6 :

- l'implantation du combustible dans la proche surface (quelques nanomètres de profondeur) ;
- la diffusion du combustible implanté dans le volume du matériau ;
- la recombinaison des isotopes d'hydrogène en molécules ;
- le piégeage du combustible par des liaisons fortes ou faibles ;
- l'érosion physique ou pulvérisation qui arrache du carbone de la surface [SV65] ;
- l'érosion chimique générée par l'hydrogène atomique, ou les ions hydrogènes de faible énergie [BR00], qui libère des hydrocarbures ($C_xH_y$) ;

– le dépôt de structures formées de carbone et d'hydrogène, ces dernières étant générées en surface ou en volume à partir des produits de l'érosion.

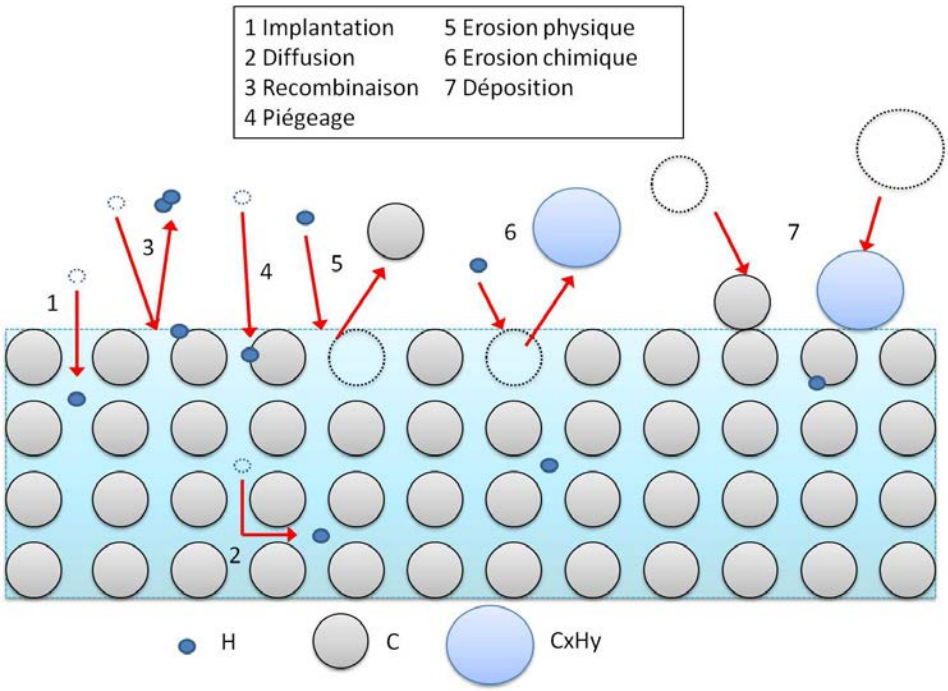


FIGURE 1.6 – Phénomènes causés par l'interaction plasma-paroi.

Les différents phénomènes d'érosion mènent donc tout d'abord à la libération d'espèces hydrocarbonées. Celles-ci sont à l'origine de poussières ou d'impuretés (flakes) que l'on peut retrouver dans le plasma ou sur la surface, et de dépôts allant jusqu'à quelques centaines de $\mu m$ d'épaisseur [Win98, RCM+01, FSB+01]. Les dépôts et la surface des CFP peuvent alors contenir une proportion conséquente de combustible piégé (plus de 35% de leur masse) [Rot99], ce qui pose un réel problème de sécurité. En effet, les normes de sécurité imposent un maximum de 700 g de tritium dans la machine à cause de sa radioactivité. Or, les études sur la rétention estiment que cette limite sera atteinte en terme de combustible piégé en seulement 100 à 1000 décharges, chacune correspondant à 400 s de fonctionnement [RTL+08]. Il est donc nécessaire d'améliorer la compréhension de la formation de ces structures carbonées pour limiter ce piégeage du tritium dans le divertor d'ITER.

Après exposition au plasma, plusieurs zones peuvent être différenciées sur les CFP, comme l'illustre la figure 1.7 [DRT+09]. Elle montre une photographie d'une section du limiteur de Tore Supra après une campagne d'expériences pour le projet deuterium inventory in Tore Supra (DITS). Certaines zones ont subi une forte érosion, d'autres présentent un léger dépôt sur la surface, et enfin les dernières des dépôts plus épais.

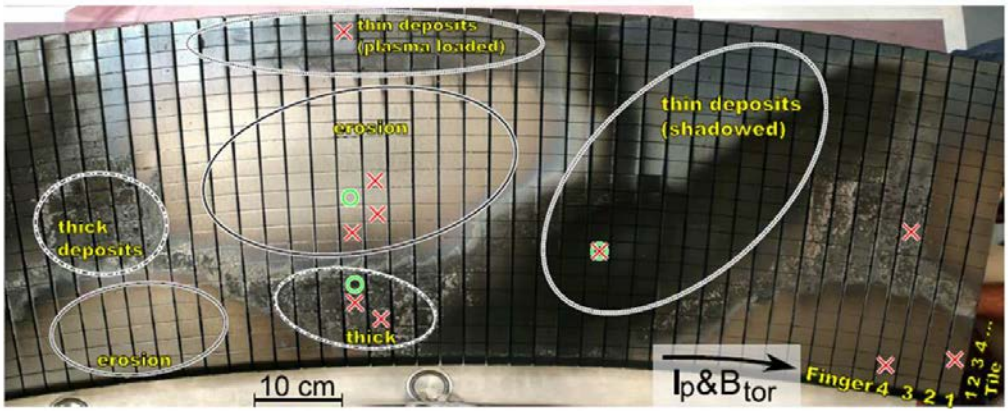


FIGURE 1.7 – Photographie d'un secteur du limiteur de Tore Supra faisant apparaître les zones d'érosion et de dépôt. [DRT+09]

### Zones érodées

Comme nous l'avons déjà souligné auparavant, le phénomène à l'origine de ces problèmes est l'érosion de la surface. Celle-ci peut être physique, c'est-à-dire due aux ions énergétiques qui viennent frapper la surface, ou chimique par interaction avec les atomes neutres d'hydrogène ou des ions d'hydrogène de faible énergie [BR00].

L'un des principaux effets remarqués sur les zones érodées est l'amorphisation d'une couche à la surface du matériau à cause du bombardement ionique [PGM+11] et l'apparition de dépôt au sein de la porosité du matériau. L'analyse de la composition de ces zones a révélé un faible taux de deutérium implanté en profondeur (de l'ordre de 10% du combustible perdu dans les parois [PBD+04]) et une faible adultération de surface (matériau composé à ∼5% de deutérium). Le problème de rétention n'est donc pas dû à une forte implantation dans ces parties de la paroi. La recherche de rétention s'est donc naturellement portée sur les poussières et les dépôts formés au cours des expériences.

### Zones présentant un dépôt à la surface

La figure 1.8 montre des images de microscopie électronique à balayage (MEB) de dépôts obtenus dans deux tokamaks différents : (a) TEXTOR et (b) Tore Supra [RMD+07]. Bien que les deux réacteurs utilisent des matériaux carbonés différents pour leurs CFP (graphite de haute pureté et fine granularité pour TEXTOR et CFC pour Tore Supra), les mêmes structures en pointes sont retrouvées dans les deux réacteurs. Ces dépôts ont été décollés puis analysés par microscopie électronique [Ric08]. Les images MEB de la

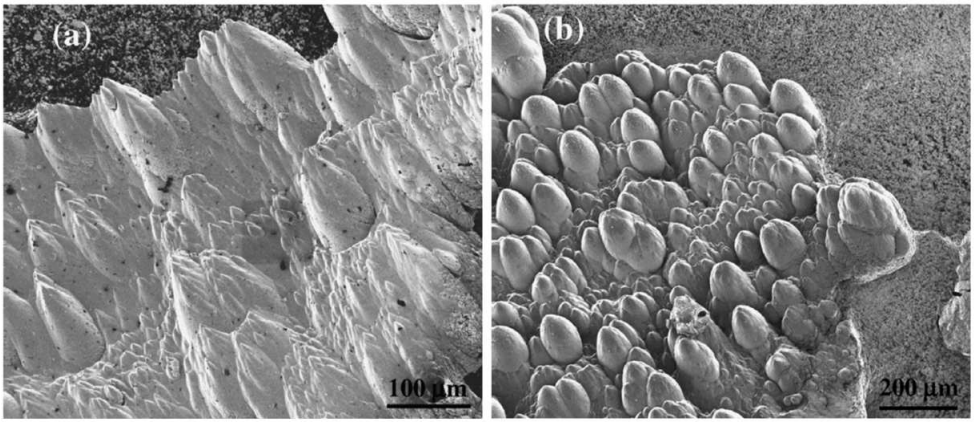


FIGURE 1.8 – Dépôts collectés sur les parois des tokamaks (a) TEXTOR et (b) Tore Supra. [RMD+07]

section d'un dépôt de TEXTOR (figure 1.9) révèlent une structure colonnaire assez similaire à celle d'un pyrocarbone, les colonnes se terminant en pointe dans une direction préférentielle.

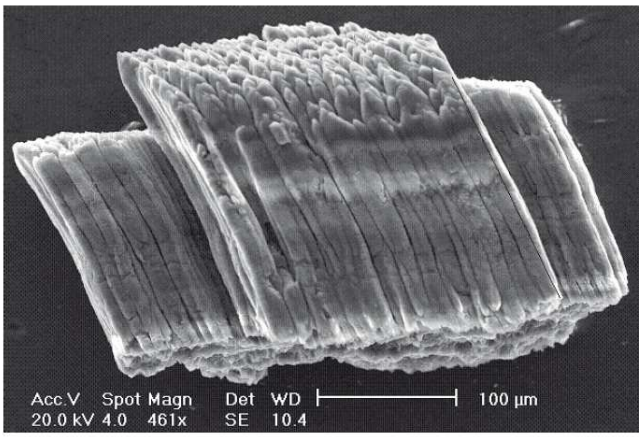


FIGURE 1.9 – Section d'un dépôt collecté dans le tokamak TEXTOR. [Ric08]

Ces dépôts en pointes sont formés de couches successives de carbone désordonné piégeant en général des nanoparticules de dimensions comprises entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres [Ric08, AMR+10], comme on peut le voir sur les images de la figure 1.10.

Des analyses par thermo-désorption programmée des dépôts de la section du limiteur de DITS [DRT+09] ont estimé le taux de deutération du dépôt dans Tore Supra à ∼20%, qui ajouté à la faible implantation de surface des zones érodées (∼5% du matériau), correspond à la moitié de la quantité totale de deutérium piégé dans la paroi. De nombreuses

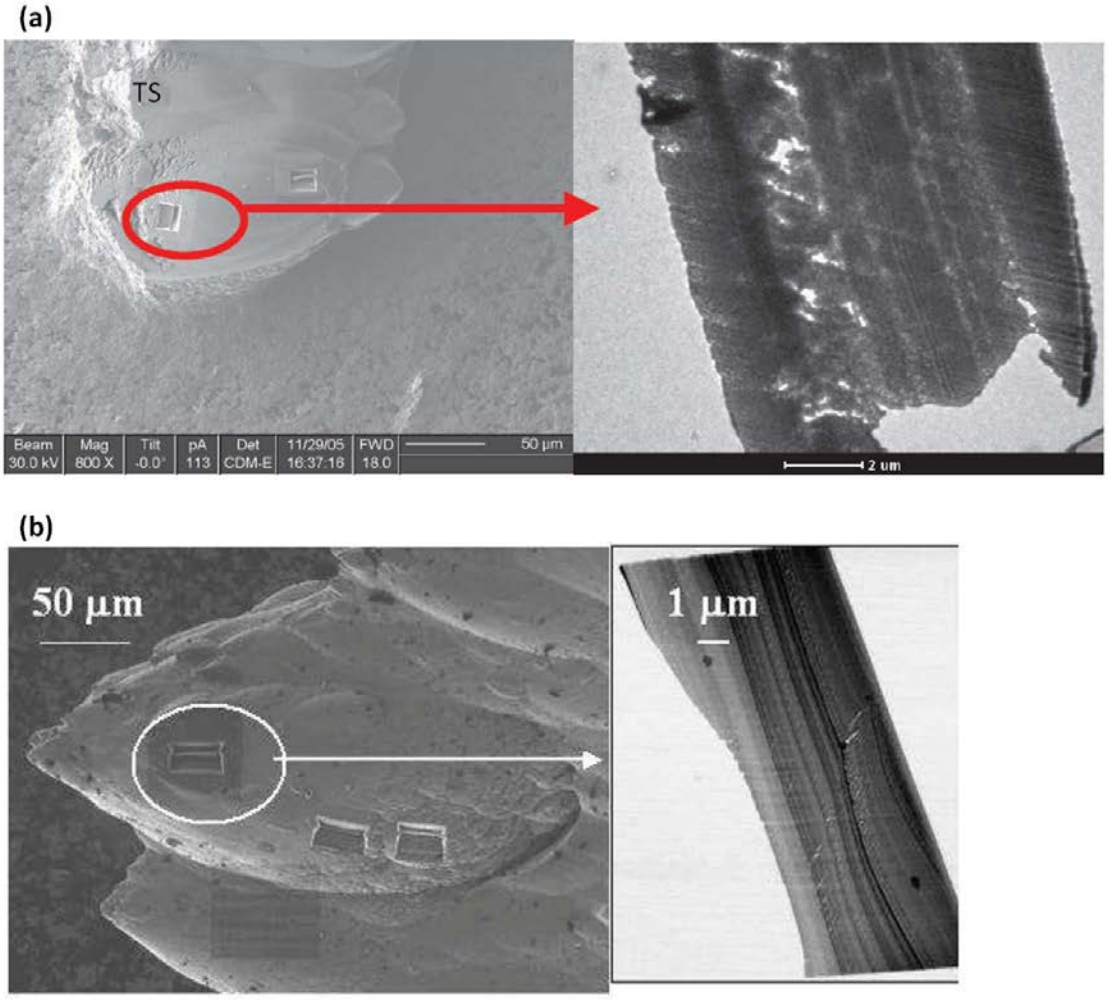


FIGURE 1.10 – Images des dépôts en pointe (par MEB à gauche) et de leur structure interne (par microscopie électronique à transmission à droite) issus (a) de Tore Supra et (b) de TEXTOR. [Ric08]

recherches s'intéressent donc au nettoyage des surface des dépôts carbonés pour éliminer le combustible piégé par ablation laser [IRP+11, VMD+11] ou encore par un plasma d'oxygène [FKK+10, TFH+09, DH09].

De manière générale, cette analyse a montré que 90 % du deutérium perdu dans les parois est dû aux dépôts.

### Structures carbonées déposées sur la surface

Enfin une partie de la recherche s'intéresse aux structures carbonées créées par l'érosion. Différents types ont été trouvés, comme l'illustre la figure 1.11.

Parmi ceux-ci, on distingue des impuretés (flakes) arrachées directement des dépôts

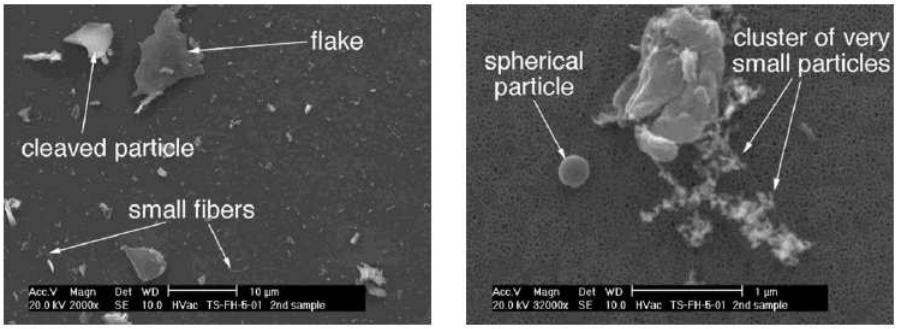


FIGURE 1.11 – Exemple des différents types de structures observés dans les tokamaks. [SPB02]

précédemment formés, des poussières sphériques ou encore des agglomérats de nanoparticules (structure filamentaire ou cluster). Ces derniers ont notamment été observés dans le tokamak MAST (figure 1.12 [APM+10]).

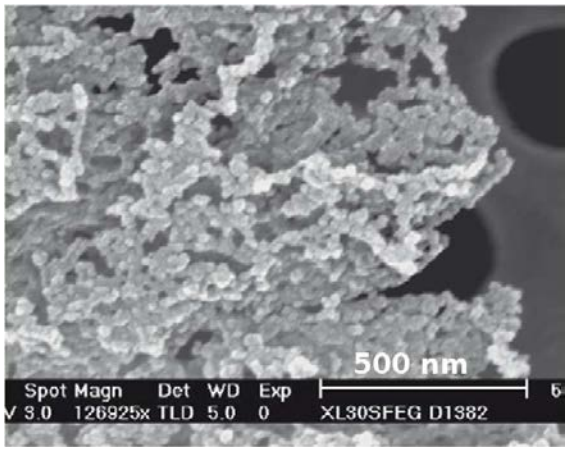


FIGURE 1.12 – Exemple de poussières récoltée dans le tokamak MAST. [APM+10]

La figure 1.13 présente les spectres Raman de dépôts carbonés récoltés à divers endroits du tokamak MAST. Ils peuvent être dissociés en deux catégories. La première donne deux pics bien distincts (courbes (a) et (b)), caractéristiques du graphite désordonné, alors que pour la seconde (courbes (c) et (d)), ces deux pics se rejoignent, formant un spectre plus typique de carbone amorphe. Cela indique un grande diversité dans la structure des poussières retrouvées dans un seul tokamak.

Afin de pouvoir limiter les problèmes liés à l'interaction plasma-paroi, il est très important de comprendre les mécanismes d'érosion et de formation des poussières, des impuretés et des dépôts. Pour cela, il est nécessaire d'étudier ces processus dans des environnements

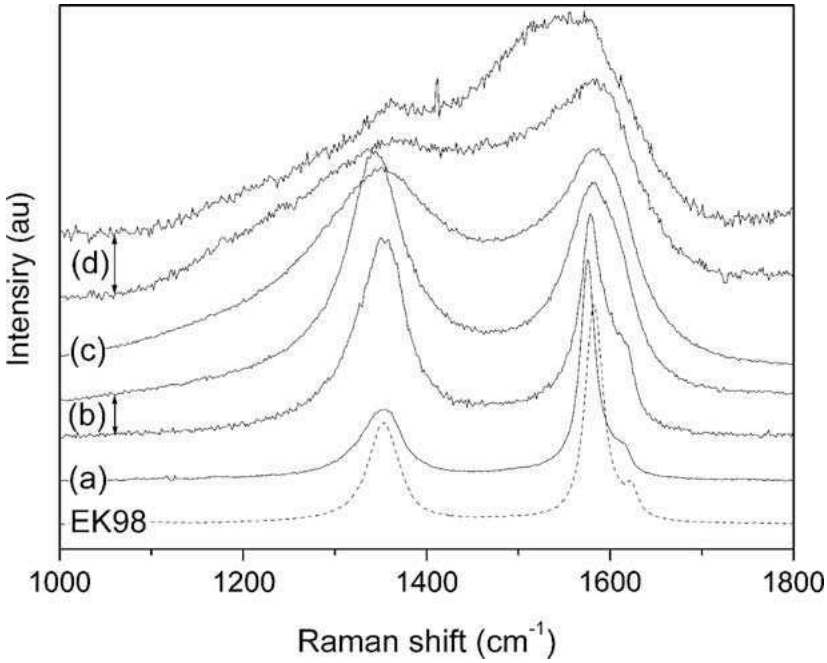


FIGURE 1.13 – Spectres Raman de poussières récoltées à divers endroits du tokamak MAST, ainsi que du matériau initial EK 98 (graphite polycristallin). Les légendes de (a) à (d) ne servent qu'à différencier les allures des courbes. [APM+10]

maîtrisés, afin d'isoler les paramètres expérimentaux pouvant les influencer. C'est pour cette raison que différentes études sont réalisées dans des plasmas de laboratoire. Ces dispositifs sont bien entendu plus accessibles au jour le jour que les tokamaks. La compréhension du fonctionnement de ces phénomènes nécessitant de contrôler les paramètres expérimentaux tels que la température de la surface, et la nature et le flux de particules, les expériences de laboratoire sont essentielles pour avancer dans cette thématique.

### 1.2.2 Étude de l'interaction plasma-surface dans les expériences de laboratoire

Les travaux de recherche sur l'interaction plasma-paroi en laboratoire se focalisent sur deux thématiques principales.

La première s'intéresse aux processus de formation et de croissance des poussières dans le volume du plasma à partir de précurseurs hydrocarbonés. Cette thématique, sans lien avec ce travail de thèse, est également développée au sein de notre équipe [PLH+08, DLP+08].

La seconde porte sur les phénomènes de gravure physique et chimique des matériaux, qui génèrent des poussières ou impuretés et des dépôts. Elles sont réalisées soit en utilisant

des faisceaux de particules, soit dans des réacteurs plasma de laboratoire. L'avantage des faisceaux est le contrôle de l'énergie des particules et du flux auquel est exposé la surface. Par contre, ils ne simulent pas la complexité d'un plasma contenant à la fois des neutres, des ions et des électrons. Ces derniers peuvent affecter la matière érodée, et donc la manière dont elle s'agglomère pour former des poussières dans la plasma par exemple. De plus, un faisceau de particules ne grave qu'une surface très limitée, à la différence d'un plasma qui peut interagir avec de larges surfaces, et permettre d'observer par exemple des phénomènes de transport de la matière érodée avant la formation d'un dépôt.

**la gravure physique**

La gravure physique de surfaces carbonées a dans un premier temps été étudiée de manière approfondie à l'aide de faisceaux d'ions (par exemple de deutérium [OIN+95] ou d'argon [UNO+96, OOU+97]). Ces expériences ont mis en évidence deux effets. Au niveau micrométrique, l'érosion aplanit la paroi en s'attaquant préférentiellement aux irrégularités de surface [EBR91]. Par contre, à l'échelle nanométrique, l'érosion augmente significativement la rugosité [CNW83] de la surface en faisant apparaitre des structures de pointes, de cônes ou encore des ondulations [Hab01] (figure 1.14). Cependant, la gravure physique seule n'est pas suffisante pour causer de telles structures [BBE+90] et la diffusion de surface a été avancée comme processus complémentaire.

L'un des principaux résultats de ces analyses concerne le processus de sublimation assistée par irradiation ionique (radiation enhanced sublimation ou RES) [EP96]. Il s'agit d'un phénomène propre au carbone causé par le bombardement ionique qui permet une érosion physique sans qu'il soit nécessaire que le carbone soit éjecté de la surface par transfert de quantité de mouvement. Son principe est le suivant : les ions incidents délogent des atomes de carbone vers l'espace intersticiel du réseau cristallin, créant des trous dans ce dernier. Ceux-ci sont appelés des défauts de Frenkel. Ces atomes peuvent alors diffuser jusqu'à la surface où ils sont faiblement liés (0,5-1 eV). Ils ne requièrent à ce moment là qu'un faible apport énergétique pour être éjectés. Le rendement de ce phénomène, bien qu'augmentant avec la température du substrat, diminue lorsque l'on s'approche des conditions de flux du plasma de bord d'un tokamak. Cela a été attribué aux forts flux ioniques, qui augmentent le nombre d'atomes intersticiels et de trous disponibles dans le matériau. Dans ce cas, le taux de recombinaison entre atomes intersticiels et trous serait fortement augmenté [UNO+96], et donc limiterait la quantité de carbone éjecté de la surface.

D'autres expériences ont réussi à reproduire des nanoparticules par bombardement ionique dans des réacteurs à plasma (par exemple en utilisant un cathode en graphite

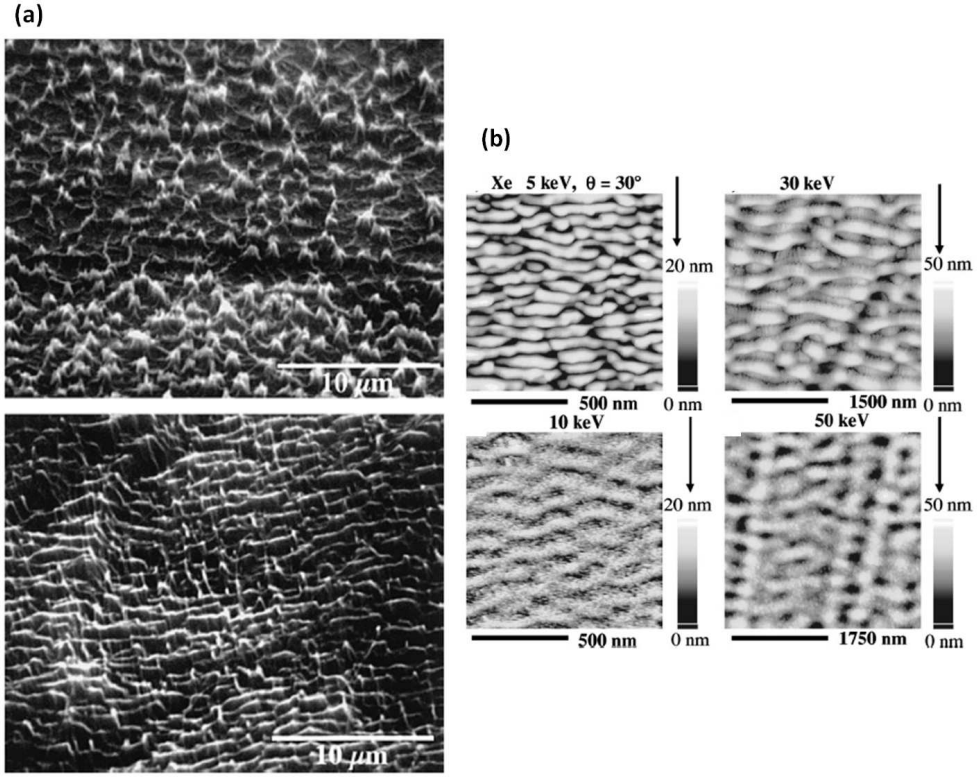


FIGURE 1.14 – (a) Images MEB montrant les structures en pointes dues à l'exposition de graphite pyrolytique à un flux d'ions argon à 5 keV d'énergie pendant 5 s. haut : incidence normale, bas : angle d'incidence 60°. [USS+98] (b) Ondulations nanométriques dues au bombardement ionique de graphite pyrolytique à un flux d'ion Xe. [Hab01]

dans une décharge plane d'argon à 200 mbar [AMR+10] et à 0,6 mbar [DA07]), comme le montre la figure 1.15. Ces particules se forment dans le plasma avant de se déposer à la surface lorsque la décharge est arrêtée.

Notons cependant que si les expériences de bombardement ionique permettent de créer des nanoparticules similaires à certaines ayant été collectées dans les tokamaks, la structure de la surface altérée ne ressemble pas à celles observées dans les réacteur de fusion à notre connaissance. De plus elles n'expliquent pas la formation des dépôts en pointes (figures 1.8 et 1.9). La gravure physique n'est donc probablement pas le seul processus d'importance dans les interactions plasma-surface dans les tokamaks. C'est pour cela que nous nous sommes intéressés à la gravure chimique.

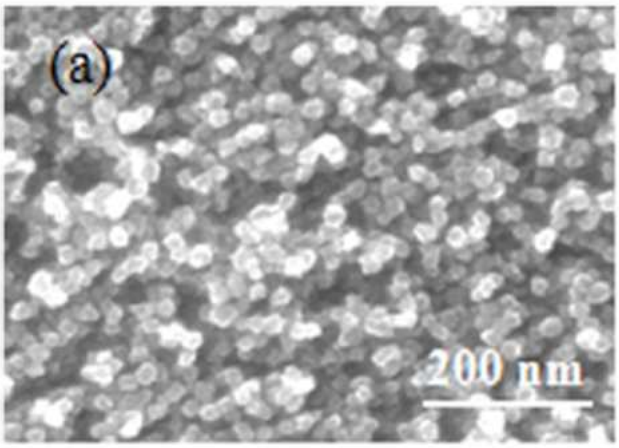


FIGURE 1.15 – Images MEB de nanoparticules carbonées obtenues dans une décharge plane d'argon à 200 mbar avec un électrode en graphite [AMR+10]

### la gravure chimique

La gravure chimique de surfaces carbonées par l'hydrogène est étudiée depuis les années 90 [PW85] dans le cadre de la synthèse de films de diamant [DMG97]. Plus récemment, d'autres études ont porté sur la formation de nanotubes de carbone par gravure chimique (par exemple [YII+10]), et sur la gravure de matériaux de type diamant par un plasma d'hydrogène [VJPW11].

La gravure chimique du carbone par l'hydrogène est en général réalisée par exposition de surfaces carbonées, soit directement à un plasma d'hydrogène (par exemple [TKU+09, GBR+97]), soit à faisceau d'hydrogène atomique créé par plasma [DMG97]. Ces expériences ont souvent déterminé l'efficacité de la gravure chimique en fonction de deux paramètres : le flux de particules sur la surface et la température de cette dernière comme le montre la figure 1.16. On peut voir sur celle-ci l'influence de la température du graphite sur l'efficacité de gravure du graphite par l'hydrogène atomique mesurée par différentes équipes. Ces résultats, bien que d'ordre de grandeur différents selon les mesures, s'accordent sur le fait que l'efficacité de gravure croit avec la température jusqu'à passer par un maximal entre 600 et 900 K selon les mesures, avant de diminuer.

Il est à noter que la plupart de ces études s'intéressent à la gravure chimique du carbone par l'hydrogène comme source de matériaux nécessaire à la formation d'un dépôt carboné sur un autre substrat. Elles sont donc focalisées sur les moyens d'augmenter l'efficacité des processus de gravure, et non sur l'état de la surface carbonée érodée. À notre connaissance, il existe peu de travaux sur la gravure chimique dans le contexte de la fusion.

Pourtant, il a été observé que le rendement de gravure chimique du graphite par un

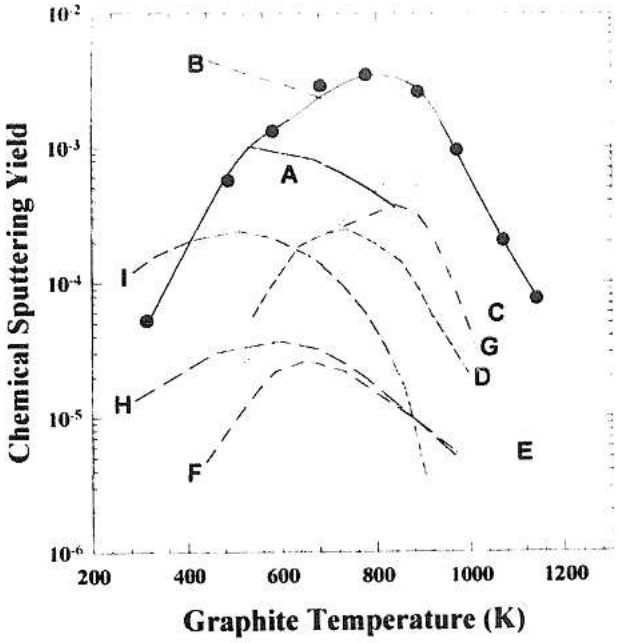


FIGURE 1.16 – Évolution de l'efficacité de gravure du graphite par l'hydrogène atomique en fonction de la température du substrat. • : [DMG97] ; A et B, Ref. [BO75] ; C, Ref. [SAH83] ; D et E, Ref. [Gou75] ; F et G, Ref. [PAHS84] ; H, Ref. [VFP84] ; et I, Ref. [VFP82].

plasma d'hydrogène est du même ordre de grandeur que celui de la gravure physique par faisceau d'ions $H^+$ [VH96] (figure 1.17 [TKU+09]). Ce processus ne peut donc pas être négligé dans la problématique de l'interaction plasma-paroi en plasma d'hydrogène ou de deutérium-tritium.

Certaines expériences de gravure sur les produits de gravure chimique ont généré des poussières qui se sont déposées à la surface. Celles-ci ont donc été étudiées [TKU+09].

### Analyse des poussières observées sur la surface

Par exemple, Takeguchi *et al.* [TKU+09] présentent différentes poussières caractérisées par microscopie électronique à balayage en fonction de la température de l'échantillon de graphite, dans un plasma à 30 Torr (voir figure 1.18). L'image (a) montre un agglomérat de nanoparticules assez similaire à ce que l'on a pu observer dans le tokamak MAST (figure 1.12). Dans les plasma froids ces dernières se forment par polymérisation dans le volume du plasma [LFD24, Hol00]. En augmentant la température, on retrouve des particules sphériques en structure de chou-fleur (images (b), (c) et (d)) que l'on retrouve également dans les tokamaks. Enfin, les poussières semblent s'organiser en diamant cristallin si l'on

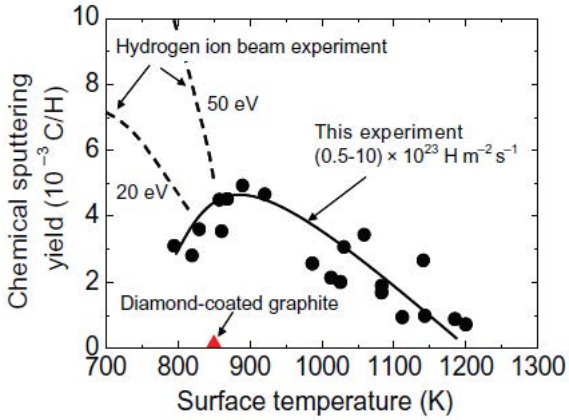


FIGURE 1.17 – Efficacités de gravure du graphite en fonction de la température de l'échantillon mesurées par exposition à un faisceau d'ions (en tirets) et à un plasma inductif ou ICP (points et traits pleins). [TKU+09]

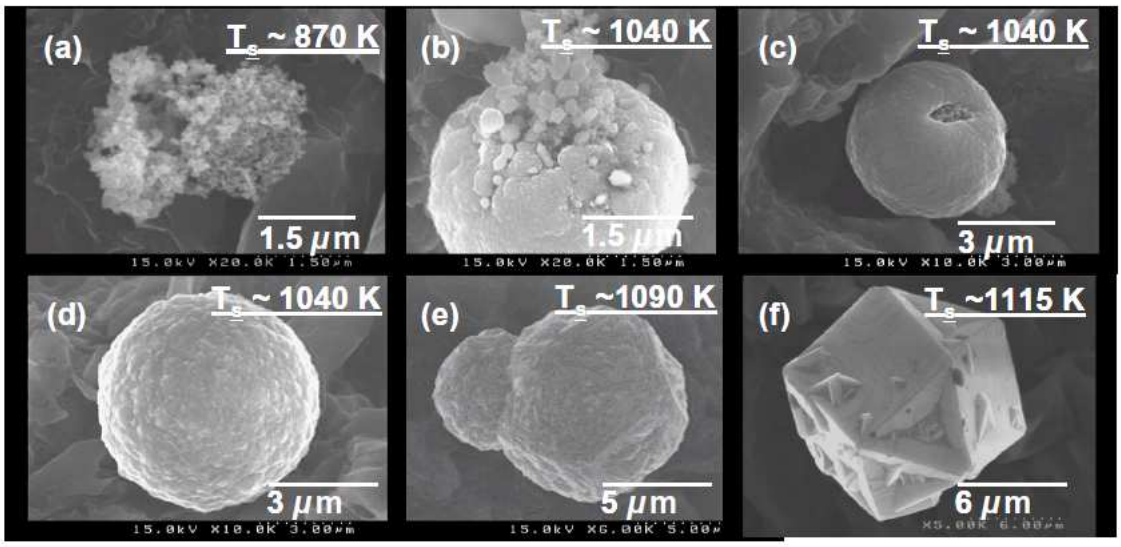


FIGURE 1.18 – Poussières observées après exposition de graphite à un plasma d'hydrogène en couplage inductif (ICP) à 30 Torr (flux d'hydrogène atomique $10^{23}$-$10^{24}$ $m^2s^{-1}$) en fonction de la température de l'échantillon. [TKU+09]

augmente encore la température (images (e) et (f)). Notons que ces poussières en diamant n'ont à notre connaissance jamais été observées dans les tokamaks alors que leur température de formation (∼1100 K) est atteinte par les surfaces des réacteurs de fusion. Cela peut être dû au fait que cette étude a été réalisée à une pression relativement élevée par rapport au plasma de bord d'un tokamak, et l'apparition de telles poussières montre les limites de tels travaux.

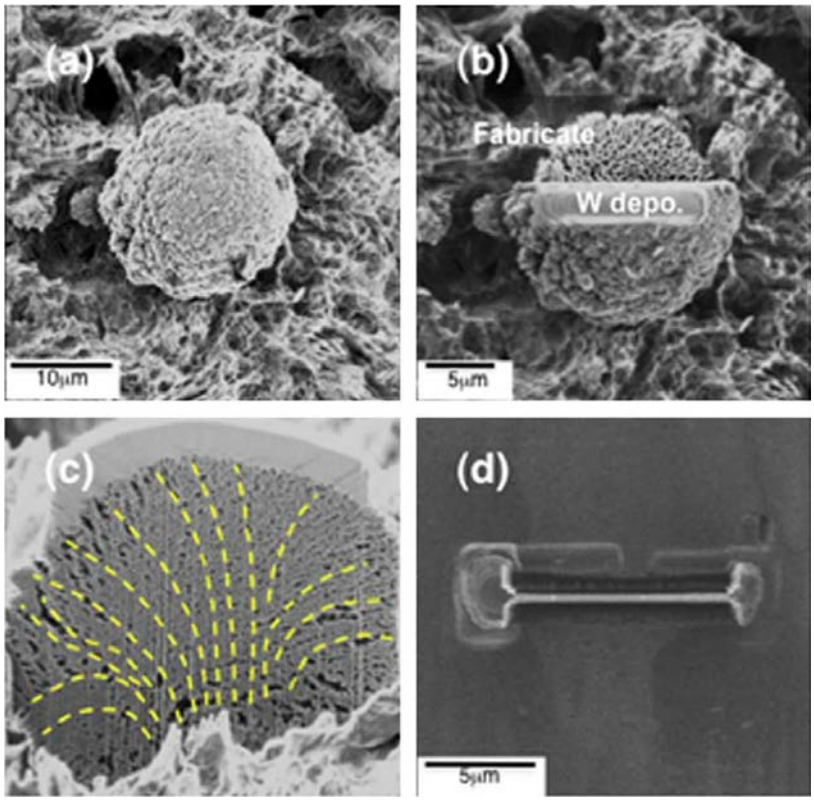


FIGURE 1.19 – Image MEB d'une poussière carbonée en chou-fleur obtenue dans le réacteur NAGDIS-II après exposition d'une cible de graphite à un plasma de deutérium. (a) poussière initiale, (b) après dépôt d'une couche de tungstène pour la fixer, (c) structure interne de la poussières après découpe par FIB ; (d) lamelle de 200 nm d'épaisseur découpée par FIB [OYT+09]

Les poussières en chou-fleur ont également été étudiées par Ohno *et al.* dans la machine NAGDIS-II destinée à tester les divertors [OYT+09]. Une de ces poussières a été découpée par faisceau d'ions focalisé (FIB) pour analyser sa structure interne (figure 1.19). Elles sont en réalité composées de nanoparticules organisées en nid d'abeille. Elles sont donc probablement constituées des mêmes particules que les agglomérats observés précédemment par [TKU+09] (figure 1.18 (a)). De plus, ils ont souligné que la structure interne de ces poussières en chou-fleur indique qu'elles se forment par agglomération sur la surface de l'échantillon, et non pas en volume comme cela est généralement admis dans la littérature.

De manière générale, on retrouve de grandes similitudes entre les poussières formées dans les tokamaks et celles générées dans les réacteurs de laboratoire. La gravure chimique joue donc probablement un rôle au même titre que la gravure physique dans la formation

de celles-ci, et ces travaux sont donc d'une grande utilité pour aider à déterminer les processus de formation de ces poussières sur la surface des CFP.

Il est à noter que ces études sur la gravure physique et chimique ne parlent pas de dépôts à la surface pouvant être corrélés à ceux retrouvés dans Tore Supra ou TEXTOR (figure [RMD+07]). Cependant, la croissance de films de pyrocarbone a beaucoup été étudiée dans des réacteurs de PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) à partir de plasmas d'hydrocarbures ($CH_4$ par exemple [SBW08]). Ces dépôt sont considérés comme étant formés par des processus de polymérisation en surface [AC71, HO76, WRR04], permettant la croissance.

Comme nous le verrons dans le chapitre 5, nous avons développé une source d'hydrogène atomique à basse pression ($< 1$ Torr) donnant non seulement des particules du même type que celle présentées dans cette section, mais également des croissances de surface pouvant former des plaques de dépôt dont la structure possède des points communs avec celle des dépôts en pointes (figure 1.8).

## 1.3 Les réacteurs de type hélicon

Cette dernière section introduit brièvement les décharges créées dans les réacteur à configuration hélicon. En particulier, nous indiquons les différents couplages puissance RF/plasma décrits dans la littérature, sans rentrer dans la complexité des détails théoriques, ce qui n'est pas le but de ce mémoire.

### 1.3.1 Les sources hélicon

Les réacteurs de type hélicon sont des sources radiofréquence (RF) dont le principe repose sur la transmission de la puissance au plasma par une antenne extérieure à l'enceinte à vide, en présence d'un champ magnétique. Le terme "couplage hélicon" vient en réalité de l'onde hélicon qui se ne propage que dans certaines conditions. Les plasmas obtenus dans ce type de réacteurs sont réputés pour avoir des densités électroniques très élevées ($10^{11}$ à $10^{14}$ $cm^{-3}$) dans le domaine des plasmas froids à basses pressions ($<$ 0,1 Torr), avec une injection de puissance relativement modérée (1-3 kW) [BC97]. Une description détaillée de la physique des réacteurs hélicon est donnée dans deux articles de revue publiés par Boswell et Chen [BC97, CB97].

L'onde hélicon semble se propager lorsque la densité électronique est supérieure à une densité critique [DBB04] dont la valeur est proportionnelle à celle du champ magnétique. Elle est fortement absorbée par le plasma. Cependant, les processus physiques à l'origine de l'efficacité du transfert de puissance ne sont pas encore bien compris actuellement. Chen avait proposé une théorie basée sur l'amortissement Landau [Che91], complétée par Degeling qui parle d'un amortissement Landau non linéaire [DB97]. Plus tard, Chen a réfuté cette théorie [CB99]. En 2002, Blackwell a mis en évidence la propagation d'ondes Trivelpiece-Gould (TG : ondes de surfaces électrostatiques se propageant le long d'un tube de plasma) pouvant être associées à un mode du même nom. L'étude de l'absorption de puissance de cette onde, ainsi que de modes acoustiques ioniques excités suite à une instabilité paramétrique [KSB+02], pourraient permettre d'expliquer l'efficacité du transfert de puissance.

Dans leur configuration standard, les réacteurs hélicon possèdent trois modes de couplages distincts. Les modes capacitif, inductif et hélicon [EB96] (également appelés E, H et W respectivement). La transition entre ces modes est caractérisée par un saut de densité (figure 1.20 (b)) et une modification du profil radial de densité électronique (figure 1.20 (a)) [FGK03]. Les transitions entre les modes sont extrêmement dépendantes de la géométrie du réacteur, du champ magnétique ainsi que de la forme l'antenne.

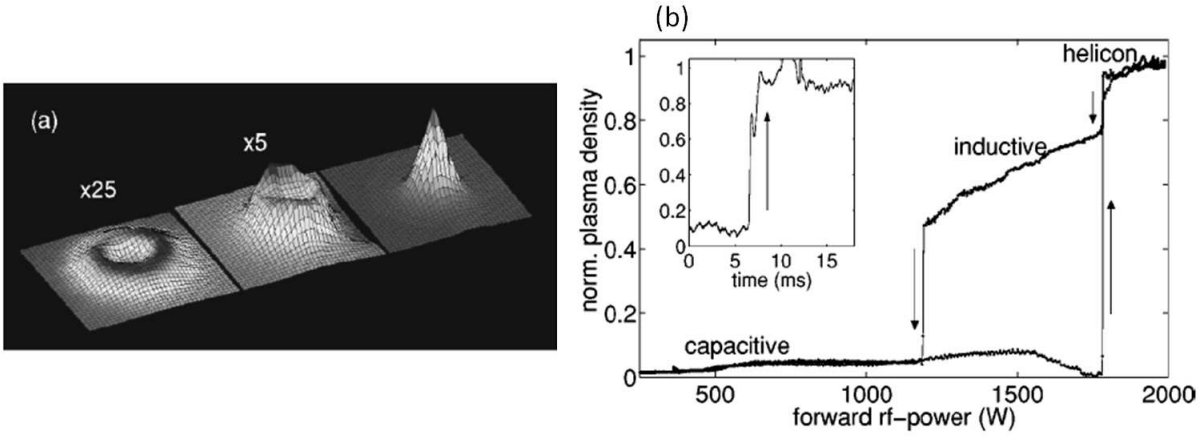


FIGURE 1.20 – Caractérisation des modes capacitif, inductif et hélicon (de gauche à droite sur les deux figures) dans un plasma d'argon. (a) profil 2D radial de densité électronique et (b) mise en évidence des transitions entre les modes et de l'hystérésis parfois présente. $p \simeq 2$ mTorr, $B = 850$ G, [FGK03]

### 1.3.2 Configurations à faible champ magnétique

Dans le cas de réacteurs à faible champ magnétique (inférieur à 100 G), un pic de densité électronique a été mesuré à plusieurs reprises (par exemple dans les travaux de Chen et Decker [CD92], de Chen et Chevalier [CC92], de Aossey et Chen [AC], ou encore de Lafleur, Charles et Boswell [LCB11]). La figure 1.21 montre certaines de ces expériences. Ce pic de densité électronique est associé à un mode nommé "hélicon à bas champ" par l'équipe de Boswell [LCB11], qui l'a observé à des puissances inférieures à 500 W.

Chen a cherché à expliquer ce phénomène. Sa première approche a été de s'intéresser au couplage en les ondes TG et hélicon [CJE+97]. Cependant, les simulations de ce couplage n'ont jamais permis de retrouver ce pic de densité. Ses travaux plus récents [Che03] sur le code HELIX développé par Arnush [Arn00], ont permis de modéliser l'apparition de ce pic à bas champ magnétique. Ses conclusions sont que ce pic est dû à une interférence constructive entre l'onde hélicon incidente et sa propre réflexion au fond du réacteur. D'un autre côté, l'équipe de Boswell semble considérer que ce pic n'est qu'une manifestation du mode hélicon à faible champ magnétique [LCB11]. Par conséquent, des études complémentaires sont encore nécessaires pour pouvoir expliquer clairement l'occurrence de ce mode.

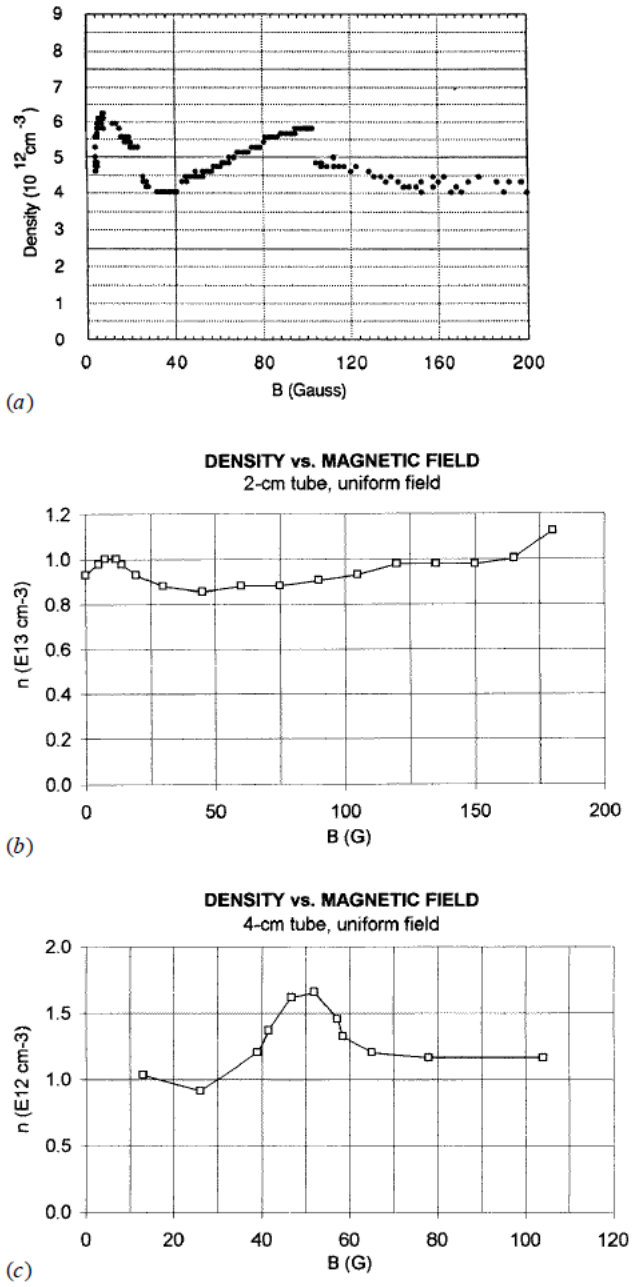


FIGURE 1.21 – Pics de densité électronique mesurés à bas champ magnétique (a) dans un tube de 2 cm de diamètre [CD92] : Argon pur, $p = 4$ mTorr, $P_{RF} = 800$ W, (b) dans un autre tube de 2 cm de diamètre [CC92] et (c) dans un tube de 4 cm de diamètre [CC92].

## 1.4 Conclusion

Les études antérieures sur les interactions plasma-paroi dans les tokamaks ont montré que les problèmes de rétention du combustible sont principalement concentrés dans les

matériaux redéposés à la paroi, qu'ils soient à l'état de poussières ou de dépôts. Ces derniers, ainsi que la contamination du plasma – autre effet problématique de l'interaction plasma-paroi – sont les conséquences des processus de gravure physique et chimique des composants faisant face au plasma. La compréhension de ces processus est donc un des enjeux majeurs pour limiter leur impact dans ces réacteurs. C'est dans ce but que notre équipe a décidé d'initier un projet de recherche sur la gravure chimique des matériaux carbonés dans un réacteur de laboratoire.

En considérant notre objectif, la configuration hélicon dispose de nombreux atouts. Dans un premier temps, elle dispose de cinq modes de couplages différents. Ces modes donnent accès à une très large gamme de conditions expérimentales pour étudier la gravure chimique. Nous pouvons générer des densités électroniques comprises entre $10^9$ et $10^{12}$ $cm^3$ pour des pressions allant du mTorr au Torr, avec des géométries très différentes (figure 1.20). Enfin, les conditions à hautes densités électroniques et faible pression permettent de s'approcher des conditions de plasma de bord d'un tokamak. Ces différentes raisons justifient donc le choix d'un réacteur à couplage hélicon pour ce travail de thèse, qui présente les premiers résultats de gravure chimique.

# Chapitre 2

# Dispositif expérimental et méthodes de caractérisation

## Sommaire


**2.1 Le réacteur à configuration hélicon . . . . . 37**

2.1.1 Enceinte à vide . . . . . 37

2.1.2 Injection des gaz . . . . . 38

2.1.3 Champs magnétiques . . . . . 38

2.1.4 Source plasma . . . . . 40

**2.2 Diagnostics plasma : dispositifs et méthodes . . . . . 42**

2.2.1 Spectroscopie optique d'émission . . . . . 42

2.2.2 Fluorescence induite par laser : Généralités . . . . . 45

2.2.3 Fluorescence induite par diode laser . . . . . 46

2.2.4 Fluorescence induite par laser à oscillateur paramétrique optique 56

2.2.5 Fluorescence induite par laser à deux photons . . . . . 61

2.2.6 Sonde de Langmuir . . . . . 64

**2.3 Techniques de caractérisation matériaux . . . . . 68**

2.3.1 Microscopie électronique à balayage . . . . . 69

2.3.2 Spectroscopie Raman . . . . . 70

**2.4 Bilan . . . . . 71**

Ce chapitre est consacré au dispositif expérimental ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisation mise en oeuvre au cours de mes travaux de thèse. La première section présente la source plasma utilisée au cours de cette étude. La deuxième section est dédiée aux différents diagnostics plasma - optiques et électrique - développés pour caractériser la source. Finalement, la dernière section décrit les différentes techniques de caractérisation des échantillons carbonés.

## 2.1 Le réacteur à configuration hélicon

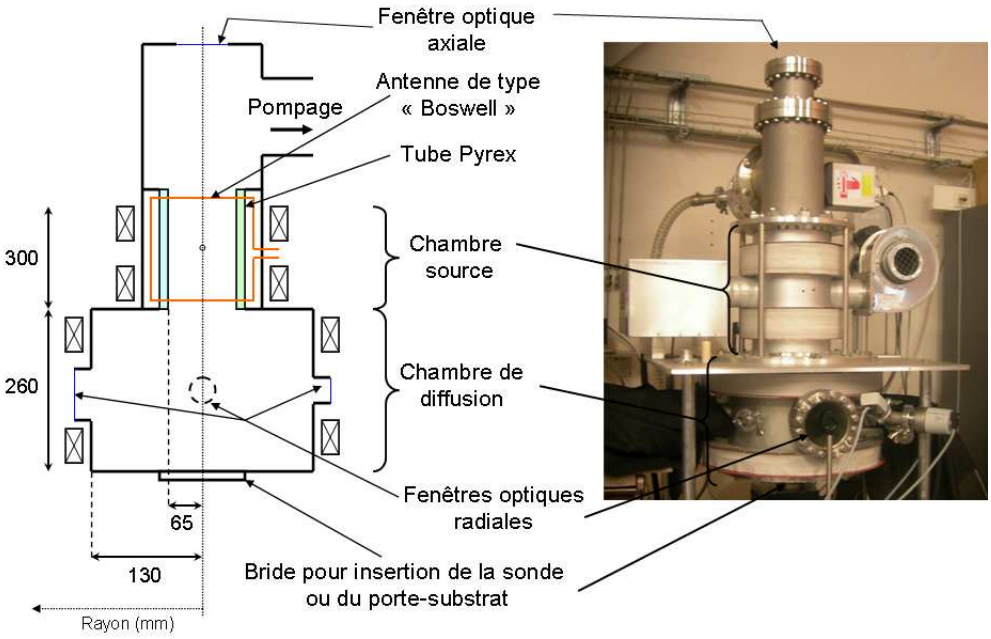


FIGURE 2.1 – Schéma et photographie du réacteur à configuration hélicon

### 2.1.1 Enceinte à vide

Le réacteur expérimental utilisé pour obtenir l'intégralité des résultats de ce manuscrit est présenté en figure 2.1. Il s'agit d'une réplique du réacteur développé par Pascal Chabert au Laboratoire de Physique des Plasmas (LPP) à Paris [PCCR05, CPC06, PCC07]. Il peut être décomposé en deux parties. La première est la chambre source, composée d'un tube en Pyrex de 132 mm de diamètre interne, de 9 mm d'épaisseur et de 300 mm de hauteur. Elle est prolongée par un cylindre de 320 mm de diamètre et de 260 mm de hauteur qui constitue la chambre de diffusion. Trois fenêtres optiques de 50 mm de diamètre et une de 100 mm de diamètre sont positionnées en croix à mi-hauteur de la chambre de

diffusion. Ces fenêtres sont en quartz, et sont donc transparentes au rayonnement à 205 nm nécessaire à l'un des diagnostics de spectroscopie laser. Une bride permettant l'insertion axiale d'une sonde de Langmuir ou d'un porte-échantillon se trouve au fond de la chambre de diffusion. D'autres brides radiales de 25 mm de diamètre servent à injecter les gaz dans le réacteur et à placer les différentes jauges de pression. Ce dispositif étant prévu pour fonctionner à basse pression (1 à 500 mTorr), un bon vide secondaire doit être obtenu. Le pompage est assuré par une pompe primaire à palettes (Adixen PPM 2021 I) ainsi que par une pompe turbo-moléculaire (Adixen ATP 400 C) afin d'obtenir un vide résiduel de $2.10^{-7}$ Torr, mesuré par une jauge à cathode froide (Pfeiffer IKR 251). Une jauge Pirani (Pfeiffer PCR 260) est utilisée pour contrôler la pression lors de la remise à l'air de l'enceinte. Enfin, la pression de travail est donnée par une jauge capacitive (Pfeiffer CMR 264). Cette jauge sert de référence à une vanne papillon de régulation de pression (VAT series 612 DN 160) placée à l'entrée de la pompe turbo-moléculaire, et permettant de travailler à pression constante.

### 2.1.2 Injection des gaz

Le mélange gazeux est contrôlé par plusieurs débitmètres (un débitmètre Aera FC-7700CD pour chaque gaz), et les proportions de gaz injecté sont modifiées par variation des débits massiques. Les expériences réalisées aux cours de ces travaux de thèse ont été effectuées dans les mélanges gazeux suivants : argon ($Ar$) pur, dihydrogène ($H_2$) pur et mélange $H_2/Ar$. La notation adoptée pour les mélanges est "$X/Y$ (x/100-x)" où x est le pourcentage de débit massique de l'espèce X injecté. Cette notation est en général accompagnée de la pression de travail $p$. Par exemple, les conditions $H_2/Ar$ 80/20 et 100 mTorr représentent un mélange de 80% d'hydrogène et 20% d'argon avec une pression maintenue à 100 mTorr. Les débits massiques utilisés vont de 10 à 50 sccm (standart cubic centimeters by minut).

### 2.1.3 Champs magnétiques

Des bobines de cuivre entourant le réacteur génèrent un champ magnétique statique au sein de celui-ci. Deux couples de bobines sont alimentées séparément par des générateurs de courant continu 0-5 A. La composante axiale du champ magnétique a été mesurée au centre de chaque chambre à l'aide d'un teslamètre JEULIN T100.

Le premier couple est situé au niveau de la chambre source et crée le champ magnétique $B_{source}$. La relation entre le courant appliqué $I_{source}$ et le champ magnétique mesuré au centre de la chambre source $B_{source}$ est linéaire comme on peut le voir sur la figure 2.2, la valeur maximale obtenue étant de 200 G. Ce champ magnétique influence le couplage

entre l'antenne RF et le plasma, et permet de sélectionner le mode de fonctionnement du réacteur.

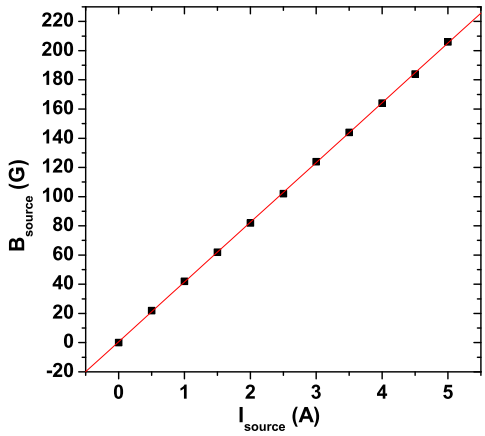


FIGURE 2.2 – Champ magnétique $B_{source}$ axial mesuré par teslamètre au centre de la chambre source en fonction du courant $I_{source}$ appliqué aux bobines.

Le second couple entourant la chambre de diffusion génère un champ magnétique $B_{diff}$ allant jusqu'à 100 G (courant correspondant dans les bobines : $I_{diff}$). Celui-ci constitue le champ de confinement limitant la perte des électrons du plasma de diffusion. La figure 4.5 présente les valeurs de $B_{diff}$ obtenues au centre de la chambre de diffusion en fonction de $I_{diff}$, ainsi que l'augmentation de la densité électronique $n_e$ avec $B_{diff}$, illustrant ainsi le processus de confinement des électrons.

Finalement, la figure 2.4 montre une simulation du champ magnétique créé par ces deux couples de bobines au sein du réacteur pour trois conditions différentes à l'aide du logiciel FEMM (Finite Element Method Magnetics). On peut y voir l'intensité du champ magnétique par les nuances de gris ainsi que les lignes de champs. La première image (a) montre le cas où seul $B_{source}$ est présent. Dans ces conditions, le champ magnétique est relativement homogène et axial dans la chambre source, alors que dans celle de diffusion, un fort gradient d'intensité ainsi que l'apparition d'une composante radiale peut être observé. Le second cas illustré (b) est lorsque les deux champs magnétiques $B_{source}$ et $B_{diff}$ sont appliqués. Dans ce cas, le gradient de champ dans le réacteur est beaucoup plus faible et les lignes de champ sont presque totalement axiales dans l'intégralité du réacteur. Enfin, la dernière condition présentée est lorsque seul $B_{diff}$ est présent. Dans ce cas les lignes de champ sont axiales dans la chambre de diffusion et une composante radiale non négligeable apparaît dans la chambre source, où le gradient d'intensité de champ magnétique est plus fort. On peut conclure de ces simulations que si $B_{source}$ n'est

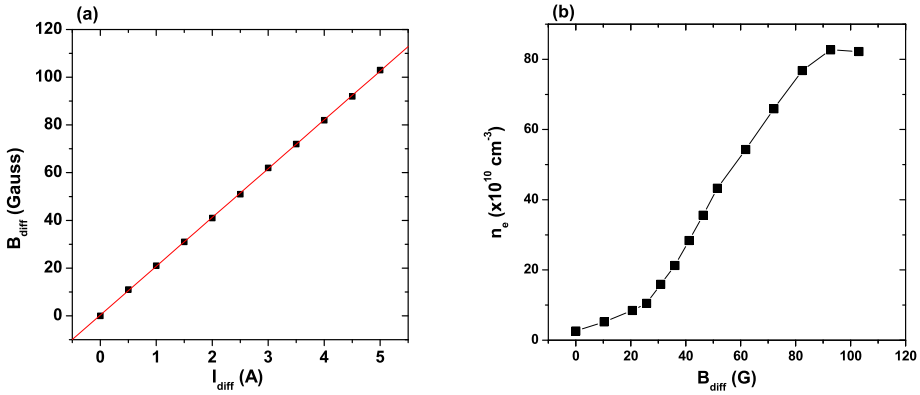


FIGURE 2.3 – (a) $B_{diff}$ axial en fonction du courant $I_{diff}$ injecté ; (b) Mesure de $n_e$ au centre de la chambre de diffusion en fontion de $B_{diff}$, plasma d'argon pur, $P_{RF} = 900$ W, $B_{source} = 0$ G, $p = 4$ mTorr.

pas nul, le champ magnétique au centre de la chambre source peut être considéré comme axial, et qu'il en est de même au centre la chambre de diffusion avec $B_{diff}$.

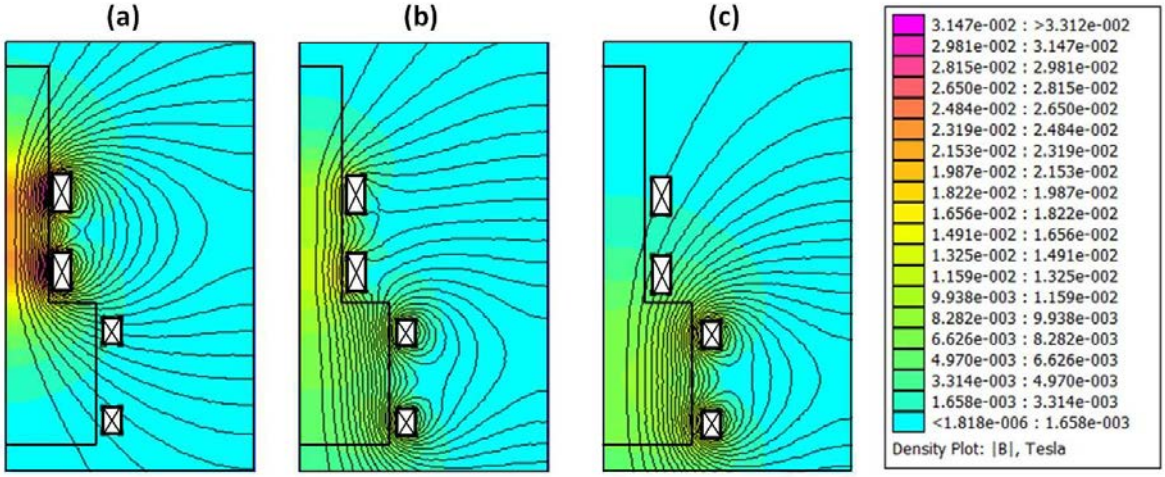


FIGURE 2.4 – Simulation du champ magnétique appliqué dans le réacteur pour les couples $I_{source}/I_{diff}$ suivants : (a) 5 A/0 A, (b) 2 A/3.5 A, et (c) 0 A/5 A.

### 2.1.4 Source plasma

La chambre source est entourée par une antenne de type double selle de cheval (également appelée de type Boswell) [Bos70], et l'ensemble est placé dans un tube en alumi-

nium pour assurer le blindage RF. Ce blindage est percé d'un trou de faible diamètre à mi-hauteur pour observer l'émission spontanée du plasma dans la source. La puissance RF ($P_{RF}$) à 13.56 MHz est transmise à l'antenne par un générateur (Hüttinger PFG 1000) délivrant au maximum 1 kW par le biais d'une boîte d'accord (PFM 1500 A). Ce système présenté figure 2.5 comporte deux capacités variables permettant d'accorder l'impédance du système boîte d'accord – antenne – plasma – réacteur à celle du générateur (50 Ω) et ainsi de limiter la puissance réfléchie vers le générateur.

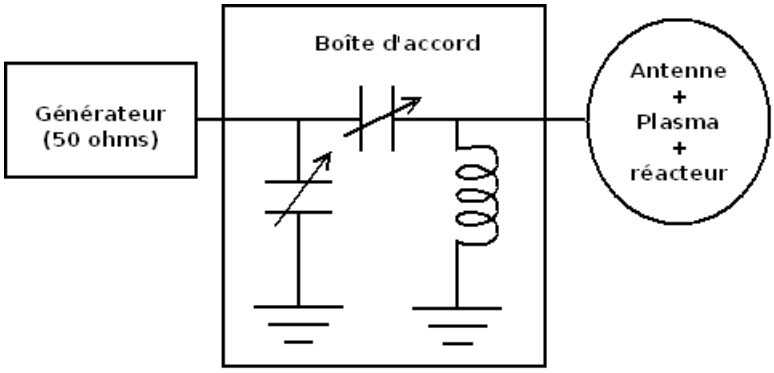


FIGURE 2.5 – Circuit d'ajustement d'impédance de la boîte d'accord

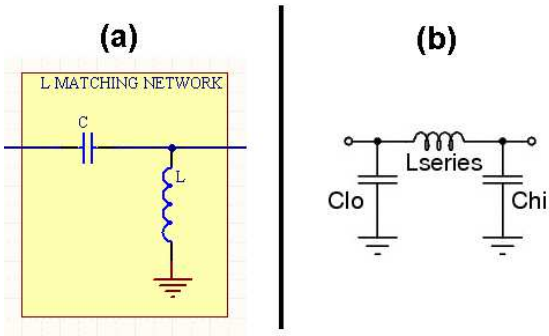


FIGURE 2.6 – Exemples de circuit d'ajustement d'impédance : (a) type L et (b) type Pi.

Différents circuits d'impédance existent selon les constructeurs et sont classifiés en type selon leur forme. Les deux principaux types sont appelés type L ou Pi comme montré en figure 2.6. Un circuit de type L possède un seul composant en parallèle, là où le type Pi va en posséder deux. Il est en général considéré que ces derniers permettent un ajustement plus efficace dans de nombreux cas [mat]. Si on compare notre circuit d'ajustement d'impédance aux exemples, nous avons donc d'une boîte d'accord de type Pi.

Les valeurs de puissance données par la suite sont celles injectées par le générateur après déduction de la puissance réfléchie.

## 2.2 Diagnostics plasma : dispositifs et méthodes

Au cours de ma thèse de nombreuses mesures, optiques et électriques, ont été effectuées afin d'analyser la source plasma. Nous présentons dans cette section une description générale des techniques utilisées, ainsi que les montages de leur mise en place sur le réacteur.

### 2.2.1 Spectroscopie optique d'émission

La spectroscopie optique d'émission (optical emission spectroscopy ou OES) consiste à observer et étudier la lumière émise spontanément par le plasma. Il s'agit de l'un des diagnostics les plus largement répandus pour caractériser les plasmas car il est non perturbatif, relativement peu coûteux et simple à mettre en place. Nous l'avons régulièrement employé afin d'obtenir des informations sur les espèces radiatives présentes dans le plasma.

#### Théorie

Le principe de l'OES réside dans les changement d'état énergétique des particules (atome, ion, molécule, radical). Une particule dans un état électronique excité $j$ (énergie $E_j$) peut se désexciter vers un état inférieur $i$ (énergie $E_i$) en émettant un photon d'énergie $h\nu_{ji}$ égale à la différence d'énergie entre les deux états $h\nu_{ji} = E_j - E_i$, comme illustré dans la figure 2.7.

Ces photons sont caractéristiques de la transition $i \rightarrow j$ et de la particule considérée (car c'est elle qui fixe les différents états d'énergie $E_i$ et $E_j$ possibles). La détection des raies émises par le plasma en sélectionnant la longueur d'onde à l'aide d'un spectroscope permet donc d'identifier les espèces excitées dans le plasma. L'observation d'une gamme de longueur d'onde nous donne alors un spectre d'émission du plasma.

L'intensité d'émission d'une raie détectée $I_{ji}$ dépend de plusieurs paramètres et peut s'exprimer de la façon suivante :

$$I_{ji} = C(\nu_{ji})A_{ji}[M_j] \tag{2.1}$$

avec :

$C(\nu_{ji})$ : un coefficient faisant intervenir l'angle solide de détection, le volume sondé, la réponse spectrale du dispositif en longueur d'onde, et l'énergie des photons $h\nu_{ji}$.

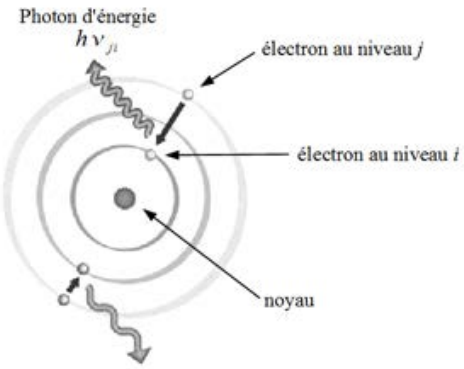


FIGURE 2.7 – Représentation de l'émission spontanée d'un atome lors de la désexcitation d'un électron sur le niveau $j$ vers un niveau inférieur $i$.

$A_{ij}$ : le coefficient d'Einstein représentant la probabilité d'émission spontanée en $s^{-1}$.
$[M_j\ ]$ : la densité du niveau supérieur $j$ en $m^{-3}$.

Bien que cette intensité d'émission fasse intervenir la densité absolue du niveau excité $j$, il est compliqué de remonter à cette information car $C(\nu_{ji})$ est extrêmement difficile à déterminer précisément. Cependant, si on se place à pression et débit constant (puisque ces deux paramètres influent fortement sur la densité $[M_j]$), la variation des intensités de raies en fonction des autres paramètres expérimentaux peuvent nous donner plusieurs informations d'ordre général sur les espèces excitées. Par exemple, la croissance simultanée de l'intensité de plusieurs raies émises par des niveaux excités différents de l'ion argon laisse à penser que la densité ionique augmente elle aussi.

### Dispositif

Au cours des travaux présentés dans ce manuscrit, nous avons utilisé les spectroscopes Avantes Avaspec-2048-USB2. Il s'agit d'un assemblage de trois spectroscopes dont la détection est synchronisée temporellement afin de réaliser jusqu'à trois acquisitions simultanées. Chacun est constitué d'un réseau optique fixe de 300 traits/mm, centré à 300 nm, et diffractant la lumière entrante sur une barrette CCD (Charge Coupled Device) de 2048 pixels traitée pour éviter l'apparition des ordres de diffraction supérieurs. Ce dispositif permet une acquisition directe de toute la gamme spectrale, à savoir 200-1100 nm, avec une résolution de 0.8 nm. Un exemple de spectre obtenu avec ce dispositif est visible en figure 2.8. Il s'agit de l'émission du plasma dans la chambre de diffusion pour les conditions

expérimentales suivantes : $P_{RF} = 700$ W, $B_{source} = 0$ G, $B_{diff} = 100$ G, $p = 4$ mTorr. On peut y observer les principales raies de l'argon neutre entre 700 et 900 nm (notamment à 738, 763 et 811 nm), ainsi que celles de l'ion argon dans le zoom entre 400 et 500 nm.

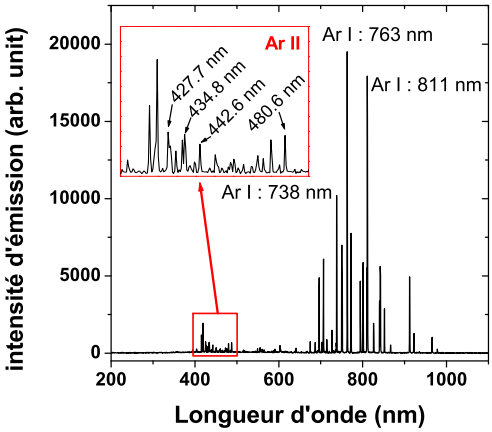


FIGURE 2.8 – Spectre type obtenu pour un plasma d'argon avec un spectroscope Avantes Avaspec-2048-USB2 dans la gamme 200–1100 nm.

Ces spectroscopes sont d'assez faible résolution, mais ont l'avantage de pouvoir détecter simultanément les principales raies par différents points d'entrée du réacteur. Nous les avons utilisés afin d'étudier l'émission du plasma dans les chambres source et de diffusion avec le montage optique présenté en figure 2.9. Les deux fibres optiques (en silice, de 200 $\mu$m de diamètre et ayant une angle d'ouverture de 25°), terminées par un collimateur (constitué d'une lentille en silice fondue de 8,7 mm de focale) pour limiter l'angle d'ouverture ($< 3°$), sont placées respectivement en face du trou dans le blindage RF de la chambre source et devant la fenêtre optique principale de la chambre de diffusion. De plus, la fibre faisant face à la chambre de diffusion est introduite dans un tube de 20 cm de long et de 2 cm de diamètre afin de réduire l'angle solide de détection de la fibre et de n'intégrer que la lumière émise par un cylindre de 2 cm de diamètre au centre de la chambre. Il convient de prendre cette précaution car certains phénomènes ne sont observés qu'au centre de la chambre de diffusion. Il est alors nécessaire de limiter la détection de l'émission du plasma périphérique afin d'éviter que les variations de l'émission du plasma au centre de la chambre de diffusion ne soient noyées dans l'émission constante du plasma périphérique.

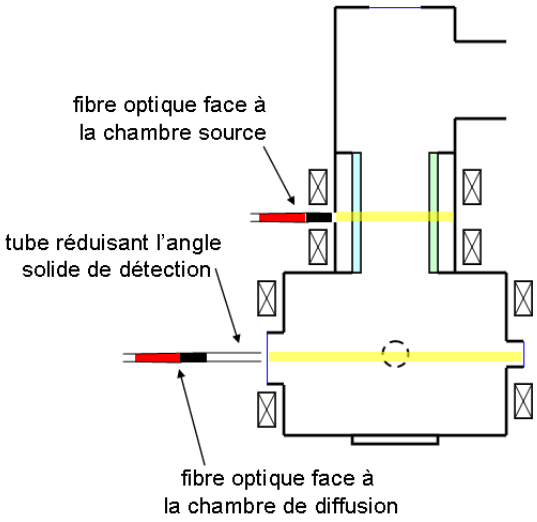


FIGURE 2.9 – Positionnement des fibres optiques reliées aux spectroscopes Avantes sur le réacteur hélicon. Une des fibres fait face à la chambre source et l'autre à la chambre de diffusion. En jaune apparaissent les volumes d'intégration détectés par les fibres.

### 2.2.2 Fluorescence induite par laser : Généralités

La spectroscopie optique d'émission (OES) représente une part importante des diagnostics plasmas, notamment parce que sa mise en place est relativement simple. Néanmoins, cette technique dite "passive" ne permet d'analyser que les espèces radiatives (très courte durée de vie) et ces dernières en représentent qu'un faible pourcentage des plasmas faiblement ionisés. En d'autres termes, les espèces jouant un rôle important dans la physique des décharges ou pour le traitement de surface sont majoritairement à l'état fondamental ou métastable. Différents modèles (collisionnels radiatifs [KSA00, DBW+98, BGV98] ou d'actinométrie [WBFD06] par exemple) ont été développés afin de déduire des mesures OES les densités des espèces à longue durée de vie. Cependant, ces modèles peuvent s'avérer très complexes, difficiles à mettre en oeuvre dans certaines conditions et nécessiter des données expérimentales (par exemple la fonction de distribution en énergie des électrons à moyennes et hautes énergies) ou des sections efficaces difficilement accessibles. Pour obtenir des informations sur ces espèces non radiatives, une technique optique "active" plus appropriée a par conséquent été choisie : la fluorescence induite par laser (laser induced fluorescence ou LIF).

Elle consiste à utiliser un laser de longueur d'onde $\lambda_l$ pour exciter optiquement le niveau fondamental ou métastable d'une espèce vers un niveau radiatif. Celui-ci émet ensuite un photon de longueur d'onde $\lambda_f$ dit de fluorescence en se désexcitant vers un niveau inférieur. Ce diagnostic nous permet d'accéder à des informations sur la population des états initiaux

(fondamental ou métastable). En faisant varier finement la longueur d'onde d'excitation, on peut décrire le profil Doppler de la raie. Il est alors possible, selon les cas, d'en extraire des informations telles que la densité relative, la température ou la fonction de distribution en vitesses de l'espèce étudiée. Ce diagnostic est également résolu spatialement, le volume sondé étant déterminé par les dimensions du faisceau laser et la focalisation du système de détection.

Il existe différentes techniques spécifiques de LIF selon l'espèce sondée et le type de laser utilisé. Plusieurs d'entre elles ont été mises au point au cours de ces travaux et celles-ci sont décrites en détails dans les sous-sections suivantes.

### 2.2.3 Fluorescence induite par diode laser

Au cours de nos travaux, nous avons été amené à caractériser notre réacteur en plasma d'argon. Pour cela, nous avons souhaité obtenir des données sur le comportement de l'ion argon, et notre choix s'est porté sur la fluorescence induite par diode laser (tunable diode-laser induced fluorescence ou TD-LIF).

À notre connaissance, la TD-LIF a été développée pour la première fois par Severn *et al.* [SEM98] pour étudier l'ion argon à l'aide d'une diode laser réglée à 668.429 nm. Ce dispositif fait appel à une diode laser dont le fonctionnement est présenté dans la sous-section suivante. La fin de cette section est dédiée à la description du principe de ce diagnostic ainsi que du dispositif mis en place sur notre réacteur.

#### La diode laser

La diode laser que nous avons utilisée est une Toptica Photonics DL100 [Pho] d'une puissance de 42 mW.

Une diode laser est un dispositif semi-conducteur de type jonction p-n ou hétéro-jonction capable d'émettre un rayonnement optique cohérent lorsqu'il est traversé par un courant, comme illustré en figure 2.10. Du point de vue du fonctionnement d'un laser, la jonction joue le rôle de milieu actif où l'effet laser apparait suite à une inversion de population. La cavité optique est quant à elle formée par deux faces latérales du dispositif, finement polies pour former deux miroirs plans semi-réfléchissants parallèles. Cette cavité constitue un résonateur optique de type Fabry-Pérot, dans lequel l'émission optique créée par le courant oscille plusieurs fois avant d'être émise. Ces passages successifs provoquent l'occurrence du phénomène d'émission stimulée, multipliant ainsi le nombre de photons oscillant dans la cavité. Lorsque cette multiplication domine les pertes, on dit que la diode est en régime d'émission laser.

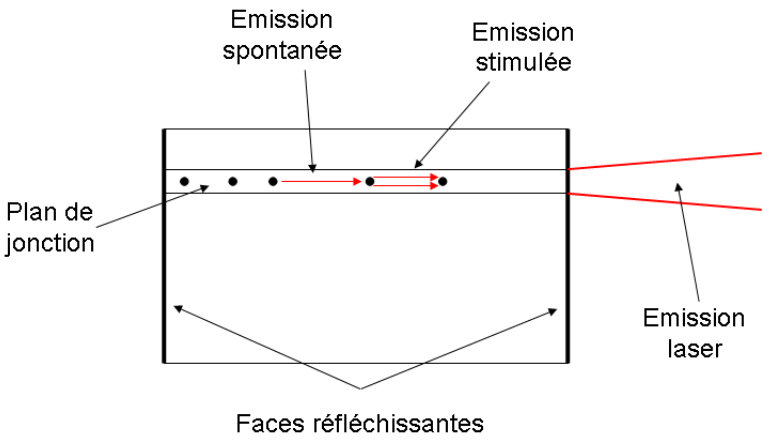


FIGURE 2.10 – Représentation schématique d'une diode laser.

Grâce aux réflexions successives sur les parois de la cavité, des ondes stationnaires se forment. Dans la cavité de longueur $L$, les ondes stationnaires apparaissent en suivant la loi suivante :

$$\lambda = \frac{2n.L}{N}, \tag{2.2}$$

où $n$ est l'indice optique de la cavité,
$N$ l'ordre du mode (entier relatif).

Plusieurs modes d'oscillation peuvent alors exister simultanément dans la cavité, et on dit que la diode laser est "multi-mode". Si l'on prend en compte le fait que la longueur d'onde émise par la diode laser est inversement proportionnelle à la largeur de la bande interdite du semi conducteur, nous obtenons un profil de raie comme illustré en figure 2.11 [Vit11].

Bien qu'un mode puisse être majoritaire, d'autres coexistent, ce qui a pour conséquence d'élargir le spectre d'émission de la diode laser.

Lorsqu'une diode laser est utilisée pour un diagnostic fin de spectroscopie laser, il est important de connaître précisément la longueur d'onde et de déterminer sa largeur de raie. Il est donc préférable de ne sélectionner qu'un seul mode d'émission.

Il existe différents moyens d'y parvenir. La première possibilité est de faire varier le courant d'injection passant dans la jonction. En effet, en augmentant celui-ci, un mode principal voit son intensité augmenter de façon significative par rapport aux autres modes, comme l'illustre la figure 2.12 [Vit11].

Un autre moyen de sélectionner un mode d'oscillation est de placer la diode dans une deuxième cavité optique, appelée cavité étendue. Cette nouvelle cavité, qui possède ses

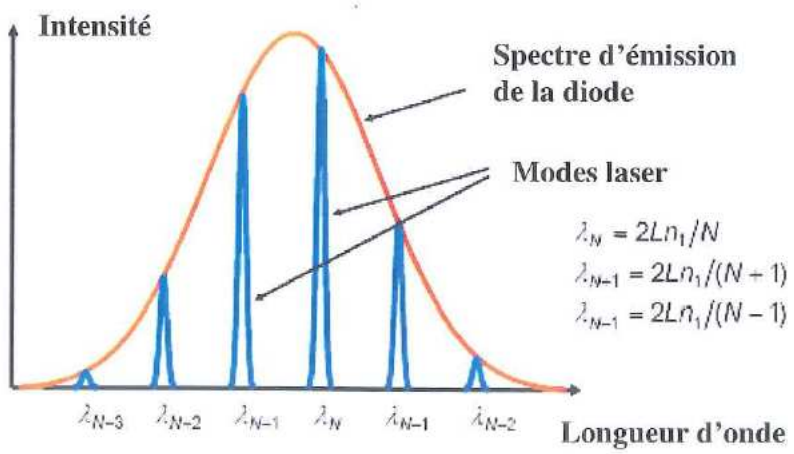


FIGURE 2.11 – Représentation schématique de l'intensité d'émission d'une diode laser [Vit11].

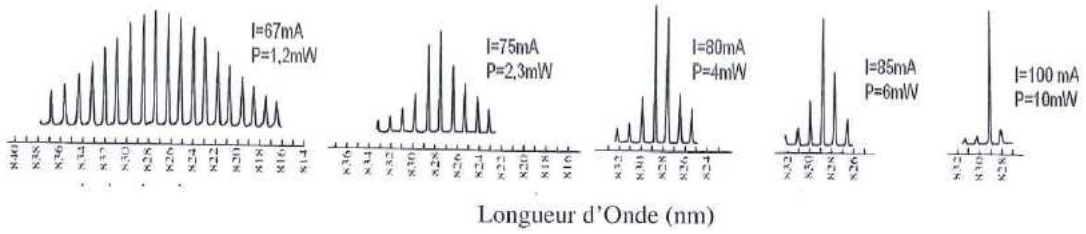


FIGURE 2.12 – Élimination des modes d'oscillation d'une diode laser par augmentation du courant injecté. [Vit11].

propres modes d'oscillation filtre ainsi la gamme de longueurs d'ondes émises et affine la largeur de la raie laser.

La diode laser Toptica DL100 employée est placée dans une cavité étendue de type Littrow [AWG98], afin de contrôler la longueur d'onde et d'assurer une largeur spectrale inférieure à 10 MHz. Cette configuration est illustrée en figure 2.13. Elle est constituée d'une diode laser comme source lumineuse, d'une lentille de collimation, d'un réseau de diffraction et d'un miroir pour guider le faisceau final vers la sortie du système.

Le réseau est positionné de telle sorte que le premier ordre de diffraction soit partiellement reflété vers la diode. Cette boucle de rétro-action force la diode à fonctionner en mono-mode.

Le système est asservi par un boitier électronique de contrôle comprenant plusieurs modules :

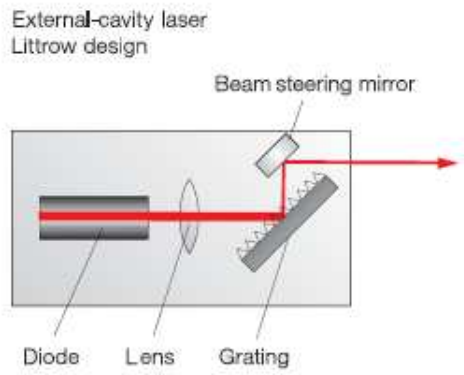


FIGURE 2.13 – Schéma d'une cavité étendue de type Littrow [Pho].

- Le module de température (DTC110) sert à contrôler la température au niveau du support de la diode. Ce module permet de modifier la température de la diode pour changer la longueur d'onde émise si nécessaire, et assure une thermorégulation afin de maintenir la stabilité du laser.
- Le module de sélection du courant (DCC110) permet de choisir l'intensité du courant injecté dans la diode. Cela affecte à la fois la longueur d'onde et la puissance du laser.
- Le module de balayage (SC110) permet d'appliquer un signal périodique de variation de type rampe sur la diode. La longueur d'onde du laser vraie alors dans un intervalle choisi dépendant de ce signal. Il fait intervenir deux composantes inter-connectées : l'intensité du courant injecté et l'inclinaison du réseau de diffraction de la cavité externe. La variation de cette dernière est réalisée grâce à l'application d'une tension sur un actuateur piézo-électrique situé sous le réseau. L'ajustement entre ces deux composantes est réalisé par le paramètre *feed-forward* qui gère la proportion de chacun dans la variation totale de la longueur d'onde.
- Le module de contrôle (DC110) indique quant à lui les paramètres de pilotage de la diode : courant et tension appliqué, température,...

Cette diode laser fonctionne en régime continu. Sa longueur d'onde peut être réglée avec une précision de l'ordre du GHz en ajustant les paramètres de contrôle : température, courant injecté et position du réseau. Cependant, ces mêmes paramètres jouent un rôle important sur la stabilité de la diode. Une fois la longueur d'onde réglée, le module de balayage (SC110) donne la possibilité de la faire varier autour de la valeur initiale. Un réglage itératif des paramètres est souvent nécessaire afin d'obtenir la rampe de variation de longueur d'onde souhaitée sans saut de mode.

Le principal avantage des diodes laser pour les diagnostics plasmas est leur largeur de raie extrêmement fine comparé aux autres types de sources laser. En effet, avec une largeur spectrale de 10 MHz et un intervalle de balayage sans saut de mode de quelques GHz, il est possible de mesurer directement les profils d'élargissement de raies d'atomes moyennement lourds comme l'argon [KSC+05] (40 uma) ou le titane [dPVM+08] (48 uma) sans avoir à tenir compte de l'élargissement dû à l'appareillage puisqu'il est bien inférieur aux largeurs de raies typiques de ce type d'atomes (de l'ordre du GHz).

### Principe

La TD-LIF a été réalisée pour analyser l'ion argon à l'état métastable $3d^4F_{7/2}$, comme le montre le diagramme de Grotrian de la figure 2.14. Le laser, centré sur 668.429 nm, l'excite vers le niveau $4p^4D_{5/2}$, qui relaxe vers le niveau $4s^4D_{5/2}$ en émettant un photon de fluorescence à 442.60 nm.

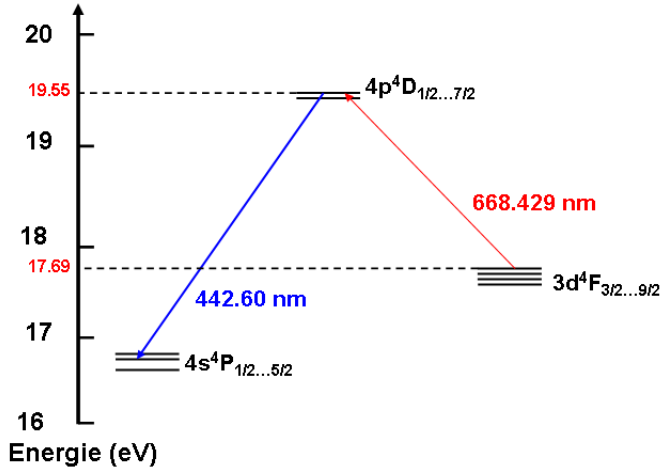


FIGURE 2.14 – Diagramme de Grotrian du schéma de TD-LIF sur l'état métastable $3d^4F_{7/2}$ de l'argon ionisé $Ar^{+,m}$.

Il est alors possible d'obtenir les densités relatives du niveau métastable de l'ion argon $[Ar^{+,m}]^{668}_{rel}$ ainsi que les élargissements de la raie à partir du signal de fluorescence détecté.

### Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est montré en figure 2.15. La diode laser est positionnée de façon à sonder le centre de la chambre de diffusion. Sa longueur d'onde, réglée à $\lambda_l =$ 668.429 nm oscille sur une plage de 8,7 GHz. Le laser passe par la fenêtre optique principale

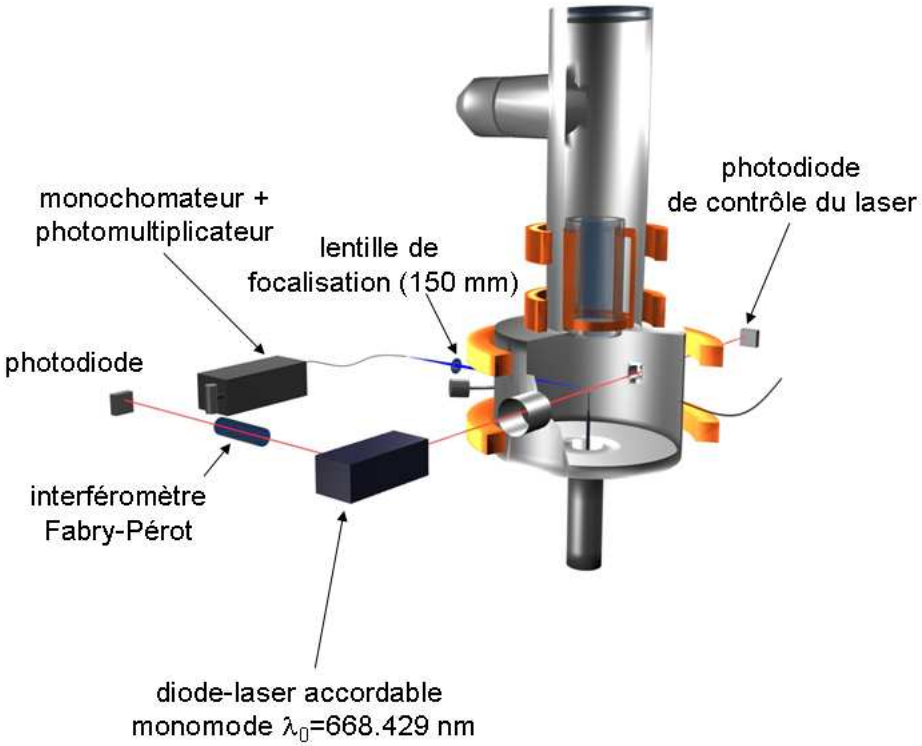


FIGURE 2.15 – Représentation du dispositif expérimental de TD-LIF sur le réacteur à configuration hélicon.

et une photodiode de contrôle placée de l'autre côté du réacteur vérifie la stabilité de la rampe laser.

La fluorescence émise par le volume sondé est détectée par un hublot latéral. Le système de détection est illustré plus précisément en figure 2.16. Une lentille (f=150 mm) focalise l'émission induite sur une fibre optique. La résolution spatiale du système laser - optique de détection est estimée à environ 50 $mm^3$ au centre de la chambre de diffusion.

Le signal de fluorescence est extrait par un monochromateur : le CHROMEX 500is/sm. Sa distance focale est de 500 mm et il est équipé de trois réseaux holographiques à 1200 traits/mm respectivement centrés à 250, 500 et 750 nm, donnant accès à une large gamme de longueurs d'onde.

Deux fentes, respectivement placées en entrée et sortie du dispositif, permettent de contrôler la quantité de lumière entrante. Plus elle sont fermées, meilleure est la résolution. D'un autre côté, cela réduit la quantité de lumière détectée, et donc les raies les moins intenses peuvent ne plus être observées. Il s'agit de trouver dans ce cas l'ouverture correspondant au meilleur compromis entre intensité lumineuse et résolution désirée.

Le choix du réseau, la gamme de balayage en longueur d'onde, la vitesse de défilement,

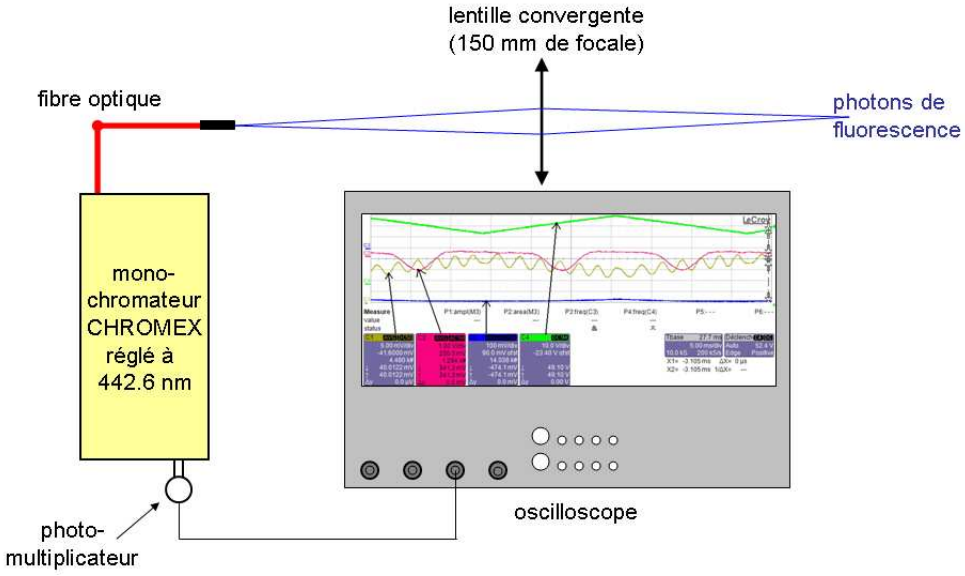


FIGURE 2.16 – Système d'acquisition de la fluorescence en TD-LIF.

et l'ouverture des fentes d'entrée et de sortie sont pilotés par le boitier de commande du CHROMEX.

Dans ce cas, la longueur d'onde est réglé à $\lambda_f = 442.6$ nm. À la différence des expériences avec un laser pulsé où le profil doppler est partiellement sondé par la largeur spectrale du laser, l'intégralité du profil est balayé lors de la rampe de la diode laser. Les fentes du monochromateur sont donc réglée très ouvertes (2000 $\mu m$) afin de pouvoir détecter la totalité du profil doppler. Le signal de fluorescence est ensuite collecté en sortie du monochromateur par un photomultiplicateur (HAMAMATSU R 928) qui convertit les photons détectés en électrons. Le signal de TD-LIF ainsi obtenu est directement lu et enregistré sur un oscilloscope numérique (LeCroy WaveRunner 104Xi 1 GHz, 10 Gs/s). Un exemple des signaux de la photodiode de contrôle (C3), de la TD-LIF (C2) et de la rampe de courant injecté dans la diode (C4), mesurés sur l'oscilloscope en fonction du temps, est donné en figure 2.17.

Dans la mesure où la réponse en longueur d'onde du laser au courant n'est pas linéaire, une référence est nécessaire pour convertir l'évolution temporelle du signal TD-LIF en longueur d'onde. Par conséquent, 4% du faisceau laser est redirigé (figure 2.16) vers un interféromètre de Fabry-Pérot (cylindre de 100 mm de long en verre borosilicate ou BK7). La figure d'interférences est mesurée par une photodiode, et est également lue sur l'oscilloscope numérique.

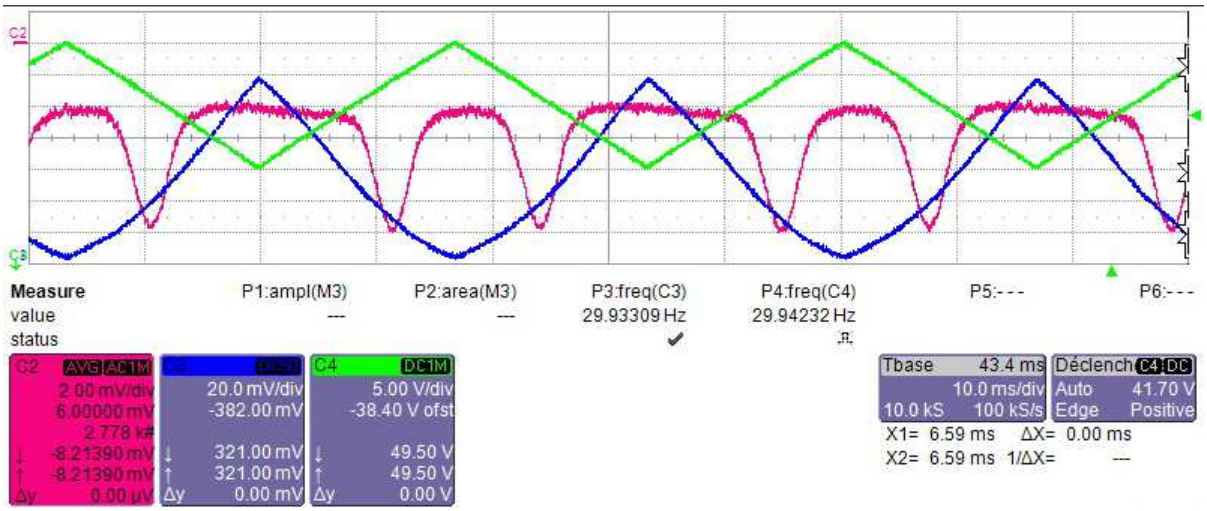


FIGURE 2.17 – Signaux observés sur l'oscilloscope lors de la TD-LIF : C2 (rouge) = signal TD-LIF, C3 (bleu) = signal de la diode de contrôle, et C4 (vert) = courant injecté dans la diode laser.

### Traitement des données

Lors d'une expérience de TD-LIF ($P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 160 G, $B_{diff}$ = 80 G, $p$ = 4 mTorr), nous obtenons les résultats de la figure 2.18 : le signal où la raie de fluorescence apparait à chaque demi période de la rampe et la figure d'interférence du Fabry-Pérot, tous deux en fonction du temps.

La prise en compte de la longueur d'onde du laser, des dimensions du cylindre ainsi que des caractéristiques du matériau le constituant (BK7) a permis de déterminer l'intervalle spectral libre de l'interféromètre de fabry-pérot. Ce paramètre est défini comme étant l'écart en fréquence ou en longueur d'onde entre deux pics de résonance consécutifs de la figure d'interférence. Il a été calculé à l'aide du logiciel ToptiCalc$^{TM}$ de TOPTICA Photonics comme étant environ de 1 GHz, ce qui donne un écart de 1.476 pm à notre longueur d'onde de 668.429 nm. La figure d'interférence donne ainsi la règle de conversion temps/longueur d'onde. En l'absence de référence précise pour la longueur d'onde, l'origine en longueur d'onde est en général placée sur le maximum de la raie. Le signal obtenu est également inversé pour obtenir une raie positive (le signal d'un photomultiplicateur étant négatif).

Selon les conditions expérimentales, un transition peut être soumise à plusieurs phénomènes ayant pour conséquence un élargissement de sa raie naturelle. Parmi ceux-ci, nous pouvons notamment évoquer la distribution des vitesses due à l'agitation thermique (ou effet Doppler), la présence d'un champ magnétique assez fort (ou effet Zeeman), ou encore les collisions. Cependant, dans notre réacteur, la pression de travail est bien inférieure au

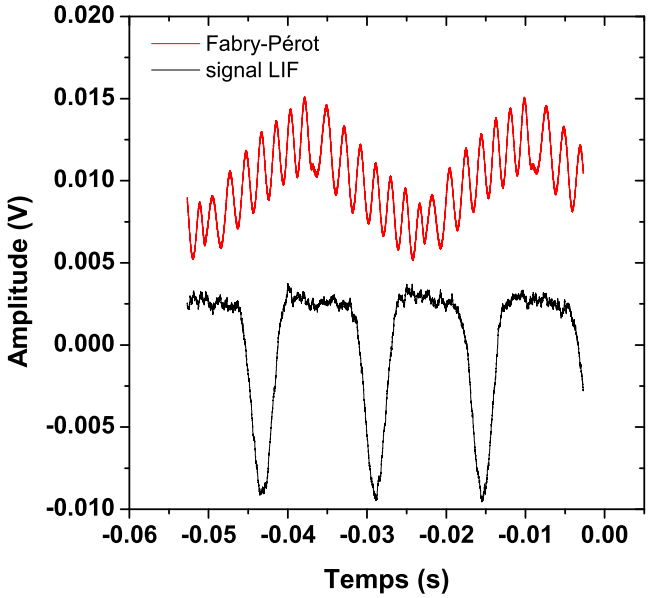


FIGURE 2.18 – Exemple de signal de fluorescence de TD-LIF et figure d'interférence du Fabry-Pérot correspondante.

Torr, et donc l'élargissement collisionnel peut être négligé. L'effet Zeeman peut quant à lui être non négligeable dans certaines conditions de fort champ magnétique. Lorsque ce n'est pas le cas, la seule contribution dont nous devons tenir compte est l'élargissement de la raie due à la distribution de vitesse, pouvant donner une distribution Doppler isotrope dans le cas d'atomes thermalisés ou à l'équilibre thermodynamique, ce qui est le cas dans la chambre de diffusion où nous effectuons les mesures. Cette raie présente donc un profil Gaussien et peut être fitté par une courbe (figure 2.19) ayant l'expression suivante :

$$I_{LIF}(\lambda) = \frac{A}{\frac{\Delta\lambda}{\sqrt{ln4}}\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{(\lambda_l-\lambda_0)^2}{\frac{\Delta\lambda^2}{ln2}}} \tag{2.3}$$

avec :
- $\Delta\lambda$ la largeur à mi-hauteur (FWHM),
- $A$ l'aire totale sous la distribution Gaussienne,
- $\lambda_0$ la longueur d'onde centrale de la distribution Gaussienne soit la longueur d'onde de la transition sans élargissement (668,429 nm).
- $\lambda_l$ la longueur d'onde laser.

Dans nos conditions de travail, nous pouvons négliger le quenching, qui n'apparait

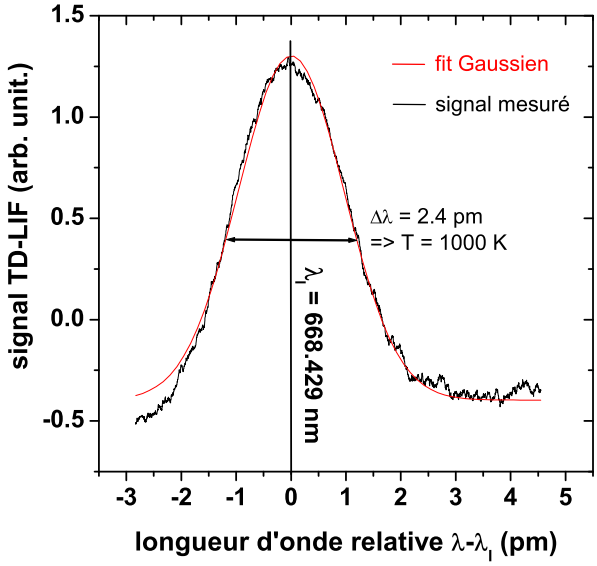


FIGURE 2.19 – Exemple de profil de raie obtenu par TD-LIF sur l'ion $Ar^+$.

qu'à des pression supérieures à 1 Torr. De plus, la figure 2.20 montre qu'il y a une relation linéaire entre l'intensité du signal de TD-LIF et la puissance du laser, et donc qu'il n'y a pas de saturation. Par conséquent, l'aire $A$ sous la raie est proportionnelle à la densité du niveau métastable de l'ion $Ar^+$ sondé. En l'absence de calibration, cette densité est relative : $[Ar^{+,m}]_{rel}$.

Dans le cas d'un élargissement Doppler, s'il n'y a pas d'effet Zeeman, la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ permet de remonter à la température ionique grâce à la relation suivante :

$$\Delta\lambda = 7.167.10^{-7}\lambda_0\sqrt{T/M} \tag{2.4}$$

avec :
- $T$ la température de l'ion $Ar^+$ (K),
- $M$ la masse atomique de l'argon ($M_{Ar} = 40$ uma).

Dans nos conditions, l'effet Zeeman ne peut pas être systématiquement négligé. Par conséquent, nous avons décidé de ne pas étudier la température de l'ion $Ar^+$ sondé par TD-LIF.

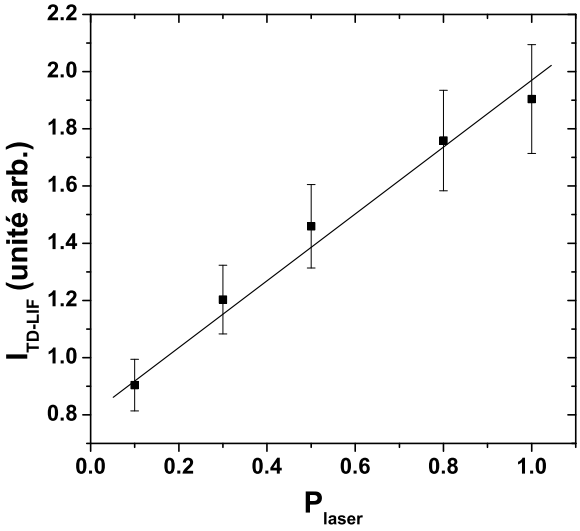


FIGURE 2.20 – Intensité du signal LIF en fonction de la puissance laser normalisée.

### 2.2.4 Fluorescence induite par laser à oscillateur paramétrique optique

Au cours de ces travaux, nous avons également développé un diagnostic de fluorescence induite par laser en utilisant un laser pulsé accordable Continuum® FX-1 à oscillateur paramétrique optique (OPO). Après une brève description du fonctionnement de ce laser dans la sous-section suivante, les paramètres de ce montage ainsi que le dispositif expérimental sont précisés.

#### Le laser OPO

Le laser OPO Continuum® FX-1 est un laser pulsé accordable solide. Il est composé de deux étages, l'étage de pompage optique et l'étage principal.

Le pompage est effectué grâce à un laser $Nd : YAG$ émettant à 1064 nm. Le faisceau traverse ensuite un cristal doubleur (en KDP soit Dihydrogène Phosphate de Potassium) pour passer à 532 nm. Enfin un cristal mélangeur BBO ($BaB_2O_4$) permet d'obtenir la longueur d'onde de pompage à 355 nm avant que le faisceau n'entre dans l'étage principal.

L'étage principal est schématisé en figure 2.21. Le faisceau issu de la pompe à 355 nm est séparé en deux par une lame séparatrice (28). Une partie du faisceau traverse un polariseur diélectrique sélectionnant tout ou partie du faisceau pour en ajuster la

puissance, et est dirigée par un réseau de miroirs (9a et 27) dans l'oscillateur (sealed OPO cavity). Dans l'oscillateur le faisceau passe par un cristal BBO (21) puis par un réseau (18) qui le diffracte sur un miroir ajustable (8), afin de sélectionner la longueur d'onde désirée $\lambda_l$. Le faisceau résultant rejoint ensuite le second faisceau au niveau d'une lame en (12).

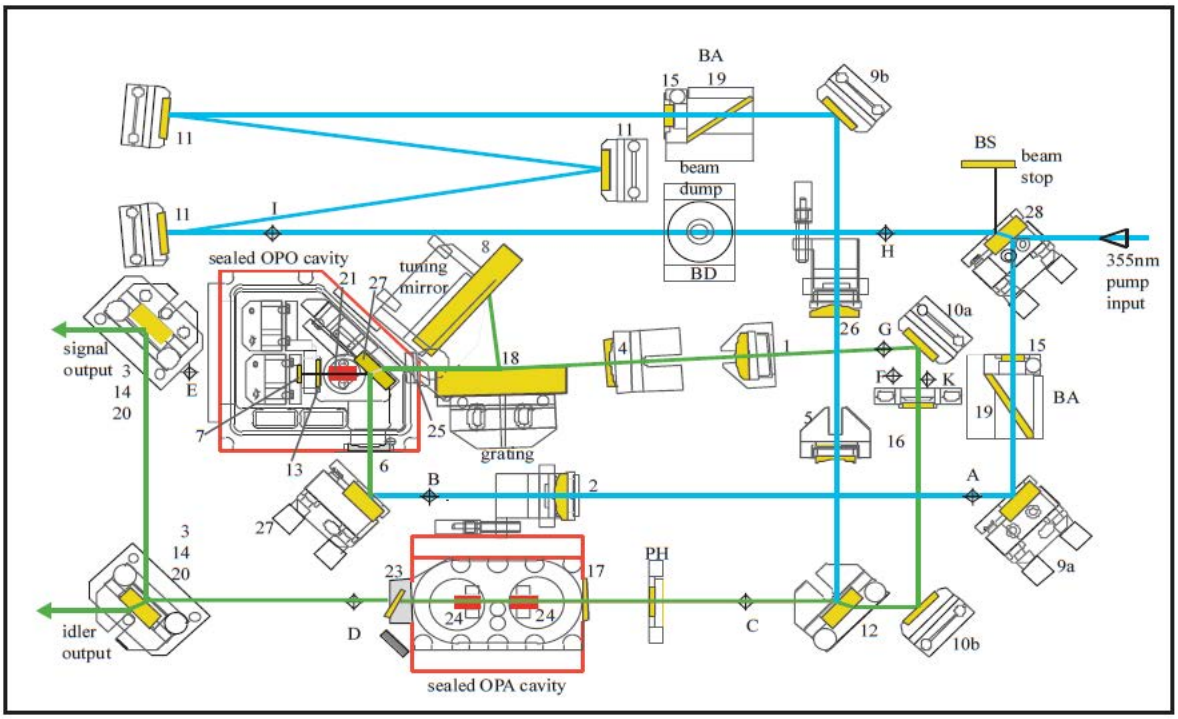


FIGURE 2.21 – Schéma de l'étage principal du laser OPO.

La seconde partie du faisceau passe par une série de miroirs (11) et par un polariseur diélectrique (19) permettant de sélectionner tout ou partie du faisceau, pour en ajuster la puissance, avant de rejoindre le premier faisceau en (12) à la longueur d'onde de 355 nm.

Les deux faisceaux rejoignent ensuite la cavité d'amplification (sealed OPA cavity), constituée de deux cristaux BBO, pour y être mélangés, celui à 335 nm servant à amplifier la puissance du faisceau à la longueur d'onde $\lambda_l$. Au cours du mélange, un faisceau secondaire de faible longueur d'onde (210-330 nm) et de faible énergie ainsi qu'un faisceau appelé "idler" (355-1750 nm) sont formés. Leurs longueurs d'ondes respectives dépendent des réglages appliqués aux deux cristaux. Le 355 nm est enfin filtré par un dichroïque en sortie de la cavité (23).

Le faisceau résultant (comprenant le faisceau principal à $\lambda_l$, le faisceau secondaire dans l'ultraviolet et l'idler dans l'infrarouge) est enfin réfléchi sur deux miroirs dichroïques interchangeables (trois paires de miroirs sont disponibles : 3 : 445-491 nm ,14 : 491-581 nm

ou 20 : 581-690 nm) afin de sélectionner la longueur d'onde désirée (faisceau principal, secondaire ou idler) qui est guidée en sortie du laser.

Ce laser peut travailler dans l'intégralité du spectre entre 225 et 1750 nm en fonction du faisceau utilisé. Il s'agit d'un avantage majeur par rapport aux lasers à colorant ou aux diodes laser puisqu'il n'est pas nécessaire de changer de colorant ou de diode à chaque fois que l'on désire changer de longueur d'onde de travail.

La fréquence d'impulsion est ajustable entre 1 et 100 Hz par déclencheur (trigger) externe ou interne. Dans notre cas elle a été fixée à 10 Hz.

La longueur d'onde est contrôlée par le logiciel de pilotage et peut être balayée à une vitesse de 0.2 pm/s.

Sa résolution spectrale est de 4 GHz, donc légèrement moins bonne que celle d'un laser à colorant (1 GHz) et bien moins performante que celle d'une diode (10 MHz).

### Principe

Nous avons utilisé le laser OPO afin de réaliser des expériences comparatives de LIF sur différentes espèces. Sans changer de dispositif, il a été possible avec ce laser de travailler sur deux niveaux métastables de l'ion argon $3d^4F_{7/2}$ et $3d^2G_{9/2}$ (figure 2.22 (a)) ainsi que sur le niveau métastable $(2P^0_{3/2})4s^2$ de l'argon neutre (figure 2.22 (b)).

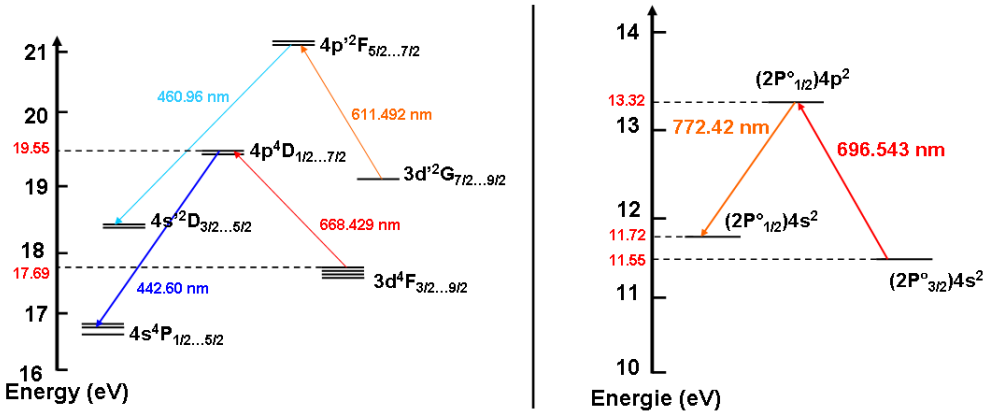


FIGURE 2.22 – Diagrammes de Grotrian des schémas de LIF (a) sur les états métastables de l'ion argon $3d^4F_{7/2}$ et $3d^2G_{9/2}$ ; (b) sur l'état métastable de l'argon neutre $(2P^0_{3/2})4s^2$.

Les schémas de LIF suivants ont été mis en oeuvre :

– Le niveau métastable $3d^4F_{7/2}$ de l'ion argon est excité par le laser à une longueur d'onde $\lambda_l = 668.429$ nm, la fluorescence résultante étant mesurée à $\lambda_f = 442.60$ nm.

– Le niveau métastable $3d^2G_{9/2}$ de l'ion argon est excité à $\lambda_l = 611.492$ nm, $\lambda_f = 460.96$ nm.
– Le niveau métastable $(2P^0_{3/2})4s^2$ de l'argon neutre est excité à $\lambda_l = 696.543$ nm, $\lambda_f = 772.42$ nm.

De plus, dans la mesure où la largeur spectrale du laser est de 4 GHz, il est très difficile d'obtenir le profil Doppler de la raie comme nous pouvons le faire en TD-LIF. Nous chercherons donc à mesurer simplement l'intensité maximale du signal de LIF. Pour les mêmes raisons citées précédemment, cette intensité est proportionnelle à la densité relative du niveau métastable sondé si la largeur de la raie varie assez peu pour être négligée.

Au cours du temps, la longueur d'onde du laser est amenée à varier légèrement. Par mesure de précaution, nous avons décidé de scanner autour $\lambda_l$ sur une plage de 50 pm afin de balayer l'intégralité de la raie de fluorescence.

### Dispositif expérimental

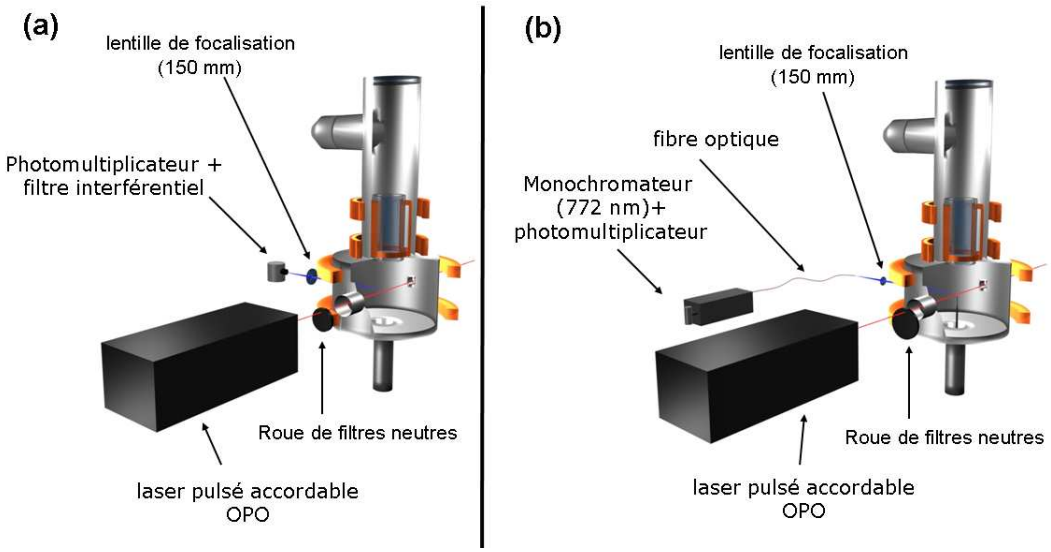


FIGURE 2.23 – Dispositif expérimental de la LIF par OPO (a) pour l'ion argon ; (b) pour l'argon neutre.

**Les dispositifs expérimentaux de la LIF OPO** développés pour sonder l'ion $Ar^+$ et l'argon neutre sont illustrés en figures 2.23 (a) et (b) respectivement. La puissance du laser étant trop importante en entrée du réacteur (de l'ordre de 6 mJ), un diaphragme a été placé sur le chemin optique afin de réduire la tache laser. De plus un filtre neutre de transmission 1/1000 a été ajouté afin de ne pas avoir de problème de saturation. Le

faisceau laser entre par le hublot principal. Le signal de fluorescence issu du centre de la chambre de diffusion est focalisé par la lentille (f=150 mm) sur le système de détection. Dans le cas de l'ion $Ar^+$ (figure 2.23 (a)), il s'agit du photomultiplicateur (HAMAMATSU R 928) équipé d'un filtre interférentiel centré à 442.4 ou 460.9 nm et de largeur spectrale 1 nm. Si l'on sonde l'argon neutre (figure 2.23 (b)), la sélection du signal de fluorescence (772 nm) est réalisée par un monochromateur (CHROMEX, dont les fentes sont ouvertes à 2000 $\mu m$ pour les mêmes raisons que précédemment) suivi du photomultiplicateur. La raison de ce dispositif est que le monochromateur constitue un meilleur filtre qui coupe le rouge résiduel qui perturbe le signal de fluorescence, même à 90° du faisceau laser, à cause des nombreuses réflexions possibles dans la chambre de diffusion.

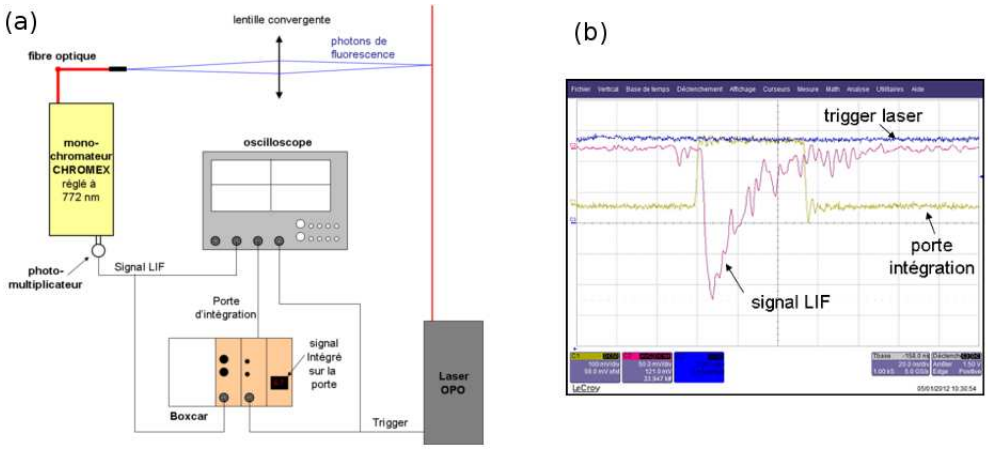


FIGURE 2.24 – (a) Système de détection de la fluorescence en LIF OPO pour l'argon neutre. Pour l'ion $Ar^+$, la fibre optique et le monochromateur sont remplacés par un filtre interférentiel à 442.6 ou 460.9 nm ; (b) Capture d'écran de l'oscilloscope montrant la porte d'intégration et la fluorescence.

**Le système d'acquisition** de fluorescence est détaillé sur la figure 2.24 (a). L'excitation par le laser se faisant par impulsion de 8 ns toutes les 100 ms, il est nécessaire de synchroniser l'acquisition du signal de LIF avec les impulsions du lasers. Un signal déclencheur (trigger) est fourni par l'alimentation du laser. Ce trigger synchronise l'oscilloscope et un Boxcar (Stanford Research Systems) contenant deux modules. Le premier, appelé "Gated integrator & boxcar averaged" sert à de régler une porte temporelle synchronisée à l'émission laser. La durée de vie du niveau excitée étant très courte (de l'ordre de 50 ns pour $3d^2G_{9/2}$, 100 ns pour $3d^4F_{7/2}$, et 200 ns pour $(2P^0_{3/2})4s^2$), l'émission de fluorescence est très proche de l'impulsion laser, et s'étend au maximum sur une durée de 30 ns. La porte temporelle est donc réglée sur cette durée.

Le module permet ensuite d'intégrer un signal entrant entre les bornes de la porte sous la forme d'une tension lisible sur le second module d'affichage. Cette tension correspond au signal LIF, lui-même proportionnel à la densité relative de l'espèce sondée. Afin de diminuer les fluctuations du signal intégré, celui-ci est en général moyenné sur 20 impulsions. Dans le cas de signaux très faibles, cette moyenne a été augmenté à 50 impulsions.

Le trigger, la porte d'intégration, et le signal du photomultiplicateur sont également lus par un oscilloscope (Lecroy WaveRunner 104Xi 1GHz, 10 GS/s) pour vérifier le positionnement de la porte par rapport au signal de LIF, comme le montre la figure 2.24 (b).

### 2.2.5 Fluorescence induite par laser à deux photons

Nous avons également développé un dispositif de fluorescence induite à deux photons (two-photons absorption LIF ou TALIF) pour étudier la densité relative de l'hydrogène atomique. Cette technique, dont la faisabilité expérimentale a été démontrée pour la première fois par Bokor *et al.* en 1981 [BFWS81], est de nos jours utilisée dans la recherche sur les plasmas froids. Son principal avantage est qu'il permet de sonder les niveaux fondamentaux des atomes en s'affranchissant du problème du rayonnement ultraviolet nécessaire pour les exciter vers les premiers états supérieurs. En effet, l'UV extrême ne se propage pas d'ans l'air, et requiert un dispositif intégralement sous vide, ce qui est complexe à mettre en place. Ce type de diagnostic a notamment été utilisé pour étudier l'azote $N$ [RU04], l'oxygène $O$ [BLPU00, SKLL10] et l'hydrogène $H$ [MVES01, BdPH+11]. Le principe du diagnostic, le laser utilisé et le dispositif expérimental sont présentés dans les parties suivantes.

#### Principe

Pour sonder le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène, il faut pomper ce niveau (n=1) vers le niveau excité (n=3). Ceci nécessiterait des photons de 102.57 nm, qui sont absorbés par l'air. Pour remédier à ce problème, la solution consiste à utiliser l'excitation à deux photons de 205 nm (figure 2.25) permettant d'observer la fluorescence $H_\alpha$ à 656.3 nm.

#### Le laser à colorant

Pour obtenir ces photons à 205 nm, nous avons utilisé un laser pulsé à colorant (QUANTEL). Le faisceau de pompage est un laser $Nd : YAG$ (1064 nm) délivrant des impulsions à une cadence de 10 Hz. Il traverse ensuite un cristal doubleur de fréquence pour délivrer des photons à 532 nm. Ces derniers pompent le colorant (rhodamine 640 diluée dans

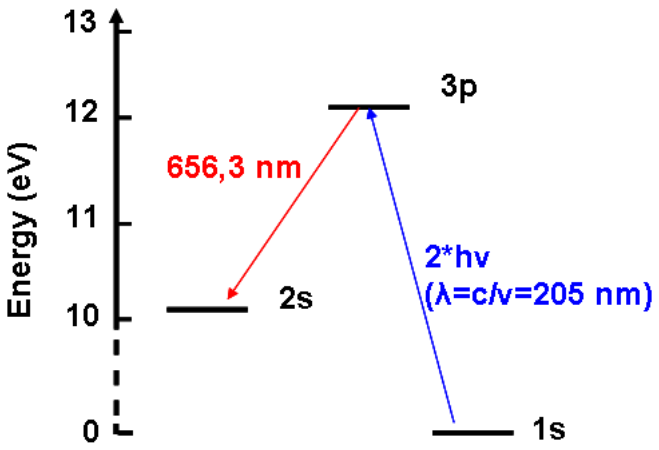


FIGURE 2.25 – Diagramme de Grotrian du schéma de TALIF pour l'état fondamental de l'hydrogène atomique.

de l'éthanol), et un réseau dans la cavité laser à colorant sert à sélectionner la longueur d'onde délivrée (615 nm). Ce faisceau est alors divisé par une lame séparatrice pour suivre deux chemins optiques différents. Le premier conserve les photons à 615 nm. Le second passe une nouvelle fois par un cristal doubleur (307.5 nm) ainsi qu'une lame quart d'onde afin que les deux faisceaux soient en phase. Ces derniers sont réunis dans un cristal BBO ($BaB_2O_4$) qui mélange les deux fréquences pour obtenir le faisceau à 205 nm.

Au cours du temps de fonctionnement, les différents appareils optiques constituant le laser sont soumis à une dérive thermique, par conséquent, la longueur d'onde ne peut être maintenue parfaitement fixe au cours du temps. Les mesures sont donc effectuées en balayant la longueur d'onde autour de la valeur de résonance de l'excitation à deux photons. Ce défilement est réalisé en tournant le réseau délimitant la cavité laser. Un système de tracking corrige en temps réel les variations d'énergie dues au déplacement du réseau en ajustant sur l'orientation des cristaux doubleur et mélangeur pour maintenir une énergie constante (∼1,3 mJ) du faisceau de sortie.

### Dispositif expérimental

**Le dispositif expérimental** mis en place pour la TALIF est illustré en figure 2.26. Le faisceau laser à 205 nm est focalisé par une lentille (f=300 mm) au centre de la chambre de diffusion afin de favoriser l'excitation à deux photons qui nécessite d'augmenter la probabilité d'absorber deux photons à 205 nm simultanément. La probabilité d'absorption

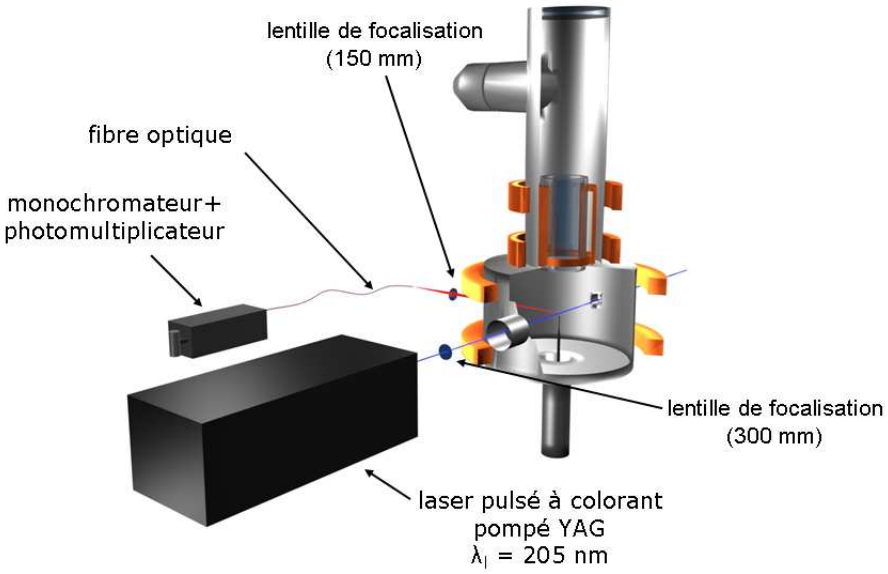


FIGURE 2.26 – Dispositif expérimental de la TALIF.

étant très faible (et le laser à colorant étant moins puissant que le laser OPO), nous n'avons pas à craindre la saturation, et il n'est donc pas nécessaire de filtrer le laser. Comme précédemment, le signal de fluorescence $H_\alpha$ à 656.3 nm est lui aussi focalisé par la lentille (f=150 mm) vers l'entrée de la fibre optique. Il est ensuite filtré par le monochromateur CHROMEX centré à 656.3 nm avec une ouverture de fentes de 500 $\mu$m (grande ouverture pour les mêmes raisons que citées précédemment). Le photomultiplicateur (HAMAMATSU R928) placé en sortie du monochromateur mesure là encore le flux de photons.

**Le système d'acquisition** est identique à celui pour la LIF OPO (voir figure 2.24 (a) et (b)), puisqu'ici aussi le laser est impulsionnel à 10 Hz. La porte temporelle d'intégration fournie par le Boxcar est synchronisée à la fréquence du pulse laser par un trigger émis par le laser. Cette porte est retardée pour être positionnée au moment de l'impulsion laser. La durée de l'impulsion laser, ainsi que la durée de vie du niveau excité de l'hydrogène (de l'ordre de 20 ns) étant différentes de celles de la LIF OPO, la porte a du être réglée sur une fenêtre différente (40 ns) pour intégrer toute la fluorescence. Le signal émis par le photomultiplicateur est ainsi intégré entre les bornes de la porte. Cette valeur, apparaissant comme une tension sur le module d'affichage du Boxcar, correspond au signal de TALIF. De même, les signaux de TALIF étant plus faibles que ceux obtenus par LIF OPO, la moyenne sur le signal intégré était sur 50 impulsions. Enfin, pour les

raisons précisées précédemment, ce signal peut être considéré comme proportionnel à la densité relative du niveau fondamental de l'hydrogène atomique $[H^g]_{rel}$.

### 2.2.6 Sonde de Langmuir

La sonde de Langmuir [MSL26] est le diagnostic électrique le plus répandu pour caractériser les électrons (et les ions) dans les plasmas froids. Son principe réside dans l'interprétation de la caractéristique courant-tension mesurée par un filament introduit dans le plasma. Cette interprétation repose sur la description du comportement des particules chargées dans la gaine créée autour de ce filament. Dans des conditions idéales, cette technique permet de déterminer l'intégralité des paramètres plasmas. Dans notre cas, ce diagnostic a été utilisé pour déterminer les densités ($n_e$) et températures ($T_e$) électroniques au sein du plasma, ainsi que les fonctions de distribution en énergies des électrons (fdee ou $f_e(E)$).

#### Principe

La figure 2.27 représente une caractéristique courant-tension schématisée d'une sonde de Langmuir cylindrique (avec la convention usuelle où le courant électronique est positif). Trois zones peuvent être différentiées, délimitées par deux points d'intérêt : le potentiel flottant ($V_f$), pour lequel les courants électronique et ionique se compensent (donnant un courant total nul) ; et le potentiel plasma ($V_p$) où la sonde n'attire ni ne repousse aucune espèce du plasma. Lorsque le potentiel appliqué à la sonde $V_s$ est très inférieur à $V_f$ (zone A), le courant collecté $I_s$ est essentiellement dû aux ions positifs collectés. Il varie très faiblement et est appelé courant de saturation ionique, et son expression est :

$$I_s = -A_{fil}\ e\ n_i \frac{\sqrt{2}}{\pi} v_B \sqrt{1 + \frac{e|V_s - V_p|}{T_e}}, \tag{2.5}$$

avec $A_{fil}$ la surface de collection de la sonde et $v_B = \sqrt{\frac{T_e}{m_i}}$ la vitesse de Bohm.

Lorsque le potentiel appliqué est supérieur à $V_p$ (zone C), tous les ions sont repoussés par le potentiel positif de la sonde, et seuls les électrons sont collectés. La branche de saturation électronique est atteinte, et le courant de sonde est donné par :

$$I_s = A_{fil}\ e\ n_e \sqrt{\frac{T_e}{2\pi m_e}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{1 + \frac{e|V_s - V_p|}{T_e}}. \tag{2.6}$$

Enfin, lorsque la tension de polarisation est intermédiaire (compris entre $V_f$ et $V_p$, zone B), une partie des ions, ainsi que les électrons ayant l'énergie suffisante sont collectés. Dans

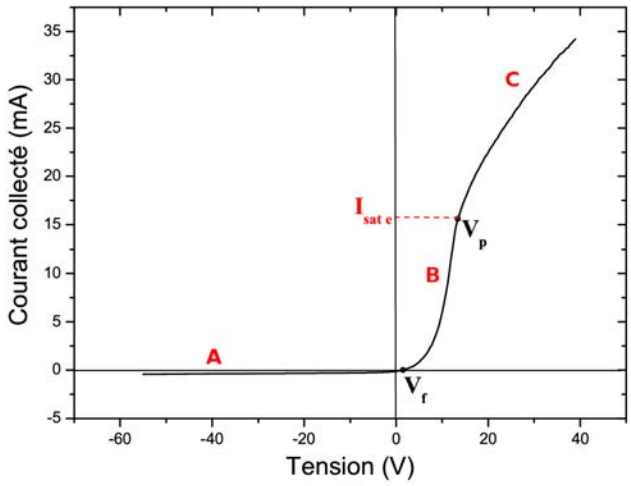


FIGURE 2.27 – Caractéristique type obtenue avec la sonde de Langmuir cylindrique.

ce cas, la caractéristique suit l'expression suivante :

$$I_s = -A_{fil}\ e\ n_i \frac{\sqrt{2}}{\pi} v_B \sqrt{1 + \frac{e|V_s - V_p|}{T_e}} + A_{fil}\ e\ n_e \sqrt{\frac{T_e}{2\pi m_e}} exp\left(\frac{e(|V_s - V_p|)}{T_e}\right). \quad (2.7)$$

Cette partie de la caractéristique courant-tension a une autre particularité : sa dérivée seconde est proportionnelle à la fonction de distribution en vitesses des électrons $f_e(v)$ :

$$\frac{d^2 I_s}{dV^2} = -\frac{2\ \pi\ e^3\ A_{fil}}{m_e^2}\ f_e(v). \quad (2.8)$$

### Compensation radiofréquence

La théorie du traitement des caractéristiques I-V des sondes de Langmuir est basée sur l'hypothèse que la polarisation de la gaine au niveau du filament est continue (DC). Lorsque l'on travaille en milieu radio-fréquence (RF), la composante RF de la polarisation (dépendante du temps) perturbe grandement les mesures. Afin de s'en affranchir, un système de compensation RF est implanté sur la sonde [GC72].

Il est composé de deux inductances dont les fréquences de résonance sont à 13.56 MHz placées près du filament de la sonde, et d'une électrode de référence couplée capacitivement au circuit du filament. La forte capacité et faible inductance de cette électrode amène l'impédance de la sonde à celle de la gaine, faisant apparaître la polarisation RF comme l'impédance de la sonde à la masse.

### Impact du champ magnétique ambiant

La présence d'un champ d'induction magnétique statique peut lui aussi perturber fortement les mesures de sonde, notamment pour la partie électronique. Différents modèles ont été développés afin de prendre en compte ces perturbations ([RL83, DAR99]). Dans notre cas, lorsque la sonde suit l'axe du réacteur, elle est alignée avec les lignes de champ, ce qui limite grandement les modifications induites par le champ magnétique. Dans le cas où la sonde décrit un profil radial, si le rayon de la sonde est petit devant le rayon de Larmor $\left(r_L = \frac{\sqrt{T_e m_e}}{qB}\right)$, l'effet du champ magnétique sur les mesures peut être négligé. Dans notre cas, les conditions les plus défavorables sont d'une température électronique de 2 eV avec un champ magnétique de 100 G. Dans ce cas, le rayon de Larmor vaut environ 0,5 mm, alors que le rayon de notre sonde était de 0,15 mm. Dans la mesure où nous nous trouvons dans un cas intermédiaire, les mesures radiales seront probablement légèrement affectées par le champ magnétique.

### Dispositif

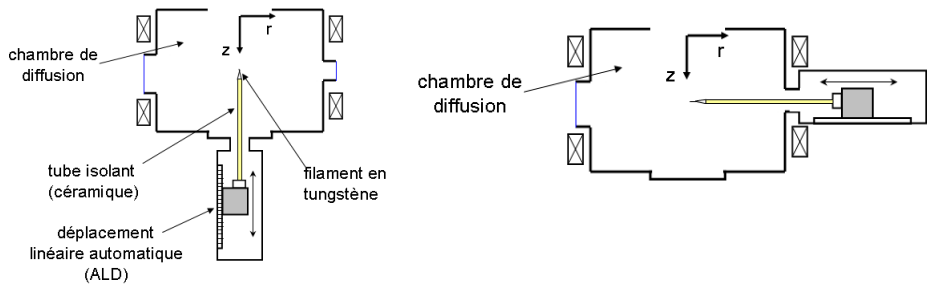


FIGURE 2.28 – Schéma de l'installation de la sonde de Lanmguir dans le réacteur. À gauche, mesures axiales, à droite, mesures radiales.

La sonde de Langmuir a été placée selon deux configurations différentes dans le réacteur. Le premier dispositif, présenté en figure 2.28 (a) consiste à la positionner sur la bride du fond de la chambre de diffusion. Le module de déplacement linéaire (ALD) sur lequel elle est fixée permet un déplacement vertical selon l'axe du réacteur sur 300 mm. Le second agencement visible en figure 2.28 (b) place la sonde sur l'un des accès optiques latéraux, permettant ainsi grâce à l'ALD de sonder radialement le plan médian de la chambre de diffusion.

Si les conditions expérimentales génèrent une direction préférentielle de diffusion des électrons selon $z$ (notamment en présence d'un champ magnétique), le changement de configuration a pour effet de modifier la surface de collection de la sonde. [Tan73] Cela

peut induire des différences entre les valeurs mesurée au même point de mesure selon que la sonde soit positionnée axialement ou radialement.

En fonction des densités électroniques mesurées, deux filaments de tungstène différents ont du être utilisés. En effet, afin de limiter la perturbation de la sonde sur le plasma il est impératif que celle-ci ne collecte pas trop d'électrons (de préférence <50 mA). Il est donc nécessaire de contrôler la surface de collection de la sonde pour ne pas dépasser cette limite. Les dimensions de ces filaments sont les suivants :

- L=10 mm, r=0.18mm : Utilisé dans les plasmas ou le courant collecté est très faible, notamment en présence d'hydrogène ou à haute pression
- L=3mm, r=0.15mm : Utilisé pour les plasmas relativement denses, comme en argon pur.

### Traitement des signaux

Les acquisitions ont été effectuées avec le système automatisé SmartSoft de Scientific Systems [HG86], qui mesure une caractéristique sur 200 points (avec un intervalle de 0.2 à 0.4 V entre deux tensions de polarisation successives). Les dérivées première et seconde de la caractéristique sont ensuite calculées et affichées, comme illustré dans la figure 2.29.

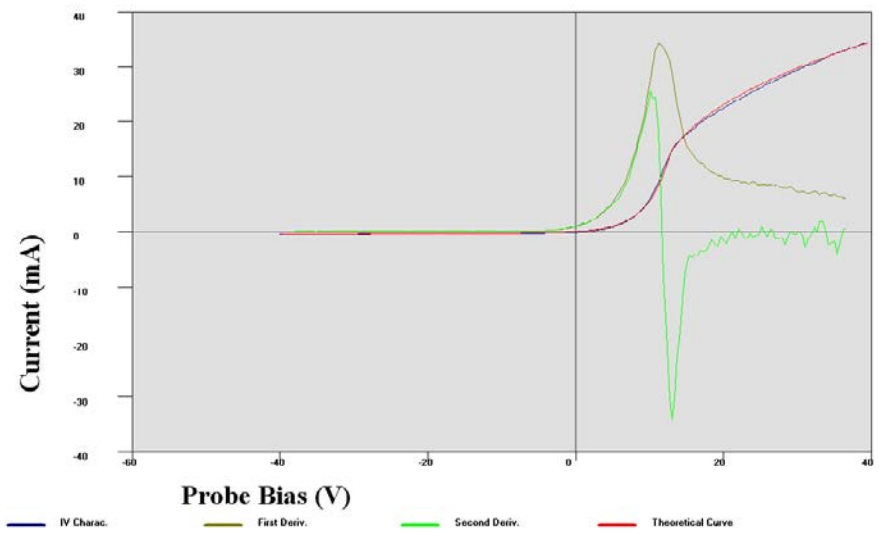


FIGURE 2.29 – Logiciel SmartSoft : Caractéristique Courant-Tension type obtenue avec le logiciel Smartsoft (réalisé avec un champ magnétique $B_{diff}$ = 70 G).

Après avoir calculé les dérivées première et seconde de la caractéristique, le logiciel détermine le potentiel flottant (potentiel où le courant collecté est nul) et le potentiel

plasma (potentiel où la dérivée seconde est nulle). Il détermine ensuite la température électronique $T_e$ avec l'équation suivante :

$$\frac{I(V_p)}{\int_{V_p}^{V_f} I(V)dV} = \frac{1}{kT_e} \tag{2.9}$$

Cela lui permet de déterminer la densité électronique $n_e$ :

$$n_e = \frac{I(V_p)}{A_{fil}} \left(\frac{2\pi m_e}{e^2 kT_e}\right)^{1/2} \tag{2.10}$$

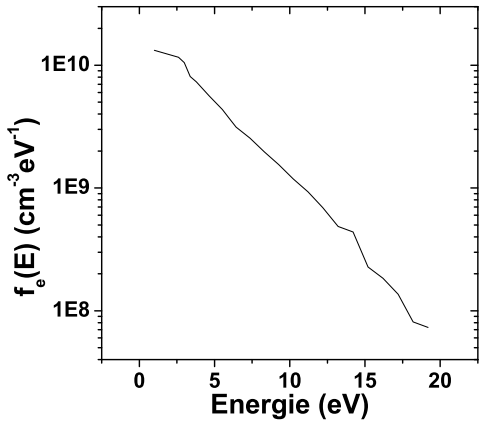


FIGURE 2.30 – Exemple de fonction de distribution en énergie des électrons $f_e(E)$ obtenue avec le logiciel SmartSoft.

Enfin, le logiciel SmartSoft possède également un mode mesurant la fonction de distribution en énergies (E) des électrons (fdee) à partir de la dérivée seconde de la caractéristique. Cette distribution est normalisée à $n_e$. Un exemple est présenté en figure 2.30.

Il convient de préciser qu'avec ce système, $f_e(E)$ ne peut être obtenue que pour des énergies inférieures à la valeur $V_p - V_f$. En effet, les électrons d'énergie supérieure sont collectés en même temps que le courant de saturation ionique, ce qui rend le courant électronique très difficile à extraire.

## 2.3 Techniques de caractérisation matériaux

Différents moyens ont été mis à disposition afin de déterminer l'effet du plasma sur les échantillons exposés à celui-ci. Ils sont brièvement décrits dans les sous-sections suivantes.

### 2.3.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à balayer un échantillon avec un faisceau d'électrons accélérés à une énergie de quelques keV. Sous l'effet de ce faisceau, la zone visée émet des électrons secondaires qui sont collectés. Le détecteur collecte un courant différent selon le relief de l'échantillon, ce qui permet d'obtenir sa topographie de surface par contraste sur l'image. Il convient de préciser que la conductivité locale de l'échantillon affecte également le courant collecté, et par conséquent, il est nécessaire d'être prudent dans l'interprétation des images ainsi obtenues.

Des images des échantillons ont été prises avant et après exposition afin d'observer l'impact du plasma sur l'état de surface. Selon la résolution et la conductivité des échantillons, différentes tensions d'accélération des électrons ont été utilisées, allant de 1 à 5 keV [PR06].

Ces analyses ont été réalisées au service commun de microscopie et microanalyse X de l'UHP sur un MEB à effet de champ hitachi S-4800.

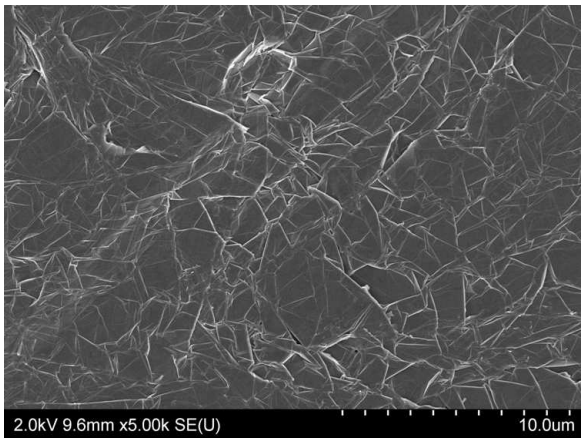


FIGURE 2.31 – Exemple d'image MEB d'une feuille de graphite.

La figure 2.31 constitue un exemple d'image que l'on peut obtenir, il s'agit d'un échantillon de graphite flexible composé de feuillets de graphites concaténés pour former une feuille de 250 $\mu m$ d'épaisseur. Elle illustre bien l'effet de charge sur le contraste. En effet, on peut remarquer que les bords de tous les feuillets sont très clairs comparés au reste de l'image. Cela est dû à l'accumulation d'électrons au niveau de ces extrémités et non pas au fait qu'il y ait une réelle différence de hauteur par rapport au reste de l'image.

### 2.3.2 Spectroscopie Raman

#### Principe

La spectrométrie de diffusion Raman est une technique permettant l'observation des états vibrationnels d'une molécule ou d'un matériau. Elle est notamment appliquée à l'identification des structures moléculaires ou cristallines au sein d'un substrat.

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique de fréquence $\nu_i$ interagit avec une molécule, et que $h\nu_i$ est grand devant l'écart d'énergie $h\nu_v$ entre les niveaux vibrationnels de la molécule sondée, le rayonnement peut être diffusé de trois manières différentes :

- La diffusion élastique ou diffusion Rayleigh, où le rayonnement diffusé est à la même fréquence que le rayonnement incident : $h\nu_d = h\nu_i$.
- La diffusion Raman Stockes où $h\nu_d = h(\nu_i - \nu_v)$.
- La diffusion Raman anti-Stockes où $h\nu_d = h(\nu_i + \nu_v)$.

La diffusion Rayleigh est la plus probable, et les diffusions Stockes et anti-Stockes sont très peu favorisées.

La spectrométrie Raman consiste néanmoins à analyser spécifiquement les diffusions Stockes ou anti-Stockes issues de l'interaction entre un laser et une molécule ou une structure cristalline.

Il s'agit d'un diagnostic couramment appliqué à l'étude des échantillons carbonés afin d'obtenir des informations sur sa structure cristalline (amorphisation [SUBE96], configurations $sp^2$, $sp^3$ , implantation d'autres éléments).

Dans notre cas, la spectrométrie Raman a été effectuée sur nos échantillons par Patrice Miska en utilisant un laser à solide à 532 nm.

#### Application au carbone et plus spécifiquement au graphite

La figure 2.32 montre une exemple de spectre d'un échantillon de graphite après une exposition de 4h à un plasma d'hydrogène. Les bandes D et G sont caractéristiques du graphite. Le rapport de leurs intensités respectives $\frac{I_D}{I_G}$ notamment fournit des informations sur l'amorphisation de l'échantillon, puisqu'il est inversement proportionnel à la dimension de cristallisation du graphite de la zone sondée d'après la relation empirique de Tuinstra [TK70b]. C'est essentiellement cette donnée qui nous a intéressé dans ce travail, puisqu'elle constitue un indice des dégradations de surface subis par l'échantillon suite à l'exposition au plasma ainsi que de la structure des éventuels dépôts sur la surface.

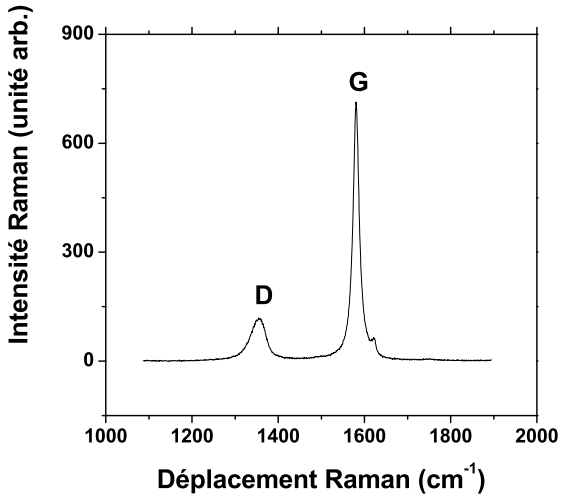


FIGURE 2.32 – Spectre Raman caractéristique d'un échantillon de graphite.

## 2.4 Bilan

Nous avons donc présenté dans ce chapitre le réacteur à configuration hélicon, l'ensemble des différents diagnostics plasma – optiques et électrique – mis en oeuvre, ainsi que les techniques d'analyse des matériaux utilisés au cours de ces travaux.

L'ensemble de ces dispositifs nous ont permis d'obtenir les résultats présentés dans cette thèse, à commencer par la caractérisation des modes de couplages RF dans le réacteur à configuration hélicon développée dans le chapitre suivant

# Chapitre 3

# Caractérisation des modes de couplage de la puissance RF

## Sommaire


**3.1 Les modes de couplage identifiés dans le réacteur . . . . . 75**
3.1.1 Mode capacitif . . . . . 75
3.1.2 Mode inductif . . . . . 77
3.1.3 Mode Trivelpiece-Gould ou mode TG simple . . . . . 79
3.1.4 Mode hélicon à bas champ . . . . . 81
**3.2 Caractérisation de l'influence des paramètres sur les modes de couplage . . . . . 84**
3.2.1 Expériences en fonction de la puissance radio-fréquence . . . . 84
3.2.2 Expériences en fonction de $B_{source}$ . . . . . 90
3.2.3 Influence de la pression $p$ . . . . . 93
**3.3 Effet de l'ajout de $H_2$ sur les modes de couplage . . . . . 94**
3.3.1 Impact sur la densité électronique . . . . . 95
3.3.2 Obtention du mode hélicon à bas champ . . . . . 96
3.3.3 Transition inductif-capacitif en fonction de la pression . . . . . 98
**3.4 Conclusion . . . . . 99**

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1, les sources hélicon peuvent fonctionner avec différents modes de couplages. La première partie du travail effectué a donc été de caractériser le réacteur afin de déterminer les différents modes de couplage accessibles, et de dégager ceux qui seront d'intérêt pour notre source d'hydrogène atomique.

Dans un premier temps, nous avons travaillé avec un plasma d'argon pur, afin de pouvoir comparer nos observations à celles de la littérature. La première section présente les différents modes identifiés dans le réacteur ainsi que leurs principales conditions de génération. La section suivante précise plus spécifiquement les effets des différents paramètres expérimentaux sur ces modes. Ceux-ci ont été examinés à l'aide des diagnostics plasma suivants : fluorescence induite par diode laser et par laser à oscillateur paramétrique optique (TD-LIF et LIF OPO, voir pages 46 et 56 respectivement) afin d'observer le comportement des ions ($[Ar^{+,m}]_{rel}$), spectroscopie optique d'émission (OES voir méthode page 42) sur les raies d'$Ar$ et $Ar^+$, et sonde de Langmuir compensée RF (principe page 64) pour la densité électronique $n_e$ et la température des électrons $T_e$.

La dernière section s'intéresse à l'ajout de dihydrogène $H_2$ dans l'argon. En effet, l'addition d'un gaz moléculaire a en général un fort impact sur les paramètres du plasma, et plus particulièrement sur la densité électronique. Par conséquent cela doit également affecter significativement les différents modes de couplage.

## 3.1 Les modes de couplage identifiés dans le réacteur

Dans cette section, nous présentons les différents modes de couplage accessibles dans le réacteur à configuration hélicon utilisé. Chacun a des conditions de réalisation précises dépendantes de la puissance RF injectée ($P_{RF}$), de la pression ($p$) ou encore du champ magnétique de couplage dans la chambre source ($B_{source}$). L'objectif est de déterminer quel(s) mode(s) sera le plus approprié pour la source d'hydrogène atomique. Pour cela, des photographies prises par les hublots latéral et supérieur sont montrées pour mettre en avant le distribution spatiale du plasma (notamment leur homogénéité radiale). Des mesures de sonde ont été réalisées afin de trouver les conditions permettant d'obtenir les plasmas les plus denses possibles, ces derniers devant favoriser la dissociation de l'hydrogène.

### 3.1.1 Mode capacitif

Le mode capacitif [Eck86] a été le premier mode que nous avons identifié. Il est caractérisé par un plasma peu lumineux de diamètre relativement petit (figure 3.1 (a)) et principalement localisé dans la chambre source comme le montre la photographie 3.1 (b)

de la chambre de diffusion. Il apparait a faible puissance si l'on est à basse pression (inférieure à 50 W à 4 mTorr). Cette limite se décale vers les hautes puissances lorsque l'on augmente la pression. Lorsque ce mode apparaît, la polarisation RF de l'antenne génère un champ électrique oscillant au voisinage de l'antenne qui accélère les électrons présents. Ceux-ci diffusent dans le réacteur et provoquent alors des réactions d'ionisation, générant et entretenant ainsi le plasma.

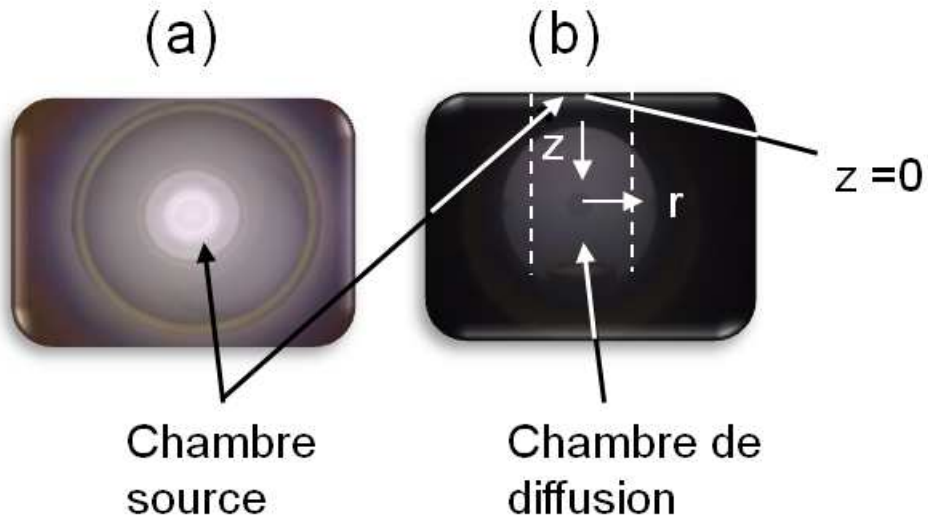


FIGURE 3.1 – Photographies prises (a) par la fenêtre optique supérieure, (b) par la fenêtre optique latérale du mode capacitif. $P_{RF} = 15$ W, $B_{source} = B_{diff} = 0$ G, $p = 4$ mTorr.

Un exemple de profils radial et axial de densité et température électroniques de ce mode est donné en figure 3.2, dans un cas sans champ magnétique ($B_{source} = B_{diff} = 0$ G). Le profil radial de température électronique, soumis à une grande incertitude de mesure due à la faiblesse du signal mesuré dans ces conditions, montre une tendance très légèrement croissante du centre de la chambre de diffusion vers les parois.

L'évolution radiale de $n_e$ est comparée à un modèle classique de diffusion ambipolaire en géométrie cylindrique (courbe en pointillé sur la figure 3.2 (a)) où l'évolution de la densité électronique selon l'axe $r$ est calculée à partir de la relation suivante :

$$n_e(r) = n_0 J_0 \left( \frac{2.405\ r}{R} \right) \tag{3.1}$$

avec $n_0$ la densité maximale à la position r = 0 mm, $J_0$ la fonction de Bessel d'ordre zéro s'annulant pour 2.405, valeur atteinte à la paroi du réacteur située en $R = 160$ mm. La distance $R$ est beaucoup plus grande que la longueur de Debye dans notre système ($\leqslant$ 1 mm). Par conséquent la quasi-neutralité du plasma peut être considérée, et, en

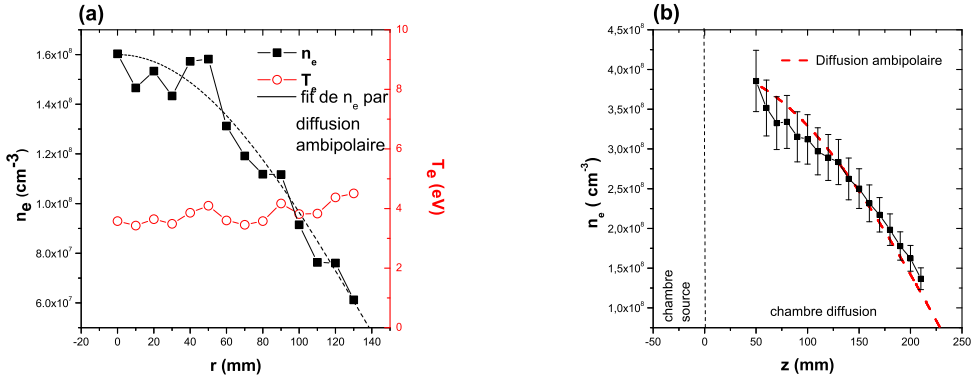


FIGURE 3.2 – Profil (a) radial (z = 130 mm) des densité et température électroniques en mode capacitif dans la chambre de diffusion ; (b) profil axial (r = 0 mm) de densité électronique en mode capacitif. $P_{RF} = 15$ W, $B_{source} = B_{diff} = 0$ G, $p = 4$ mTorr.

l'absence de champ magnétique, la diffusion ambipolaire simple s'applique [TL29].

Axialement (figure 3.2 (b)), $n_e$ décroît suivant une loi en cosinus :

$$n_e(z) = n_0 cos\left(\frac{\pi(z)}{L}\right), \tag{3.2}$$

où $n_0$ la densité maximale en $z = 0$ (chambre source) et $L$ le fond du réacteur ($z = 260$ mm). Que ce soit axialement ou radialement, ces expressions sont en bon accord avec les évolutions des densités électroniques mesurées dans ces conditions.

Pour ce mode elles sont de l'ordre de $10^8$ à $10^9$ $cm^{-3}$. Il s'agit du mode où $n_e$ est le plus faible de tous. La densité ionique étant très faible, les expériences de LIF sur les ions métastables ne permettent pas de détecter un signal exploitable.

### 3.1.2 Mode inductif

Le mode inductif [EB96] est visible sur les photographies de la figure 3.3. Il est caractérisé par un cylindre lumineux très légèrement plus intense sur les bords (au niveau de l'antenne) dont la section radiale est présenté sur la photographie (a). L'anneau externe entourant ce cylindre sur cette photographie est en fait la réflexion de la lumière émise par le plasma sur le tube en Pyrex de la chambre source. Lorsque la densité électronique est suffisante, de forts courants commencent à circuler dans le plasma, dans le sens opposé à celui de l'antenne, notamment au niveau de la boucle formée au bas de cette dernière. Le couplage entre l'antenne et le plasma est alors similaire à un transformateur, l'antenne jouant le rôle de primaire et le plasma de secondaire. Ce couplage par induction est beaucoup plus efficace que le mode capacitif et donne dans nos conditions une densité

électronique 10 à 100 fois plus importante. Le plasma diffuse ensuite selon $z$ sous la forme d'une colonne dans la chambre de diffusion, comme on peut le voir sur la photographie (b) de la figure 3.3. La densité électronique mesurée au centre de la chambre de diffusion avec ce couplage est de l'ordre de $10^{11}$ à $10^{12}$ $cm^{-3}$ dans nos conditions expérimentales.

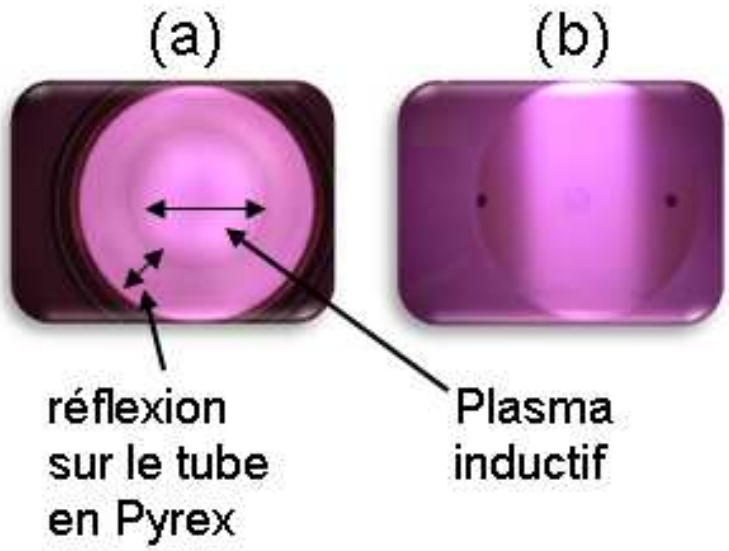


FIGURE 3.3 – Photographies prises (a) par la fenêtre optique supérieure, (b) par la fenêtre optique latérale du mode inductif. $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 50 G, $p$ = 4 mTorr.

Dans notre réacteur, le mode inductif apparait dans la plage de puissance 100-1000 W à 4 mTorr lorsque le champ magnétique $B_{source}$ est inférieur à 20 G.

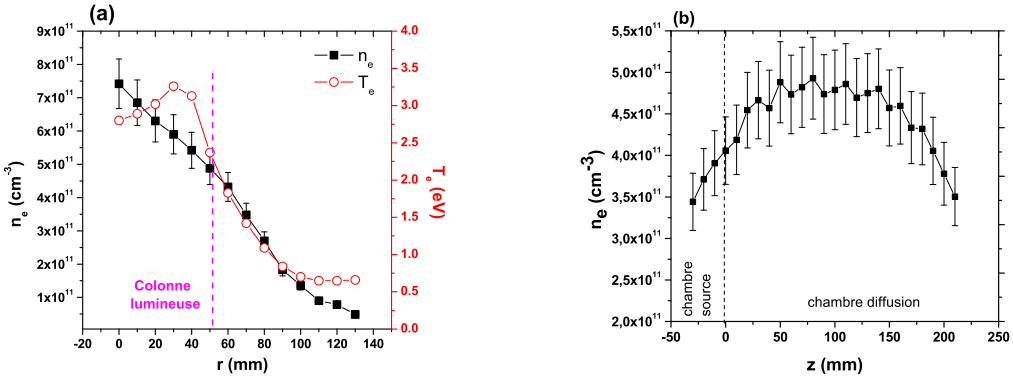


FIGURE 3.4 – Profil (a) radial (z = 130 mm) des densité et température électroniques en mode inductif (b) profil axial (r = 0 mm) de densité électronique en mode inductif. $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 70 G, $p$ = 4 mTorr.

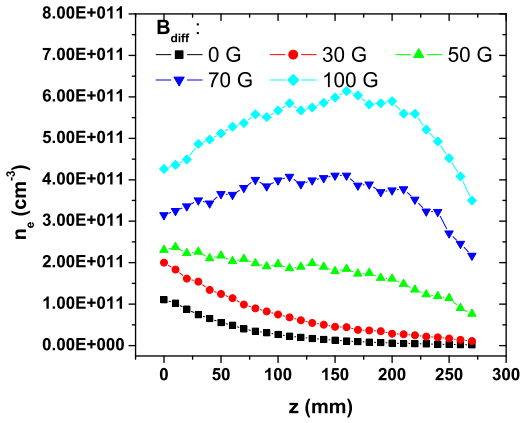


FIGURE 3.5 – Profil axial (r = 0 mm) de densité électronique en mode inductif pour $B_{diff}$ = 0, 30, 50, 70 et 100 G. $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr.

La figure 3.4 (a) montre un exemple de profil radial de densité et température électroniques. La densité est maximale au centre de la chambre de diffusion, et diminue lorsque l'on s'éloigne de l'axe du réacteur. On retrouve ici la même distribution radiale que celle mesurée par Frank *et al.* [FGK03]. La température électronique quant à elle est élevée au sein de la colonne de plasma, et chute brutalement dans l'espace compris entre le bord de celle-ci et la paroi (55<$r$<160 mm).

Axialement (figure 3.4 (b)), la densité électronique est maximale au centre de la chambre de diffusion et diminue lorsque l'on s'en éloigne. Il s'agit d'un effet du champ magnétique de confinement $B_{diff}$ qui, en limitant les pertes radiales sur les parois, augmente la densité électronique dans la chambre de diffusion, comme le démontre la figure 3.5 présentant l'influence de $B_{diff}$ sur le mode inductif. En l'absence de $B_{diff}$, $n_e$ est maximale dans la chambre source et diminue avec $z$. Cette décroissance est peu à peu compensée avec l'augmentation de $B_{diff}$ jusqu'à l'apparition de ce comportement en cloche à partir de 70 G, similaire à celui observé sur la figure 3.4 (b).

### 3.1.3 Mode Trivelpiece-Gould ou mode TG simple

Lorsqu'un $B_{source}$ supérieur à 20 G est appliqué, le mode Trivelpiece-Gould ou TG simple peut être atteint. Il est caractérisé par la présence d'un anneau fin et très lumineux de plasma près des parois de la chambre source observable sur la figure 3.6 (a) (la luminosité périphérique au delà du premier anneau est due à la réflexion du plasma sur le tube en Pyrex). Ce mode, qui apparaît lorsque le champ magnétique $B_{source}$ reste "faible" ($\leqslant$ 200 G) [CJE+97] est la conséquence de la propagation selon $z$ d'une onde TG entre le

tube de Pyrex et le bord du plasma (équivalent d'une onde de surface en micro-ondes). On observe également sur cette photographie que le plasma est très peu lumineux au centre. Cela nous indique que la large colonne de plasma observée dans la chambre de diffusion par la fenêtre optique latérale (figure 3.6 (b)) est bien plus intense au bord qu'au centre de la colonne. La puissance est ici essentiellement transmise au plasma par l'absorption des ondes TG qui se propagent le long du tube en Pyrex, expliquant ainsi la présence de cet anneau lumineux. Le plasma diffuse ensuite au centre du réacteur. Des simulations réalisées par Arnush [Arn00] ont également montré que plus la densité électronique est élevée, plus la puissance est déposée proche du tube en Pyrex. Au centre de la chambre de diffusion, la densité électronique mesurée est dans nos conditions comprise entre $10^9$ et $10^{10}$ $cm^{-3}$.

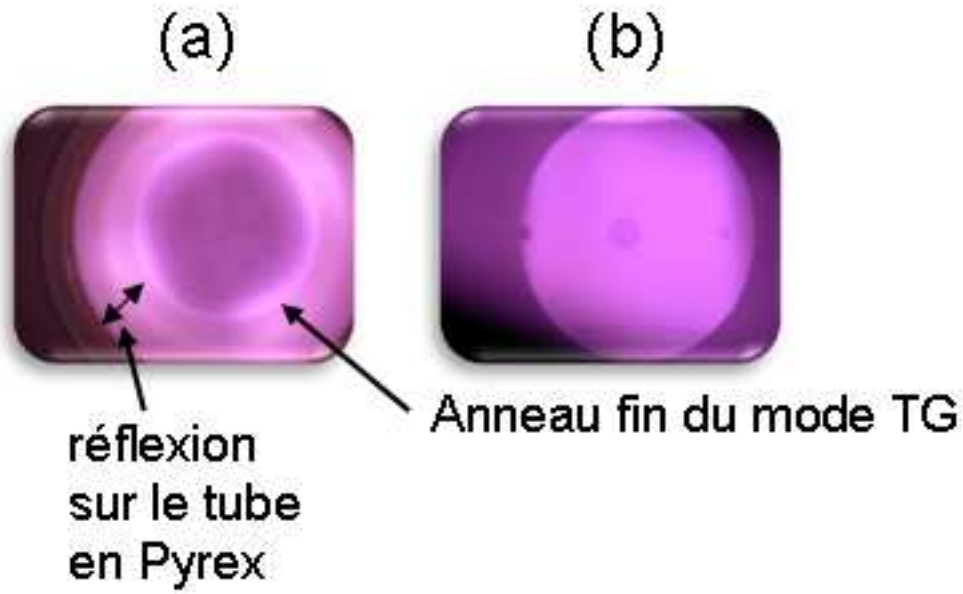


FIGURE 3.6 – Photographies prises (a) par la fenêtre optique supérieure, (b) par la fenêtre optique latérale du mode Trivelpiece-Gould. $P_{RF}$ = 700 W, $B_{source}$ = 75 G, $B_{diff}$ = 70 G, $p$ = 4 mTorr.

La figure 3.7 représente un exemple de profils radial et axial de $n_e$ et $T_e$ en couplage TG. La présence de la sonde perturbe différemment la propagation de ce mode selon son axe de déplacement (axialement ou radialement). Par conséquent, il a fallu fixer une puissance différente pour chaque mesure de profil afin d'observer ce mode dans les mêmes conditions de champ magnétique en évitant que le couplage bascule vers un autre mode. Il est donc normal de trouver une grande différence entre les valeurs mesurées au centre de la chambre de diffusion sur les figures 3.7 (a) et (b).

Comme attendu, le plasma étant moins lumineux au centre, $n_e$ et $T_e$ sont faibles au centre de la chambre de diffusion et augmentent avec $r$ jusqu'à atteindre l'anneau lumineux où la puissance est absorbée. Elles décroissent ensuite jusqu'à la paroi. Ce profil radial retranscrit la source en $r = 70$ mm qui diffuse vers le centre et les parois du réacteur.

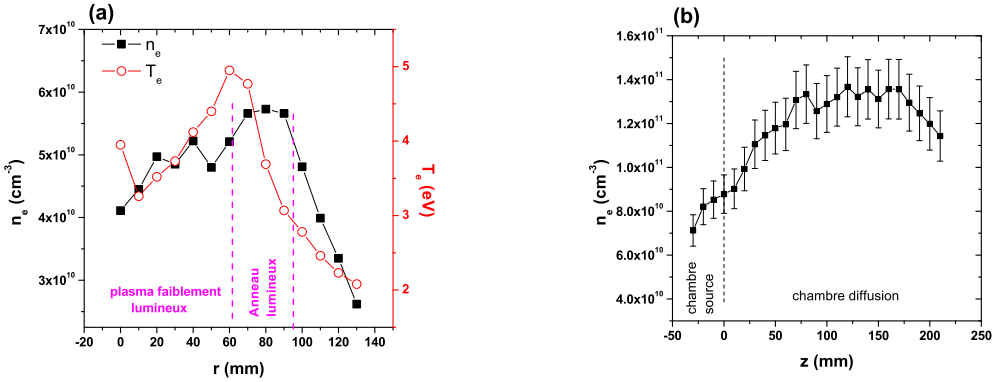


FIGURE 3.7 – Profil (a) radial (z = 130 mm) des densité et température électroniques en mode TG (b) profil axial (r = 0 mm) de densité électronique en mode TG. $P_{RF}$ = (a) 400 W et (b) 500 W, $B_{source}$ = 75 G, $B_{diff}$ = 70 G, p = 4 mTorr.

Le profil axial de densité semble similaire à celui du mode inductif. Le champ magnétique $B_{diff}$ est ici de 70 G, valeur à partir de laquelle nous avions déterminé que le confinement dans la chambre de diffusion avait pour conséquence une distribution en cloche maximale au centre de la chambre de diffusion (figure 3.5). Par conséquent il n'est pas surprenant d'observer un comportement semblable de densité entre les figures 3.4 (b) et 3.7 (b).

### 3.1.4 Mode hélicon à bas champ

Le dernier mode que nous avons identifié dans notre réacteur est le mode "hélicon à bas champ" [LCB11] aussi appelé "TG résonant" [Che92, Che03, CT09]. Ce mode se superpose au mode TG décrit dans la section précédente (l'anneau lumineux est toujours présent), et est caractérisé par l'apparition d'un fin cylindre lumineux le long de l'axe du réacteur

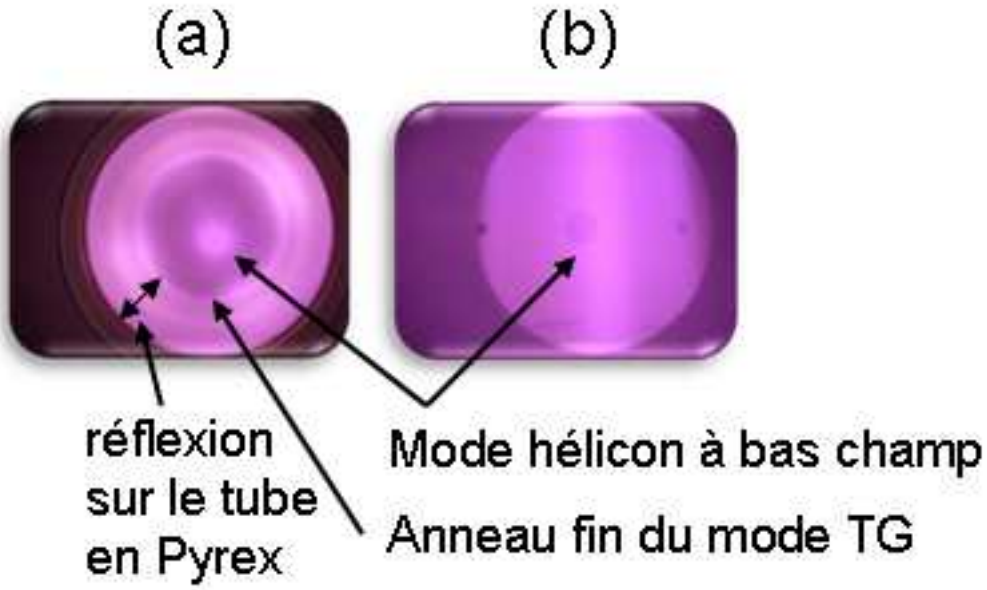


FIGURE 3.8 – Photographies prises (a) par la fenêtre optique supérieure, (b) par la fenêtre optique latérale du mode hélicon à bas champ. $P_{RF} = 550$ W, $B_{source} = 75$ G, $B_{diff} = 70$ G, $p = 4$ mTorr.

(figure 3.8 (b)). Il est visible sur la photographie prise par la fenêtre optique supérieure (figure 3.8 (a)) sous la forme d'un disque lumineux au centre du réacteur. Ce couplage n'est obtenu qu'à des couples $P_{RF}/B_{source}$ spécifiques. Il est expliqué par Chen [Che03] comme étant consécutif à l'interférence constructive entre l'onde hélicon incidente qui se propage et sa réflexion sur le fond du réacteur. Dans notre cas, il permet d'obtenir des densités de l'ordre de $10^{10}$ à $10^{11}$ $cm^{-3}$ au centre de la chambre de diffusion.

La figure 3.9 montre le profil radial de $n_e$ et $T_e$ en couplage hélicon à bas champ. Comme pour le mode TG simple, la position de la sonde perturbe fortement les conditions d'apparition de ce mode. Par conséquent, les mesures axiales et radiales ont dû être réalisées à des puissances différentes pour observer ce mode dans les deux cas tout en conservant la même configuration de champ magnétique. Le comportement de $n_e$ est en accord avec les photographies de la figure 3.8. Deux maxima sont observés, le premier au centre de la chambre de diffusion
(r = 0-2 cm) et le second au niveau de l'anneau du mode TG simple (r = 60-80 mm). La courbe chute lorsque l'on s'approche de la paroi du réacteur (r > 80 mm). La courbe de $T_e$ présente un maximum au niveau de l'axe du réacteur (r = 0 mm). Elle diminue ensuite radialement, avec une légère augmentation au niveau du rayon de la chambre source. Une partie de la puissance semble bien être transmise par le mode hélicon à bas champ au centre de la chambre de diffusion (r = 0 mm).

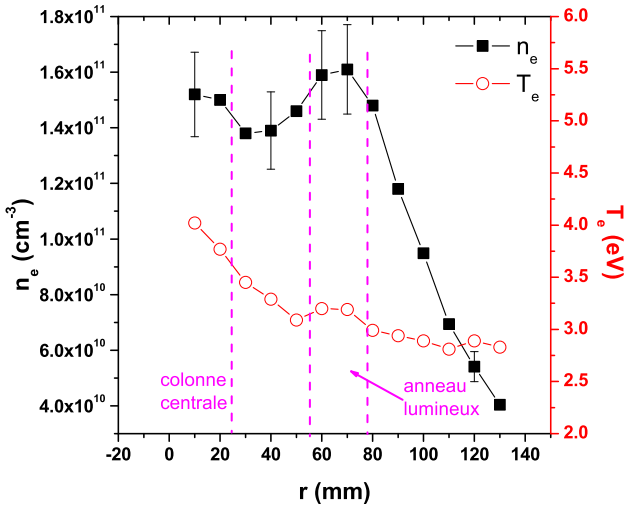


FIGURE 3.9 – Profil radial (z = 130 mm) des densité et température électroniques en mode hélicon à bas champ. $P_{RF}$ = 700 W, $B_{source}$ = 75 G, $B_{diff}$ = 70 G, $p$ = 4 mTorr.

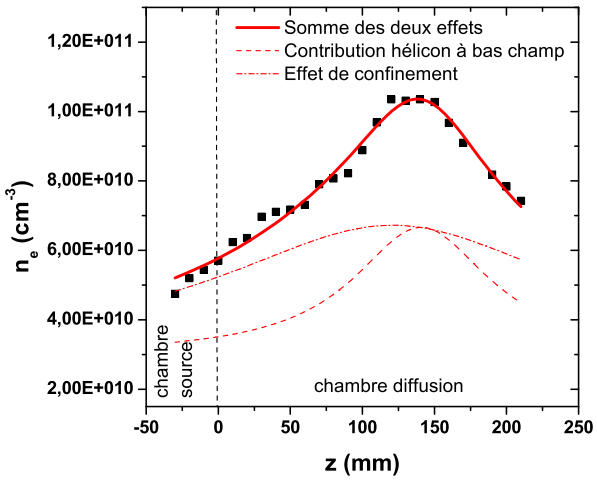


FIGURE 3.10 – Profil axial (r = 0 mm) de densité électronique en mode hélicon à bas champ. $P_{RF}$ = 800 W, $B_{source}$ = 75 G, $B_{diff}$ = 70 G, $p$ = 4 mTorr.

Le comportement axial de $n_e$ (figure 3.10) est comparable à celui que l'on peut trouver dans la littérature. La densité est piquée en dessous de l'antenne à l'endroit où l'interférence constructive est maximale [Che92]. Ce profil peut être décomposé en deux contributions, l'une due à l'effet de confinement de $B_{diff}$ déjà rencontré précédemment (en tirets sur la figure), et l'autre correspondant à la distribution maximale vers

$z = 140$ mm liée au mode hélicon à bas champ, c'est à dire à l'endroit où est absorbée la puissance RF (en pointillés sur la figure).

Enfin nous pouvons ajouter que le mode hélicon pur (sans mode TG visible), dans lequel l'onde hélicon constitue le principal vecteur de transfert de puissance, n'a pas été observé dans notre réacteur. Cela n'est pas surprenant car une puissance RF supérieure à 1 kW (valeur limite de notre générateur) est généralement nécessaire [Pli06] pour que ce couplage pur puisse être atteint.

## 3.2 Caractérisation de l'influence des paramètres sur les modes de couplage

Les sections suivantes décrivent l'influence de la puissance RF injectée $P_{RF}$, du champ magnétique de couplage $B_{source}$, et de la pression $p$ sur les modes de couplage et donc sur les espèces du plasma. Le champ magnétique de confinement $B_{diff}$ n'a que très peu d'impact sur les modes avec lesquels nous avons travaillé, et $B_{source}$ et $B_{diff}$ sont bien indépendants et décorrélés. Les expériences en fonction de ce paramètre $B_{diff}$ ne sont donc pas présentées ici.

### 3.2.1 Expériences en fonction de la puissance radio-fréquence

En considérant que la puissance absorbée $P_{abs}$ par un plasma est totalement restituée au niveau des parois, la densité électronique au centre de ce plasma est linéairement proportionnelle à $P_{abs}$ [LL05] :

$$n_e = \frac{P_{abs}}{e u_B A_{eff} E_T}, \tag{3.3}$$

où
- $u_B$ est la vitesse de Bohm,
- $A_{eff}$ est l'aire effective de perte aux parois,
- $E_T$ l'énergie perdue lorsqu'une paire électron/ion est collectée sur les parois.

En supposant que $P_{abs}$ est proportionnelle à la puissance fournie par le générateur, on peut donc s'attendre à ce que $n_e$ augmente linéairement avec la puissance RF injectée $P_{RF}$.

La figure 3.11 (a) montre la densité électronique $n_e$ mesurée à $z = 250$ mm (en bas de la chambre de diffusion) en fonction de $P_{RF}$ pour $B_{diff} = 75$ G et 115 G. Les mesures

ont été effectuées à cette position car la sonde perturbe fortement le mode hélicon à bas champ si elle est placée au centre de la chambre de diffusion (dans la zone où se produit l'interférence constructive). En plus d'une augmentation linéaire avec la puissance RF injectée, les deux courbes présentent des pics de densité pour des couples $P_{RF}/B_{source}$ spécifiques : ∽575 W et ∽800 W pour 75 G, et 800 W pour 115 G. Ces pics de densité sont similaires à ceux observés par Lafleur *et al.* à Canberra (figure 3.11 (b) [LCB11]). Ils correspondent à l'apparition du mode hélicon à bas champ qui s'ajoute au mode TG simple.

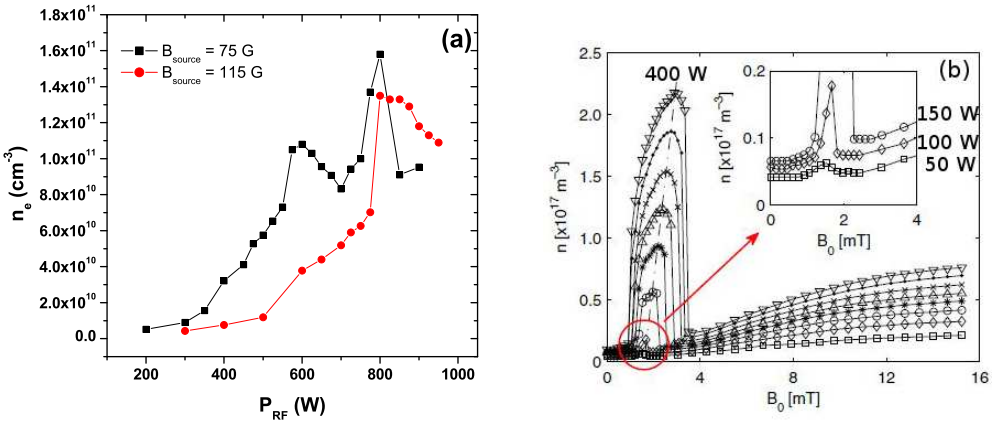


FIGURE 3.11 – (a) Mesures de $n_e$ par sonde de Langmuir au centre de la chambre de diffusion en fonction de $P_{RF}$ pour $B_{source}$ = 75 G et 115 G. $B_{diff}$ = 70 G, p = 4 mTorr. (b) Pics de densité dus au mode hélicon à bas champ pour des puissances RF allant de 50 à 400 W par pas de 50 W.[LCB11]

Le comportement de l'ion $Ar^+$ à l'état métastable a été déterminé dans des expériences comparables par TD-LIF. La figure 3.12 montre les résultats que nous avons obtenus sur la densité relative $[Ar^{+,m}]_{rel}$ mesurée au centre de la chambre de diffusion ($r$ = 0 mm, $z$ = 130 mm) en fonction de $P_{RF}$ pour trois valeurs de $B_{source}$ : 75 , 115 et 150 G. Les barres d'erreur n'ont pas été ajoutées sur cette figure afin de préserver sa lisibilité, mais l'erreur sur la mesure de $[Ar^{+,m}]_{rel}$ est estimée à 20%.

Comme pour $n_e$, des pics de densité apparaissent pour des couples bien définis : ∽525 W à 75 G, 700 W à 115 G, et ∽825 W à 150 G. De plus, la courbe à 75 G croît à nouveau pour les puissances supérieures à 700 W. Certains de ces couples correspondent à des valeurs légèrement décalées par rapport à celles des pics mesurés pour $n_e$.

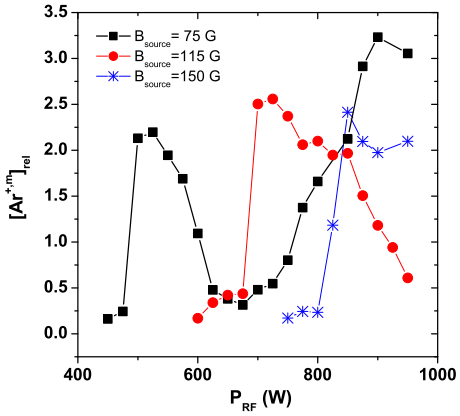


FIGURE 3.12 – $[Ar^{+,m}]_{rel}$ mesurée par TD-LIF au centre de la chambre de diffusion en fonction de $P_{RF}$ pour différentes valeurs de $B_{source}$ : 75 G, 115 G et 150 G. $B_{diff}$ = 70 G, p = 4 mTorr.

Ces décalages entre les pics de $n_e$ et $[Ar^{+,m}]_{rel}$ sont probablement dus au fait que les deux séries d'expériences n'ont pas été réalisées simultanément.

Les photographies du plasma prises au cours des expériences (figure 3.13) mettent en évidence que les pics de chaque courbe $[Ar^{+,m}]_{rel}$ correspondent à l'apparition du mode hélicon à bas champ (colonne de plasma au centre de la chambre de diffusion), alors que les conditions où $[Ar^{+,m}]_{rel}$ est faible correspondent au mode TG simple. Cela s'explique simplement par le fait que les mesures de LIF et de sonde sont spatialement résolues au centre de la chambre de diffusion. En effet, la géométrie du plasma varie en fonction du couplage. En présence du mode TG simple, le couplage se fait principalement au bord du plasma et le centre reste faiblement lumineux. Il n'est donc pas surprenant que $[Ar^{+,m}]_{rel}$ soit faible également. Par contre, en mode hélicon à bas champ, une partie du couplage est réalisé sur l'axe de la chambre de diffusion ($r$ = 0 mm), menant ainsi aux pic observés sur la figure 3.12.

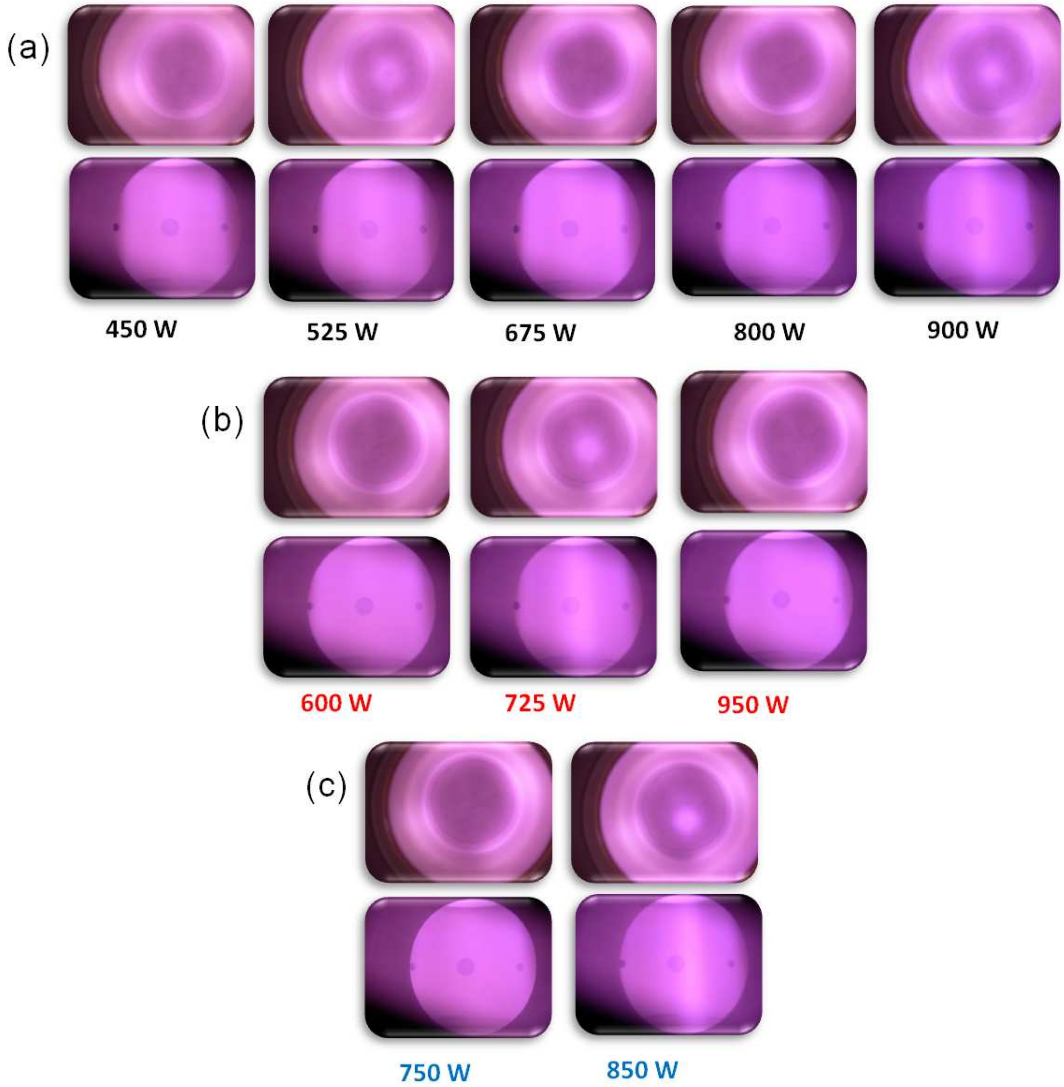


FIGURE 3.13 – Photographies du plasma prises par les fenêtres supérieure et latérale du réacteur au cours des expériences en fonction $P_{RF}$ pour $B_{source}$ = (a) 75 G, (b) 115 G, et (c) 150 G.

Les valeurs de $P_{RF}$ (ou $n_e$ d'après l'équation (3.3)) et $B_{source}$ correspondant à l'occurrence du mode hélicon à bas champ semblent être liées par une relation de linéarité. Une explication de ce comportement a été proposée par Lafleur *et al.* [LCB11]. La relation de dispersion d'une onde hélicon (en supposant un champ magnétique axial selon $z$ et une densité électronique homogènes dans l'espace) pour de faibles champs magnétiques [Che03] est la suivante :

$$k_z k - k^2 \frac{\omega}{\omega_{ce}} = \frac{q\mu_0 n_e \omega}{B_{source}} \quad \text{[KKCB99]} \tag{3.4}$$

avec $k = \sqrt{k_z^2 + k_\perp^2}$ le vecteur d'onde total, $k_z$ et $k_\perp$ ses composantes axiale (selon $z$, donc selon la direction du champ magnétique) et radiale, $\omega$ la pulsation de l'onde, $\omega_{ce} = \frac{qB}{m}$ la fréquence cyclotronique électronique, $q$ et $m$ la charge et la masse de l'électron, $\mu_0$ la permittivité du vide et $n_e$ la densité électronique.

Pour des valeurs données de $k_z$, $n_e$, et $B_{source}$, cette équation a en général deux solutions pour $k_\perp$. La plus faible correspond à l'onde hélicon et l'autre à l'onde TG [CJE+97])

En considérant $k_z$ et $k$ constants, l'expression (3.4) fait apparaître une relation de linéarité entre $n_e$ et $B_{source}$ [LCB11], équation (3.5) mise en évidence sous la forme d'une droite en tirets sur la figure 3.11 (b)). En utilisant la quasi-neutralité du plasma :

$$n_i \simeq n_e = (\frac{k_z k}{q\mu_0\omega})B_{source} - (\frac{mk^2}{q^2\mu_0}) \tag{3.5}$$

Dans notre cas, cette linéarité observée sur la figure 3.14 (obtenue à partir des premiers pics de la figure 3.12) semble bien montrer que $[Ar^{+,m}]_{rel}$ est représentative du comportement de $n_i$ avec ces conditions expérimentales.

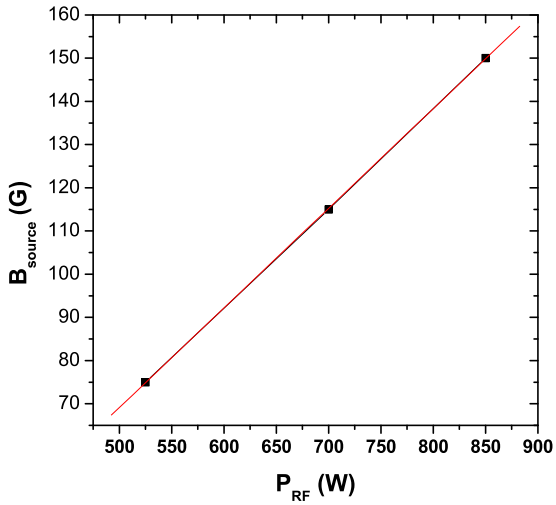


FIGURE 3.14 – Relation entre les valeurs de $P_{RF}$ et $B_{source}$ des couples correspondant au mode hélicon à bas champ. $p = 4$ mTorr.

Enfin, nous nous sommes intéressé au comportement du mode hélicon à bas champ selon la zone du réacteur. Des mesures de spectroscopie optique d'émission (OES) ont alors été effectuées dans les deux chambres simultanément pendant les mesures de $Ar^{+,m}$ de la figure 3.12 en fonction de $P_{RF}$ et avec $B_{source} = 75$ G. En effet, il n'est pas possible

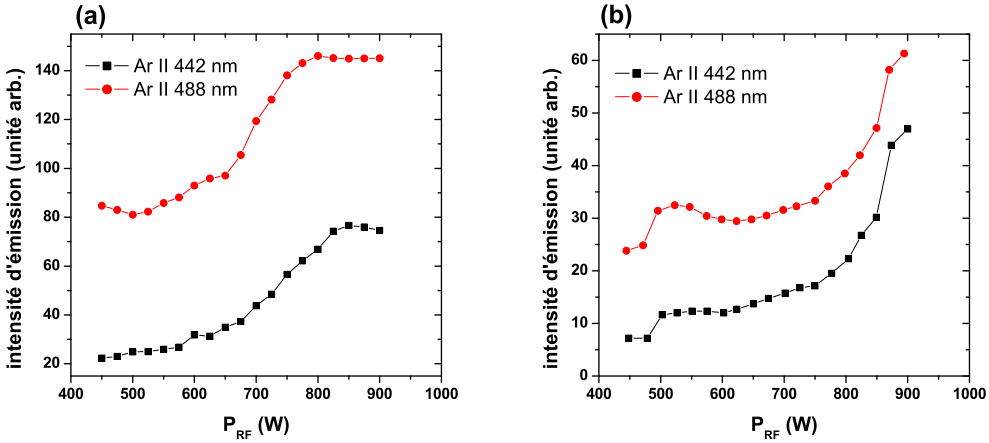


FIGURE 3.15 – Intensité des raies d'émission de $Ar^+$ à 442 et 488 nm en fonction de $P_{RF}$ : (a) dans la chambre source et (b) dans la chambre de diffusion. $B_{source} = 75$ G, $B_{diff} = 70$ G, $p = 4$ mTorr.

d'effectuer des mesures de sonde dans la chambre source, faute d'accès. La figure 3.15 décrit l'évolution des intensités d'émission des raies d'$Ar^+$ à 442 et 488 nm dans la chambre source (figure 3.15 (a)) et dans la chambre de diffusion (figure 3.15 (b)). Globalement, les raies d'émission augmentent avec $P_{RF}$. Ce résultat était celui attendu, car il suit le comportement de $n_e$ dans les mêmes conditions (figure 3.11). En effet, l'intensité d'émission évolue proportionnellement à la variation de $n_e$ dans nos conditions.

Nous pouvons également observer que les pics correspondant à l'apparition du mode hélicon à bas champ (figure 3.13 (a)), c'est-à-dire à 525 et 900 W se retrouvent sur les courbes obtenues au niveau de la chambre de diffusion (figure 3.15 (b)). Ces pics sont bien moins importants que ceux observés par TD-LIF (figure 3.12) ou par sonde (figure 3.11). Cela peut être expliqué par les différentes zones sondées selon les diagnostics. En effet, la TD-LIF et la sonde de Langmuir sont tous deux des diagnostics résolus spatialement avec lesquels nous pouvons sonder précisément le centre de la chambre de diffusion (lieu d'apparition du mode hélicon à bas champ). L'OES quant à elle, donne une mesure intégrée sur tout le diamètre de la chambre. Par conséquent, l'émission due à l'apparition du mode hélicon à bas champ s'ajoute à l'intensité lumineuse du mode TG simple toujours présent. Cela a pour effet de réduire l'impact de l'apparition du mode hélicon à bas champ sur l'intensité lumineuse globale détectée par OES.

Par contre, ces pics ne sont pas observés au niveau de la chambre source (figure 3.15 (a)) où les modes TG simple et hélicon à bas champ sont indiscernables. L'interférence constructive à l'origine du mode hélicon à bas champ semble donc spatialement

localisée dans la chambre de diffusion. l'OES est donc en accord avec le mesures précédentes par sonde (figure 3.10). Ce résultat a également déjà été observé dans la littérature [CSL96, Che03] qui explique que le mode hélicon à bas champ est généré sous l'antenne lorsque celle-ci est de type Boswell comme celle que nous utilisons.

### 3.2.2 Expériences en fonction du champ magnétique de couplage dans la chambre source $B_{source}$

Comme les modes dépendent aussi du champ magnétique de couplage, l'influence de ce dernier a été étudiée. La figure 3.16 présente les mesures de $n_e$ en bas de la chambre de diffusion ($z = 250$ mm) en fonction de $B_{source}$ avec $P_{RF}$ fixée à 500, 700 et 900 W, et $B_{diff} = 70$ G.

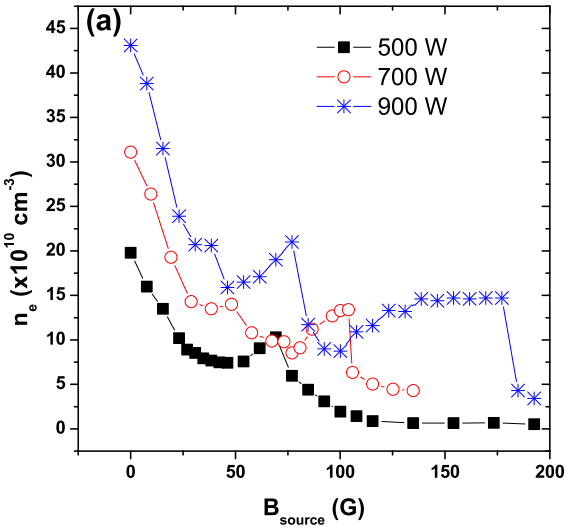


FIGURE 3.16 – $n_e$ mesurée en $z = 250$ mm en fonction de $B_{source}$ pour trois $P_{RF}$ fixées : 500, 700 et 900 W. $B_{diff} = 70$ G, $p = 4$ mTorr.

Les photographies prises au cours de l'expérience à 700 W sont données en figure 3.17.

Toutes les courbes suivent la même tendance. Elles montrent un maximum de densité électronique pour $B_{source} = 0$ G, puis décroissent fortement jusqu'à 30 G, et finalement plus faiblement au delà. À cela s'ajoutent des pics pour les couples $P_{RF}/B_{source}$ suivants : $\backsim$500 W/$\backsim$70 G, $\backsim$700 W/$\backsim$50 G, $\backsim$700 W/$\backsim$100 G, $\backsim$900 W/$\backsim$70 G et $\backsim$900 W/$\backsim$150 G. En s'appuyant sur les photographies (figure 3.17), chaque expérience comporte trois modes de couplages différents. Nous pouvons facilement identifier les modes inductif (0 et 20 G), TG simple (80 et 170 G), et hélicon à bas champ (50 et 115 G). Le maximum de densité à $B_{source} = 0$ G correspond bien au mode inductif puisqu'en l'absence de champ magnétique

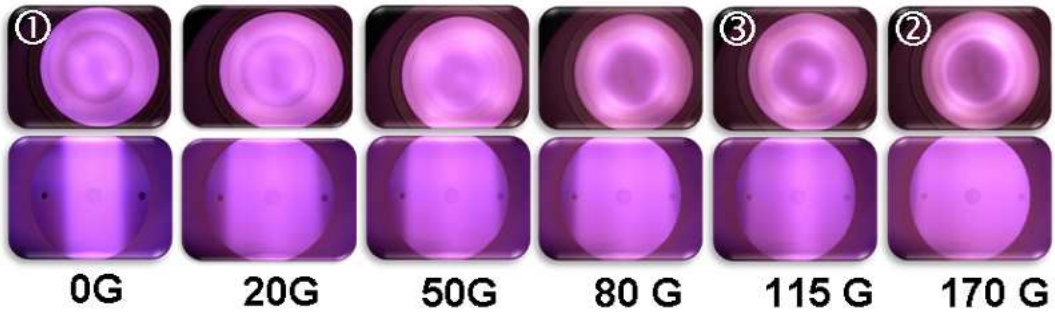


FIGURE 3.17 – Photographies du plasma prises par les fenêtres optiques supérieure et latérale pour différentes valeurs de $B_{source}$. Modes observés : (1) mode inductif, (2) mode TG simple, et (3) mode hélicon à bas champ. $P_{RF} = 700$ W, $B_{diff} = 70$ G, $p = 4$ mTorr.

suffisamment intense, les ondes TG et hélicon ne peuvent pas se propager (voir équation 3.4), et que la puissance injectée est trop importante pour créer un mode capacitif. La forte décroissance de $n_e$ correspond à la transition du mode inductif vers le mode TG simple, et enfin la décroissance plus faible est due l'augmentation de $B_{source}$ qui limite de plus en plus la diffusion des électrons créés au bord du plasma vers le centre pour privilégier leur transport axial. Les pics quant à eux sont dus au mode hélicon à bas champ. Ces couples (70 G/500 W, 75 G/900 W et 100 G/ 700 W) sont comme attendu en bon accord avec ceux observés sur $[Ar^{+,m}]_{rel}$ dans la section précédente (75 G/525 W, 75 G/900 W et 115 G/725 W).

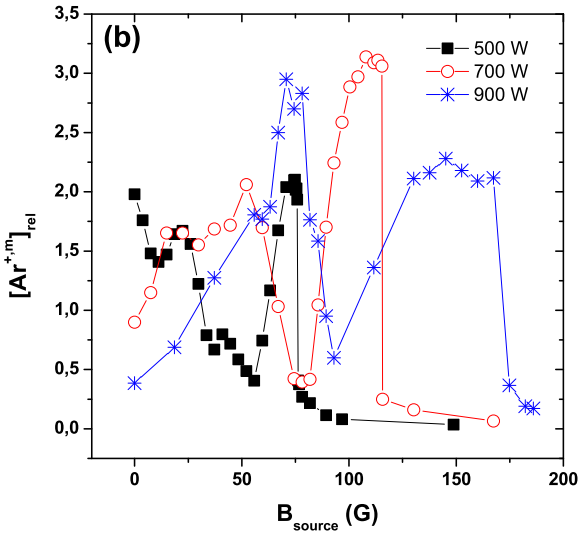


FIGURE 3.18 – $[Ar^{+,m}]_{rel}$ mesuré au centre de la chambre de diffusion en fonction de $B_{source}$ pour trois $P_{RF}$ fixées : 500, 700 et 900 W. $B_{diff} = 70$ G, $p = 4$ mTorr.

Comme précédemment, la densité relative du niveau métastable de l'ion argon $[Ar^{+,m}]_{rel}$ a été analysée par TD-LIF dans les mêmes conditions (figure 3.18). On y retrouve bien les pics de $n_e$ de la figure 3.16. Les courbes à 500 W des deux densités ($n_e$ et $[Ar^{+,m}]_{rel}$) ont un comportement très proche. La différence majeure est un pic à $B_{source} = 20$ G sur la courbe de $[Ar^{+,m}]_{rel}$. Ce pic étant dans la zone de forte décroissance de $n_e$, il est possible que son amplitude soit trop faible pour qu'il puisse être discerné sur la figure 3.16 (par exemple on remarque que le second pic à 70 G est très visible sur la courbe de $[Ar^{+,m}]_{rel}$ et beaucoup moins sur la courbe de $n_e$).

Par contre, les courbes à 700 et 900 W présentent un comportement très différent pour $B_{source} < 20$ G. En effet, $[Ar^{+,m}]_{rel}$ est faible pour $B_{source} = 0$ G contrairement à $n_e$, et augmente avec $B_{source}$ alors que $n_e$ décroît, faisant même apparaitre ce qui pourrait être interprété comme étant un saut de $[Ar^{+,m}]_{rel}$ à 20 G pour 700 W non observable sur la courbe de $n_e$. Cette différence de comportement a été étudiée et sera expliquée précisément dans le chapitre 4.

Le diagramme de la figure 3.19 résume les modes de couplage obtenus en fonction du couple $P_{RF}/B_{source}$ à 4 mTorr. Le mode capacitif est obtenu pour $P_{RF} < 50$ W. Le mode inductif nécessite $P_{RF} > 50$ W et $B_{source} < 20$ G. Le mode hélicon à bas champ apparaît pour des couples $P_{RF}/B_{source}$ bien définis (ceux observés expérimentalement sont indiqués en points rouges sur la figure) semblant suivre deux relations de linéarité mises en évidence en pointillés sur le diagramme. Nous avons été surpris de remarquer qu'il y a un facteur 2 entre les pentes traduisant ces relations de linéarité. Cette propriété peut laisser penser à l'équivalent d'une harmonique (une interférence constructive du second ordre) dans une cavité résonante. Enfin, pour les autres conditions, on est en mode TG simple.

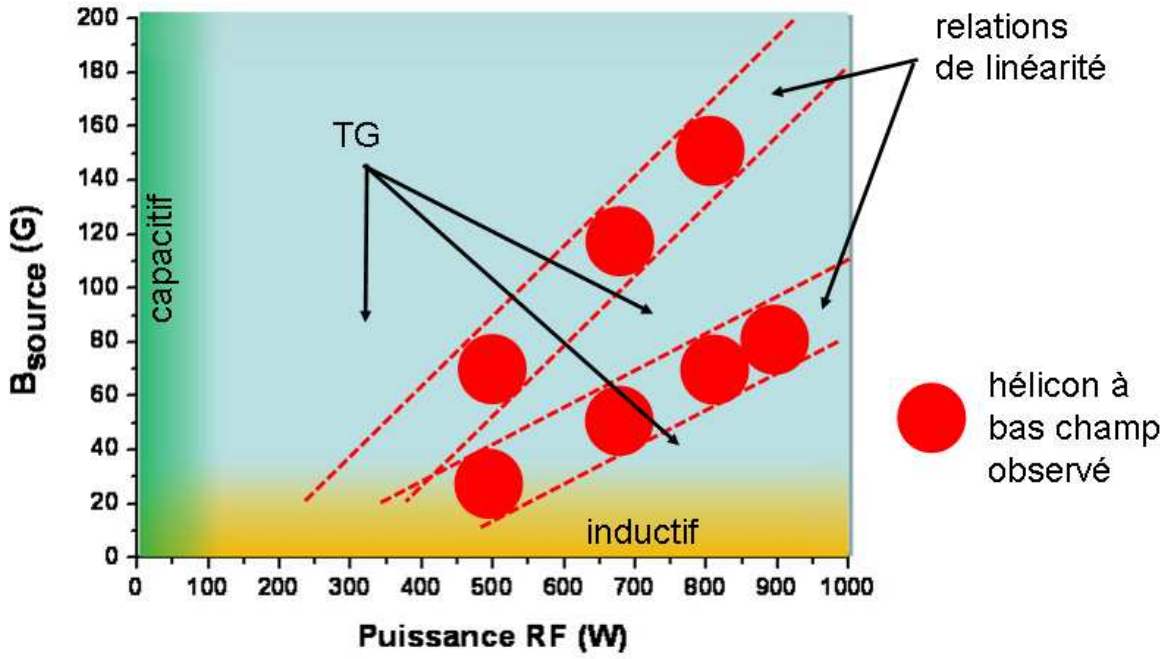


FIGURE 3.19 – Diagramme récapitulatif des différents modes de couplage en fonction de $B_{source}$ et $P_{RF}$ pour $p = 4$ mTorr et $B_{diff} = 70$ G.

### 3.2.3 Influence de la pression $p$

Nous nous sommes également intéressés à l'influence de la pression sur les transitions entre les modes. Pour cela, nous avons mesuré $n_e$ au centre de la chambre de diffusion ($z = 130$ mm, $r = 0$ mm) en fonction de la pression $p$ pour deux valeurs fixes de $B_{source}$ : 0 et 75 G (figure 3.20).

La courbe à $B_{source} = 0$ G est maximale à $p = 4$ mTorr, décroît avec la pression, assez brutalement dans un premier temps, et plus lentement à partir de 50 mTorr, avec $B_{source} = 0$ G et $B_{diff} = 80$ G. La forte chute observée entre 4 et 50 mTorr (environ deux ordres de grandeur) peut s'expliquer par deux processus complémentaires que nous avons clairement observé : une transition du mode inductif vers le mode capacitif (indiquant une diminution importante du terme de création d'électrons en augmentant la pression), et l'augmentation de la fréquence de collisions électron-neutre avec la pression qui limite la diffusion du plasma depuis la chambre source jusqu'au point de mesure. À partir de 50 mTorr, la faible diminution de $n_e$ (environ d'un facteur 4 entre 50 et 200 mTorr) semble être principalement due à la baisse de la diffusion du plasma puisque le mode de couplage reste majoritairement capacitif et que $n_e$ diminue proportionnellement à la

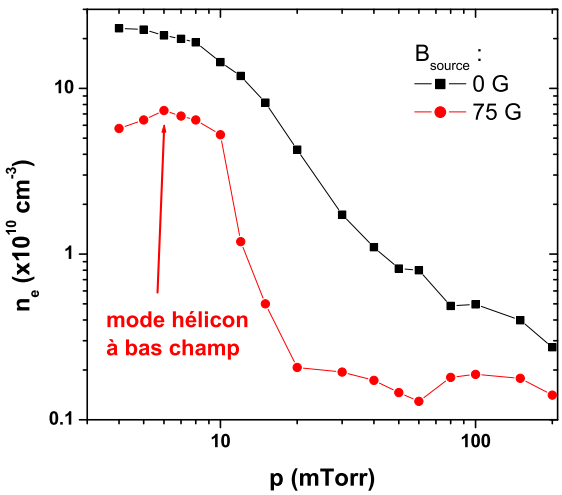


FIGURE 3.20 – Densité électronique $n_e$ (au centre de la chambre de diffusion) en fonction de la pression pour deux valeurs de $B_{source}$ : 0 et 75 G. $P_{RF}$ = 700 W et $B_{diff}$ = 80 G.

pression. Notons que même si nous ne pouvons pas les mesurer, les deux pentes décrites ci-dessus prennent en compte les variations en fonction de la pression des termes de création dans la chambre source et de perte vers les parois dans la chambre de diffusion. Ces termes sont étudiés plus en détails dans le chapitre 5 pages 137.

Sur la courbe à $B_{source}$ = 75 G, $n_e$ augmente à basse pression entre 4 et 6 mTorr, puis diminue brutalement entre 10 et 20 mTorr et plus légèrement jusqu'à 50 mTorr. Le premier pic correspond en fait au mode hélicon à bas champ (pas de mode inductif visible pour $B_{source}$ > 20 G) qui, si l'on change la pression, donc $n_e$, transite vers le mode TG simple, expliquant ainsi la brutale chute de densité. Entre 50 et 70 mTorr, la légère remontée semble indiquer que nous passons du mode TG simple ($n_e$ maximale pour r = 80 mm à z = 130 mm) au mode capacitif ($n_e$ maximale pour r = 0 mm à z = 130 mm), c'est-à-dire au point de mesure). Enfin entre 20 et 50 mTorr, ainsi qu'entre 70 et 200 mTorr, $n_e$ diminue légèrement pour les mêmes raisons que celles de la courbe à $B_{source}$ = 0 G.

## 3.3 Effet de l'ajout de $H_2$ sur les modes de couplage

Notre objectif étant de créer une source d'hydrogène atomique, nous avons finalement ajouté du dihydrogène $H_2$ dans le gaz d'argon. Cette section traite de l'influence du pourcentage de $H_2$ sur les plasmas générés, en particulier sur les modes de couplage. Les

sous-sections suivantes présentent respectivement l'impact de l'ajout de $H_2$ sur la densité électronique, sur les conditions d'apparition du mode hélicon à bas champ, en faisant varier $P_{RF}$ ou $B_{source}$, et sur la transition vers le mode capacitif lorsque la pression augmente.

### 3.3.1 Impact sur la densité électronique

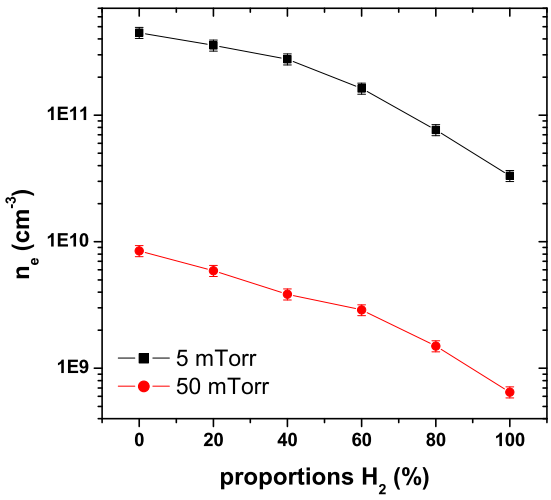


FIGURE 3.21 – Densité électronique $n_e$ en fonction de la proportion de $H_2$ dans le mélange $H_2/Ar$ pour deux pressions : 5 et 50 mTorr. $P_{RF} = 800$ W, $B_{source} = 0$ G, et $B_{diff} = 80$ G.

La figure 3.21 montre la densité électronique $n_e$ mesurée au centre de la chambre de diffusion en fonction de la proportion de $H_2$ dans le mélange gazeux pour les deux pressions : 5 mTorr (mode inductif en argon pur) et 50 mTorr (mode capacitif d'après la figure 3.20). Les deux courbes ont le même comportement. $n_e$ est maximale en argon pur, et diminue avec la proportion de $H_2$. Dans le cas d'un plasma en mélange $Ar/H_2$, en plus des différentes collisions entre les électrons et l'argon, des interactions d'excitation des modes vibrationnels (et rotationnels) de $H_2$ se produisent :

$$e + H_2 \longrightarrow H_2(v) + e \qquad [\text{MF01}] \tag{3.6}$$

$$e + H_2(v) \longrightarrow H_2(v') + e \qquad [\text{CJL+01}] \tag{3.7}$$

Ces vibrations induisent une consommation importante de l'énergie des électrons, et par conséquent une diminution, par rapport à un plasma d'argon pur, de l'énergie disponible pour l'ionisation. Cela entraine donc une baisse de $n_e$ avec $\%H_2$.

### 3.3.2 Obtention du mode hélicon à bas champ

Dans la mesure où l'ajout de $H_2$ dans le mélange gazeux influence la densité électronique, cela a également un impact sur le couplage du mode hélicon à bas champ. C'est pourquoi nous avons reproduit certaines expériences de la section précédente en mélange $Ar/H_2$.

**Effet du $\%H_2$ sur les expériences en fonction de $P_{RF}$**

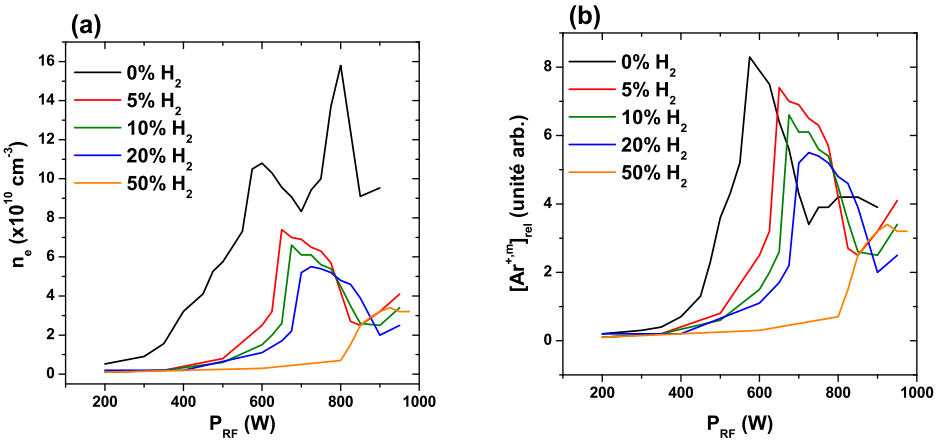


FIGURE 3.22 – (a) $n_e$ et (b) $[Ar^{+,m}]_{rel}$ en fonction de la puissance $P_{RF}$ pour différents mélanges $H_2/Ar$ : $\%H_2 = 0$, 5, 10, 20, 50 %. $B_{source} = 75$ G, $B_{diff} = 70$ G, et $p = 4$ mTorr.

Les mesures en fonction de $P_{RF}$ à 4 mTorr avec $B_{source} = 75$ G, $B_{diff} = 70$ G sont présentées sur la figure 3.22 pour différents $\%H_2$ (0, 5, 10, 20 et 50 %). Le graphe (a) représente l'évolution de $n_e$ mesurée à $z = 250$ mm (pour les mêmes raisons que pour la figure 3.11). Le graphe (b) illustre la détermination de $[Ar^{+,m}]_{rel}$ au centre de la chambre de diffusion, c'est-à-dire $z = 130$ mm (obtenue par LIF OPO à 668,429 nm). Les courbes en argon pur présentent bien un pic à 575 W correspondant au mode hélicon à bas champ. Par contre le second pic ($\backsim$800 W) est beaucoup plus faible pour $[Ar^{+,m}]_{rel}$ alors qu'il est bien visible pour $n_e$. Cette différence de comportement rejoint celle observée sur la figure 3.18 et sera expliquée au chapitre 4. Néanmoins, mis à part ce pic à 800 W dans l'argon pur, toutes les courbes montrent bien un comportement similaire entre $n_e$ et $[Ar^{+,m}]_{rel}$ même si les deux diagnostics ne sont pas réalisés au même endroit du réacteur.

On peut observer que la puissance nécessaire pour obtenir le mode hélicon à bas champ se décale vers les hautes puissances quand on augmente la proportion de $H_2$ puisque

celui-ci apparait aux couples suivants : 575W/0%, 625W/5%, 650W/10%, 700W/20%, 900W/50%. Ceci est en accord avec l'effet de l'ajout de $H_2$ que nous avons observé sur $n_e$. La densité électronique diminuant à puissance fixe, une plus grande puissance est logiquement nécessaire pour obtenir le couple $B_{source}/n_e$ donnant le mode hélicon à bas champ.

On peut remarquer que si on soustrait la contribution du mode TG simple, les pics du mode hélicon à bas champ ont quasiment la même amplitude (très légère baisse) lorsque la proportion de $H_2$ augmente.

Nous pouvons finalement conclure de ces expériences que si la proportion de $H_2$ dépasse 50%, il ne nous est plus possible d'obtenir le mode hélicon à bas champ avec $B_{source} = 75$ G et $P_{RF}$ limitée à 1 kW. De plus, la pression de $p = 4$ mTorr de cette expérience est notre pression de travail minimale, en effet, le plasma devient instable pour $p < 4$ mTorr. Comme une pression plus élevée implique une densité électronique moindre (figures 3.20 et 3.21), cette limite de 50% de $H_2$ est probablement encore plus faible à plus haute pression.

### Effet du $\%H_2$ sur les expériences en fonction de $B_{source}$

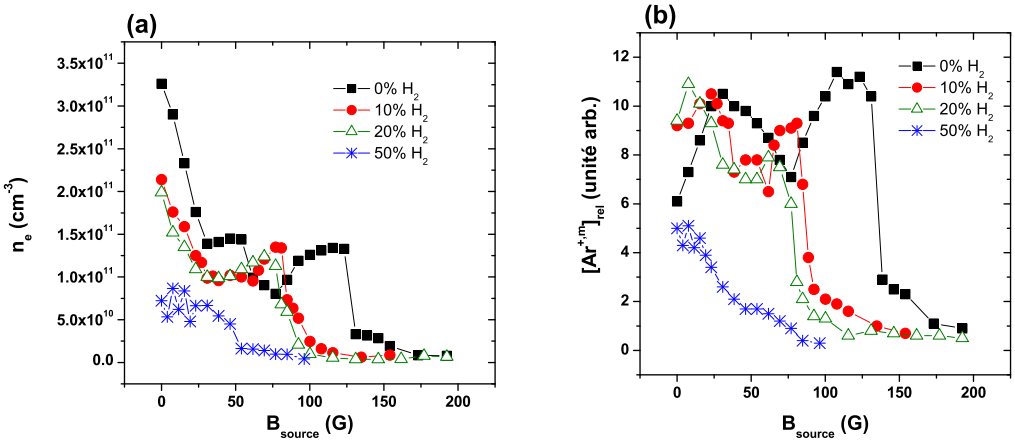


FIGURE 3.23 – (a) $n_e$ et (b) $[Ar^{+,m}]_{rel}$ en fonction du champ magnétique de couplage $B_{source}$ pour différents mélanges $H_2/Ar$ : $\%H_2 = 0$, 10, 20, 50 %. $P_{RF} = 700$ W, $B_{diff} = 70$ G, et $p = 4$ mTorr.

Nous avons également reproduit la série de mesures à 700 W en fonction de $B_{source}$ pour différents pourcentages de $H_2$ : 0 (figures 3.16 et 3.18), 10, 20 et 50 %. $n_e$ et $[Ar^{+,m}]_{rel}$ (LIF OPO) sont respectivement représentées sur la figure 3.23 (a) et (b). Comme précédemment, la partie $B_{source} \lesssim 20$ G correspond au mode inductif, qui devient le mode

TG simple pour $B_{source} \gtrsim 20$ G. Les pics dus au mode hélicon à bas champ apparaissent également.

La différence entre $n_e$ et $[Ar^{+,m}]_{rel}$ en début de courbe (0-50 G) sera décrite dans le chapitre 4. Si on fait abstraction de cette partie, les courbes de $n_e$ et $[Ar^{+,m}]_{rel}$ ont le même comportement. On observe une décroissance de $n_e$ avec $B_{source}$, et les pics pour des $B_{source}$ précis : 70 G à 20%, 80 G à 10% et 120 G à 0%. Aucun pic n'est clairement visible sur la courbe à 50% et second faible pic apparaît à 50 G en argon pur comme sur la figure 3.16. L'ajout de $H_2$ décale le pic principal vers les plus basses valeurs de $B_{source}$ (120 G à 0% et 70 G à 20%). Le premier pic (50 G en argon pur) se décale probablement lui aussi dans le même sens mais n'est plus discernable car il se confond avec la pente abrupte du début des courbes. L'ajout de $H_2$ impliquant une baisse de la densité électronique à puissance fixe, les champs magnétiques nécessaires pour obtenir le mode hélicon à bas champ diminuent également (couples $P_{RF}/B_{source}$).

Finalement, comme pour les expériences en fonction de $P_{RF}$, lorsqu'on atteint 50% de $H_2$ dans le mélange, le mode hélicon à bas champ n'est plus accessible quel que soit $B_{source}$, et une augmentation de pression décalerait probablement cette limite vers une proportion de $H_2$ encore plus faible. Nous pouvons conclure de ces deux expériences qu'il est fort peu probable que le mode hélicon à bas champ puisse être utilisé favorablement pour optimiser la source d'hydrogène atomique car, une forte proportion de $H_2$ devrait être nécessaire. De plus le mode inductif donne des densités plus fortes, ce qui le rend à priori plus intéressant.

### 3.3.3 Transition inductif-capacitif en fonction de la pression

Enfin, nous avons reproduit les mesures de $n_e$ en fonction de la pression (figure 3.20) pour deux valeurs de $B_{source}$ (0 et 75 G) et différents mélanges $H_2/Ar$ (20%, 50% et 70% de $H_2$). Ces expériences sont représentées sur la figure 3.24. De manière générale, on remarque sur les trois figures le même comportement, similaire à celui observé en argon pur (figure 3.20). À basse pression, nous avons un écart important de $n_e$ entre les courbes à $B_{source} = 0$ et 75 G. En s'appuyant sur la figure 3.23 (a), cette différence correspond à la transition entre le mode inductif (0 G) et le mode TG (simple ou résonant) (75 G) identifiée sur la figure 3.20. Cet écart diminue rapidement et les deux courbes se rejoignent à plus haute pression, indiquant la transition vers le mode capacitif de faible densité électronique. Le mode hélicon à bas champ, obtenu à basse pression et 75 G dans l'argon pur, n'est visible qu'à 20% de $H_2$ car l'ajout de $H_2$ entraine une diminution significative de $n_e$ à 50 et 70%.

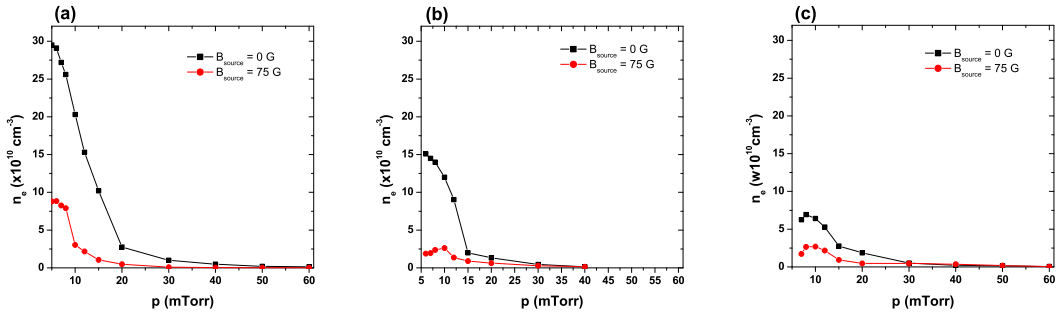


FIGURE 3.24 – $n_e$ en fonction de la pression $p$ pour $B_{source} = 0$ et 75 G et pour trois mélanges $Ar/H_2$ : (a) 80/20, (b) 50/50 et (c) 30/70. $P_{RF} = 700$ W, $B_{diff} = 80$ G.

## 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différents modes de couplage que nous avons identifiés au cours de nos expériences en argon pur. Ceux-ci sont au nombre de quatre : les modes capacitif, inductif, TG simple et hélicon à bas champ. Cette étude effectuée en faisant varier l'intégralité de nos paramètres expérimentaux nous a permis de confirmer que le mode hélicon pur n'était jamais atteint dans nos conditions.

À basse pression (4 mTorr), si $P_{RF}$ est inférieur à 50 W, le couplage est capacitif. Il s'agit d'un mode à très basse puissance avec des densités électroniques de l'ordre de $10^9$ $cm^{-3}$ au centre de la chambre de diffusion. Si $P_{RF} > 50$ W, deux cas peuvent être dissociés. Le premier est lorsqu'on se trouve avec un $B_{source}$ supérieur à 20 G. Dans ces conditions, le mode TG simple est couplé pour $P_{RF} > 50$ W (mode capacitif pour $P_{RF} < 50$ W). De plus, pour certains couples $P_{RF}/B_{source}$, le mode hélicon à bas champ est obtenu. Ces couples suivent deux relations de linéarité dont l'une des pentes est deux fois plus forte que l'autre. Ce comportement rappelle l'équivalent d'une harmonique (interférence constructive du second ordre) dans une cavité résonante et semble aller dans le sens de l'explication proposée par Chen pour l'existence de ce mode, c'est-à-dire une interférence constructive entre l'onde hélicon incidente et sa réflexion sur le fond du réacteur. Les densités électroniques au centre de la chambre de diffusion pour ces expériences sont de l'ordre de $10^{10}$ $cm^{-3}$ (mode TG simple) à $10^{11}$ $cm^{-3}$ (mode hélicon à bas champ).

Le second cas se présente lorsque $B_{source}$ est inférieur à 20 G. Dans ce cas, les modes TG simple et hélicon à bas champ ne prédominent pas et nous voyons apparaitre le mode inductif. Ce couplage génère une colonne de plasma intense et des densités électroniques comprises entre $10^{11}$ $cm^{-3}$ et $10^{12}$ $cm^{-3}$.

Plusieurs expériences nous ont permis de déterminer qu'en augmentant la pression, une transition vers le mode capacitif était inévitable. La pression correspondant à cette transition est fortement dépendante de la proportion de $H_2$ dans le mélange gazeux.

Dans la mesure où nous cherchons à obtenir une forte densité électronique au centre de la chambre de diffusion (là où sera placé le porte-échantillon), nous pouvons d'ores et déjà éliminer le mode TG simple, où l'essentiel de la puissance est transmise sur les bords de la chambre source. Le mode inductif est quant à lui le plus intéressant puisque la densité électronique obtenue dans ce couplage au centre de la chambre de diffusion est la plus élevée dans nos conditions.

Des expériences en mélange gazeux $H_2/Ar$ ont clairement montré que l'ajout de ce gaz moléculaire avait pour impact de diminuer significativement la densité électronique du plasma. Ceci a de nombreuses conséquences sur les différents modes de couplage. Nous avons déterminé que si la proportion de $H_2$ dépassait 50%, le mode hélicon à bas champ n'était plus accessible à 4 mTorr, et que cette limite diminuait probablement avec la pression. Cette diminution de $n_e$ provoque également un décalage de la transition inductif-capacitif vers les plus basses pressions avec la proportion de $H_2$.

Donc, lorsque nous travaillerons en mélange $Ar/H_2$ pour optimiser la source d'hydrogène atomique, le mode hélicon à bas champ ne sera probablement pas accessible. Dans ce cas, il sera plus efficace de travailler avec $B_{source} = 0$ G, ne laissant que les modes inductif et capacitif, ce dernier apparaissant dès que nous augmentons la pression.

Enfin, au cours de cette caractérisation, certaines expériences ont mis en évidence un écart de comportement entre $[Ar^{+,m}]_{rel}$ et $n_e$ pour les faibles valeurs de $B_{source}$. Cet écart est étudié en détails dans le chapitre suivant afin de pouvoir y apporter une explication.

# Chapitre 4

# Étude fondamentale de la destruction des niveaux métastables de $Ar$ et $Ar^+$ en mode inductif

## Sommaire


**4.1 Influence du champ magnétique de confinement $B_{diff}$ sur les électrons en mode inductif . . . 103**

4.1.1 Calcul des paramètres électroniques par le logiciel de la sonde de Langmuir . . . 104

4.1.2 Détermination des paramètres électroniques à partir de la fonction de distribution . . . 105

**4.2 Étude de l'ion $Ar^+$ métastable en fonction de $B_{diff}$ . . . 109**

4.2.1 Densité relative du niveau $3d^4F_{7/2}$ par TD-LIF . . . 109

4.2.2 Analyse de l'émission du plasma . . . 110

4.2.3 Densité relative des niveaux $3d^4F_{7/2}$ et $3d'^2G_{9/2}$ par LIF OPO 113

**4.3 Étude de l'argon neutre métastable en fonction de $B_{diff}$ . . . 116**

4.3.1 Expériences . . . 116

4.3.2 Calcul des gains et des pertes . . . 118

**4.4 Conclusion . . . 125**

Au cours du chapitre précédent, nous avons remarqué une différence de comportement entre les mesures de densité électronique et celles de densité relative du niveau métastable de l'ion $Ar^+$ (voir figures 3.18 page 91, 3.22 page 96 et 3.23 page 97) réalisées au centre de la chambre de diffusion. Ces mesures mettent en évidence que pour $B_{source} = 0$ G, la densité d'ion à l'état métastable est plus basse à 700 et 900 W qu'à 500 W, alors que $n_e$ croît logiquement avec $P_{RF}$. Ce chapitre est dédié à l'étude fondamentale de ce phénomène pour tenter d'y apporter une explication.

Ce phénomène n'est visible qu'en mode inductif, et en présence du champ magnétique de confinement $B_{diff}$. Celui-ci limite les pertes des électrons et par conséquent la densité électronique devient très importante dans ces conditions. Cette étude est donc focalisée sur l'influence de ce dernier. La première section (4.1) décrit l'effet du champ magnétique de confinement sur les densité et température électroniques. Ces paramètres pouvant être, soit directement calculés par le logiciel SmartSoft de la sonde de Langmuir (voir description page 64), soit déduits des fonctions de distribution en énergie des électrons (fdee) mesurées par sonde, les deux méthodes ont été comparées.

La seconde section (4.2) s'intéresse aux populations de deux niveaux métastables de $Ar^+$ : $3d^4F_{7/2}$ (17,776 eV d'énergie) et $3d'^2G_{9/2}$ (19,116 eV d'énergie). Leurs densités relatives sont déterminées par fluorescence induite par diode laser et par laser OPO (TD-LIF et LIF OPO, voir pages 46 et 56), et comparées aux mesures de sonde de la section précédente (4.1). De plus, la spectroscopie optique d'émission (OES, voir page 42) a été utilisée afin d'observer les raies d'émission de l'ion argon.

Les données sur les sections efficaces de collision ion-électron ne sont pas disponibles dans la littérature. Nous avons donc effectué les mêmes expériences sur le niveau métastable $(2P^0_{3/2})4s^2$ de l'argon neutre. Celles-ci sont présentées dans la dernière section. La destruction est également observée sur ce niveau, et un modèle simple a été réalisé afin de comprendre les processus physiques à l'origine de cette écart de comportement entre $n_e$ et la densité d'argon neutre à l'état métastable.

## 4.1 Influence du champ magnétique de confinement $B_{diff}$ sur les électrons en mode inductif

Pour mieux comprendre le rôle joué par les électrons dans la cinétique des états métastables, nous avons déterminé leurs caractéristiques au centre de la chambre de diffusion, c'est-à-dire là où sont effectuées les mesures de LIF. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'évolution des paramètres électroniques en fonction de $B_{diff}$ pour

différentes puissances (500 W, 700 W et 900 W). Deux méthodes ont pu être testées pour caractériser ces paramètres :

- la première est d'utiliser les densités ($n_e$) et températures ($T_e$) électroniques calculées directement par le logiciel de la sonde de Langmuir ;
- la deuxième est de déduire ces paramètres de la fonction de distribution en énergie des électrons (fdee) mesurée par sonde.

Nous avons donc comparé les valeurs issues de ces deux méthodes afin de définir la plus appropriée en terme de précision, en particulier pour la détermination de $T_e$.

### 4.1.1 Calcul des paramètres électroniques par le logiciel de la sonde de Langmuir

La méthode la plus simple consiste à utiliser directement les valeurs de $n_e$ et $T_e$ calculées par le logiciel SmartSoft de la sonde de Langmuir. La figure 4.1 montre les résultats obtenus.

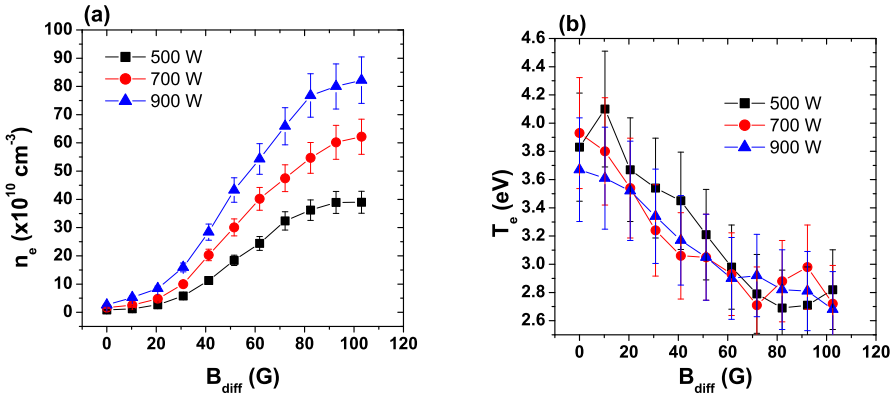


FIGURE 4.1 – (a) $n_e$ et (b) $T_e$ déterminées par le logiciel SmartSoft en fonction de $B_{diff}$ pour $P_{RF}$ = 500, 700 et 900 W. $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr.

Comme attendu, quelle que soit la puissance fixée, $n_e$ augmente avec $B_{diff}$. Ce dernier piège les électrons au niveau du centre de la chambre de diffusion, c'est à dire là où il est intense, et réduit par conséquent leur perte sur la paroi du réacteur. Comme attendu, plus la puissance injectée est importante, plus la densité électronique l'est aussi.

La température électronique $T_e$ décroît de façon monotone avec $B_{diff}$. Le rayon de Larmor des électrons est $r_{Le} = \frac{v_\perp}{\omega_{ce}} = \frac{m_e v_\perp}{eB_{diff}}$ [KT73]. Il diminue donc avec $B_{diff}$, induisant ainsi une réduction des pertes électroniques par unité de temps. Par conséquent les électrons restent piégés plus longtemps dans le réacteur avant d'être perdus et peuvent

subir un plus grand nombre de collisions inélastiques électron-atome. Il en résulte un refroidissement des électrons dans la chambre de diffusion. Ce processus de piégeage des électrons génère donc une diminution de $T_e$ au centre de la chambre de diffusion. Notons que ce comportement est similaire à celui trouvé dans un réacteur cylindrique à couplage inductif [LKHC09].

### 4.1.2 Détermination des paramètres électroniques à partir de la fonction de distribution

La seconde méthode consiste à utiliser la fonction de distribution en énergie des électrons (fdee) mesurée par sonde afin d'en extraire la densité ainsi que la température électronique.

#### Méthode utilisée pour déterminer les caractéristiques électroniques

La fonction de distribution en énergie des électrons normalisée à $n_e$ ($f_e^{n_e}(E)$ en $cm^{-3}.eV^{-1}$) a été déterminée en fonction de $B_{diff}$ pour les trois mêmes puissances : 500, 700 et 900 W. Les densité et température électroniques correspondant à ces conditions ont alors été déterminées en considérant que la distribution des électrons est maxwellienne :

$$f_e^{n_e}(E) = \frac{2n_e\sqrt{E}}{\sqrt{\pi}(T_e)^{3/2}} exp\left(\frac{-E}{T_e}\right). \quad (4.1)$$ [1]

Nous avons fait ce choix à une seule maxwellienne car nos mesures sont réalisées dans la chambre de diffusion. En effet, il est en général considéré que dans une chambre de diffusion, la distribution s'est "maxwelliennisée" [TCB+07].

La figure 4.2 montre les fonctions de distributions mesurées à 900 W pour $B_{diff}$ = 10, 30 et 90 G, ainsi que les distributions maxwelliennes retenues pour déterminer $n_e$ et $T_e$ pour chaque condition (en tiret sur les graphes). Celles-ci sont en bon accord avec les $f_e^{n_e}(E)$ expérimentales, en ajustant $n_e$ à 5 $10^{10}$, 1.8 $10^{11}$ et 8 $10^{11}$ $cm^{-3}$, et $T_e$ à 3.6, 3.15 et 2.8 eV.

1. $E$ et $T_e$ en eV.

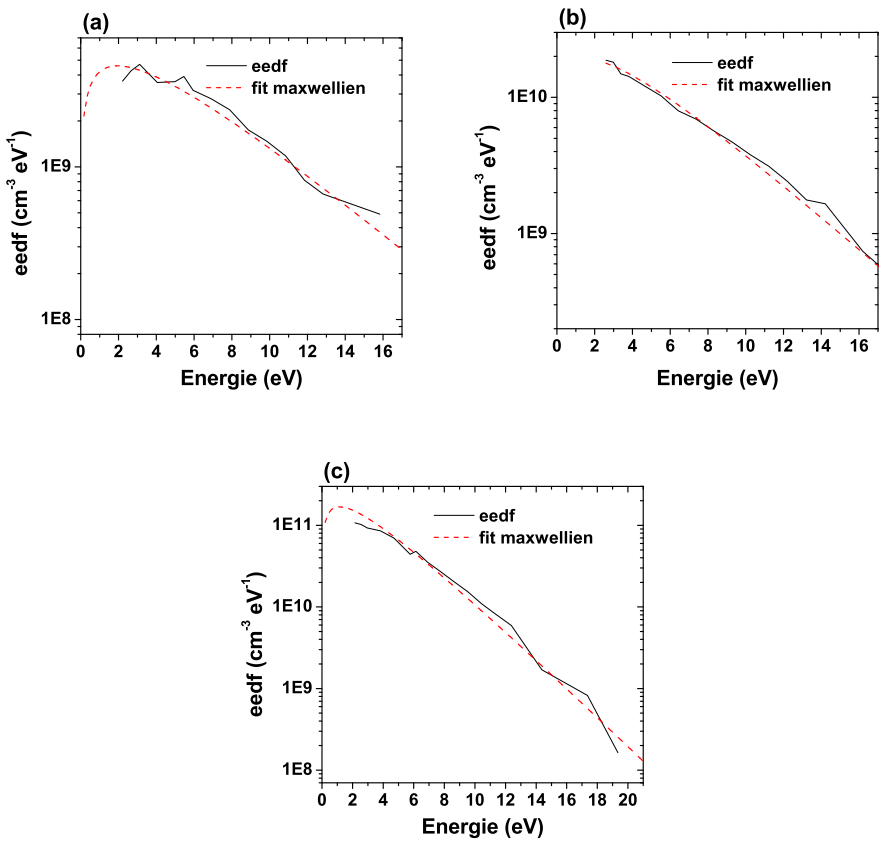


FIGURE 4.2 – Exemple de fonctions de distribution en énergie des électrons pour différentes valeurs de $B_{diff}$ : (a) 10 G, (b) 30 G, et (c) 90 G, ainsi que les fits maxwelliens correspondants. $P_{RF} = 900$ W, $B_{source} = 0$ G, $p = 4$ mTorr.

### Résultats obtenus

Les fonctions de distribution en énergie des électrons $f_e^{n_e}(E)$ pour $B_{diff}$ variant de 0 à 100 G, par pas de 10 G, à trois puissances fixées : (a) 500, (b) 700, et (c) 900 W, sont visibles sur la figure 4.3. Quelle que soit la puissance injectée, l'évolution de $f_e^{n_e}(E)$ avec $B_{diff}$ montre l'augmentation de $n_e$.

Les valeurs de densité et température électroniques obtenues en fittant les fonctions de distribution de la figure précédente par une maxwellienne sont présentées en figure 4.4. Elles sont tracées pour chaque $B_{diff}$ pour les trois mêmes puissances. Le comportement de $n_e$ est similaire à celui calculé par le logiciel fourni avec la sonde (figure 4.1 (a)) : $n_e$ augmente avec $B_{diff}$, et les valeurs déterminées sont identiques aux barres d'erreur près. En conclusion, les deux méthodes semblent équivalentes pour la mesure de $n_e$.

Par contre, le comportement de $T_e$ est sensiblement différent. En effet, nous pouvons remarquer une légère augmentation au début des courbes, puis un maximum à 30 G pour 500 W, 20 G pour 700 W et 10 G pour 900 W, et une décroissance pour de plus forts champs. Comme indiqué au chapitre 3, en mode inductif, le plasma est créé au niveau de la boucle inférieure de l'antenne, en bas de la chambre source [BBdP+11]. À cette hauteur, et pour un courant donné, le champ magnétique est environ deux fois moins intense qu'au centre de la chambre de diffusion (figure 4.5). Il peut affecter les électrons s'y trouvant en limitant leur transport radial vers les parois de la chambre source et en favorisant leur diffusion axiale vers la chambre de diffusion. Pour des faibles valeurs de $B_{diff}$, il semble que ces électrons issus de la chambre source (relativement chauds comparés à ceux que l'on mesure pour $B_{diff} = 0$ G) diffusent jusqu'au centre de la chambre de diffusion où ils sont détectés par la sonde. Cela peut alors engendrer la légère montée de la température électronique au début des courbes de la figure 4.4. Lorsque $B_{diff}$ augmente encore, ce phénomène serait toujours présent. Cependant, le processus collisionnel décrit précédemment pour expliquer la décroissance de $T_e$ calculée par le logiciel SmartSoft s'applique ici aussi. Ce processus d'augmentation du nombre de collisions (par piégeage) refroidissant les électrons permettrait de diminuer sensiblement $T_e$ au centre de la chambre de diffusion pour des $B_{diff}$ plus importants. Au final, la valeur maximale de $T_e$ mesurée correspond aux conditions représentant le meilleur compromis entre les deux processus que sont le transport axial et le refroidissement électronique par collisions.

Pour déterminer $T_e$, la méthode utilisant un fit maxwellien de $f_e^{n_e}(E)$ nous semble plus fiable car nous contrôlons ce qui est calculé, et parce que la courbe I-V reconstruite par le logiciel de la sonde à partir de ses mesures de $n_e$ et $T_e$ ne correspond pas à la courbe expérimentale pour les faibles valeurs de $B_{diff}$.

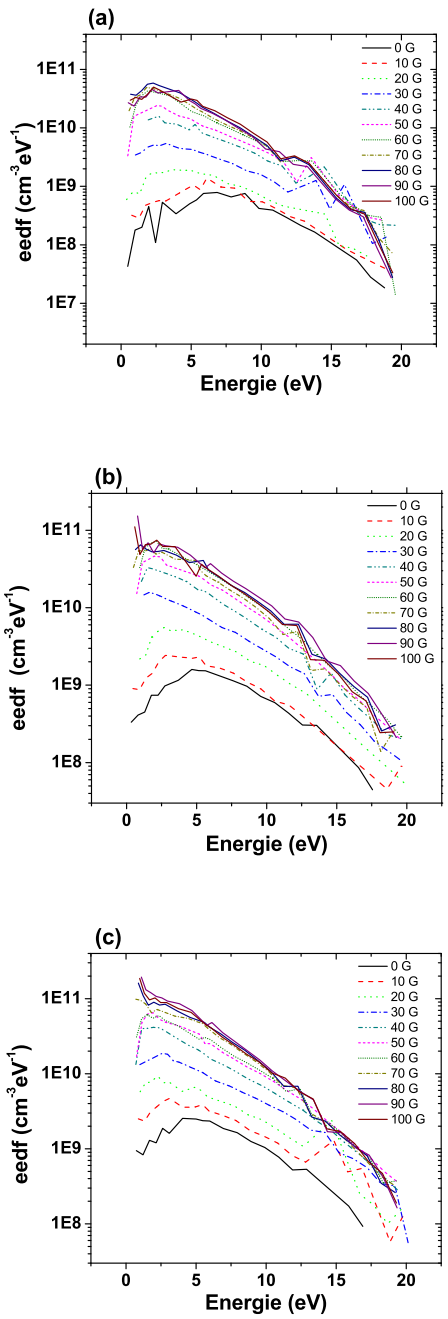


FIGURE 4.3 – Évolution de la fonction de distribution en énergie des électrons ($f_e^{n_e}(E)$) en fonction de $B_{diff}$ pour trois puissances : (a) 500, (b) 700 et (c) 900 W. $B_{source} = 0$ G, $p = 4$ mTorr.

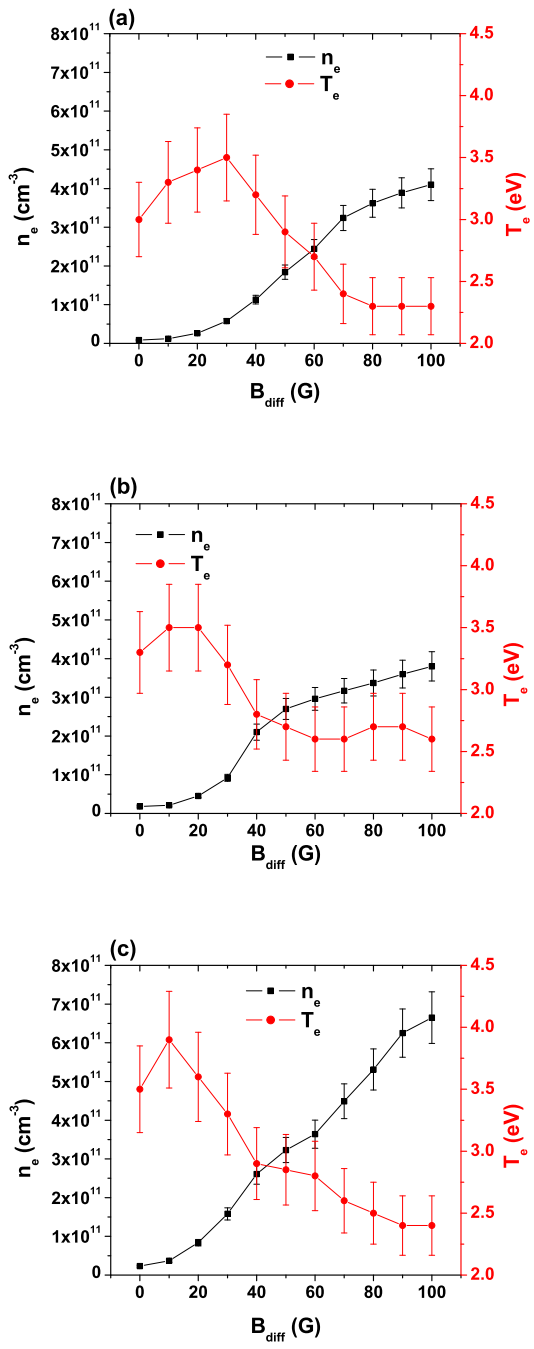


FIGURE 4.4 – Valeurs de $n_e$ et $T_e$ déterminées à partir des fdee en fonction de $B_{diff}$ pour trois puissances : (a) 500, (b) 700 et (c) 900 W. $B_{source} = 0$ G, $p = 4$ mTorr.

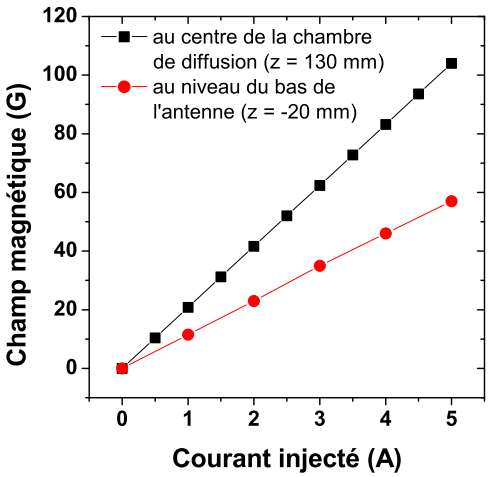


FIGURE 4.5 – $B_{diff}$ en fonction du courant $I_{diff}$ injecté dans les bobines, mesuré au centre de la chambre de diffusion (z = 130 mm) et au niveau de la boucle inférieure de l'antenne (z = -20 mm). $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr.

## 4.2 Étude de l'ion $Ar^+$ métastable en fonction de $B_{diff}$

Cette section est consacrée à l'évolution de la densité relative des niveaux métastables $3d^4F_{7/2}$ (par TD-LIF et LIF OPO) et $3d'^2G_{9/2}$ (par LIF OPO) de l'ion $Ar^+$ en fonction du champ magnétique de confinement $B_{diff}$. Ces mesures de LIF sont complétées par des photographies du plasma et des spectres d'émission. De plus, les valeurs de $T_e$ calculées à partir des fdee sont présentées dans les sections suivantes afin d'étudier si des corrélations peuvent être faites avec les mesures de densités des niveaux métastables.

### 4.2.1 Densité relative du niveau $3d^4F_{7/2}$ par TD-LIF

Une diminution de la densité relative du niveau métastable $3d^4F_{7/2}$ de l'ion argon au delà d'une certaine valeur de $B_{diff}$ est mise en évidence sur la figure 4.6 qui montre l'évolution de $[Ar^{+,m}]^{668}_{rel}$ mesurée par TD-LIF, en fonction de $B_{diff}$, pour trois puissances RF : 500, 700 et 900 W [BBdP+11]. À 500 W, la courbe augmente avec $B_{diff}$ jusqu'à 70 G, où elle se stabilise. Par contre, à 700 et 900 W, la densité relative atteint un maximum pour $B_{diff}$ = 50 G et diminue ensuite d'autant plus rapidement que la puissance injectée est importante. Dans les mêmes conditions, nous avons vu en figure 4.4 que la densité électronique $n_e$ ne fait que croître avec $B_{diff}$, il devrait donc en être de même pour la densité ionique ($n_i \simeq n_e$). Étant donné que nous sommes à relativement basse pression (4 mTorr)

et que le niveau radiatif a une durée de vie de l'ordre de la centaine de nanosecondes, le quenching de ce dernier peut être négligé et n'est pas responsable de ce phénomène. Ce comportement particulier représente donc probablement réellement l'évolution de la densité du niveau métastable, qui ayant une durée de vie bien plus longue, peut être influencé par du quenching.

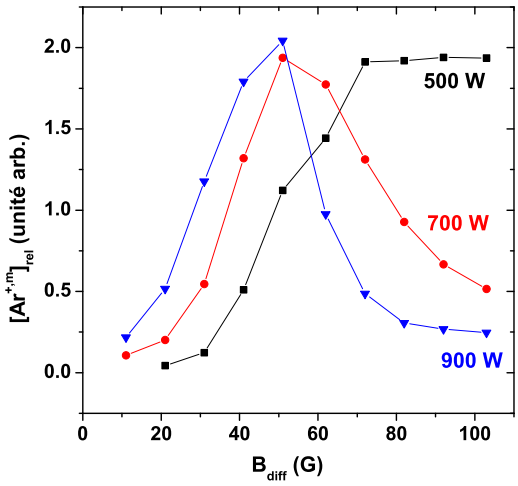


FIGURE 4.6 – $[Ar^{+,m}]_{rel}^{668}$ mesurée par TD-LIF en fonction de $B_{diff}$ pour trois valeurs de $P_{RF}$ : 500, 700 et 900 W, $B_{source} = 0$ G, $p = 4$ mTorr.

Afin de mieux comprendre ce comportement, notre première approche a été d'étudier l'émission du plasma.

### 4.2.2 Analyse de l'émission du plasma

Au cours de ces expériences (à 900 W), des photographies du plasma dans les chambres source et de diffusion ont été prises (figure 4.7). On y voit clairement un changement de coloration de l'émission du plasma de diffusion vers le bleu lorsque $[Ar^{+,m}]_{rel}^{668}$ diminue avec $B_{diff}$, à la différence du plasma dans la chambre source qui lui conserve la même coloration quel que soit $B_{diff}$. Par conséquent nous avons analysé l'émission spontanée de ce plasma par spectroscopie optique d'émission (OES) afin de comprendre ce changement visible à l'oeil nu. Les spectres obtenus simultanément dans la chambre source et dans celle de diffusion avec les spectroscopes Avantès dans la gamme 400-680 nm sont présentés sur la figure 4.8.

Alors que dans la chambre source, l'ensemble des raies évoluent de manière identique,

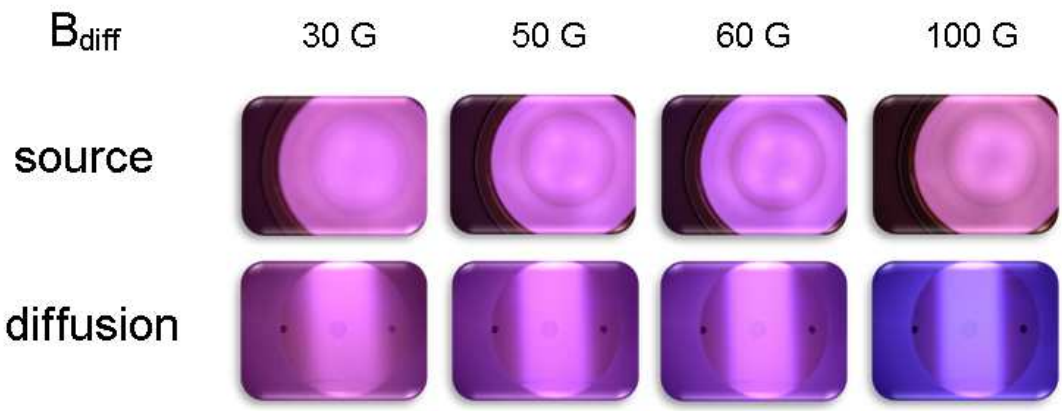


FIGURE 4.7 – Photographies du plasma dans les chambres source et de diffusion pour différentes valeurs de $B_{diff}$ : 30, 50, 60 et 100 G. $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr.

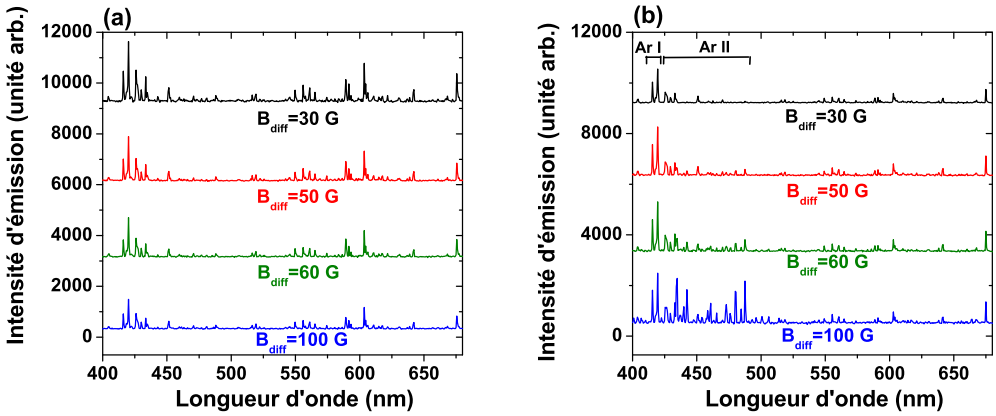


FIGURE 4.8 – Spectres d'émission du plasma (a) dans la chambre source et (b) dans celle de diffusion pour différentes valeurs de $B_{diff}$ : 30, 50, 60 et 100 G. $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr.

deux types de raies peuvent être différenciées selon leur comportement dans la chambre de diffusion. Les premières ne varient que faiblement et correspondent à des raies d'argon neutre (raies à 416 et 420 nm par exemple). Les secondes apparaissent entre 425 et 500 nm, à partir de 30 G et augmentent de manière significative entre 60 et 100 G. Ce sont ces raies qui donnent la couleur bleue du plasma sur les photographies. Les principales raies ont été identifiées sur le NIST Atomic spectra database [Dat], et sont énumérées dans le tableau 4.1. Elles correspondent toutes à des raies d'émission de l'ion argon.

Si on compare l'évolution de l'intensité d'une de ces raies (par exemple celle à 487,98

| Longueur d'onde (nm) | niveau supérieur | énergie du niveau supérieur (eV) | niveau inférieur | énergie du niveau inférieur (eV) |
|---|---|---|---|---|
| 437.07 | $3s^2 3p^4(^1D)4p$ | 21.49 | $3s^2 3p^4(^3P)3d$ | 18.65 |
| 440.00 | $3s^2 3p^4(^3P)4p$ | 19.26 | $3s^2 3p^4(^3P)3d$ | 16.44 |
| 442.60 | $3s^2 3p^4(^3P)4p$ | 19.54 | $3s^2 3p^4(^3P)4s$ | 16.74 |
| 453.05 | $3s^2 3p^4(^1D)4p$ | 21.35 | $3s^2 3p^4(^3P)3d$ | 18.61 |
| 457.93 | $3s^2 3p^4(^3P)4p$ | 19.97 | $3s^2 3p^4(^3P)4s$ | 17.26 |
| 460.95 | $3s^2 3p^4(^1D)4p$ | 21.14 | $3s^2 3p^4(^1D)4s$ | 18.45 |
| 465.79 | $3s^2 3p^4(^3P)4p$ | 19.80 | $3s^2 3p^4(^3P)4s$ | 17.14 |
| 472.68 | $3s^2 3p^4(^3P)4p$ | 19.76 | $3s^2 3p^4(^3P)4s$ | 17.14 |
| 476.48 | $3s^2 3p^4(^3P)4p$ | 19.86 | $3s^2 3p^4(^3P)4s$ | 17.26 |
| 480.60 | $3s^2 3p^4(^3P)4p$ | 19.22 | $3s^2 3p^4(^3P)4s$ | 16.64 |
| 484.78 | $3s^2 3p^4(^3P)4p$ | 19.30 | $3s^2 3p^4(^3P)4s$ | 16.74 |
| 487.98 | $3s^2 3p^4(^3P)4p$ | 19.68 | $3s^2 3p^4(^3P)4s$ | 17.14 |

TABLEAU 4.1 – Raies d'émission de l'ion argon entre 400 et 500 nm dont l'intensité croît avec $B_{diff}$.

nm) avec celle de la densité électronique (figure 4.4 (c)), on voit qu'entre 30 et 100 G, $n_e$ augmente d'un facteur 4 à 5 et que l'intensité de raie croît d'un facteur 40. Cette différence d'évolution semble traduire un terme source supplémentaire d'excitation, puisque sachant que $T_e$ diminue, les raies d'$Ar^+$ devraient moins augmenter que $n_e$.

Plus précisément, nous pouvons remarquer que toutes les raies du tableau 4.1 sont issues de niveaux radiatifs d'énergies comprises entre 19 et 21 eV. Le niveau métastable sondé se trouvant à une énergie de 17.77 eV, soit environ 2 eV plus faible, il est probable que la densité croissante des électrons de relativement basse énergie puissent générer des collisions inélastiques à partir du niveau métastable pour peupler ces niveaux radiatifs. Ces raies constituent alors une indication sur le fait que le niveau métastable pourrait être détruit par collisions électroniques vers des niveaux radiatifs plus élevés. Cette hypothèse est explicitée dans le diagramme récapitulatif de la figure 4.9.

Concernant les raies d'argon neutre, elles évoluent différemment de $n_e$ car entre 30 et 100 G elle n'augmentent que d'un facteur ∼1,5. Cette différence peut cette fois-ci être expliquée par le fait que simultanément, la température électronique diminue d'un facteur 1,5. En effet, cette diminution induit certainement une population plus faible des niveaux radiatifs émettant ces raies (énergie de 14,53 et 14,50 eV pour les raies à 416 et 420 nm respectivement).

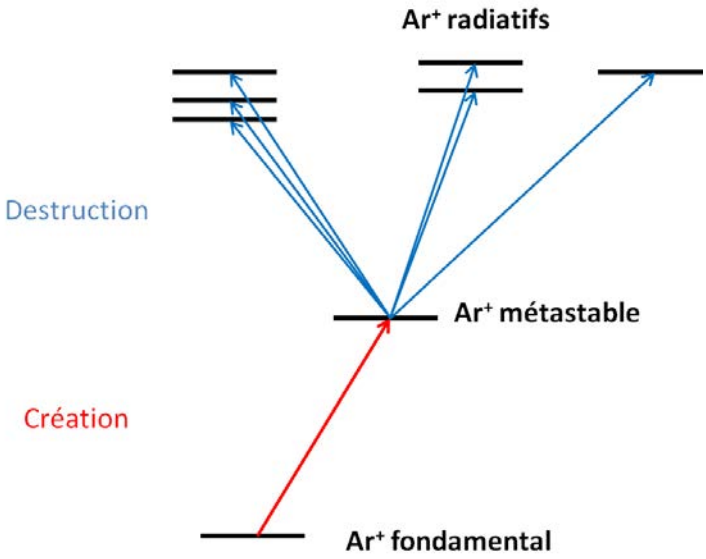


FIGURE 4.9 – Diagramme récapitulatif de notre hypothèse expliquant la destruction du niveau métastable de l'$Ar^+$.

### 4.2.3 Densité relative des niveaux $3d^4F_{7/2}$ et $3d'^2G_{9/2}$ par LIF OPO

Afin d'approfondir la compréhension de ce phénomène, nous avons développé la LIF par laser OPO (laser accordable sur une large gamme de longueurs d'ondes, à la différence de la diode laser utilisée en TD-LIF) ce qui permet de sonder d'autres niveaux métastables de l'argon, dont le niveau $3d'^2G_{9/2}$ de $Ar^+$ qui est à 19,116 eV, soit environ 2 eV en dessous des niveaux émettant les raies à 437.07, 453.05 et 460.96 nm (voir tableau 4.1).

Dans un premier temps nous avons reproduit les expériences précédentes sur le niveau $3d^4F_{7/2}$ afin de vérifier que nous obtenions bien le même comportement. Les mesures de température électroniques correspondantes ont été ajoutées afin d'établir des corrélations entre les deux évolutions. La figure 4.10 montre les variations de $[Ar^{+,m}]^{668}_{rel}$ et de $T_e$ (issue du fit maxwellien de la fdee) en fonction de $B_{diff}(P_{RF} = 500$ (a), 700 (b) et 900 W (c)).

Comme précédemment, pour toutes les puissances, $[Ar^{+,m}]^{668}_{rel}$ croît en début de courbe, puis, au delà d'une valeur seuil de $B_{diff}$, diminue. La montée au début de chaque courbe se fait toujours en deux temps. Tout d'abord, la croissance est faible, puis, lorsqu'on atteint la valeur de $B_{diff}$ pour laquelle $T_e$ est maximale (identifiée par un trait noir sur les graphes : 30 G à 500 W, 20 G à 700 W et 10 G à 900 W), la pente devient beaucoup plus forte. Ce comportement est identique à celui de $n_e$ (figure 4.4), et se poursuit jusqu'à ce que $T_e$ atteigne une valeur proche de 2.8 eV. Enfin, lorsque $B_{diff}$ dépasse une valeur seuil

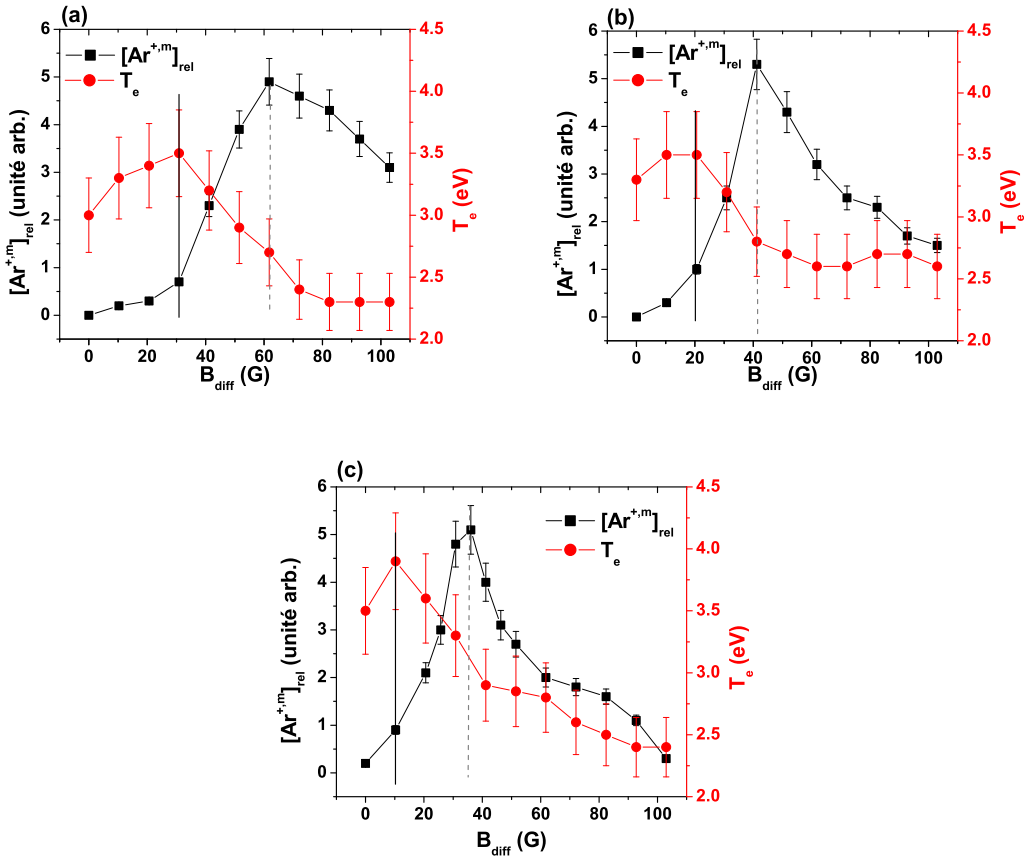


FIGURE 4.10 – $[Ar^{+,m}]_{rel}^{668}$ mesurée par LIF OPO et $T_e$ en fonction de $B_{diff}$ pour trois puissances fixées : (a) 500, (b) 700 et (c) 900 W. $B_{source} = 0$ G, $p = 4$ mTorr.

(mise en évidence par les tirets gris sur les graphes : 60 G à 500 W, 40 G à 700 W et 37 G à 900 W), $[Ar^{+,m}]_{rel}^{668}$ décroît, contrairement à $n_e$. Notons que la baisse ou destruction de $Ar^+$ métastable peut être observée lorsque $T_e$ décroit plus faiblement à 900 W et est quasi-constante à 500 et 700 W ($T_e < 2{,}8$ eV).

Ce comportement est bien similaire à celui de la figure 4.6, les légères différences étant dues aux conditions expérimentales qui ne peuvent pas être exactement les mêmes à quelques mois d'intervalle. De plus, comme de relativement bonnes corrélations sont observées entre les évolutions de $[Ar^{+,m}]_{rel}^{668}$ et $T_e$, donc la méthode de détermination de $T_e$ en fittant les fonctions de distribution en énergie des électrons semble plus fiable que le logiciel de la sonde, et avec lequel $T_e$ ne fait que décroître en augmentant $B_{diff}$.

Nous verrons par la suite que la température électronique joue un rôle prépondérant sur les variations de la population métastable de $Ar$ et $Ar^+$ en fonction de $B_{diff}$.

Les mêmes expériences ont ensuite été réalisées en réglant le laser OPO pour sonder le niveau $3d'^2G_{9/2}$ à 19.11 eV et mesurer ainsi la densité relative $[Ar^{+,m}]^{611}_{rel}$. Cette fois-ci, les mesures de $[Ar^{+,m}]^{668}_{rel}$ et $[Ar^{+,m}]^{611}_{rel}$ ont été effectuées à seulement quelques jours d'intervalle, assurant ainsi que les conditions plasma étaient identiques. La figure 4.11 présente les résultats obtenus de $[Ar^{+,m}]^{611}_{rel}$ en fonction de $B_{diff}$ pour pour les mêmes puissances ($P_{RF}$ = 500 (a), 700 (b) et 900 W (c)).

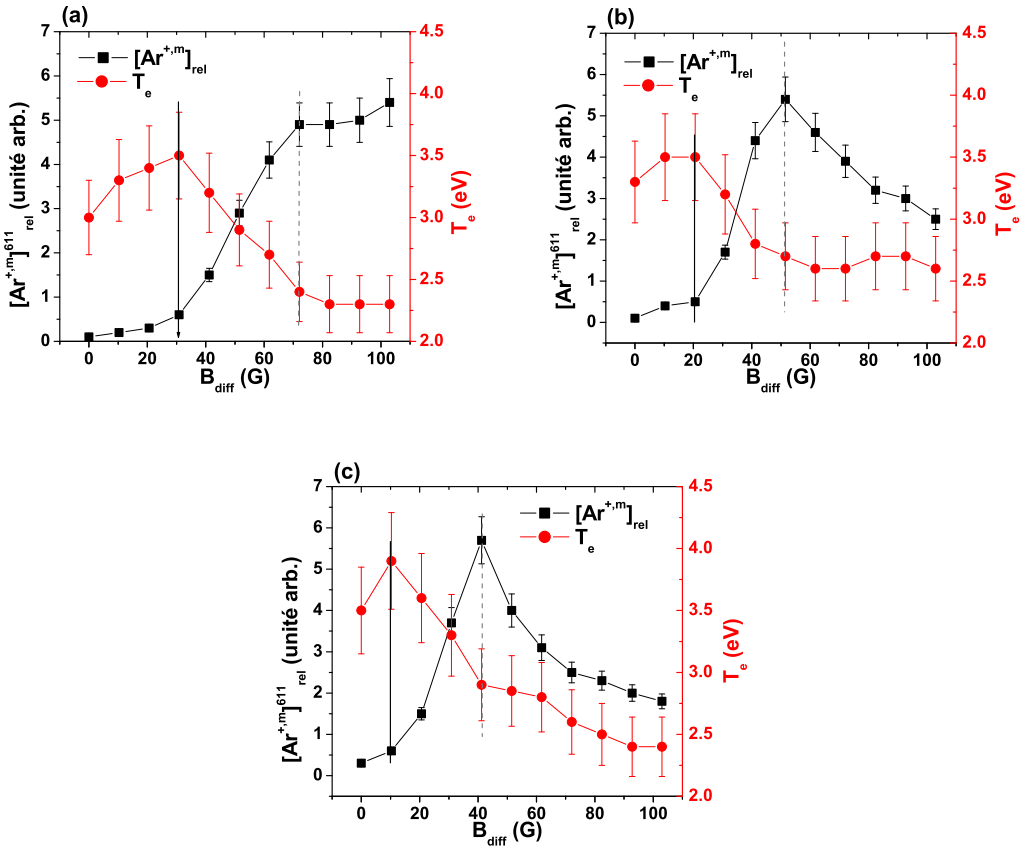


FIGURE 4.11 – $[Ar^{+,m}]^{611}_{rel}$ mesurée par LIF OPO et $T_e$ en fonction de $B_{diff}$ pour trois puissances fixées : (a) 500 W, (b) 700 W, et (c) 900 W. $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr.

Tout d'abord, nous pouvons voir que le début des courbes est comparable à ce que l'on a observé sur la figure 4.10 : une croissance faible jusqu'au $B_{diff}$ correspondant au maximum de $T_e$, puis une croissance beaucoup plus forte. Par contre, la fin des courbes est légèrement différente. À 500 W, la densité reste pratiquement constante à partir de $B_{diff}$ = 70 G. Pour les deux autres courbes, on retrouve le pic puis la décroissance, mais à des valeurs de $B_{diff}$ différentes de celles obtenues pour le niveau $3d^4F_{7/2}$. En effet, les pics à 700 et 900 W apparaissent respectivement à 50 et 40 G. Comme précédemment, la sta-

bilisation ou diminution de $[Ar^{+,m}]_{rel}^{611}$ apparaît lorsque la décroissance de $T_e$ est plus faible.

Plusieurs facteurs doivent être pris en compte pour expliquer cette différence de seuil de destruction supposée de $[Ar^{+,m}]_{rel}$. Si on considère que le processus à l'origine de la destruction est l'excitation par collisions électroniques, le nombre de niveaux supérieurs et leur éloignement (énergétiquement parlant) jouent un rôle sur l'efficacité de la destruction du niveau métastable. Les paramètres les plus importants sont donc les sections efficaces correspondantes à ces transitions par collisions électroniques.

Cependant, à notre connaissance, il n'y a que très peu de données disponible sur ces interactions entre électron et ion $Ar^+$ métastable dans la littérature. Ce n'est pas le cas pour l'argon neutre. En effet, les sections efficaces des transitions à partir du niveau métastable de l'argon neutre par collisions électroniques ont été étudiées par plusieurs équipes [BCLP86, BGV98, YGCA05, AS08, BPG+99] afin d'approfondir la connaissance de la cinétique des plasmas d'argon [BOD+01, KG02, CLKS03]. Nous avons alors décidé de sonder le niveau métastable $(2P_{3/2}^0)4s^2$ de l'argon neutre afin de confirmer notre hypothèse de destruction des niveaux métastables par collisions électroniques, et pour essayer d'expliquer les corrélations observées entre $[Ar^{+,m}]$ et $T_e$.

## 4.3 Étude de l'argon neutre métastable en fonction de $B_{diff}$

Dans cette section, les variations de la densité relative d'un niveau métastable de l'argon neutre $[Ar^m]_{rel}$ sont étudiées en fonction de $B_{diff}$ et comparée aux expériences précédentes. Nous présentons ensuite un calcul de la densité théorique $[Ar^m]_{th}$ établi à partir des données issues de la littérature, dans le but de reproduire les résultats expérimentaux et de comprendre les processus à l'origine de la destruction des niveau métastables de l'ion $Ar^+$. L'objectif est

### 4.3.1 Expériences

La figure 4.12 illustre $[Ar^m]_{rel}$ mesurée par LIF OPO, et $T_e$ (déterminée à partir de la fdee), en fonction de $B_{diff}$ ($P_{RF}$ = 500 (a), 700 (b) et 900 W (c)). Quelle que soit la puissance, la densité relative d'argon neutre à l'état métastable présente le même comportement que $T_e$. Les courbes présentent un maximum atteint pour $B_{diff}$ = 30 G à 500 W, 20 G à 700 W et 10 G à 900 W. Une telle corrélation semble appuyer la thèse que la méthode de détermination de $T_e$ par fit maxwellien de la fdee est bien plus fiable que celle par le logiciel SmartSoft qui donne une température électronique

qui décroît continuellement avec $B_{diff}$. Cette similitude de comportement laisse entendre que $T_e$ est très certainement un paramètre plasma dont l'évolution est liée à celle de la population d'argon neutre à l'état métastable dans ces conditions (par rapport à $n_e$ qui augmente de façon monotone avec $B_{diff}$).

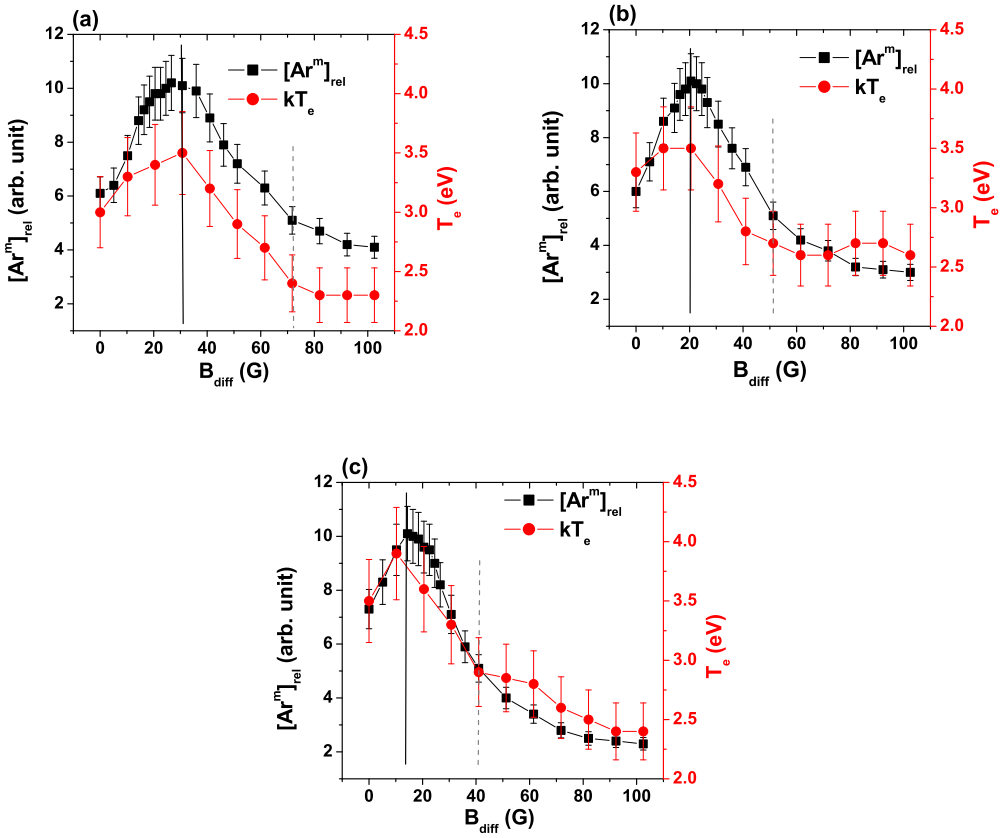


FIGURE 4.12 – $[Ar^m]_{rel}$ mesurée par LIF OPO et $T_e$ en fonction de $B_{diff}$ pour trois puissances fixées : (a) 500 W, (b) 700 W, et (c) 900 W. $B_{source} = 0$ G, $p = 4$ mTorr.

Nous pouvons aussi remarquer que les maxima de $T_e$ et $[Ar^m]_{rel}$ correspondent aux valeurs de $B_{diff}$ à partir desquelles $n_e$,$[Ar^{+,m}]^{668}_{rel}$, et $[Ar^{+,m}]^{611}_{rel}$ commencent à croître de façon très importante (entre les deux lignes sur les figures 4.10, 4.11 et 4.12). Il s'agit également des conditions à partir desquelles le refroidissement des électrons dû aux collisions inélastiques semble prendre le dessus sur l'augmentation de $T_e$ à faible $B_{diff}$ issue de l'amélioration du transport axial des électrons. Dans ces zones de forte chute de $T_e$, correspondantes à un nombre grandissant de collisions, une grande partie d'entre elles ont la possibilité de détruire l'état métastable en excitant des niveaux supérieurs. Cette destruction, est peu sensible à $T_e$ puisque nécessitant des électrons de faible énergie (<

2-4 eV), à la différence de la création qui a besoin d'électrons d'énergie supérieure à 11 eV. La création décroît donc avec $T_e$, et ne compense pas la destruction, d'où cette chute d'$[Ar^m]_{rel}$ qui est corrélée avec celle de $T_e$.

Finalement, comme les fortes augmentations de $n_e$ et $[Ar^{+,m}]_{rel}$ correspondent à ces zones de décroissance significative de $T_e$ et $[Ar^m]_{rel}$ , il doit exister un terme supplémentaire d'ionisation dans ces conditions. En effet, la chute de $T_e$ à pression fixe, provoquée par collisions avec l'espèce majoritaire c'est-à-dire l'argon neutre, ne permet pas une forte ionisation directement à partir du niveau fondamental de $Ar$. Par conséquent, ce phénomène ne peut être généré que si une part non négligeable des $Ar^m$ détruits produit ces ions $Ar^+$. Cette ionisation en deux étapes (création de $Ar^m$, puis de $Ar^+$ par collisions électroniques) constituerait une source additionnelle d'$Ar^+$ dans les zones entre les deux lignes sur les figures. Elle semble dominer :

- l'apport de particules chargées par confinement (qui devrait être proportionnel à $B_{diff}$),
- la baisse d'efficacité de l'ionisation directe depuis le niveau fondamental de l'argon (due à la chute de $T_e$), et
- la destruction possible de $Ar^{+,m}$ par collisions électroniques vers des niveaux supérieurs (raies d'émission dans le bleu sur les spectres de la figure 4.8 (b)).

Enfin, lorsque $[Ar^m]$ devient trop faible (zone à droite de la ligne en tirets sur la figure 4.12) $T_e$ baisse légèrement ou est quasi-constante car il y a moins de collisions de relativement faibles énergies possibles avec $Ar^m$. Cette ionisation en deux étapes devient alors bien moins importante, et la dépopulation des états métastables de l'ion est ainsi observable sur les courbes expérimentales (figures 4.10 et 4.11).

### 4.3.2 Calcul des gains et des pertes

Afin de confirmer l'hypothèse de destruction des niveaux métastables par collisions électroniques, un modèle a été développé pour estimer l'évolution de $[Ar^m]$. Nous n'avons tenu compte que des collisions inélastiques entre les électrons et les atomes d'argon pour la création et pour la destruction de $Ar^m$. Notons de plus que $n_e$ et $T_e$ ne sont pas calculées par le modèle mais sont les données expérimentales d'entrée pour les calculs.

#### Modèle simple

Pour ce modèle simple, nous considérons que le niveau métastable est uniquement peuplé depuis le niveau fondamental par collisions électroniques. Cette interaction constitue donc notre unique terme source S. Les mécanismes de pertes P sont eux aussi dus aux collisions avec les électrons. Nous avons pris en compte les transitions vers les niveaux $2p$

dont les sections efficaces sont importantes. Nous avons également introduit l'ionisation par collisions électroniques puisque celle-ci semble non négligeable d'après les résultats expérimentaux précédents. L'intégralité de ces interactions, ainsi que les principales caractéristiques de leurs sections efficaces (visibles en figure 4.13) sont résumées dans le tableau 4.2.

Notre plasma étant stationnaire, nous pouvons écrire :

$$\frac{d[Ar^m]}{dt} = S - P = 0, \tag{4.2}$$

avec :

$$S = n_e \; k^1_{gm} \; [Ar^g], \tag{4.3}$$

$$P = n_e \sum_{i>m} k^1_{mi} \; [Ar^m], \tag{4.4}$$

où :
- $k^1_{gm}$ est la constante de production du niveau métastable $m$ depuis le niveau fondamental $g$, et $k^1_{mi}$ est celle de destruction de $m$ vers les niveaux supérieurs $i$ ou bien l'ionisation.
- $[Ar^g]$ est la densité du niveau fondamental. En considérant que la grande majorité des atomes reste dans cet état, cela correspond à la densité donnée par la loi des gaz parfaits qui nous donne une valeur de $[Ar] \simeq 7\,10^{13}\ cm^{-3}$ pour $p = 4$ mTorr avec une température du gaz de l'ordre de 500 K.

Le taux de réaction (ou le nombre d'évènements) de l'excitation du niveau $j$ depuis le niveau $i$ par collisions électroniques est calculé comme suit :

$$k^{n_e}_{ij} = n_e \; k^1_{ij} = n_e < \sigma_{ij} \; v_e >, \tag{4.5}$$

$$\Leftrightarrow k^{n_e}_{ij} = n_e \int_0^\infty \sigma_{ij}(v) f^1_e(v) \; v \; dv \tag{4.6}$$

où $\sigma_{ij}$ est la section efficace correspondante et $v$ la vitesse des électrons,
et $f^1_e(v)$ la fonction de distribution en vitesses des électrons normalisée à 1.

Dans la mesure où la fonction de distribution des électrons est déterminée expérimentalement en fonction de l'énergie, cette expression devient avec le changement de variable :

| Transition | $\Delta E$ (eV) | énergie correspondant au maximum de $\sigma$ (eV) | valeur max de $\sigma$ ($cm^2$) | référence |
|---|---|---|---|---|
| $Ar^g \longrightarrow$ 1s5 | 11.548 | 16 | 8.46 $10^{-18}$ | [YGCA05] |
| 1s5 $\longrightarrow$ 2p2 | 1.78 | 10 | 6.4 $10^{-17}$ | [BPG+99] |
| 1s5 $\longrightarrow$ 2p3 | 1.754 | 3.89 | 1.38 $10^{-16}$ | [BPG+99] |
| 1s5 $\longrightarrow$ 2p5 | 1.725 | 2.28 | 4.94 $10^{-17}$ | [BPG+99] |
| 1s5 $\longrightarrow$ 2p6 | 1.624 | 8.13 | 8.87 $10^{-16}$ | [BPG+99] |
| 1s5 $\longrightarrow$ 2p8 | 1.547 | 3.29 | 6.45 $10^{-16}$ | [BPG+99] |
| 1s5 $\longrightarrow$ 2p9 | 1.528 | 5.48 | 25.05 $10^{-16}$ | [BPG+99] |
| 1s5 $\longrightarrow$ $Ar^{+,g}$ | 4.212 | 14.28 | 8.80 $10^{-16}$ | [AS08] |

TABLEAU 4.2 – Principales caractéristiques des sections efficaces des collisions inélastiques prises en compte dans le modèle.

$$k_{ij}^{n_e} = n_e \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_0^\infty \sigma_{ij}(E) f_e^1(E) \sqrt{E}\, dE \tag{4.7}$$

$$k_{ij}^{n_e} = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_0^\infty \sigma_{ij}(E) f_e^{n_e}(E) \sqrt{E}\, dE \tag{4.8}$$

avec $f_e^{n_e}(E)$ la fonction de distribution en énergies des électrons rapportée à $n_e$.

Cette dernière expression permet de calculer tous les taux de réaction pris en compte dans notre modèle à partir des sections efficaces correspondantes et de la fonction de distribution en énergies des électrons. Nous pouvons donc déterminer les termes source S et perte P :

$$\mathbf{S :} \quad k_S^{n_e} = k_{gm}^{n_e} = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_0^\infty \sigma_{gm}(E) f_e^{n_e} \sqrt{E}\, dE \tag{4.9}$$

$$\mathbf{P :} \quad k_P^{n_e} = \sum_{i>m} k_{mi}^{n_e} = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_0^\infty \left( \sum_{i>m} \sigma_{mi}(E) \right) f_e^{n_e}(E) \sqrt{E}\, dE \tag{4.10}$$

Une fois les termes S et P calculés, nous pouvons finalement en déduire la densité théorique du niveau métastable de l'argon neutre $[Ar^m]_{rel}$ :

$$[Ar^m]_{th} = \frac{k_S^{n_e}}{k_P^{n_e}} [Ar^g] = \frac{k_s^1}{k_p^1} [Ar^g] \tag{4.11}$$

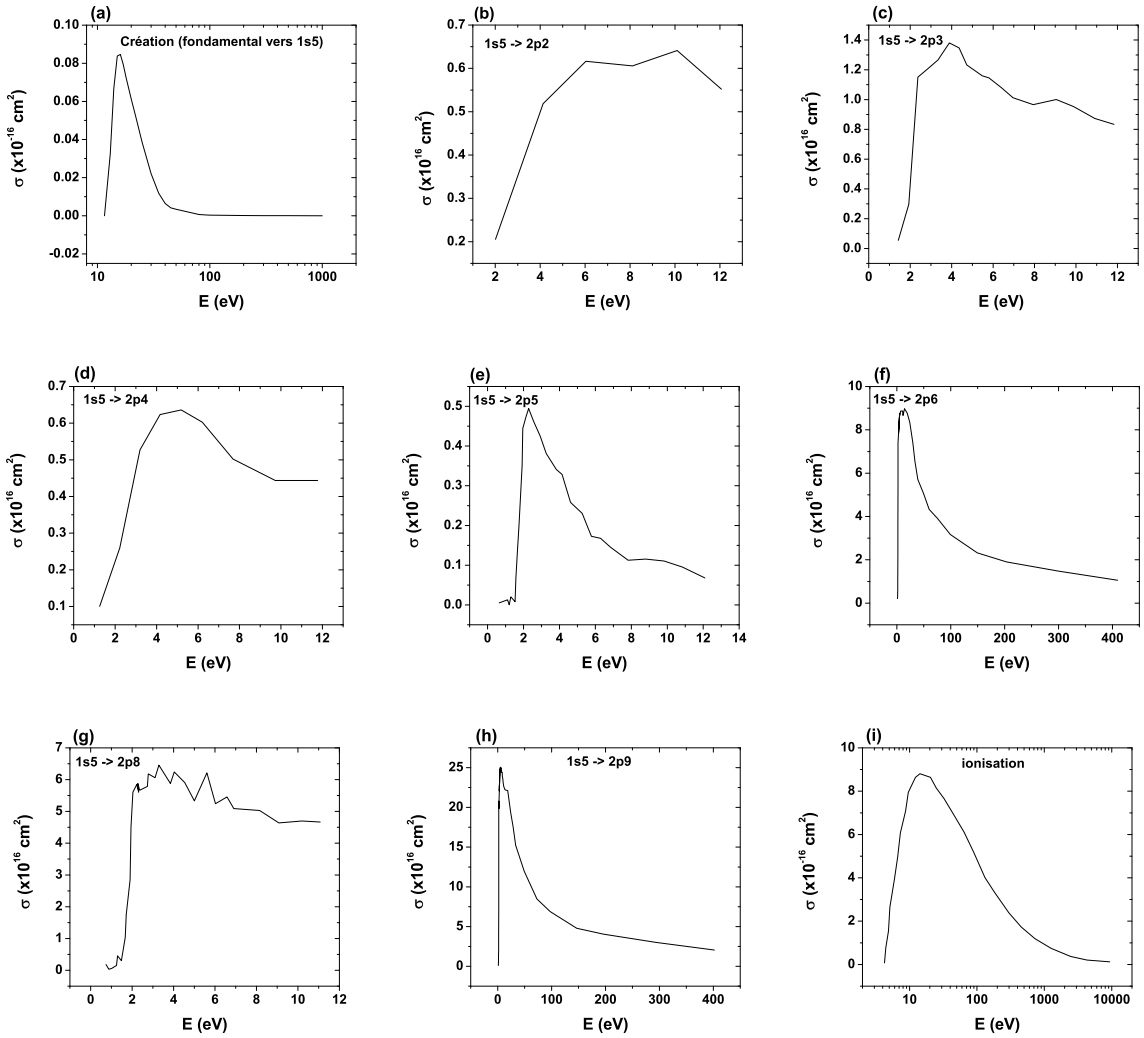


FIGURE 4.13 – Sections efficaces de collisions électroniques utilisées dans le modèle. (a) : création (fondamental vers 1s5) [YGCA05] ; (b) à (h) : destruction par collisions électroniques vers les niveaux 2p [BPG+99] et (i) ionisation [AS08].

Cependant, les fonctions de distribution en énergies des électrons (fdee) mesurées par la sonde sont incomplètes. En effet, ces dernières sont limitées à la gamme 0-20 eV. Dans la mesure où la section efficace de création de l'argon à l'état métastable ne commence qu'à 11,548 eV et est maximale à une énergie de 16 eV, une part non négligeable du terme source serait tronquée. Cela vaut également pour les termes de pertes, en particulier l'ionisation qui commence à 4,212 eV et est maximale à 14,28 eV. Par conséquent, nous avons utilisé les distributions maxwelliennes dans nos calculs, celles déterminées à partir des fits des courbes de la figure 4.3 et qui sont calculées avec l'expression (4.11) en ajustant $n_e$ et $T_e$ (figure 4.4).

Bien que les comparaisons avec les expériences indiquent que le fit maxwellien est la meilleure méthode pour déterminer $T_e$, nous avons néanmoins vérifié que les valeurs de $n_e$ et $T_e$ calculées par le logiciel SmartSoft ne nous permettent effectivement pas de reconstruire le comportement observé de $[Ar^m]_{rel}$. Nous avons donc utilisé le modèle en entrant les deux séries de mesures de $n_e$ et $T_e$, celles données par le logiciel (figure 4.1) et celles choisies pour les fits maxwelliens (figure 4.4).

### Résultats du calcul obtenus à partir des densités et températures calculées par le logiciel Smartsoft

La figure 4.14 (a) présente la densité d'argon à l'état métastable $(2P^0_{3/2})4s^2$ $[Ar^m]_{th}$ calculée en fonction de $B_{diff}$ pour les trois puissances étudiées. Avec ces valeurs de $n_e$ et $T_e$ (figure 4.1), $[Ar^m]_{th}$ décroît continuellement, en suivant le comportement de $T_e$, et ne présente pas de légère augmentation en début de courbe comme nous avons pu l'observer au cours des expériences (rappelées sur la figure 4.14 (b)).

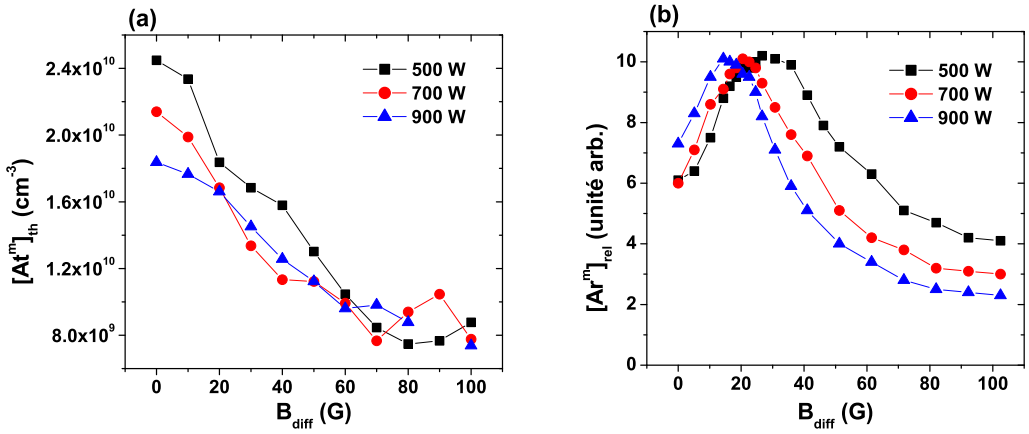


FIGURE 4.14 – (a) $[Ar^m]_{th}$ calculées en fonction de $B_{diff}$ en utilisant les valeurs de $n_e$ et $T_e$ données par le logiciel Smartsoft pour $P_{RF}$ = 500 W, 700 W et 900 W. $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. (b) Rappel des mesures expérimentales de $[Ar^m]_{rel}$ de la figure 4.12.

### Résultats du calcul réalisés à partir des densités et températures déterminées par le fit maxwellien de la fonction de distribution

En utilisant les valeurs de $n_e$ et $T_e$ déterminées à partir des fits maxwelliens des fdee (figure 4.4) dans notre modèle, nous obtenons les résultats de la figure 4.16.

Ce graphe montre les taux de création $k_S^{n_e}$, de perte $k_P^{n_e}$, ainsi que la densité d'argon à l'état métastable $[Ar^m]_{th}$ calculés en fonction de $B_{diff}$ ($T_e$ et $n_e$ associées) pour les trois puissances : 500, 700, et 900 W.

Alors que $k_S^{n_e}$ croît seulement d'un facteur 5 à 10 avec $B_{diff}$, $k_P^{n_e}$ augmente d'un facteur 20. Ceci souligne que l'influence de $B_{diff}$ sur la fonction de distribution en énergies des électrons favorise les processus de destruction d'un facteur d'au moins 2 par rapport à la création. Cette différence s'explique certainement par le fait que ce dernier nécessite des électrons ayant une énergie d'au moins 11,548 eV contre une énergie minimale de 1,528 eV pour la destruction (tableau 4.2).

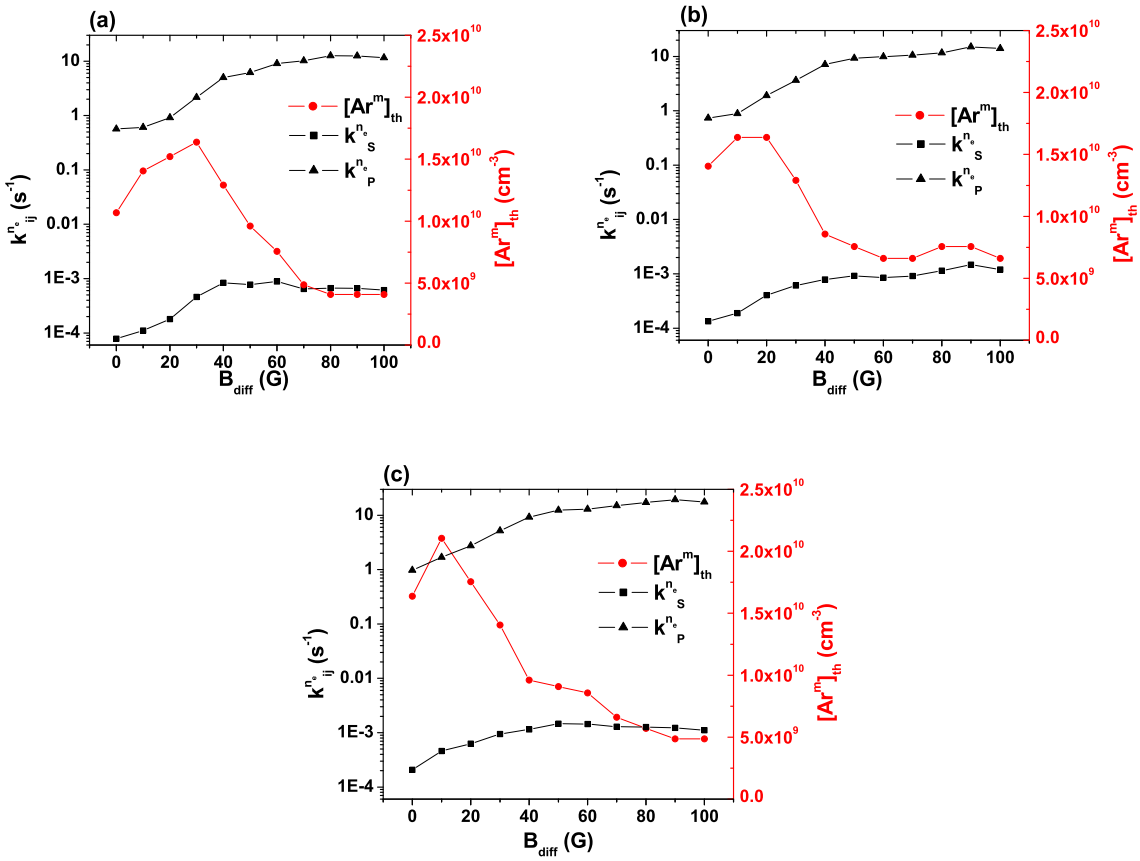


FIGURE 4.15 – Taux de création $k_S^{n_e}$, de destruction $k_P^{n_e}$ et $[Ar^m]_{th}$ calculés en fonction de $B_{diff}$ pour trois puissances fixées : (a) 500 W, (b) 700 W, et (c) 900 W. $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr.

La densité théorique $[Ar^m]_{th}$ calculée est en très bon accord avec les résultats expérimentaux, comme visible sur la figure 4.15. Elle présente une valeur maximale correspondant à 30 G pour 500 W, 20 G pour 700 W et 10 G pour 900 W. Ce comportement

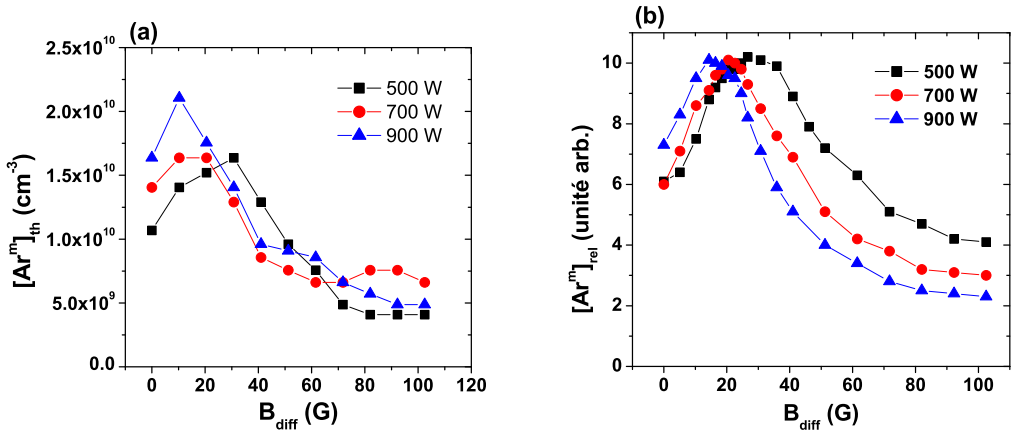


FIGURE 4.16 – (a) $[Ar^m]_{th}$ calculé et (b) $[Ar^m]_{rel}$ mesuré en fonction de $B_{diff}$ pour trois puissances fixées : 500 W, 700 W, et 900 W. $B_{source} = 0$ G, $p = 4$ mTorr.

est en fait similaire à celui de $T_e$ utilisée dans les calculs. Afin de mieux préciser l'origine de cette relation entre $[Ar^m]_{th}$ et $T_e$ (que nous avons suggéré dans la sous-section 4.3.1), nous avons extrait du modèle les constantes de réaction $k_S^1$ et $k_P^1$ (en $cm^3.s^{-1}$) en utilisant l'expression (4.5). Elles sont indépendantes de $n_e$ et ne dépendent alors que $T_e$ à travers les fdee $f_e^1(E)$.

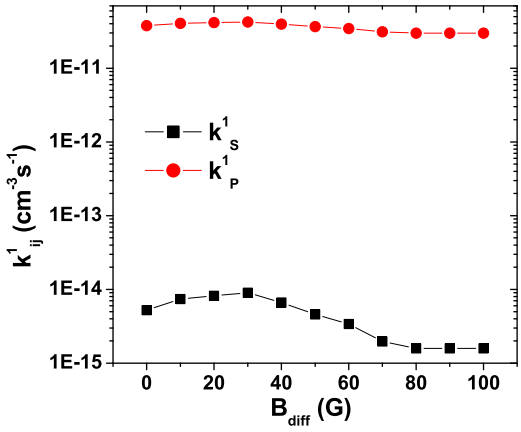


FIGURE 4.17 – Constantes de création $k_S^1$ et de pertes $k_P^1$ calculées en fonction de $B_{diff}$ pour $P_{RF} = 500$ W. $B_{source} = 0$ G, $p = 4$ mTorr.

La figure 4.17 présente les constantes de création $k_S^1$ et de pertes $k_P^1$ calculées en fonction de $B_{diff}$ pour une puissance de 500 W. On voit clairement que si $k_P^1$ est pratiquement

inchangée avec $B_{diff}$ (dans cette gamme de relativement faibles variations de $T_e$ entre 2 et 4 eV), $k_S^1$ est fortement dépendante du champ magnétique, et suit bien le comportement de $T_e$. Bien que les résultats calculés pour les autres puissances ne soient pas montrés ici, ces derniers suivent le même comportement. Rappelons tout d'abord qu'un changement de $T_e$ affecte plus fortement la queue de la fonction de distribution, c'est-à-dire les électrons de grande énergie, que le corps de faibles énergies. Par conséquent, le processus de création est beaucoup plus sensible aux variations de $T_e$ que ceux de destruction, ce qui donne les constantes de réaction $k_S^1$ et $k_P^1$ de la figure 4.17. De plus, puisque la densité $[Ar^m]_{th}$ est déduite du rapport entre les constantes de réaction (relation 4.11), elle suit elle aussi le comportement de $T_e$. Enfin, dans la mesure où $k_P^{n_e}$ ne dépend que de $n_e$ et que $k_S^{n_e}$ est sensible au couple $n_e, T_e$, avec $T_e$ qui décroît globalement d'un facteur 2, cela peut expliquer que ce dernier n'augmente que d'un facteur 5 à 10 alors que $k_P^{n_e}$ croît d'un facteur 20.

## 4.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié la différence de comportement entre la densité électronique mesurée par sonde de Langmuir et celle du niveau métastable d'$Ar^+$ sondé par TD-LIF. Ce phénomène a ensuite été investigué, en mode inductif, avec l'augmentation du champ magnétique de confinement $B_{diff}$ pour deux niveaux métastables de l'ion argon ($3d^4F_{7/2}$ et $3d'^2G_{9/2}$) et des mesures complémentaires ont été effectuées sur l'état métastable $(2P^0_{3/2})4s^2$ de l'argon neutre. Un modèle simple a enfin été développé pour reproduire le comportement de la densité d'argon neutre à l'état métastable à partir de $n_e$ et $T_e$.

L'analyse des différents niveaux métastables, ainsi que des paramètres électroniques, nous a permis d'expliquer les évolutions de ces derniers en fonction de $B_{diff}$. Lorsque $B_{diff}$ augmente, la température électronique croît légèrement à cause de la limitation des pertes des électrons relativement chauds issus de la chambre source, puis elle diminue lorsque le confinement augmente encore la durée de piégeage des électrons. Ceux-ci peuvent alors subir un plus grand nombre de collisions dans la chambre de diffusion et sont refroidis. Les calculs réalisés montrent que le processus de création d'argon neutre à l'état métastable suit le même comportement que $T_e$ (dans la gamme 2 à 4 eV), alors que les processus de destruction par collisions électroniques sur des niveaux supérieurs en énergie dépendent très peu de $T_e$. Par conséquent, même si les termes source et pertes augmentent avec $n_e$, nous avons montré l'origine de la variation similaire de la densité d'argon neutre à l'état métastable $[Ar^m]$ et de $T_e$. Leur forte décroissance en deuxième partie de courbe

s'accompagne d'une augmentation significative de $n_e$ et des densités relatives d'$Ar^+$ à l'état métastable. Nous avons émis l'hypothèse que cette forte croissance de charges ne pouvait s'expliquer que si une partie des $Ar^m$ détruits produisaient des ions $Ar^+$ et des électrons. Enfin, lorsque l'argon neutre à l'état métastable est pratiquement totalement détruit et que cette seconde source d'ions et d'électrons est épuisée, la destruction des ions $Ar^+$ à l'état métastable peut être observée. La spectroscopie optique d'émission nous a permis de mettre en évidence dans le même temps une forte augmentation de raies issues de niveaux excités de l'ion, confortant notre hypothèse de départ qui était que la destruction de l'ion $Ar^+$ à l'état métastable se fait également par collisions électroniques vers les niveaux supérieurs.

Nous avons donc identifié les processus physiques principaux menant à ce phénomène de destruction des niveaux métastables de l'argon neutre et ionisé en mode inductif dans notre réacteur. Après cette étude plus fondamentale de notre plasma, nous nous sommes focalisés sur notre source d'hydrogène atomique pour étudier la gravure chimique de matériaux carbonés par l'hydrogène, comme présenté dans le chapitre suivant.

# Chapitre 5

# Étude de la gravure physicochimique de différents matériaux carbonés dans le mélange $H_2/Ar$

## Sommaire


**5.1 Protocole expérimental . . . . . 129**

5.1.1 Adaptation du réacteur . . . . . 129

5.1.2 Protocole de gravure . . . . . 131

5.1.3 Les échantillons carbonés . . . . . 131

5.1.4 Détermination du défaut de masse . . . . . 134

**5.2 Étude de la source d'hydrogène atomique . . . . . 135**

5.2.1 Mesure en fonction de la pression et de la proportion de $H_2$ . . 136

5.2.2 Discussion . . . . . 137

5.2.3 Influence de la température du porte-échantillon sur la gravure chimique . . . . . 142

**5.3 Caractérisation de la vitesse de gravure en fonction de $p$ et $T$ dans l'argon pur . . . . . 144**

**5.4 Analyse de l'état de surface après exposition des échantillons de GrFl 125 à la source. . . . . 146**

5.4.1 Analyse des échantillons par MEB . . . . . 146

5.4.2 Analyse des échantillons par spectroscopie Raman . . . . . 156

**5.5 Étude de la gravure des composites C-C N11 utilisés dans Tore Supra . . . . . 161**

5.5.1 Étude du la perte de masse . . . . . 161

5.5.2 Observation de l'état de surface . . . . . 163

**5.6 Conclusion . . . . . 171**

Ce chapitre est consacré l'étude de la source d'hydrogène atomique, ainsi qu'aux premières expériences de gravure sur différents matériaux carbonés. L'objectif principal de ces dernières était de vérifier si notre source d'hydrogène atomique, avec une puissance RF maximale de 1 kW, permettait d'atteindre des vitesses d'érosion non négligeables à si basse pression, et s'est limitée à l'observation de la surface érodée pour voir si nous obtenions des structures se rapprochant de celles que l'on retrouve sur les tuiles des tokamaks. En d'autres termes, nous ne parlerons pas ici de cinétique de formation des structures carbonées ou de cinétique de gravure car cela demande de nombreuses expériences supplémentaires et c'est justement l'une des perspectives à ce travail de thèse. Nous y étudions dans un premier temps des échantillons "modèle" de graphite. Ceux-ci servent ensuite d'éléments de comparaison pour quelques travaux sur les composites carbone/carbone utilisés dans Tore Supra.

Dans la première section sont données les informations préliminaires nécessaires telles que les modifications apportées au réacteur, le protocole expérimental utilisé, ou les différents types d'échantillons sur lesquels nous avons travaillé.

La deuxième section présente la caractérisation de la source d'hydrogène atomique. Celle-ci a été accomplie à l'aide de deux outils : le diagnostic plasma de fluorescence induite à deux photons (TALIF, voir chapitre 2 page 61) qui est une mesure directe, et l'étude de la perte de masse des échantillons exposés au plasma d'hydrogène (mesure indirecte).

Des expériences comparatives avec un plasma d'argon sont ensuite brièvement exposées dans la troisième section.

La partie suivante décrit l'analyse de la surface des échantillons de graphite. Pour cela, nous avons utilisé la microscopie à balayage électronique (MEB, voir page 69) ainsi que la spectroscopie Raman (voir page 70 du chapitre 2).

Enfin, la dernière section présente l'effet de la source d'hydrogène atomique sur des tuiles de composite carbone-carbone, également appelé composite à fibre de carbone (CFC) de type N 11, utilisées dans le tokamak Tore Supra.

## 5.1 Protocole expérimental

### 5.1.1 Adaptation du réacteur

Nous avons développé un porte-échantillon pour placer les substrats au centre de la chambre de diffusion. Le montage de celui-ci est illustré en figure 5.1.

Ce porte-échantillon d'un diamètre de 2 pouces présente les caractéristiques suivantes. Il est réglable en hauteur (selon $z$), afin d'en faciliter l'accès lors du placement de l'échan-

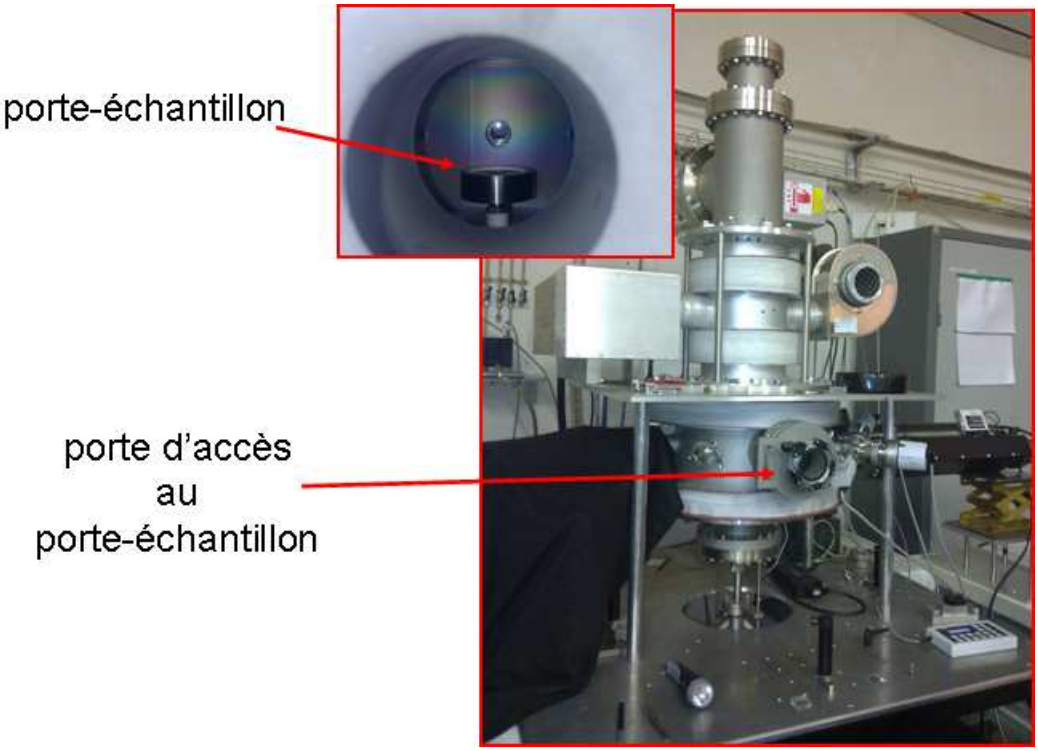


FIGURE 5.1 – Photographies du réacteur à configuration hélicon avec le porte-échantillon placé en bas du réacteur dans la chambre de diffusion.

tillon. Un filament chauffant a été moulé dans une plaque de céramique constituant la surface du porte-échantillon. Ce filament, relié à un générateur de courant, permet de chauffer la surface du porte-échantillon jusqu'à une température de surface de 650°C. Un thermocouple de type K, dont la soudure chaude est placée sous la surface du porte-échantillon, est utilisé pour mesurer la température à l'aide d'un contrôleur extérieur. Enfin, la surface du porte-échantillon peut être polarisée à l'aide d'un générateur externe. Cette polarisation est notamment utilisée pour accélérer les ions vers la surface et augmenter l'efficacité de la gravure physique. Dans notre étude, l'échantillon est maintenu au potentiel flottant.

Nous avons remplacé le hublot principal par une porte permettant l'accès rapide au porte-échantillon. Cette porte d'un diamètre interne de 100 mm possède un hublot en quartz de 50 mm de diamètre afin de conserver un accès otique frontal à la chambre de diffusion. Cela permet notamment d'observer le plasma et l'échantillon pendant les expériences.

### 5.1.2 Protocole de gravure

Lors des expériences de gravure, nous avons appliqué un protocole identique pour tous les échantillons afin de comparer les expériences.

- L'échantillon est placé au centre du porte-échantillon.
- Le vide est fait jusqu'à atteindre un vide secondaire de quelques $10^{-7}$ Torr.
- Le filament chauffant est alors alimenté pour atteindre la température désirée. Le chauffage est réalisé en augmentant progressivement le courant de 0,5 A toutes les 10 minutes, jusqu'à atteindre la température de consigne (entre 3 et 4 A pour atteindre 650°C selon le gaz et la pression). Le plasma chauffe également l'échantillon, et un ajustement du courant est parfois nécessaire pour maintenir la température de consigne.
- Lorsque ce n'est pas précisé explicitement, la durée d'exposition par défaut d'un échantillon est de 4 h.
- Après extinction du plasma, le pompage est arrêté sous flux d'argon afin d'accélérer le processus de refroidissement de l'échantillon et du réacteur. Dans le même temps, l'alimentation du filament chauffant est diminuée de 0.2 A toutes les 3 minutes. Il est important de ne pas refroidir violemment le filament afin de ne pas le fragiliser.
- Enfin, une fois que la température est passée en dessous des 100°C, le réacteur est remis à l'air et l'échantillon est retiré.

### 5.1.3 Les échantillons carbonés

Au cours de nos travaux, divers types de matériaux carbonés ont été utilisés. Il sont ici décrits de façons macroscopique et microscopique à l'aide de photographies et d'imagerie par microscope électronique à balayage (MEB).

#### Graphite flexible (GrFl 125)

La premier matériau que nous avons utilisé pour étudier la gravure par la source plasma est sous forme de feuille de graphite flexible de 125 $\mu m$ d'épaisseur (que nous nommerons GrFl 125 dans la suite), distribué par la société GoodFellow. Les échantillons sont découpés depuis une feuille souple en carrés de 20x20 mm comme illustré sur la photographie 5.2 (a).

Il est composé de micro-plaques de graphite de l'ordre de la dizaine de micromètres compressées pour former le matériau massif, comme le montre l'imagerie MEB (figure 5.2 (b)), donnant une surface essentiellement composée de plaques relativement lisses de graphite.

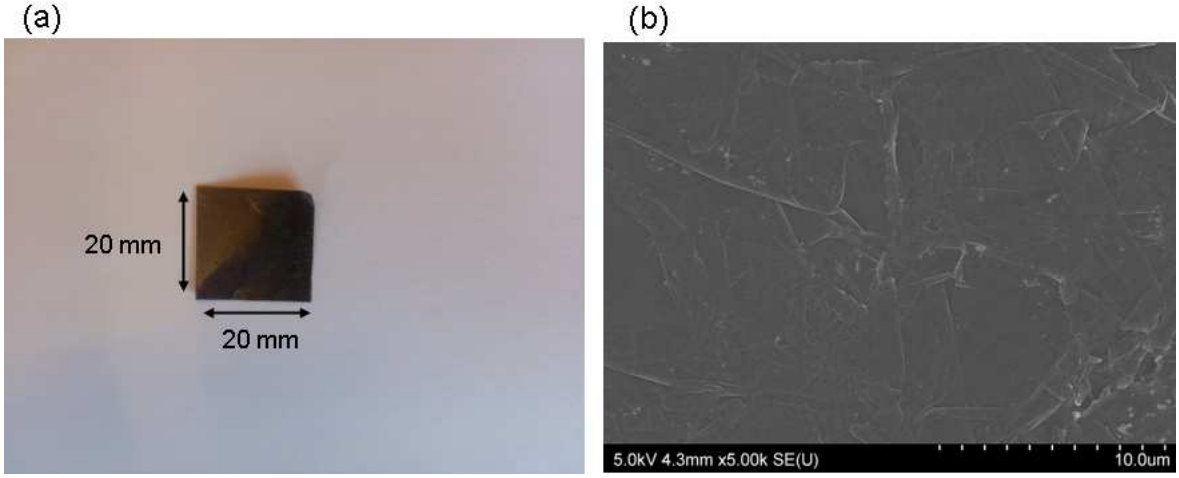


FIGURE 5.2 – (a) Photographie d'un échantillon de graphite de référence GrFl 125 ; (b) Image MEB de sa structure microscopique.

### Graphite rigide (GrRi)

Nous avons également disposé d'échantillons de 20x20 mm de graphite rigide de 125 $\mu m$ d'épaisseur (que nous nommerons GrRi), lui aussi obtenu auprès de GoodFellow. Bien que similaire au GrFl 125, sa méthode de fabrication donne au final un feuillet mat, rigide et très cassant.

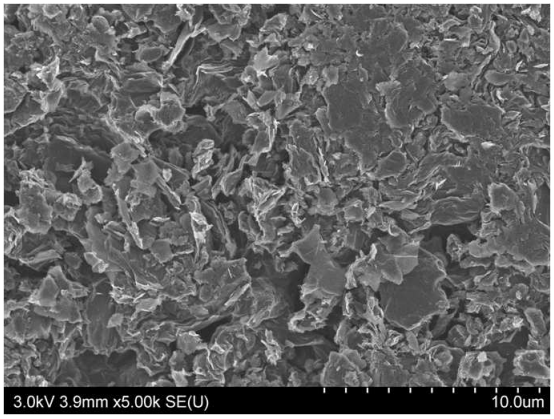


FIGURE 5.3 – Image MEB de la structure microscopique du graphite rigide de référence GrRi.

Il est également constitué de micro fragments graphitiques, mais sa structure est sensiblement différente de celle du GrFl 125, comme le montre la figure 5.3. Sa surface est beaucoup plus accidentée, et semble constituée de blocs graphitiques de quelques micromètres de large. Il a surtout été utilisé lorsque des mesures de surfométrie (c'est à dire de

la profilométrie 2D) étaient prévues sur l'échantillon, puisque cela nécessite un matériau rigide et plan.

### Composite carbone-carbone de type N11

Enfin, le dernier matériau que nous avons étudié est le composite carbone-carbone ou composite à fibre de carbone (CFC) Sepcarb N11, utilisé comme matériau faisant face au plasma dans le tokamak Tore Supra, et fourni par le commissariat à l'énergie atomique (CEA) de Cadarache.

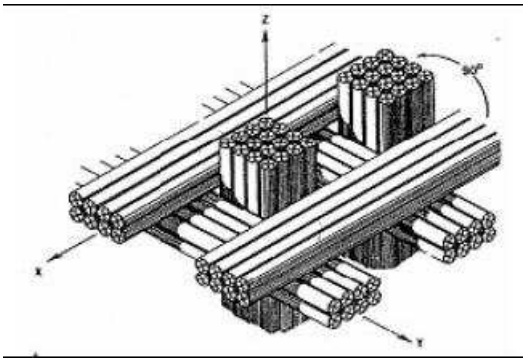

FIGURE 5.4 – *Représentation schématique de l'organisation des mèches de fibres dans le composite N11 [Bie08].*

Il est composé de fibres de carbone regroupées en mèches tissées en réseau 2D avec un espacement moyen d'environ 1 mm entre 2 mèches. Ce réseau est aiguilleté afin de positionner certaines mèches dans la troisième direction pour obtenir finalement un réseau 3D tel que le montre la figure 5.4.

Ce tissu 3D est ensuite imprégné d'une matrice de carbone pyrolytique par infiltration en phase gazeuse d'hydrocarbure. Puis le tout est porté à haute température (>2000°C) afin de graphitiser la matrice. Le composite final contient une fraction volumique en fibres d'environ 25%.

L'échantillon se présente sous la forme d'une tuile de 45x50x5 mm comme montré sur la figure 5.5 (a). Sa surface a été observée par imagerie MEB. À faible grandissement (figure 5.5 (b)), on peut distinguer le maillage du réseau 2D. En agrandissant encore, on peut observer plus précisément les mèches du réseau 2D de fibres de carbone à la surface (figure 5.5 (c)), ainsi que celles constituant la troisième dimension (figure 5.5 (d)). Sur ces deux dernières figures la matrice pyrolytique entourant les fibres est également bien visible.

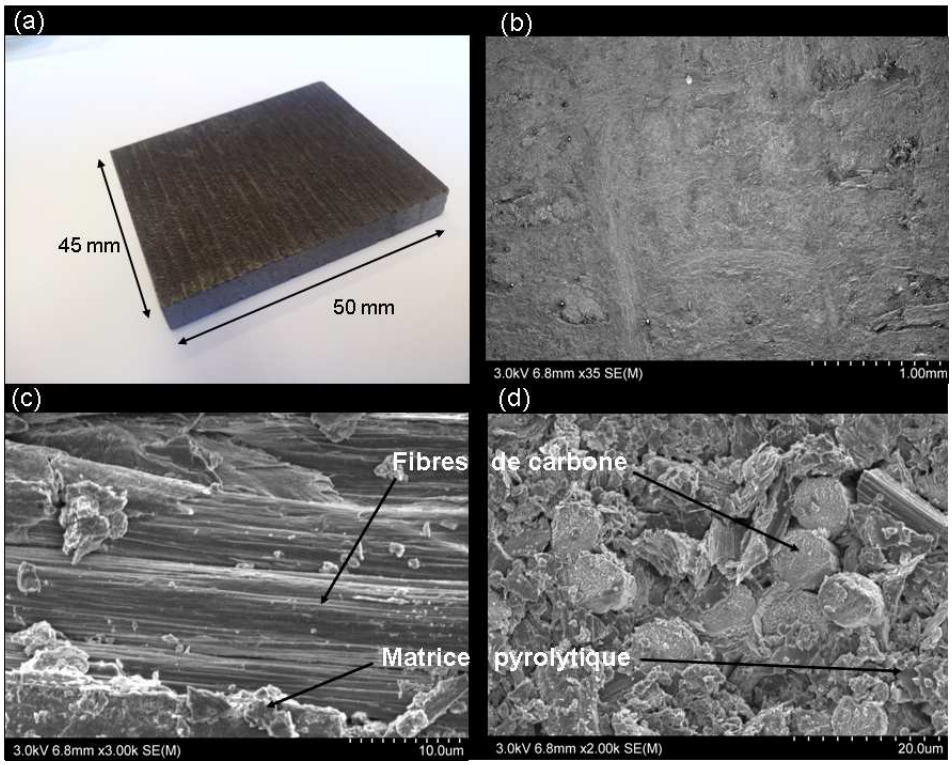


FIGURE 5.5 – Images d'un échantillon de composite carbone/carbone ou CFC de type N11. (a) Photographie d'une tuile ; (b) Image MEB à faible grandissement (x35) de la surface (c) Image MEB de fibres de carbones du réseau 2D de surface dans la matrice pyrolytique ; (d) Image MEB de fibres de carbone aiguilletant le réseau 2D dans la matrice pyrolytique.

### 5.1.4 Détermination du défaut de masse

Afin de calculer la vitesse de gravure des échantillons, le défaut de masse dû à l'exposition au plasma a été mesuré. Pour cela nous avons utilisé une balance OHAUS précise à 0.0001 g.

L'étalonnage de la balance est fait à chaque mesure avec un échantillon de référence. Nous procédons ensuite à la mesure de la perte de masse de l'échantillon en le pesant avant et après l'exposition au plasma.

Chaque échantillon d'épaisseur $e$ et de masse $m_{ech}$ a ainsi été pesé avant et après une exposition au plasma pour une durée $t_{exp}$ qui engendre le défaut de masse $\Delta_m$ dû à la gravure.

En appliquant le calcul suivant, nous estimons simplement la vitesse de gravure $v_g$ en $\mu m/h$ :

$$v_g = \frac{\Delta_m}{m_{ech}} . \frac{e}{t_{exp}} \tag{5.1}$$

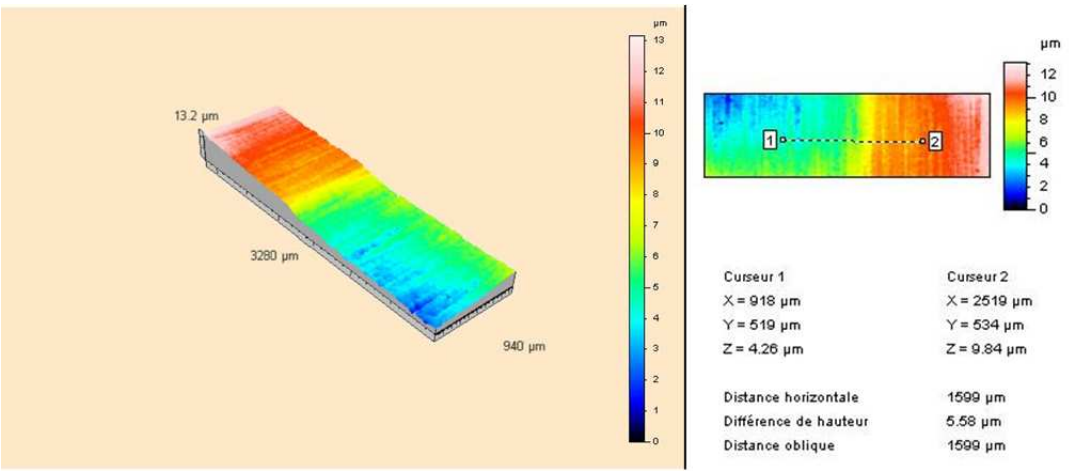


FIGURE 5.6 – Analyse par surfométrie de la marche apparue sur l'échantillon traité pendant 4h par un plasma d'hydrogène à 10 mTorr.

Afin de valider cette méthode, deux échantillons de GrRi ont été exposés simultanément à un plasma d'hydrogène pur à 10 mTorr. L'un deux était partiellement masqué, laissant apparaître une marche entre la zone exposée et celle qui ne l'était pas. Cette marche a ensuite été analysée par surfométrie, comme illustré dans la figure 5.6. Cette technique consiste à déplacer une pointe de profilomètre sur la surface, elle même placée sur un élément piézoélectrique. Toute variation de hauteur apparaît donc sous forme d'une variation de tension nous permettant de visualiser l'état de la topographie de surface. Sur cette figure, la différence de hauteur est représentée par un code de couleurs qui met en évidence la marche. Ici la hauteur mesurée est $\Delta z$ = 9.84 - 4.26 = 5.58 $\mu m$ pour une exposition de 4h, soit 1.395 $\mu m/h$. Le défaut de masse de l'échantillon non masqué a été pesé à 0.0038 g, ce qui pour une masse initiale $m_{ech}$ = 0.0871 g, nous donne la vitesse de gravure $v_g$ de 1.363 $\mu m/h$. L'écart entre les deux méthodes est très faible (2.3%). Nous pouvons donc dire que l'utilisation du défaut de masse pour déterminer une vitesse moyenne de gravure est raisonnable pour ce type d'échantillons.

## 5.2 Étude de la source d'hydrogène atomique

Nous avons caractérisé le plasma d'hydrogène atomique en fonction de la pression $p$ et de la proportion de dihydrogène ($\%H_2$) dans le mélange gazeux. Deux méthodes ont été utilisées et comparées :

- la première a été d'estimer la vitesse de gravure d'échantillons de graphite flexible GrFl 125 ;
- la seconde méthode a consisté à observer l'évolution de la densité relative d'hy-

drogène atomique au centre de la chambre de diffusion (à l'endroit où est placé l'échantillon lors des expériences de gravure) par TALIF.

Enfin, la dernière sous-section s'intéresse à l'influence de la température du porte-échantillon sur l'efficacité de la gravure chimique.

### 5.2.1 Mesure en fonction de la pression et de la proportion de $H_2$

Dans un premier temps, des expériences de gravure ont été réalisées dans un plasma d'hydrogène pur pour différentes pressions (comprises entre 10 et 100 mTorr) sur des échantillons de GrFl 125. Les vitesses de gravure (ou d'érosion) estimées sont montrées en fonction de la pression sur la figure 5.7. Nous entendons par vitesse de gravure la conjugaison entre la quantité de matière réellement érodée et celle qui se redépose. Afin de maintenir la température de l'échantillon quelle que soit la pression, le porte-échantillon a été chauffé à 650°C.

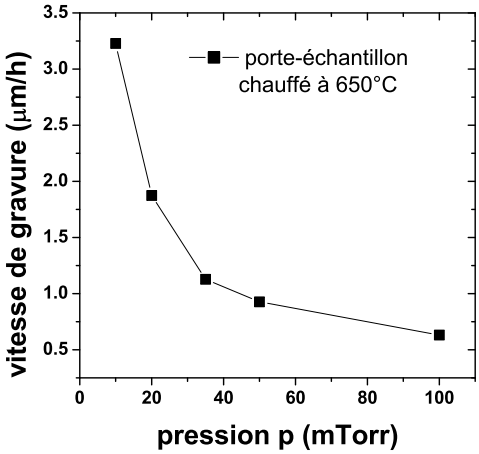


FIGURE 5.7 – Vitesse de gravure en fonction de la pression $p$ sur des échantillons de GrFl 125 chauffé à 650°C. $H_2/Ar$ 100/0, $P_{RF} = 900$ W, $B_{source} = 0$ G, $B_{diff} = 100$ G et $t_{exp} =$ 4h.

La vitesse de gravure est maximale à 10 mTorr (3,2 $\mu m/h$), et décroît avec la pression jusqu'à atteindre 0,7 $\mu m/h$. Ce comportement semble indiquer que plus la pression est basse (entre 10 et 100 mTorr), plus le flux d'hydrogène atomique est important. En effet, la gravure chimique mettant en jeu des réactions d'adsorption, on peut supposer que ce n'est pas l'énergie des particules incidentes qui compte pour l'occurrence des réactions,

mais préférentiellement le nombre d'atomes d'hydrogène arrivant sur la surface.

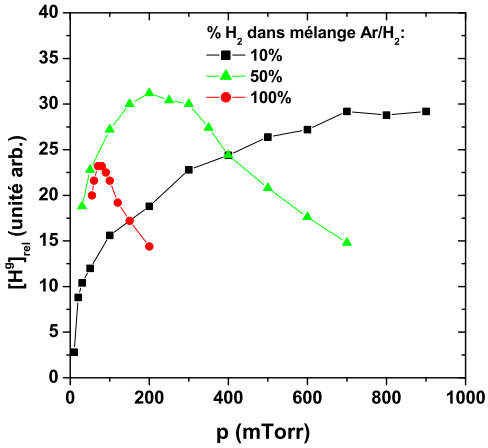


FIGURE 5.8 – $[H^g]_{rel}$ mesurée par TALIF au centre de la chambre de diffusion en fonction de la pression pour trois mélanges gazeux $H_2/Ar$ : 10/90, 50/50 et 100/0. $P_{RF} = 600$ W, $B_{source} = 0$ G, $B_{diff} = 40$ G.

Nous avons ensuite déterminé l'évolution de la densité relative d'hydrogène atomique $[H^g]_{rel}$ en fonction de la pression pour trois mélanges gazeux $H_2/Ar$ : 10/90, 50/50, et 100/0 (figure 5.8) afin de la comparer avec les variations de la vitesse de gravure. Nous nous apercevons rapidement que c'est très difficile. En effet, alors que la vitesse de gravure décroît systématiquement avec la pression dans la gamme 10-100 mTorr, les trois courbes de $[H^g]_{rel}$ augmentent jusqu'à atteindre un maximum. Plus la proportion d'hydrogène est importante dans le mélange, plus le maximum se décale vers les basses pressions (environ 1 Torr pour 10% $H_2$, 200 mTorr pour 50 % et 100 mTorr pour 100 %). Au delà de ces pressions, pour 50% et 100% $H_2$, la densité de $H$ décroît. Notons enfin que les densités relatives mesurées au maximum de chaque courbe sont proches.

### 5.2.2 Discussion

Afin mieux de comprendre le comportement de $[H^g]_{rel}$ mesurée au centre de la chambre de diffusion, ainsi que les raisons l'absence de relation avec la vitesse de gravure, les processus de création et de perte les plus probables de l'hydrogène atomique doivent être pris en compte. En effet, en considérant que le plasma est à l'état stationnaire, l'équation générale décrivant la densité de l'hydrogène atomique au centre de la chambre de diffusion est la suivante :

$$[H] = cste \tag{5.2}$$

$$\frac{\partial [H]}{\partial t} = 0 = Sources - Pertes \tag{5.3}$$

avec :

$$Source = \mathbf{S} \ + \ (-div \ \overrightarrow{\Gamma_S}) \tag{5.4}$$

$$Perte = \mathbf{P} \ + \ (-div \ \overrightarrow{\Gamma_P}) \tag{5.5}$$

où S est le terme de création et P le terme de perte d'hydrogène atomique, et $\overrightarrow{\Gamma_S}$ et $\overrightarrow{\Gamma_P}$ respectivement les flux entrant et sortant du volume sondé par TALIF.

Les processus pouvant intervenir dans les termes source et perte sont les suivants :

### Source pour le volume sondé

Nous considérons que dans le réacteur, l'hydrogène atomique est majoritairement créé dans la chambre source puisque c'est dans celle-ci que le plasma est généré dans ces conditions (gamme de pression et mélange $H_2/Ar$). Par conséquent, S peut être négligé ($\mathbf{S} = \mathbf{0}$ dans l'expression (5.4)). Le seul terme *Source* pour $[H^g]_{rel}$ est donc la diffusion des atomes issus de la chambre source vers le volume sondé. Celle-ci est due à la divergence du flux d'hydrogène atomique lié au gradient de densité entre les deux chambres. Le terme relatif à ce processus peut être écrit de la manière suivante :

$$- div \ \overrightarrow{\Gamma_S} = -div(-D \ \overrightarrow{grad}[H]_{source}) = \frac{D[H]_{source}}{\Lambda^2}, \tag{5.6}$$

avec $D = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \frac{k}{\sigma_{H,gaz}\sqrt{m_H}} \frac{T_H^{3/2}}{p}$ le coefficient de diffusion [CZ92], $\sigma_{H,gaz}$ la section efficace de collisions de l'hydrogène atomique dans le gaz, $\Lambda$ la longueur de diffusion et $T_H$ la température de l'hydrogène atomique.

Ce processus peut être dissocié en deux composantes :

- $\frac{D}{\Lambda^2}$ qui est le coefficient lié au transport de l'hydrogène atomique depuis la chambre source, et nous nous focaliserons sur le coefficient de transport axial vers le volume sondé suivant $z$ que l'on nommera $\mathbf{S_{T_z}}$ (indice $T$ pour transport) ; notons que $D$ est inversement proportionnel à la pression et que dans nos conditions, $T_H^{3/2}$ varie faiblement par rapport au facteur $1/p$ ;
- $[H]_{source}$, c'est-à-dire la densité d'hydrogène atomique fixée par la création dans la chambre source et les pertes aux parois. Dans nos conditions expérimentales, où les in-

teractions sont dominées par les collisions électroniques, le processus dominant pour la création d'hydrogène atomique est la dissociation par impact électronique. Elle est définie par la réaction suivante :

$$e^- + H_2 \longrightarrow e^- + H + H. \tag{5.7}$$

Cette réaction nécessite une énergie supérieure à 9 eV d'après [TINY90]. Sa constante de réaction est nommée $k_d$ et dépend de $T_e$, et le terme source vaut 2 $n_e$ $k_d(T_e)[H_2]$. Cette composante est appelée $\mathbf{S_C}$ ($C$ pour création) dans la suite.

### Perte pour le volume sondé

Les mesures de densité relative d'hydrogène atomique sont réalisées localement au centre de la chambre de diffusion. Nous devons donc considérer les processus de diffusion induisant un transport sortant du volume sondé. Ces pertes par diffusion suivent la relation générale :

$$-\,div\,\overrightarrow{\Gamma_P} = -div(-D\,\overrightarrow{grad}[H]_{vol}) = \frac{D[H]_{vol}}{\Lambda^2}, \tag{5.8}$$

avec cette fois-ci la composante $P_{fe} = [H]_{vol}$ la densité d'hydrogène atomique dans le volume sondé (fixée par le flux entrant). Elles s'établissent radialement vers les parois de la chambre, et majoritairement axialement vers le bas du réacteur (vers le substrat). Nous nommons la composante $\frac{D}{\Lambda^2}$ liée au transport axial et radial $\mathbf{P_{T_{rz}}}$ dans la suite.

*Remarque :*

La recombinaison à trois corps est régie par la réaction suivante :

$$H + H + A \longrightarrow H_2 + A. \tag{5.9}$$

Sa constante de réaction est nommée $k_v$ et $A$ peut être $H$, $H_2$ ou $Ar$.

Dans nos conditions, nous travaillons à basse pression (inférieure au Torr), par conséquent ce processus de perte peut être négligé [dP00]. Nous n'avons donc pas de pertes dans le volume sondé, c'est-à-dire que $\mathbf{P} = 0$ dans l'expression (5.5).

Expérimentalement, il n'est pas possible à l'heure actuelle de mesurer précisément chaque terme. En effet, cela nécessiterait d'effectuer des mesures de sonde dans la chambre source et de déterminer les profils de l'hydrogène atomique suivant les axes $z$ et $r$ du réacteur. La première expérience n'est pas réalisable dans la géométrie actuelle car les accès à la chambre source ne le permettent pas. La seconde serait très difficile à mettre en place du fait de la complexité du montage optique (focalisation du faisceau, accès au réacteur selon $z$ et $r$, dispositif de détection nécessitant de nombreuses fenêtres).

Cependant, qualitativement, on peut supposer qu'avec l'augmentation de la pression :

1 $[H_2]$ croît et favorise le nombre d'atomes d'hydrogène pouvant être créés dans la chambre source et les pertes aux parois diminuent car $D$ est inversement proportionnel à $p$ ($\mathbf{S_C} \nearrow$).
2 $T_e$ est censée diminuer dans la chambre source. D'un autre côté $n_e$ est difficile à prévoir, même si on peut penser raisonnablement qu'elle augmente dans un premier temps et qu'elle pourrait donc compenser la baisse de $T_e$. À partir d'un certain seuil de pression (qui dépend des conditions équivalentes à celle de Paschen), $n_e$ diminue certainement ($\mathbf{S_C} \searrow$).
3 Le transport axial vers la chambre de diffusion est réduit ($\mathbf{S_{T_z}} \searrow$, si on suppose que le gradient axial de densité entre les chambres ne varie pas trop).
4 Le transport radial et axial vers les surfaces de la chambre de diffusion est également limité pour la même raison que 3 ($\mathbf{P_{T_{rz}}} \searrow$).

D'après la courbe à 50% $H_2$ sur la figure 5.8, on peut penser que pour la gamme 10–200 mTorr, les processus 1 et 4 dominent, puisque $[H^g]_{rel}$ augmente. La diminution de $[H^g]_{rel}$ entre 200 et 700 mTorr serait due aux processus 2 et 3 qui deviennent prépondérants. Finalement, les maxima correspondent aux conditions expérimentales amenant au meilleur compromis entre les processus source et perte.

Bien entendu, les positions de ces maxima sont influencées par la proportion de $H_2$. En effet, une variation de la proportion de $H_2$ modifie les coefficients de transport. De plus, elle affecte sensiblement les paramètres électroniques (en particulier $n_e$ décroît avec $\%H_2$, voir figure 3.21), et change la quantité de dihydrogène disponible pour les réactions de dissociation. Dans nos conditions, nous pouvons observer expérimentalement que plus la proportion de $H_2$ est importante, plus les processus 2 et 3 semblent devenir dominants à basse pression.

Cette dépendance de la densité de $H$ au mélange gazeux est justement illustrée par la figure 5.9, où l'évolution de $[H^g]_{rel}$ en fonction du pourcentage de $H_2$ dans le mélange

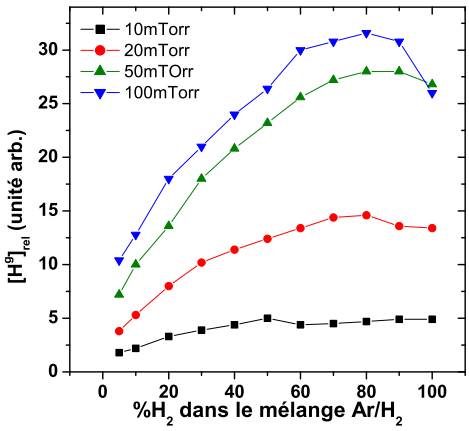


FIGURE 5.9 – $[H^g]_{rel}$ mesurée par TALIF en fonction de la proportion de $H_2$ dans le mélange $H_2/Ar$ pour différentes pressions : 10, 20, 50 et 100 mTorr. $P_{RF} = 600$ W, $B_{source} = 0$ G, $B_{diff} = 40$ G.

gazeux a été mesurée pour différentes pressions (10, 20, 50 et 100 mTorr : gamme pour laquelle $[H^g]_{rel}$ ne fait que croître sur la figure 5.8). En effet, excepté la courbe à 10 mTorr dont le signal croît légèrement avant de se stabiliser à 50 % d'hydrogène, les courbes présentent un maximum. Le comportement au début des courbes est probablement dû à l'augmentation de $[H_2]$ dans le réacteur à pression fixe (processus 1). Au delà d'une certaine quantité importante de $H_2$ (>70%), cet apport de $H_2$ ($\mathbf{S_C} \nearrow$) ne semble plus être important et c'est alors le processus 2 qui devient légèrement majoritaire. Il en résulte la faible diminution observée sur les courbes à 20, 50 et 100 mTorr.

Pour résumer, la prise en compte des termes source et perte permet maintenant de mieux comprendre la différence de comportement observée entre la vitesse de gravure et la densité relative d'hydrogène atomique entre 10 et 100 mTorr. D'après les points mesurés à 100% de $H_2$ sur la figure 5.9, il est clair qu'en augmentant la pression, la diminution de $\mathbf{S_{T_z}}$ (processus 3) est largement compensée par le processus 4 ($\mathbf{P_{T_{zr}}} \searrow$) et par l'amélioration de $\mathbf{S_C}$ en augmentant $[H_2]$ et probablement $n_e$, puisque $[H^g]_{rel}$ croît fortement jusqu'à 100 mTorr. Comme la vitesse de gravure diminue quasi proportionnellement avec la hausse de la pression (pour $p < 50$ mTorr), il en résulte que la forte augmentation de $[H^g]_{rel}$ ne peut pas être due à une hausse importante du flux entrant (car on graverait probablement mieux) mais qu'elle est principalement engendrée par la baisse de $\mathbf{P_{T_z}}$ dont le coefficient de diffusion $D$ est inversement proportionnel à la pression.

Dans ces conditions, nous pouvons remarquer qu'il est difficile de considérer la mesure seule de la densité d'hydrogène atomique comme un paramètre pertinent pour estimer l'efficacité de la gravure, car on ne mesure que la densité restante dans le volume sondé. En effet, paradoxalement, avec nos conditions expérimentales, nous venons de montrer que moins nous mesurions d'hydrogène atomique, plus nous gravions. Cette corrélation est probablement due au fait que le terme source global, c'est-à-dire le flux entrant $\mathbf{P_{fe}}$ lié à $\mathbf{S_{T_z}}$ et $\mathbf{S_C}$) ne varie pas trop (les processus 1, 2 et 3 se compenseraient). Il semblerait même que pour $p < 50$ mTorr, le terme $\mathbf{P_{T_{zr}}}$ soit le facteur dominant pour l'évolution de $[H^g]_{rel}$ puisque nous avons :

$$[H^g]_{rel} \propto p \propto \frac{1}{v_g} \quad donc \quad [H^g]_{rel} \propto \frac{1}{\mathbf{P_{T_{zr}}}} \tag{5.10}$$

Le paramètre fondamental pour la gravure chimique est en réalité le flux d'atomes arrivant sur la paroi, mais nous n'y avons pas accès actuellement.

### 5.2.3 Influence de la température du porte-échantillon sur la gravure chimique

Nous avons enfin comparé les vitesses de gravure obtenues pour le GrFl 125 avec et sans chauffage additionnel du porte-échantillon en fonction de la pression (figure 5.10).

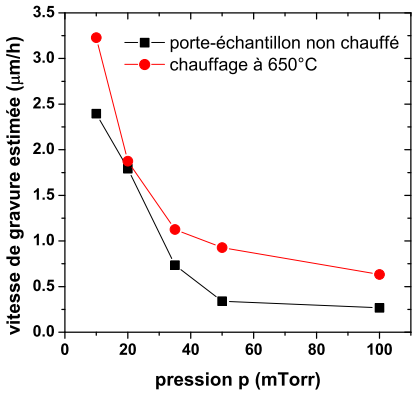


FIGURE 5.10 – Vitesse de gravure du GrFl 125 en fonction de la pression avec et sans chauffage du porte-échantillon. $H_2/Ar$ 100/0, $P_{RF} = 900$ W, $B_{source} = 0$ G, $B_{diff} = 100$ G, $t_{exp} = 4$h.

Comme attendu, le fait de chauffer le porte-échantillon a un impact non négligeable sur l'efficacité de gravure, puisque la vitesse de gravure est augmentée d'un facteur allant

de 1,3 (à 10 mTorr) à 2 (à 100 mTorr). Cela pourrait être expliqué par le fait que la quantité de matière redéposée à la surface varie selon les conditions expérimentales et influence les vitesses de gravure.

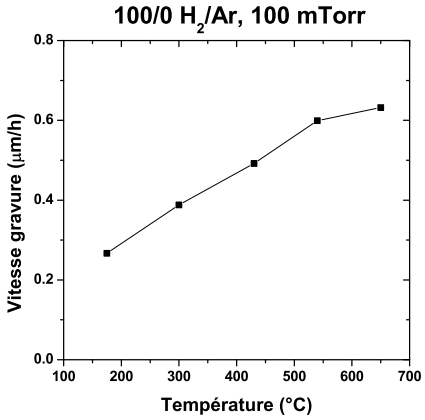


FIGURE 5.11 – Vitesse de gravure du GrFl 125 en fonction de la température du porte-échantillon. $H_2/Ar$ 100/0, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 4h, $p$ = 100 mTorr.

Afin de mieux caractériser cette dépendance vis à vis de la température, nous avons réalisé des expériences de gravure en fonction de la température du porte-échantillon en nous plaçant dans des conditions où l'effet de la température est important, c'est-à-dire 100 mTorr (augmentation d'un facteur 2, figure 5.11).

On peut voir que la vitesse de gravure croît linéairement avec la température du porte-échantillon dans la gamme 170-600°C, et semble saturer au delà. Ce résultat est proche de ceux de Donnelly *et al.* [DMG97] (voir figure 1.16 page 26), qui présente différentes expériences visant à déterminer l'efficacité de gravure chimique du graphite par l'hydrogène atomique en fonction de la température du substrat. La plupart de ces expériences donnent une efficacité croissante et quasi-linéaire jusqu'à atteindre un maximum pour des températures allant de 600 à 950 K, c'est-à-dire entre 200 à 600°C, selon les expériences (saturation que nous avons également observée). Au delà, les courbes décroissent, phénomène que nous n'avons pas mesuré dans notre cas puisque notre porte-échantillon est limité à 650°C.

En conclusion, si l'on veut optimiser l'efficacité de gravure de la source plasma, il faudra chauffer les échantillons à 650°C. Notons que dans un tokamak, les parois carbonées peuvent atteindre des températures de l'ordre de 1000°C.

## 5.3 Caractérisation de la vitesse de gravure en fonction de la pression et de la température dans un plasma d'argon pur

Nous avons également étudié des échantillons GrFl 125 exposés à un plasma d'argon pur, avec et sans chauffage additionnel du porte-échantillon. La figure 5.12 présente les résultats de ces expériences.

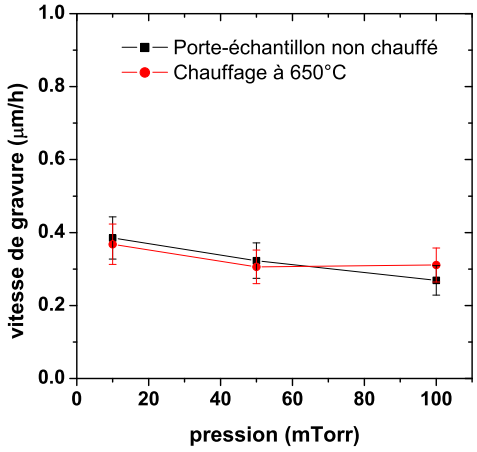


FIGURE 5.12 – Vitesse de gravure du GrFl 125 en fonction de la pression avec et sans chauffage additionnel du porte-échantillon. $H_2/Ar$ 0/100, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 4h.

Nous avons mesuré un relativement faible défaut de masse des échantillons, donnant des vitesses de gravure allant de 0,4 à 0,3 $\mu m/h$. Il est à noter que la pression n'a que peu d'impact sur la vitesse de gravure, qui est à peine plus élevée à 10 mTorr qu'à 100 mTorr. Il n'y a aucune espèce réactive dans le plasma, donc il ne peut pas s'agir de gravure chimique. De plus, le fait que la température du porte-échantillon n'ait aucun impact sur cette perte de masse laisse entendre qu'elle n'est probablement pas une conséquence directe du chauffage de l'échantillon. Une explication de cette perte de masse serait la pulvérisation par les ions $Ar^+$. Cette proposition est cohérente avec l'absence d'influence de la température, dans la mesure où cette dernière n'a d'effet important sur la pulvérisation qu'au delà de 1000 K (soit environ 700°C) [PFV82]. Cependant, l'énergie de seuil de la pulvérisation directe est de 71 eV comme le montre l'efficacité de pulvérisation de la figure 5.13 [EGRRO93]. Par conséquent elle doit être très faible puisqu'il n'y a pas de polarisation de l'échantillon permettant d'accélérer les ions vers la surface ($|V_p - V_f|$ = 10 V à

10 mTorr et 6 V à 100 mTorr). Par contre, la sublimation assistée par irradiation ionique (RES, décrite dans le chapitre 1 page 23) nécessite moins d'énergie que la pulvérisation directe et pourrait avoir lieu sur notre échantillon.

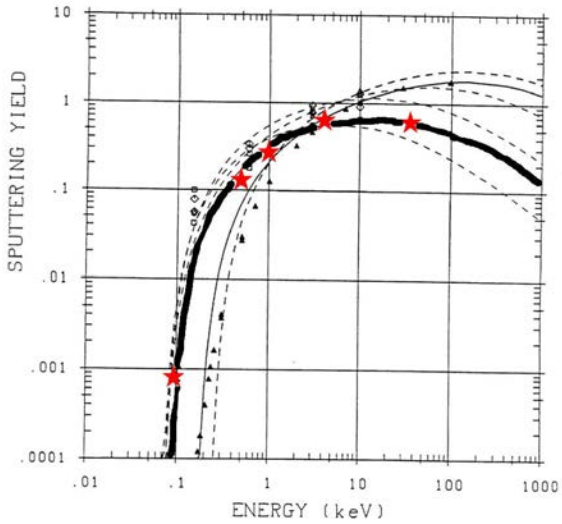


FIGURE 5.13 – Efficacité de pulvérisation du carbone par différents types d'ions en fonction de leur énergie. La courbe en gras et les étoiles souligne les résultats pour l'ion argon (étoiles : points expérimentaux ; courbe : fit de l'efficacité de pulvérisation) [EGRRO93].

## 5.4 Analyse de l'état de surface après exposition des échantillons de GrFl 125 à la source.

Nous nous sommes également intéressé à l'état de surface des échantillons de GrFl 125 après leur exposition au plasma. Dans ce but, nous avons observé la topographie de surface par MEB. Des mesures de spectroscopie Raman ont ensuite été réalisées afin d'analyser la composition des structures mises en évidence par l'imagerie MEB.

### 5.4.1 Analyse des échantillons par MEB

#### a) Après exposition à un plasma d'hydrogène pur

Les premiers échantillons analysés sont ceux ayant présenté les plus fortes pertes de masse. La figure 5.14 présente les images MEB de l'échantillon ayant été exposé à un plasma d'hydrogène pur à 10 mTorr, sans chauffage additionnel du porte-échantillon.

L'image (a) met en évidence la forte altération subie par la surface si nous la comparons à l'échantillon initial (figure 5.2 (b)). La surface est très inhomogène, et nous pouvons distinguer trois types d'éléments déposés à la surface. Premier type (i) des poussières sphériques de diamètre compris entre 500 nm et 1 $\mu m$ (image (b)). Celles-ci semblent avoir une surface rugueuse, et sont donc probablement en chou-fleur. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, bien qu'en général elles soient considérées comme se formant dans le volume du plasma, il est possible qu'en réalité elles soient la conséquence d'un processus d'agglomération de nanoparticules sur la surface [OYT+09]. (ii) Des amas de particules nanométriques agglomérées. Ces structures sont soit filamentaires avec une longueur de l'ordre du $\mu m$, soit sous forme d'amas beaucoup plus gros (de l'ordre de 10 $\mu m$), comme on peut le voir sur la figure (d). Dans la mesure où les deux structures semblent formées à partir des mêmes nanoparticules, il est possible que l'amas soit en réalité une agglomération d'un grand nombre de structures filamentaires. (iii) Localement, des plaques de dépôt apparaissent (image (c)). Celles-ci semblent être constituées de plusieurs croissances isolées ayant coalescé. Elles forment une couche déposée sur certaines zones de l'échantillon.

Nous avons ensuite analysé l'échantillon ayant été exposé aux mêmes conditions plasma, avec un chauffage du porte-échantillon à 650°C. Les images MEB correspondantes sont présentées en figure 5.15. Nous pouvons distinguer sur celles-ci les mêmes types de structures déposées sur la surface. Cependant, les poussières sphériques semblent légèrement plus nombreuses, et leur rugosité de surface est bien apparente, évoquant clairement des poussières en chou-fleur. Leur diamètre va du micromètre (image (b)) à quelques centaines de nanomètres (image (c)). Ce résultat est en opposition avec les expériences réalisées dans

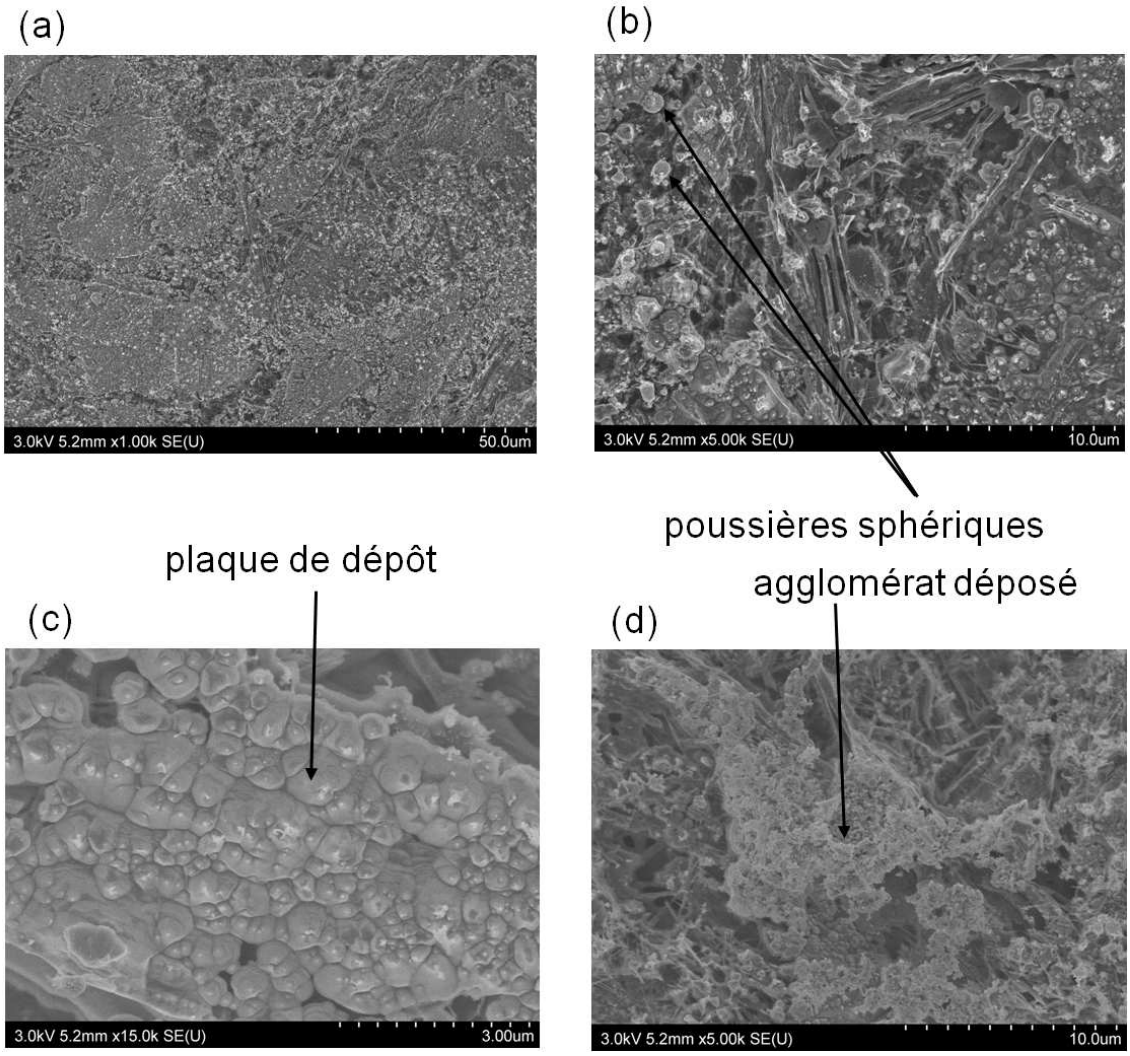


FIGURE 5.14 – Images MEB de la surface d'un échantillon de GrFl 125 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 100/0, $p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 900$ W, $B_{source} = 0$ G, $B_{diff} = 100$ G, $t_{exp} = 4$h, pas de chauffage additionnel du porte-échantillon ($T = 250^{\circ}$C).

NAGDIS-II (décharge DC [OYT+09]) dans laquelle des poussières en chou-fleur ont été observées (voir page 28 du chapitre 1). En effet, Ohno *et al.* ont observé beaucoup moins de poussières sphériques de différentes tailles en chauffant la cible de graphite à 800-1000 K qu'à 600-700 K. Notons cependant que dans cette expérience, le chauffage de la cible est régulé par le contrôle du flux ionique. Cette méthode augmente doublement l'efficacité de gravure, par l'augmentation du flux de particules incidente et de la température de surface. Il est donc possible que la compétition entre gravure et dépôt soit dans leur cas dominée par la gravure, là où les processus peuvent être plus équilibrés dans nos conditions.

On retrouve également les agglomérats filamentaires de particules nanométriques ré-

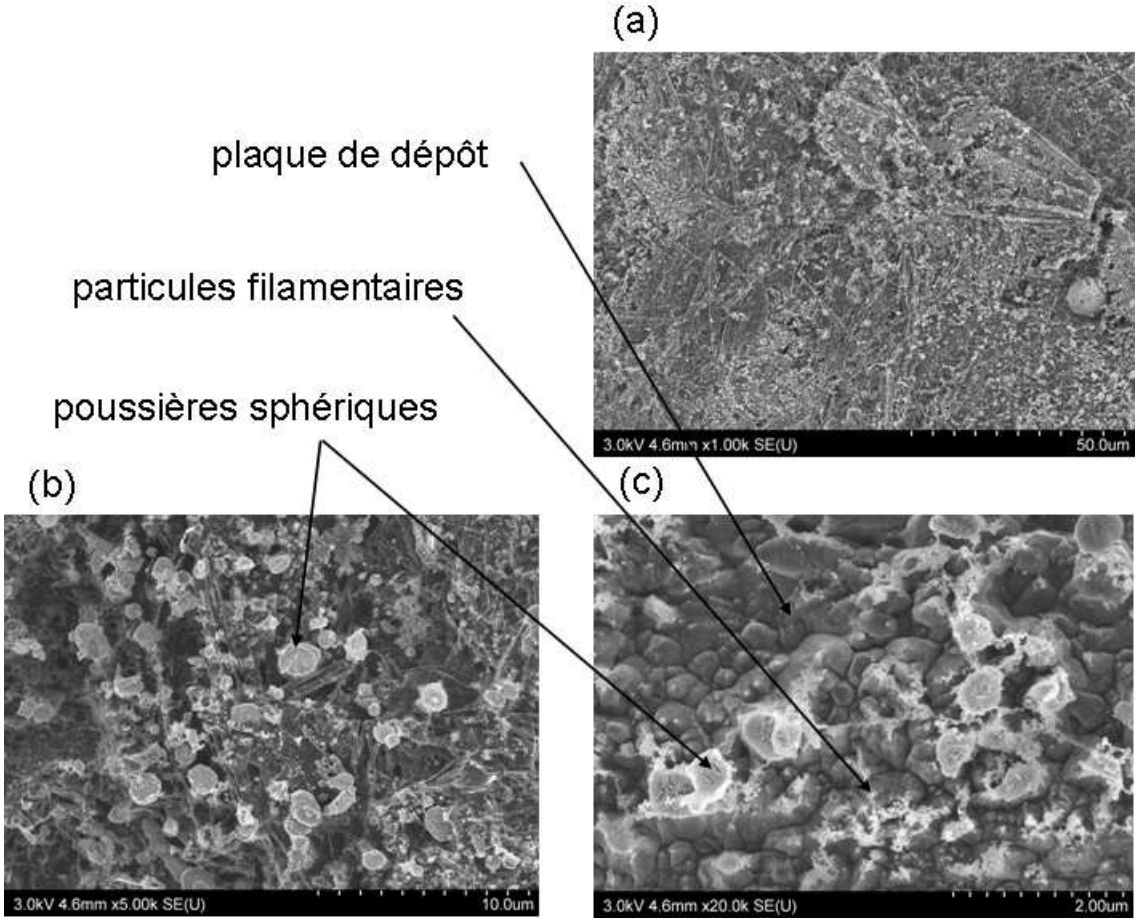


FIGURE 5.15 – Images MEB de la surface d'un échantillon de GrFl 125 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 100/0, $p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 900$ W, $B_{source} = 0$ G, $B_{diff} = 100$ G, $t_{exp} = 4$h, chauffage du porte-échantillon à 650°C.

partis sur toute la surface (image (c)), eux-aussi légèrement plus nombreux. Enfin, localement des plaques de dépôt similaires à celles observées précédemment (figure 5.14) sont visibles.

Nous avons constaté que le chauffage de l'échantillon favorise la gravure (figure 5.11). Les structures présentes à la surface de l'échantillon chauffé à 650°C pendant l'expérience, semblent de manière générale légèrement plus nombreuses. En supposant que cela affecte également les plaques de dépôt qui seraient donc plus épaisses en chauffant l'échantillon, cela pourrait expliquer l'influence plus faible de la température à 10 mTorr par rapport aux pressions plus élevées.

La figure 5.16 montre les images MEB de l'échantillon exposé à un plasma d'hydrogène pur à 100 mTorr sans chauffage additionnel du porte-échantillon. L'image 5.16 (a) montre

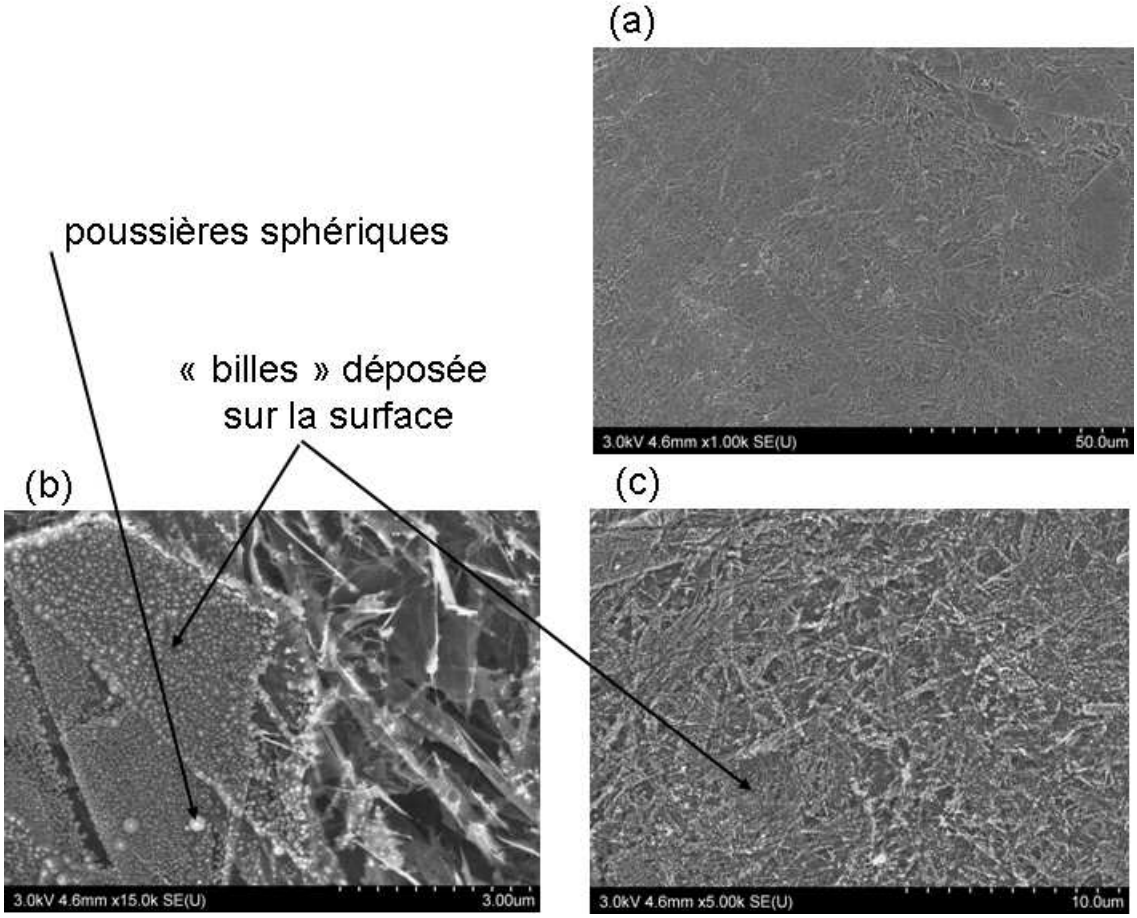


FIGURE 5.16 – Images MEB de la surface d'un échantillon de GrFl 125 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 100/0, $p = 100$ mTorr, $P_{RF} = 900$ W, $B_{source} = 0$ G, $B_{diff} = 100$ G, $t_{exp} = 4$h, pas de chauffage additionnel du porte-échantillon (T = 175°C).

que l'augmentation de la pression change fortement la manière dont la surface est altérée par le plasma en comparant avec l'image 5.14 (a). En effet, dans ces conditions, on peut clairement distinguer une partie des plaques de graphite avec la structure initiale de l'échantillon (visible en figure 5.2 (b)). La surface est donc moins affectée qu'à 10 mTorr. La différence entre les mesures de perte de masse, beaucoup plus faibles à 100 mTorr qu'à 10 mTorr semble donc due à une gravure bien moins efficace à 100 mTorr qu'à 10 mTorr.

On observe également très peu de poussières sphériques (image (b)), leur diamètre ne dépassant pas quelques centaines de nanomètres. Bien entendu, la surface étant moins érodée, il y a moins de matériau disponible pour la formation de ces poussières.

Le dernier point est que toutes les surfaces planes de l'échantillon sont recouvertes de dépôt ressemblant à des "billes" carbonées (images (b) et (c)). Ces "billes" pourraient être en réalité des germes isolés se formant à la surface, dont la croissance grâce au matériau

érodé et la coalescence constituerait les plaques observées à 10 mTorr.

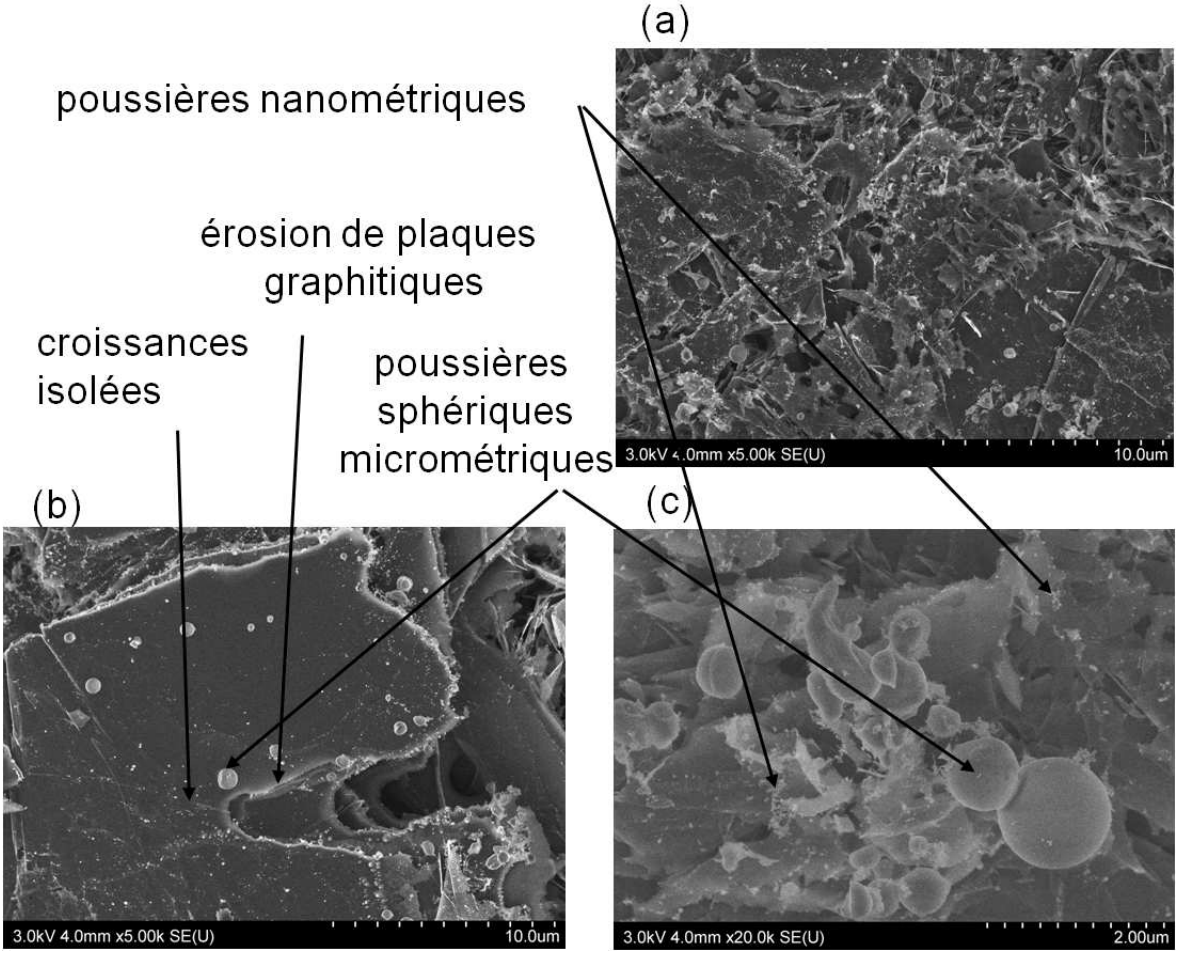


FIGURE 5.17 – Images MEB de la surface d'un échantillon de GrFl 125 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 100/0, $p = 100$ mTorr, $P_{RF} = 900$ W, $B_{source} = 0$ G, $B_{diff} = 100$ G, $t_{exp} = 4$h, chauffage du porte-échantillon à 650°C.

Enfin, nous avons analysé l'échantillon exposé à un plasma d'hydrogène à 100 mTorr, et avec un porte échantillon-chauffé à 650°C. Les images MEB correspondantes sont visibles dans la figure 5.17. Même si comme pour l'échantillon précédent, on peut distinguer une partie de la topographie de l'échantillon initial, on voit clairement que la surface est altérée différemment par rapport à l'expérience sans chauffage (images 5.17 (a) par rapport à 5.16 (c)).

On observe également des poussières sphériques qui semblent être légèrement plus nombreuses (images (b) et (c)) que lorsque l'échantillon n'est pas chauffé. Nous pouvons aussi remarquer qu'elles sont beaucoup plus grosses et peuvent aller jusqu'à quelques mi-

cromètres de diamètre. Des agglomérats filamentaires formés de particules nanométriques sont également visibles.

De plus, dans ces conditions, l'image (b) met clairement en évidence que les plaques de graphite constituant l'échantillon sont érodées en partant des arêtes. Cela pourrait s'expliquer par le fait que c'est au niveau de celles-ci que l'on trouvera des liaisons pendantes constituant les sites privilégiés pour des réactions chimiques entre l'hydrogène atomique et le carbone. C'est probablement aussi le cas pour les expériences précédentes, mais la faible vitesse de gravure et le faible dépôt permet de l'observer dans ce cas.

Par contre, les germes de croissance sont beaucoup moins développés, laissant les surfaces de graphite beaucoup plus lisses (image (b)) que sans chauffage additionnel. Deux explications peuvent être avancées pour expliquer cela. Dans un premier temps, il est possible que ces sites de nucléation voient leur croissance limitée par leur gravure, dans la mesure ou le fait de chauffer l'échantillon augmente la vitesse de gravure. Une autre possibilité pourrait être que le fait de chauffer l'échantillon privilégie l'éjection de la matière érodée dans le plasma plutôt que la croissance en surface, privilégiant ainsi la formation de poussières sphériques dans le volume du plasma par rapport à celle de dépôts sur la surface.

Dans ces conditions de pression (100 mTorr), il est clair que la faible vitesse de gravure (par rapport à 10 mTorr) engendre beaucoup moins de dépôt ou croissance en surface puisque les radicaux carbonés éjectés de la surface sont moindres, que l'on chauffe ou pas.

### b) Après exposition à un plasma d'argon pur

Nous avons aussi analysé les échantillons ayant subi une exposition à un plasma d'argon pur. La figure 5.18 montre les images MEB de la surface de l'échantillon exposé à un plasma avec $p = 10$ mTorr , sans chauffage additionnel du porte-échantillon.

En accord avec la vitesse de gravure estimée qui est faible dans ces conditions (figure 5.12), l'échantillon semble relativement peu altéré comparé à l'effet d'un plasma d'hydrogène dans les mêmes conditions (figure 5.14). En effet, on peut retrouver sur l'image (a) la structure de plaques graphitiques qui forment l'échantillon (voir figure 5.2 (b)). Malgré tout, on voit bien que ces plaques ont été érodées.

De plus quelques grosses poussières sphériques de dimension micrométrique ont été observées (voir image (b)). Cela indique bien que du carbone est éjecté de la surface afin de permettre leur formation.

Enfin, on peut observer sur toute la surface de l'échantillon des germes de croissance (image (c)). Ceux-ci sont micrométriques au niveau des arêtes du matériau, commençant à former une plaque de dépôt, et nanométriques au centre des plaques.

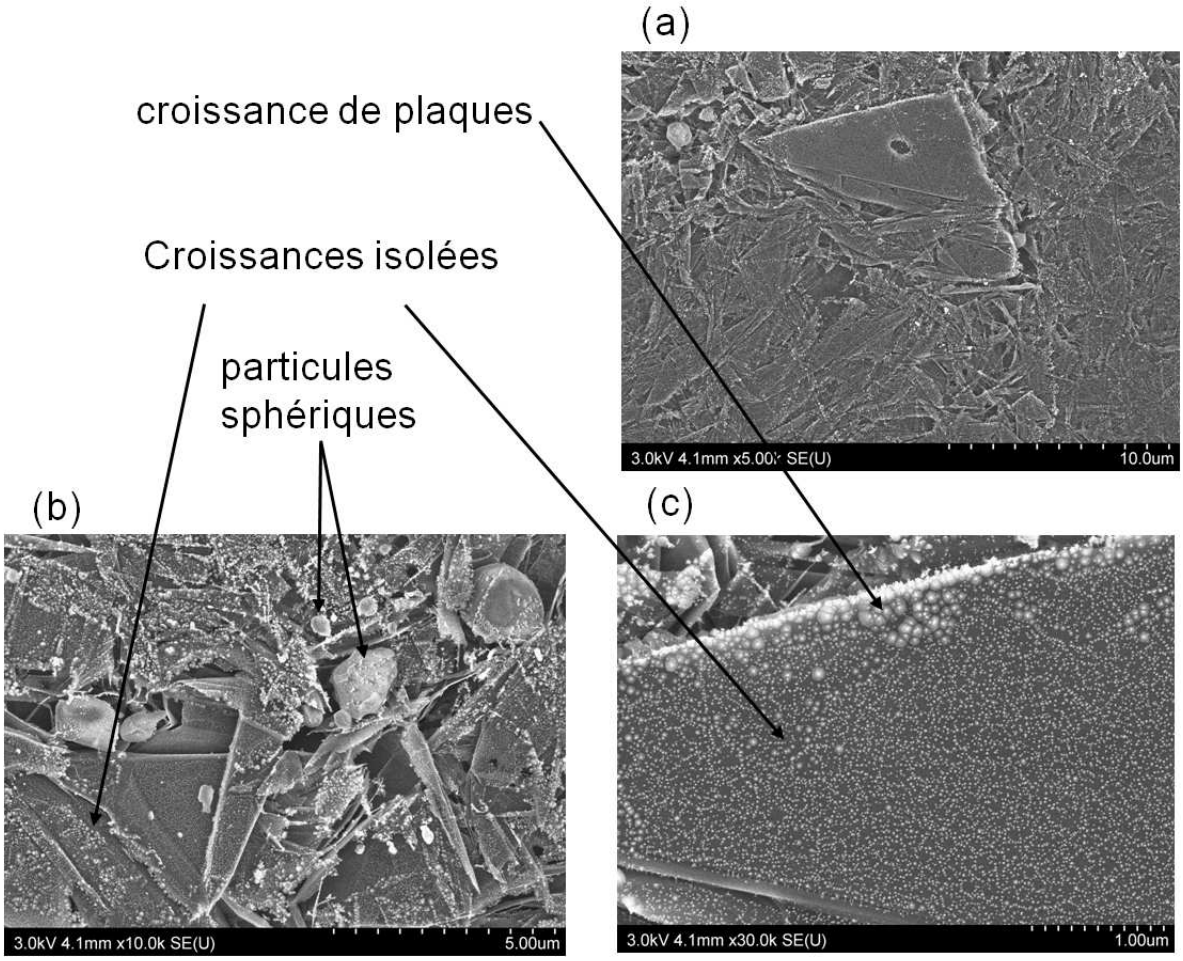


FIGURE 5.18 – Images MEB de la surface d'un échantillon de GrFl 125 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 0/100, $p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 900$ W, $B_{source} = 0$ G, $B_{diff} = 100$ G, $t_{exp} = 4$h, pas de chauffage additionnel du porte-échantillon.

Dans des conditions de vitesse de gravure comparables ($\sim$ 0,3 $\mu m/h$) à 10 mTorr d'argon et 100 mTorr d'hydrogène, sans chauffage additionnel, les résultats sont très comparables (figures 5.16 et 5.18).

La figure 5.19 montre les images MEB de l'échantillon exposé au même plasma d'argon à 10 mTorr, mais en chauffant le porte-échantillon à 650°C. On retrouve les mêmes éléments à la surface que sans chauffage, à savoir des poussières sphériques micro- et nanométriques (image (a) et (c)), et les croissances isolées micrométriques au niveau des arêtes et nanométriques au centre des plaques de graphite (images (b) et (c)).

De plus, un nouveau type de poussières apparaît sur l'image (b). En effet des agglomérats de particules irrégulières d'environ 500 nm de large sont clairement visibles.

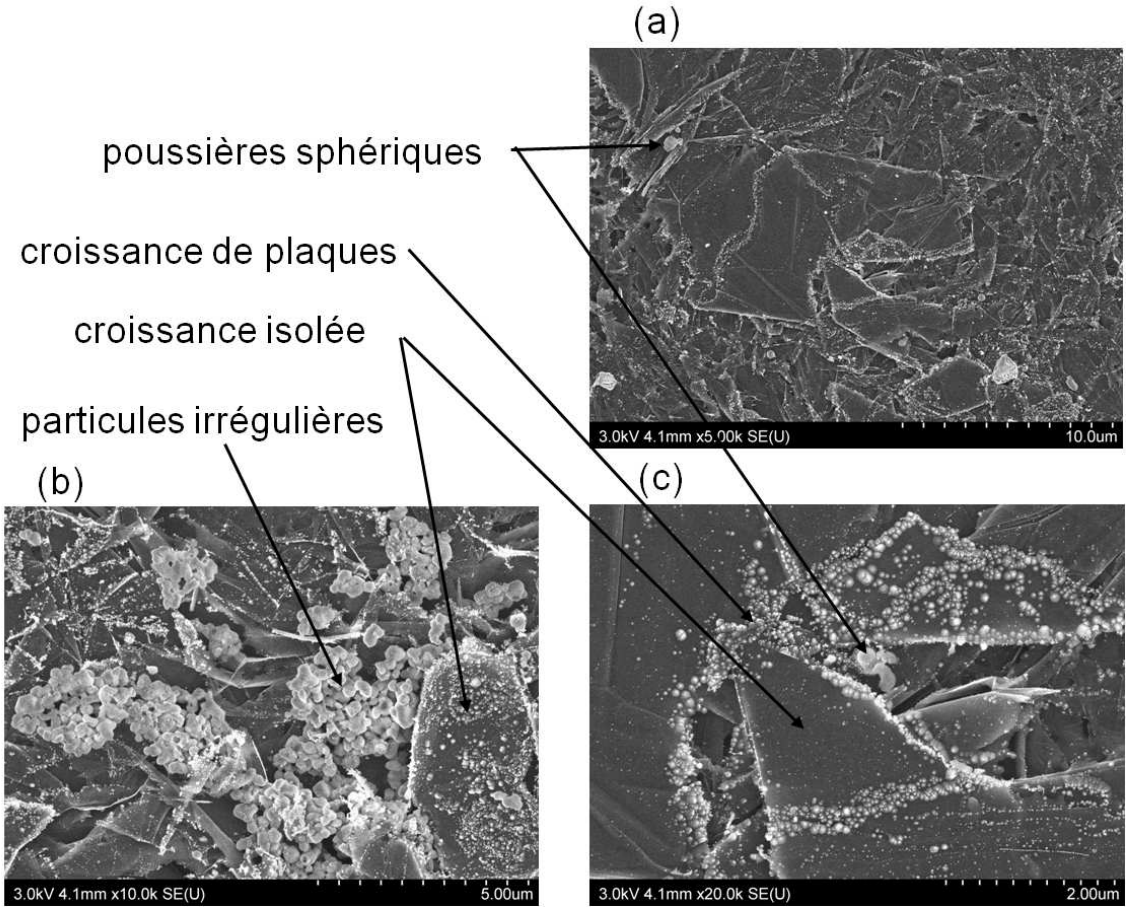


FIGURE 5.19 – Images MEB de la surface d'un échantillon de GrFl 125 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 0/100, $p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 900$ W, $B_{source} = 0$ G, $B_{diff} = 100$ G, $t_{exp} = 4$h, chauffage du porte-échantillon à 650°C.

Nous avons également analysé l'échantillon ayant subi une exposition à un plasma d'argon pur à 100 mTorr sans chauffage du porte-échantillon. Les images MEB de sa surface sont montrées en figure 5.20.

Comme dans le cas de l'échantillon exposé à un plasma d'hydrogène, Les plaques de graphite montrent des traces d'érosion au niveau de leurs arêtes comme on peut le voir sur la figure (b).

On retrouve enfin les croissances isolées sur les surfaces planes de l'échantillon. Cependant celles-ci sont beaucoup plus petites, la plupart étant de l'ordre de 10 nm. La matière carbonée issue de l'érosion ne semble donc pas suffisante pour assurer leur croissance comme dans le cas des plasmas d'hydrogène. Cela est en accord avec les vitesses de gravure mesurées (figure 5.12) qui sont plus faibles en plasma d'argon.

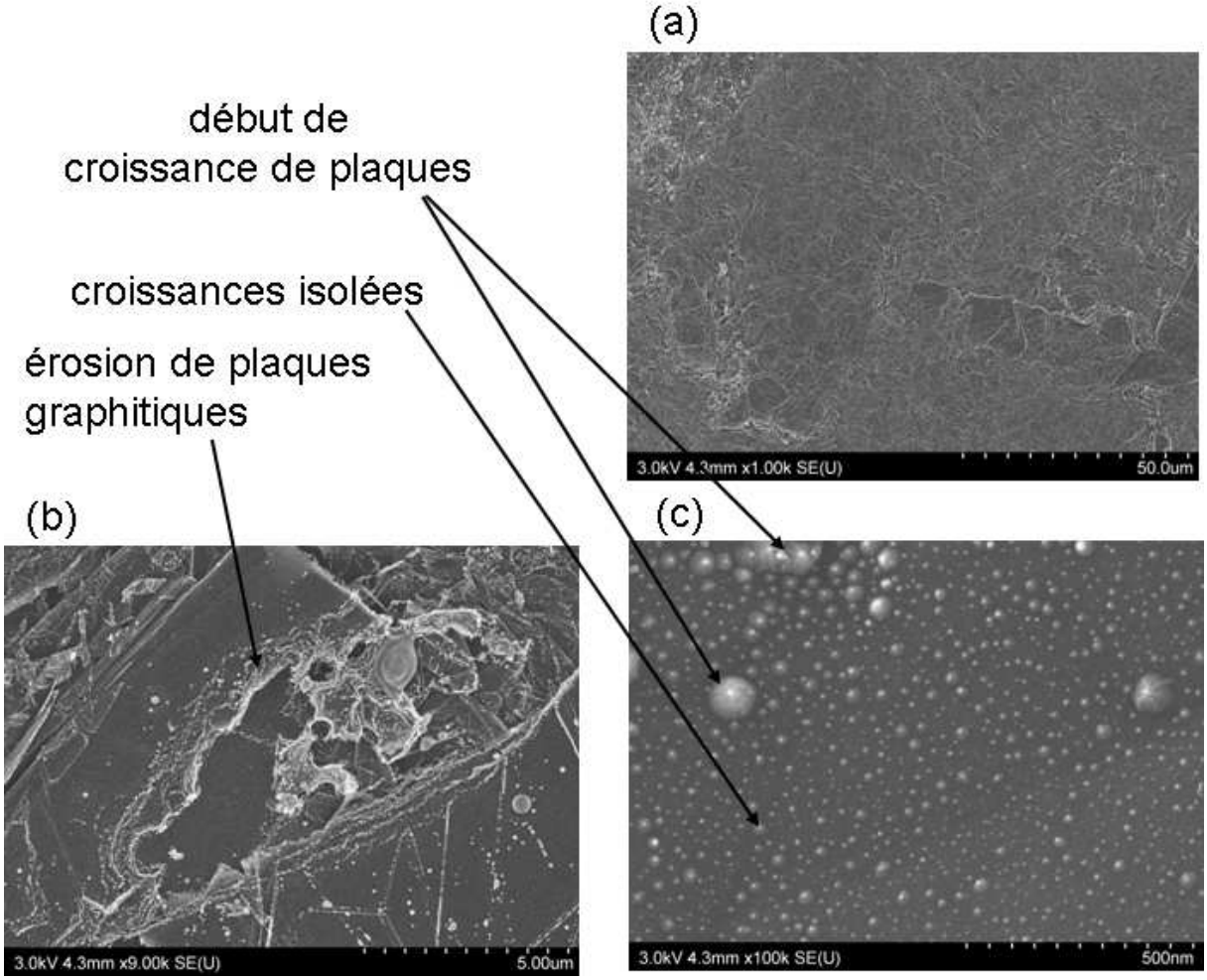


FIGURE 5.20 – Images MEB de la surface d'un échantillon de GrFl 125 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 0/100, $p = 100$ mTorr, $P_{RF} = 900$ W, $B_{source} = 0$ G, $B_{diff} = 100$ G, $t_{exp} = 4$h, pas de chauffage additionnel du porte-échantillon.

Le dernier échantillon que nous avons analysé est celui exposé à un plasma d'argon à 100 m Torr en chauffant le porte-échantillon à 650°C. Les images MEB correspondantes sont visibles sur la figure 5.21.

Bien qu'il n'y ait pas de différence de perte de masse avec ou sans chauffage du porte-échantillon, la surface semble légèrement plus altérée par endroits dans le premier cas. En effet, l'image 5.21 (a) montre une zone peu affectée, alors que l'image 5.21 (b) montre une zone avec beaucoup de dépôts. Le chauffage semble donc affecter la manière dont le carbone gravé se recombine sur la surface. Dans la mesure où il est difficile d'imaginer que le chauffage du porte-échantillon puisse affecter ce qui se passe dans le plasma, nous pouvons supposer que les structures observées se forment en surface. De plus, puisque la

température n'a pas d'effet majeur sur la vitesse de gravure en plasma d'argon (voir figure 5.12), il n'y a pas plus de matière arrachée à la surface avec chauffage que sans.

Dans ces conditions, comme pour le plasma d'hydrogène, le chauffage du porte-échantillon semble favoriser la formation de poussières sphériques (image 5.21 (b)). À celles-ci s'ajoutent d'autres poussières de forme irrégulière similaires à celles observées à 10 mTorr (figure 5.19 (c)).

Enfin on retrouve des croissances isolées sur la surface, celles au niveau des arêtes des plaques de graphite étant de l'ordre de 100 $nm$, alors que celles au centre des plaques sont beaucoup plus petites (quelques nm, cf figure 5.21 (c) ).

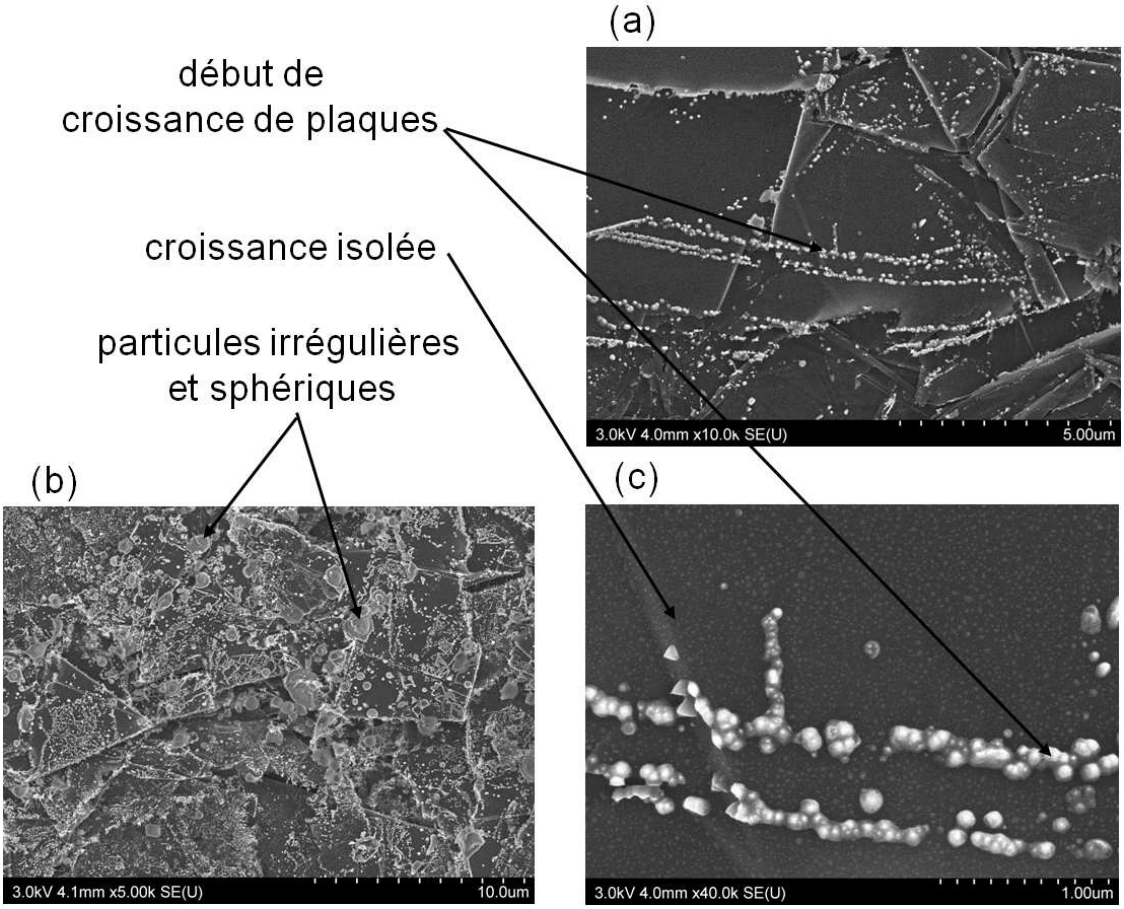


FIGURE 5.21 – Images MEB de la surface d'un échantillon de GrFl 125 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 0/100, $p = 100$ mTorr, $P_{RF} = 900$ W, $B_{source} = 0$ G, $B_{diff} = 100$ G, $t_{exp} = 4$h, chauffage du porte-échantillon à 650°C.

Finalement, quelles que soient les conditions plasma, des poussières apparaissent. Leur nombre et structure dépend des conditions expérimentales, mais chauffer le porte-

échantillon à 650°C est l'un des facteurs qui augmente significativement la densité des poussières.

En conclusion, de manière générale, pouvons observer que la quantité d'éléments déposés sur la surface est plus importante lorsque l'échantillon est exposé à un plasma d'hydrogène (excepté à 100 mTorr sans chauffage). Dans la mesure où la gravure est plus efficace dans ces conditions qu'avec un plasma d'argon (quelles que soient les conditions) ou 100 mTorr d'hydrogène sans chauffage, la quantité de matière redéposée semble d'autant plus importante que la quantité de matière érodée l'est.

### 5.4.2 Analyse des échantillons par spectroscopie Raman

Afin de d'obtenir des informations sur la nature des éléments carbonés déposés à la surface, nous avons ensuite décidé de réaliser un analyse des échantillons par spectroscopie Raman. Plusieurs informations peuvent en être déduites (page 70 du chapitre 2). Dans un premier temps, l'intensité de la bande D nous informe de l'importance du nombre de défauts cristallins dans l'échantillon analysé. De plus, dans la mesure où certains dépôts ne semblent pas être beaucoup érodés par le plasma, il est intéressant de regarder si des bandes correspondant à du carbone en configuration $sp^3$ (de type diamant cubique à 1331 $cm^{-1}$ par exemple) n'apparaissent pas dans les spectres. Enfin, Si l'implantation d'hydrogène dans l'échantillon est assez importante, il est possible d'observer une pente de fluorescence sur le spectre.

#### a) Analyse Raman du GrFl125

Dans un premier temps, la figure 5.22 montre le spectre Raman du GrFl 125 avant exposition. Il nous servira de référence pour observer les modifications apportées à la structure de l'échantillon par l'exposition au plasma.

Celui-ci présente toutes les caractéristiques d'un échantillon graphitique. Il présente la bande à 1580 $cm^{-1}$ correspondant au carbone en configuration $sp^2$. De plus une faible bande apparaît à 1350 $cm^{-1}$. Cette dernière est due aux défauts cristallins présents dans l'échantillon et est donc caractéristique du carbone désordonné. Sa présence n'est pas surprenante, vu que les bords d'un cristal de graphite peuvent être considéré comme des défauts cristallins. Il n'apparaitrait pas si notre échantillon était constitué d'un assemblage presque parfait de plans de graphène tel que dans le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG).

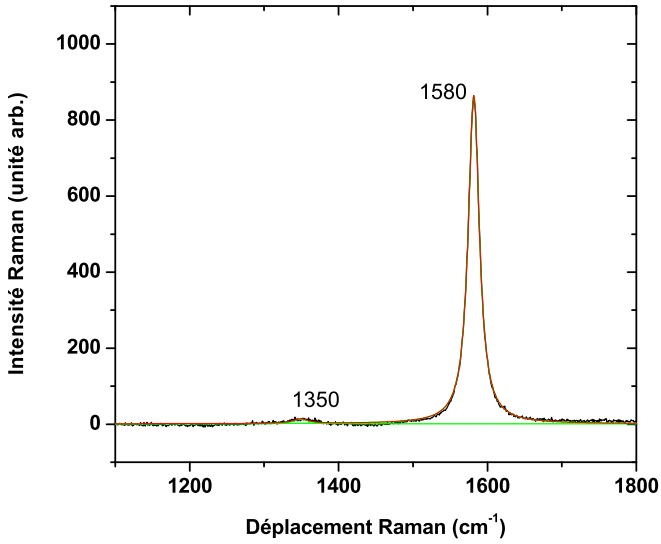


FIGURE 5.22 – Spectre Raman d'un échantillon de GrFl 125.

### b) Après exposition à un plasma d'hydrogène pur

Nous avons ensuite analysé les échantillons exposés à un plasma d'hydrogène dans les conditions expérimentales correspondant aux images MEB de la sous-section précédente. L'intégralité des spectres a pu être reconstruite en utilisant cinq pics du graphite identifiés dans la littérature et listés dans le tableau 5.1 suivant :

| bande ($cm^{-1}$) | interprétations possibles | référence |
|---|---|---|
| 1340 | pic D1 du graphite microcristallin | [NS79] |
| 1360 | pic D2 du graphite microcristallin | [NS79] |
| 1490 | pic dû à la vibration d'un demi-cercle des cycles aromatiques | [CDW75] |
| | ou bien contribution de la densité d'états | [NS79] |
| | des phonons dans une cristal graphitique de taille finie | |
| 1580 | pic G du graphite | [TV94] |
| 1620 | pic D' du graphite microcristallin | [NS79] |

TABLEAU 5.1 – Liste des différents pics utilisés pour fitter les spectres Raman de nos échantillons.

La figure 5.23 montre les spectres Raman mesurés, leurs reconstructions ainsi que les pics utilisés pour réaliser ces dernières.

Nous pouvons remarquer que l'intégralité d'entre aux correspondent à des structures cristallines du graphite, donc à une configuration $sp^2$. Aucun des pics caractéristiques des

configurations du carbone $sp^3$ dans la zone 1100-1400 $cm^{-1}$ (par exemple 1140 $cm^{-1}$ pour les nanocristaux de diamant [NGLS88] ou 1331 $cm^{-1}$ pour le diamant cubique [SR70, TK70b]) ne sont visibles quelles que soient les conditions expérimentales choisies. Par conséquent les dépôts observés par imagerie MEB ont une structure graphitique, et sont certainement eux aussi érodés par le plasma. Il y a donc probablement compétition entre érosion et redéposition sur la surface de l'échantillon.

De plus, nous voyons que les pics G et D1/D2 sont bien définis et que leur largeur à mi hauteur est relativement fine (inférieure à 80 $cm^{-1}$). Cela nous indique que nous avons affaire à du graphite désordonné et pas à du carbone amorphe.

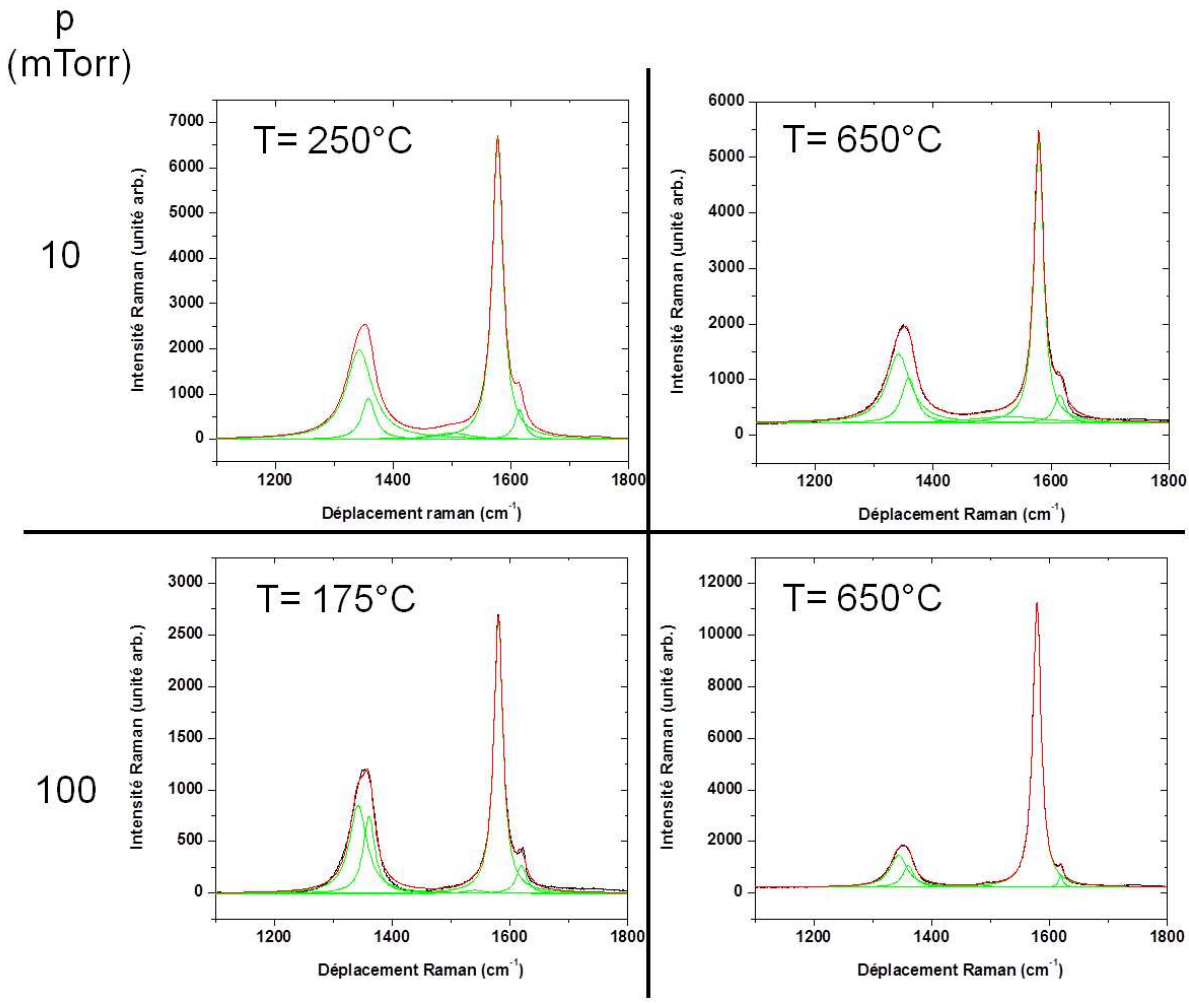


FIGURE 5.23 – Spectres Raman d'échantillons exposés à un plasma d'hydrogène pur dans les conditions suivantes : $p = 10$ ou 100 mTorr et avec ou sans chauffage actif du porte-échantillon. Apparaissent les bandes suivantes : 1340, 1360, 1490, 1580 et 1620 $cm^{-1}$.

Un autre phénomène intéressant est que la bande D du graphite à 1350 $cm^{-1}$, liée aux défauts cristallins, est dédoublée en deux pics à 1340 et 1360 $cm^{-1}$. Ce phénomène a déjà été reporté dans la littérature [NS79] et est observé lorsque la dimension caractéristique des cristaux de graphite de l'échantillon analysé est inférieure à 10 nm, c'est-à-dire très désordonné. Afin de vérifier que nous sommes bien dans ce cas nous avons utilisé la relation de Tuinstra permettant d'estimer la dimension caractéristique de cristallisation $L_\alpha$ :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C}{L_\alpha} \quad avec \quad C = 4.4nm \quad [\text{TK70a, KW89}] \tag{5.11}$$

où $I_D$ et $I_G$ sont les intensité respectives des pics D et G, et $L_\alpha$ la dimension caractéristique de cristallisation du graphite analysé.

Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau 5.2 suivant :

| pression (mTorr) | chauffage | $L_\alpha$ (nm) |
|---|---|---|
| 10 | sans | 11.6 |
| 10 | avec | 12.1 |
| 100 | sans | 9.8 |
| 100 | avec | 27.0 |

Tableau 5.2 – Calcul des différents $L_\alpha$ correspondant aux conditions des spectres de la figure 5.23.

Contrairement à ce qui a été dit plus tôt, à part pour la condition à 100 mTorr sans chauffage du porte-échantillon, tous les $L_\alpha$ sont supérieurs à 10 nm. Cela peut s'expliquer par le fait que la spectroscopie Raman sonde probablement une partie de l'échantillon initial sous la couche altérée par l'exposition au plasma. La conséquence de cela est qu'une contribution supplémentaire est probablement apportée au pic G du graphite par l'échantillon non altéré. Donc, cela diminue la valeur du rapport $I_D/I_G$. Il est alors probable que les $L_\alpha$ soient surévalués à cause de l'inhomogénéité de nos échantillons en profondeur.

Malgré tout, des comparaisons entre les échantillons peuvent être faites. En effet, nous voyons que le fait de chauffer le porte échantillon augmente la dimension caractéristique des cristaux de graphite pour les deux pressions. Nous pouvons donc supposer que le fait de chauffer l'échantillon permet de faciliter l'organisation des cristaux de graphite et de réduire le nombre de défauts cristallins. Cette augmentation est plus importante à 100 mTorr qu'à 10 mTorr. Cela s'explique par le fait que la différence de température est plus importante entre les échantillons à 100 mTorr que pour ceux à 10 mTorr. En effet, la température mesurée au niveau du porte-échantillon (lorsque ce dernier n'est pas chauffé activement pendant l'expérience) atteint les 250°C à 10 mTorr alors qu'elle reste à 175°C

à 100 mTorr. La différence de température étant plus faible, il n'est pas surprenant que son effet soit moindre à 100 mTorr.

Enfin, aucune fluorescence n'est visible sur les spectres acquis. Nous pouvons en conclure qu'il y a trop peu d'hydrogène implanté dans notre échantillon pour que cela soit visible.

### c) Après exposition à un plasma d'argon pur

Nous avons également analysé des échantillons ayant subi une exposition à un plasma d'argon pur. Dans la mesure où la température n'affectait pas le type d'éléments déposés sur la surface, et que le fait de chauffer le porte-échantillon augmentait la quantité de particules déposées sur la surface, seules les conditions à 10 et 100 mTorr en chauffant le porte-échantillon ont été analysées.

La figure 5.24 montre les spectres obtenus pour les échantillons ayant été exposés à un plasma d'argon pur à la pression de : (a) à 10 mTorr et (b) à 100 mTorr. Ils ont pu être reconstruit en utilisant les cinq pics utilisés pour les échantillons exposés au plasma d'hydrogène (décrits dans le tableau 5.1).

Comme pour les échantillons précédents, les pics D et G sont bien définis, et leur largeur à mi-hauteur est relativement faible. Nous sommes donc encore en présence de graphite désorganisé et pas de carbone amorphe. Par contre, à la différence de précédemment, les spectres obtenus à 10 et 100 mTorr sont très similaires. Cela n'est pas très surprenant car les vitesse de gravure estimées en figure 5.12 sont très proches et les images MEB des échantillons (figures 5.19 et 5.21) montrent sensiblement les mêmes choses.

Nous avons ici aussi mesuré les dimensions caractéristique de cristallisation $L_\alpha$ en utilisant la relation de Tuinstra, et les résultat calculés sont présentés dans le tableau 5.3 suivant :

| pression (mTorr) | chauffage | $L_\alpha$ (nm) |
|---|---|---|
| 10 | avec | 23.0 |
| 100 | avec | 24.1 |

Tableau 5.3 – Calcul des différents $L_\alpha$ correspondants aux conditions des spectres de la figure 5.24.

Les deux valeurs sont pratiquement identiques. Cela n'est pas surprenant car les images MEB de ces surface sont similaires avec une faible quantité de matière redéposée et notamment pas de plaques de dépôt. Cependant, comme pour les échantillons exposés à un plasma d'hydrogène en étant chauffés, l'augmentation de la pression a pour conséquence

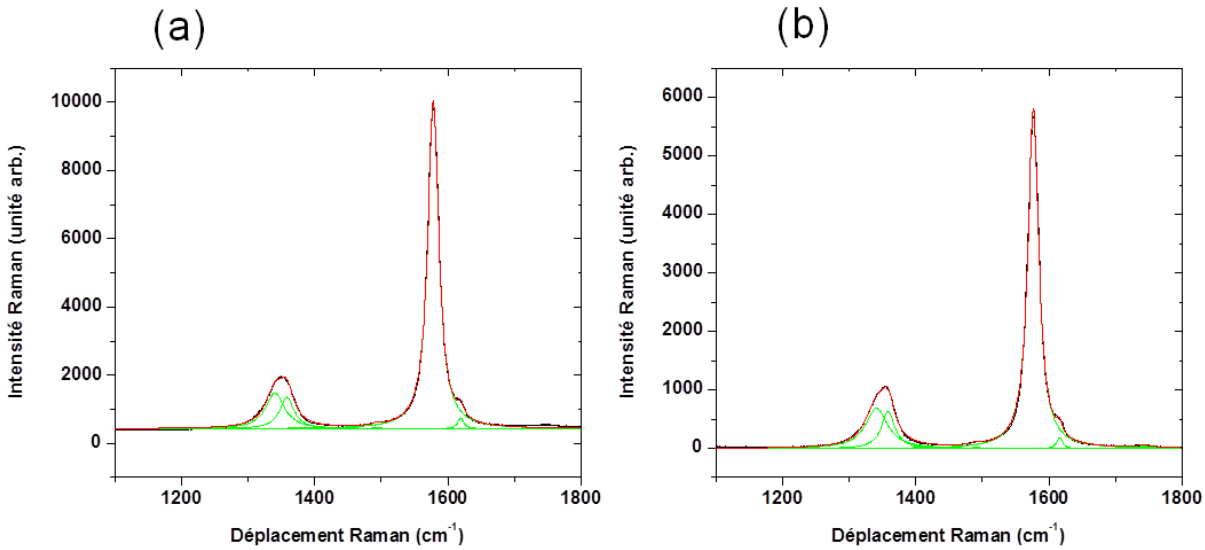


FIGURE 5.24 – Spectres Raman d'échantillons exposés à un plasma d'argon pur avec chauffage actif du porte-échantillon pour $p =$ (a) 10 et (b) 100 mTorr et sa décomposition à partir des bandes : 1340, 1360, 1490, 1580 et 1620 $cm^{-1}$.

une légère croissance du $L_\alpha$. Nous pouvons donc supposer que la gravure par le plasma d'argon voit son efficacité diminuer légèrement, bien que les mesures de perte de masse soient trop faibles pour le voir clairement sur la figure 5.12.

## 5.5 Étude de la gravure des composites carbone-carbone Sepcarb N11 utilisés dans Tore Supra

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'effet de la source plasma sur des échantillons de composite carbone-carbone de type N11. Ces derniers sont utilisés sur la première paroi face au plasma au niveau du limiteur du tokamak Tore Supra.

### 5.5.1 Étude du la perte de masse

Afin de contrôler la surface gravée, le morceau de tuile placé sur le porte échantillon est masqué par une pièce en inox, afin que seul un disque de 15 mm de diamètre de la surface soit exposé au plasma. Dans la mesure où les résultats précédents ont donné les vitesses de gravure les plus importantes à 10 mTorr, nous avons choisi cette valeur. Nous avons alors réalisé quatre expériences sur des échantillons de N11 : deux en plasma d'hydrogène et deux en plasma d'argon, à chaque fois avec et sans chauffage additionnel. Dans la mesure

où nous nous attendions à une moins bonne efficacité de gravure, les expériences ont duré 6h (au lieu de 4h comme pour les échantillons de graphite).

Les mesures de perte de masse ont donné les résultats résumés dans la tableau 5.4 :

| mélange gazeux ($H_2/Ar$) | chauffage | perte de masse $\Delta m$ (mg) |
|---|---|---|
| 100/0 | sans (250°C) | 4.7 |
| 100/0 | avec (650°C) | 6.2 |
| 0/100 | sans (300°C) | 2.8 |
| 0/100 | avec (650°C) | 3.0 |

TABLEAU 5.4 – Défauts de masse $\Delta m$ mesurés sur les échantillons de N11 après 6h d'exposition au plasma pour les différentes conditions expérimentales.

Les images MEB de ces échantillons présentées dans la sous-section suivante, mettent en évidence une différence significative de l'efficacité de gravure selon les éléments du matériau composite. Il ne nous a donc pas paru pertinent d'estimer une vitesse moyenne de gravure pour ces échantillons. Dans la mesure où pour chaque expérience la même surface est exposée au plasma (un disque d'environ 4.5 $cm^2$), la quantité de matière perdue permet malgré tout de comparer les expériences en termes d'efficacité générale de gravure.

Nous observons les mêmes comportements sur le N11 que ceux déjà observés sur le GrFl 125. La gravure est plus efficace en plasma d'hydrogène qu'en argon (environ d'un facteur 2). De plus le fait de chauffer le porte-échantillons, permet d'obtenir une gravure significativement plus efficace en plasma d'hydrogène, et sensiblement similaire en plasma d'argon.

Par contre, là où la gravure du GrFl 125 à 10 mTorr était beaucoup plus faible en plasma d'argon qu'en hydrogène, on ne retrouve ici qu'un facteur de 1,5 à 2. Deux phénomènes peuvent expliquer cela. Dans un premier temps il est possible que la gravure chimique par l'hydrogène atomique soit moins efficace sur le N11 que sur le GrFl 125. En effet, le N11 est un composite constitué de fibres de carbones et d'une matrice carbonée. Nous pouvons imaginer que les fibres de carbone soient moins efficacement érodées par le plasma que la matrice en graphite. L'autre explication possible est que la gravure par l'argon soit plus efficace sur le N11 que sur le GrFl 125. Nous ne voyons pas à l'heure actuelle de raison pour laquelle ce serait le cas, mais les études de la section suivante sur l'état de surface devrait permettre confirmer ou d'informer ces hypothèses.

### 5.5.2 Observation de l'état de surface

Nous avons observé par MEB l'état de surface afin de voir si nous retrouvons les mêmes structures que sur les échantillons graphite simple et d'observer la réaction des fibres et de la structure composite à l'exposition au plasma.

#### a) Analyses par MEB

**Après exposition à un plasma $H_2$**

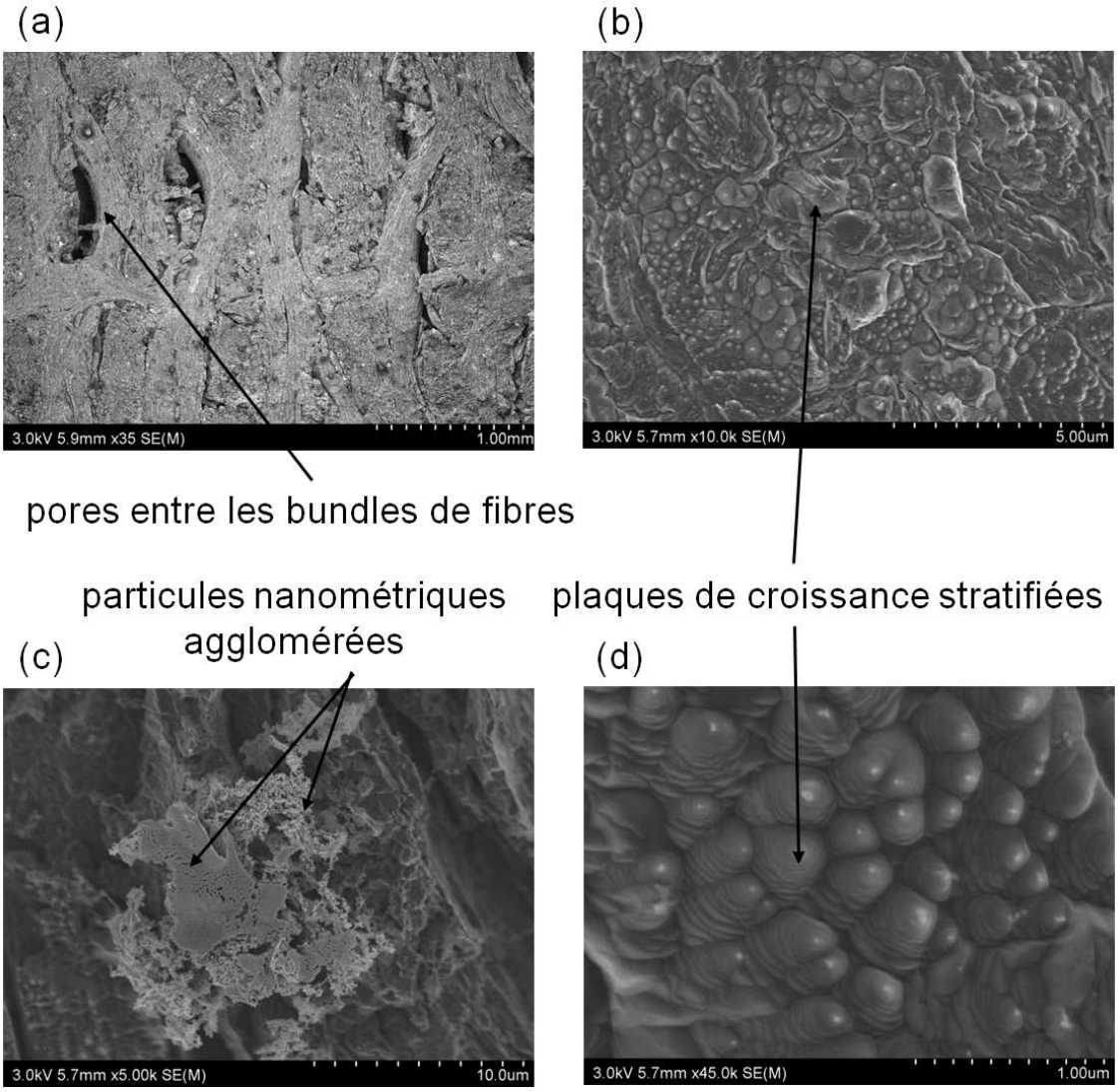


FIGURE 5.25 – Images MEB de la surface d'un échantillon de N11 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 100/0, $p$ = 10 mTorr, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 6h, pas de chauffage additionnel (T = 260°C).

La figure 5.25 montre les images MEB prises de la surface de l'échantillon de N11 exposé à un plasma d'hydrogène à 10 mTorr sans chauffage additionnel.

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer que la gravure fait apparaitre des crevasses entre les faisceaux de fibres de carbone, qui sont bien plus visibles que sur l'échantillon initial (figure 5.5 (b). Cela nous indique que la gravure chimique se fait préférentiellement sur la matrice et que les fibres de carbone sont moins affectées. Cela va dans le sens de notre hypothèse précédente comme quoi la gravure chimique est moins efficace sur le N11 que sur le GrFl 125.

Nous retrouvons également sur la surface les structures que nous avions observé sur le GrFl 15. L'image (c) met en évidence un gros amas ($\sim 10\ \mu m$) de particules nanométriques agglomérées, et les images (b) et (d) montrent des plaques de dépôt semblant être formée de croissances isolées ayant coalescé. Celles-ci présentent une stratification (image (d)) mettant en évidence la croissance en couches. Cela pourrait être du au fait que ces plaques croissent à partir d'éléments en phase gazeuse en plus des phénomènes de surface précédemment cités. Dans ce cas, la partie supérieure de la croissance a un meilleur accès au gaz nourricier par rapport à sa base, ce qui pourrait expliquer cette morphologie.

Nous avons ensuite analysé l'échantillon ayant été exposé au même plasma, mais ayant été chauffé à 650°C. La figure 5.26 présentes les images MEB de sa surface.

Comme dans le cas précédent, la gravure ouvre de gros pores entre les faisceaux de fibres (images (a) et (b)). Par contre, cette fois-ci nous pouvons remarquer que ces derniers sont vraiment apparents (images (a)) et que les fibres les plus proches de la surface ont été érodées (image (b)). Le fait de chauffer l'échantillon permet donc à l'hydrogène atomique de graver les fibres de carbones, ce qui ne semblait pas être le cas précédemment.

Nous remarquons ensuite l'absence de grande plaques de dépôt, et que nous n'observons que quelques croissance isolées, à la différences de l'échantillon de GlFr 125 ayant subi la même expérience. D'un autre côté, quelques poussières "sphériques" apparaissent de même qu'un grand nombre de petits agglomérats filamentaires de particules nanométriques. Le fait de chauffer la surface de l'échantillon semble donc privilégier la formations de particules nanométriques et de poussières sphériques au détriment des plaques de dépôt. Si l'on considère que ces particules nanométriques se forment plus dans le volume du plasma, nous pouvons supposer que le chauffage permet d'éjecter plus efficacement les éléments gravés dans le plasma là où s'agglomèrent ces particules plutôt que de se fixer sur la surface pour donner des dépôts.

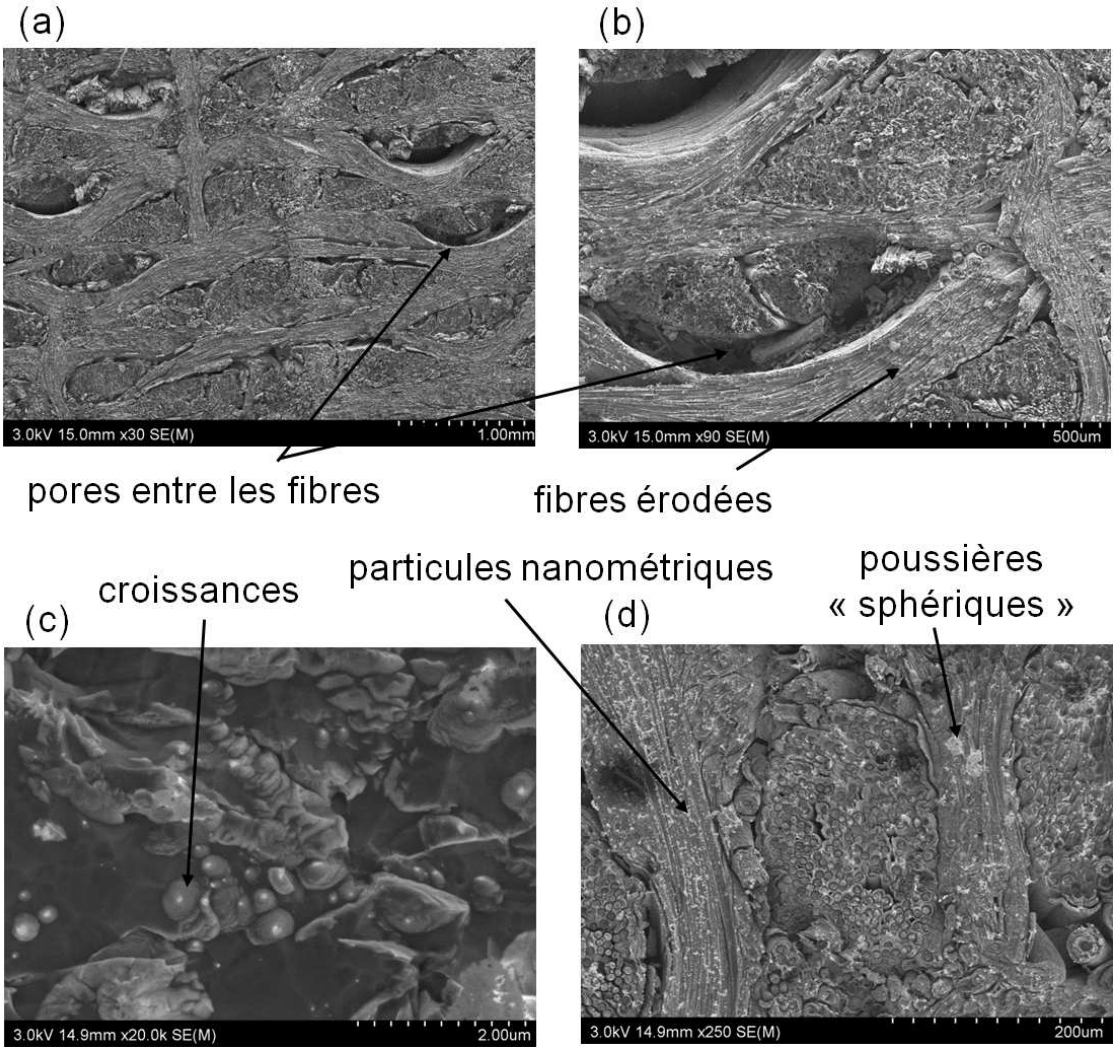


FIGURE 5.26 – Images MEB de la surface d'un échantillon de N11 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 100/0, $p$ = 10 mTorr, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 6h, chauffage du porte-échantillon à 650°C.

**Après exposition à un plasma** *Ar*

Dans un second temps, nous avons étudié la surface des échantillons exposés à un plasma d'argon à 10 mTorr. La figure 5.27 montre les images MEB de l'échantillon ayant été exposé à ce plasma sans chauffage additionnel du porte-échantillon.

Nous voyons sur l'image (a) que la surface est beaucoup plus proche du matériau initial que des échantillons exposés à un plasma d'hydrogène, même si la gravure semble avoir révélé un pore intérieur dans la zone étudiée.

Un agrandissement permet d'observer deux types de structures. Dans un premier temps

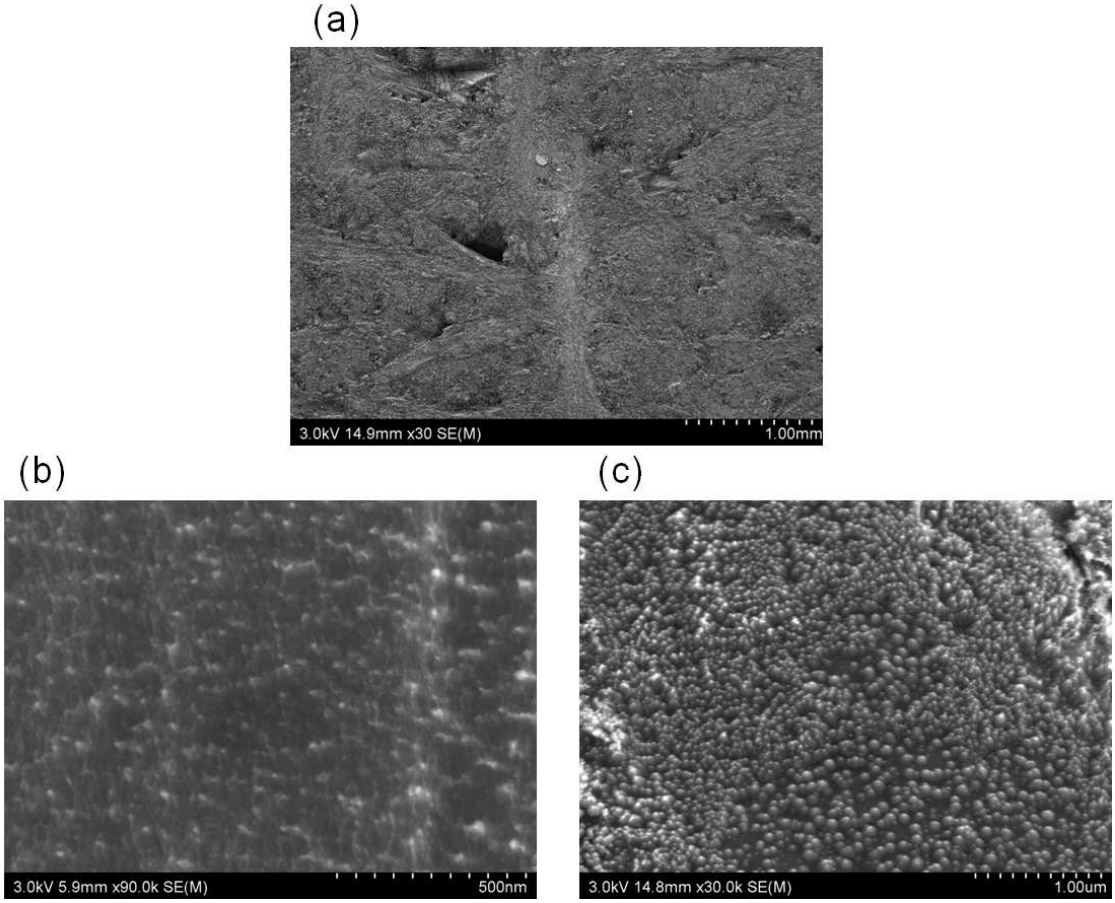


FIGURE 5.27 – Images MEB de la surface d'un échantillon de N11 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 0/100, $p$ = 10 mTorr, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 6h, pas de chauffage additionnel (T = 300°C).

certaines parties semblent présenter une topographie comme visible sur l'image (b). Celle-ci est très similaire celle mise en évidence sur la figure 1.14 (a) (chapitre 1). Celle-ci montre des structures issues de sublimation assistée par radiation (RES) aidée par de la diffusion de surface sur un échantillon de graphite. Celle-ci permet de graver physiquement du carbone avec des ions relativement peu énergétique (<10 eV) [EP96] par rapport au seuil de pulvérisation ($\sim$ 70 eV). Les structures observées ici pourraient donc bien être dues à la RES, comme nous en avons déjà émis l'hypothèse pour le GrFl 125.

Enfin, le deuxième type de structure observé correspond à des zones présentant une très forte densité de croissances isolées de forme sphérique, comme le montre l'image (c). Celles-ci ressemblent à ce que nous avons pu observer sur l'échantillon de GrFl 125 ayant subi le même traitement (figure 5.18), si ce n'est qu'elles sont beaucoup plus nombreuses. Le fait que les temps de gravure soient plus longs pour le N11 pourrait expliquer cela, mais

cette forte densité pourrait également être le signe d'une plus grande efficacité de gravure par le plasma d'argon par rapport au GrFl 125, comme émis dans la seconde hypothèse de la section précédente.

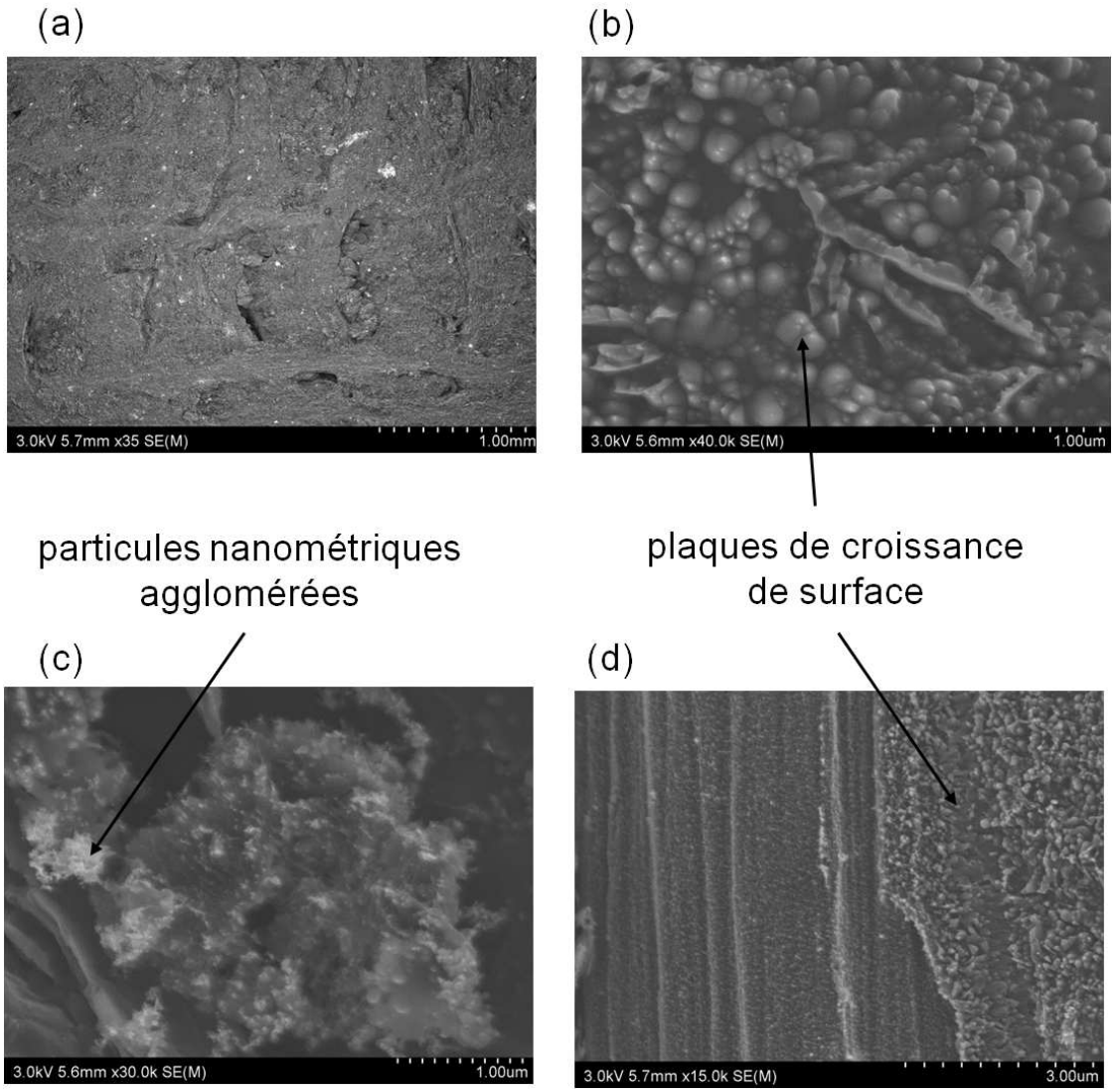


FIGURE 5.28 – Images MEB de la surface d'un échantillon de N11 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 0/100, $p$ = 10 mTorr, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 6h, chauffage du porte-échantillon à 650°C.

Enfin nous avons analysé la surface de l'échantillon de N11 ayant subi une exposition à un plasma d'argon à 10 mTorr, en chauffant le porte-échantillon à 650°C (voir figure 5.28).

La surface montrée sur l'image (a) ne semble pas très différente de celle sans chauffage

additionnel. Cependant, un plus fort grandissement montre que l'intégralité de la surface est recouverte de croissances isolées ayant coalescé (image (b) et (d)). Elles sont présentes à la fois sur la matrice (image (b)) et sur les fibres de carbones affleurant (image (d)). Nous pouvons également ajouter qu'elle sont environ deux fois plus grosses que celles visibles sans chauffage additionnel (figure 5.27 (c)). Dans ces conditions, le fait de chauffer l'échantillon semble avoir favorisé significativement l'effet de surface, à la différence des expérience en plasma d'hydrogène. Il semblerait donc que les processus à l'origine de ces croissances ne soient pas les mêmes selon le gaz utilisé. Ce phénomène n'a pas été observé sur le GrFl 125 (figure 5.19). Ce comportement est donc probablement lié à la structure de l'échantillon. Dans la mesure où les blocs graphitiques composant la matrice sont très différents de ceux composant le GrFl 125 influe sur cette efficacité de croissance de surface. Par exemple, la rugosité de la surface du N11 pourrait favoriser l'apparition de sites de nucléation par rapport au GrFl 125 dont les plaques sont très lisses.

Enfin, nous retrouvons localement des amas de nanoparticules agglomérées déposés sur la surface. Comme précédemment le chauffage de l'échantillon semble avoir augmenté la création de nanoparticules. Le fait que cela soit observé indépendamment du gaz utilisé semble indiquer que la température joue un rôle significatif dans l'éjection des éléments gravés pour leur permettre de former ces nanoparticules.

En conclusion nous avons retrouvé un certain nombre de comportement similaires entre le GrFl 125 et le N11, notamment le fait que le chauffage de l'échantillon favorise la formation de poussières qui sont de toutes manières plus nombreuses en plasma d'hydrogène qu'en plasma d'argon. Nous avons également observé des comportements allant dans le sens des deux hypothèses avancées pour expliquer l'écart moindre d'efficacité de gravure entre le plasma d'argon et celui d'hydrogène. Il est donc possible que les deux hypothèses soient valides pour expliquer ce phénomène. Enfin nous avons aussi mis en évidence des différences entre les deux types d'échantillons par rapport aux dépôts se formant à la surface lorsque le porte-échantillon est chauffé. Cela peut s'expliquer par la le fait que le N11 est composé d'éléments graphitiques ayant une géométrie très différente, privilégiant l'occurrence de nombreux sites de nucléation.

#### b) Analyses par spectroscopie Raman

Comme pour les échantillons de GrFl 125, nous avons utilisé la spectroscopie Raman afin d'étudier la structure cristalline des éléments de surface.

La figure 5.29 montre le spectre Raman du N11 initial. Il a pu être reconstruit avec les cinq bandes données auparavant dans le tableau 5.1 Nous pouvons remarquer qu'à la différence du GrFl 125, les bande D et D' caractéristiques du graphite désordonné appa-

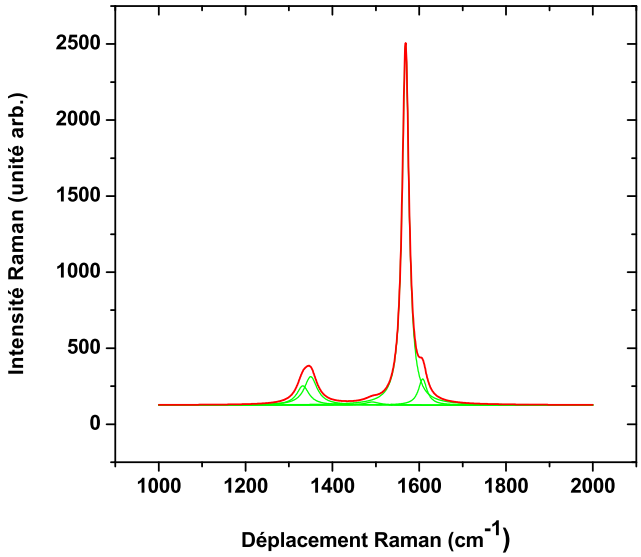


FIGURE 5.29 – Spectre Raman d'un échantillon vierge de composite N11. La décomposition fait apparaître les bandes suivantes : 1340, 1360, 1490, 1580 et 1620 $cm^{-1}$.

raissent même sur l'échantillon de départ. L'apparition de cette bande D peut être due à la présence de carbone amorphe dans la matrice, ou bien à la présence des fibres de carbone si leur graphitisation n'est pas parfaite, ce qui est souvent le cas [MTG96]. Sa dimension caractéristique de cristallisation $L_\alpha$ vaut 28.3 nm.

Nous avons ensuite analysé les échantillons dont nous avons montré les images MEB précédemment. Les spectres correspondant et leur décomposition sont visibles dans la figure 5.30.

Comme pour le GrFl 125, tous les spectres restent caractéristiques du graphite désorganisé. Encore une fois, cela est probablement du au fait que nous sondons une partie de l'échantillon non altéré en même temps que les structures de surface.

Les $L_\alpha$ correspondants sont résumés dans le tableau 5.5 suivant :

Dans un premier temps, comme nous pouvions nous y attendre, nous observons que pour toutes les conditions expérimentales, $L_\alpha$ diminue après exposition de l'échantillon au plasma. Les processus de gravure ont donc pour effet de désorganiser la structure cristalline de la surface. De plus, comme pour le GrFl 125, le fait de chauffer le porte-échantillon augmente significativement le $L_\alpha$. Ici aussi, le chauffage doit orienter les plans de graphite et faciliter la correction des défauts cristallins, que ce soit pour la surface érodée ou pour les structures se déposant sur celle-ci.

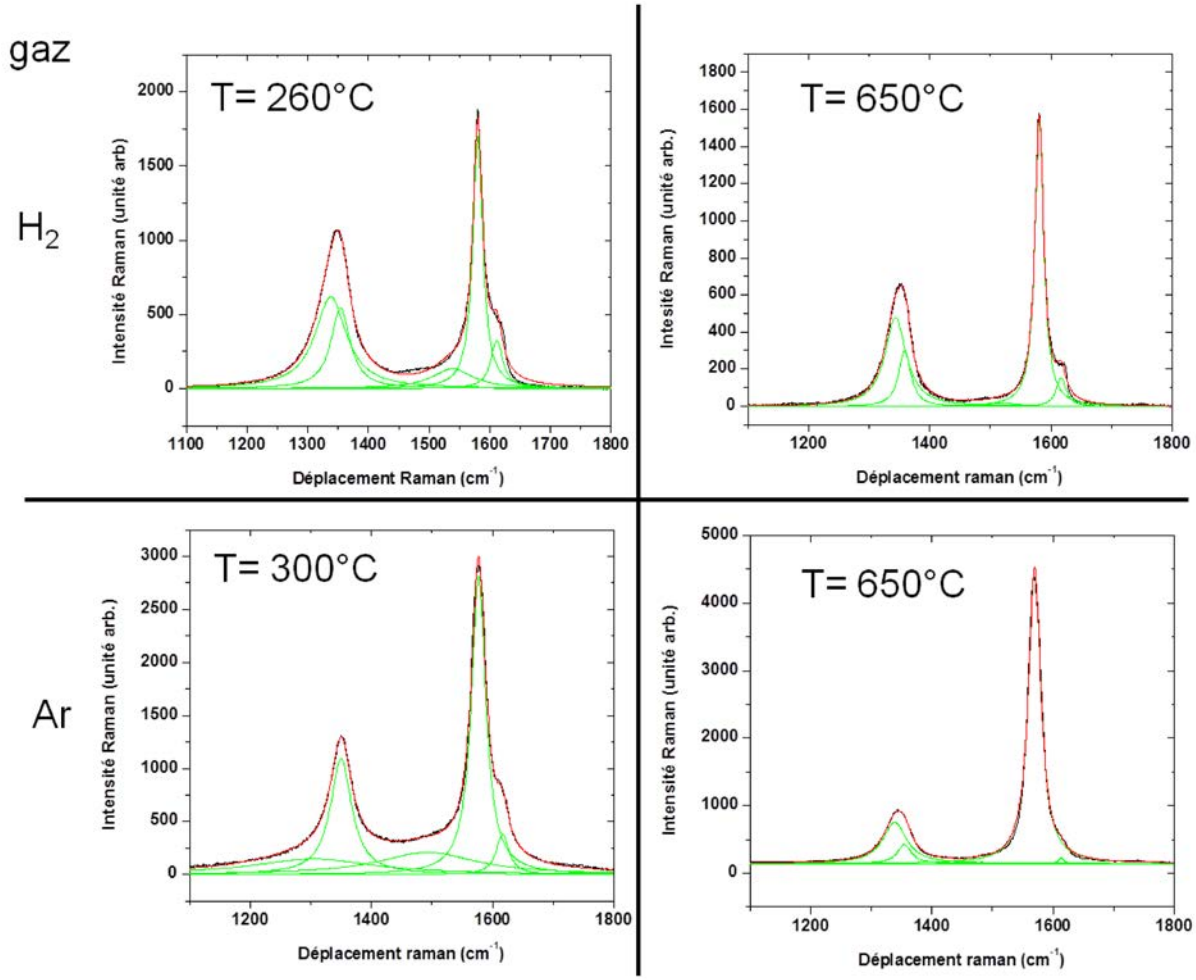


FIGURE 5.30 – Spectres Raman d'échantillons de N11 exposés à un plasma dans les conditions suivantes : gaz : $Ar$ ou $H_2$ et avec ou sans chauffage actif du porte-échantillon. Apparaissent les pics suivants : 1340, 1360, 1490, 1580 et 1620 $cm^{-1}$.

| gaz | chauffage | $L_\alpha$ (nm) |
|---|---|---|
| $H_2$ | sans | 7.5 |
| $H_2$ | avec | 10.6 |
| $Ar$ | sans | 10.2 |
| $Ar$ | avec | 21.7 |

TABLEAU 5.5 – Calcul des différents $L_\alpha$ correspondant aux conditions des spectres de la figure 5.30.

Enfin, aucune fluorescence pouvant indiquer une forte implantation d'hydrogène dans l'échantillon n'a été détectée.

## 5.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons dans un premier temps cherché à optimiser la source d'hydrogène atomique. Les mesures de vitesse de gravure sur des échantillons de graphite ont montré que dans un plasma d'hydrogène pur, la gravure était d'autant plus efficace que la pression était basse dans la gamme 10-100 mTorr. De plus, le fait de chauffer le porte-échantillon à 650°C a pour conséquence d'augmenter significativement les vitesses de gravure. Nous avons donc réussi à obtenir une source d'hydrogène atomique capable de graver efficacement des échantillons de graphite. Nous avons proposé une corrélation de ces résultats à des mesures de densité relative d'hydrogène atomique obtenue par TALIF. Celle-ci a montré un comportement inversement proportionnel à celui de la vitesse de gravure dans la gamme 10-50 mTorr. Une étude des différents termes source et perte d'hydrogène atomique au centre de la chambre de diffusion a permis de proposer une explication à ce phénomène. En effet, dans nos conditions, la cinétique de l'hydrogène atomique semble régie par les variations des flux issus de processus de diffusion dont le coefficient varie inversement proportionnellement à la pression. D'un autre côté, la vitesse de gravure est proportionnelle à $p$ puisqu'elle est directement liée à la diffusion vers les parois du réacteur. En conclusion, la densité d'hydrogène atomique n'est pas un critère permettant à lui seul d'optimiser la source, mais que c'est bien le flux d'atomes d'hydrogène arrivant sur la surface qui importe (bien que nous n'y ayons pas accès actuellement). A titre de comparaison des expériences de gravure ont été réalisées en plasma d'argon. Les vitesses de gravure résultantes sont très faibles, ce qui n'est pas surprenant puisque nous n'accélérons pas les ions $Ar^+$ vers la surface. De plus nous n'avons pas observé d'influence particulière de la pression ou du chauffage de l'échantillon.

L'analyse de l'état de surface des échantillons a révélé que les processus de gravure permet la création de différentes structures que l'on retrouve sur la surface des échantillons. Nous avons pu y voir des sites de nucléation isolés dont la croissance en surface donnait dans certaines conditions des plaques de dépôt sur la surface. Ces plaques pourraient correspondre au début de la formation des dépôts observés dans les tokamaks. Nous avons également observées des nanoparticules de dimension variées (de 10 à quelques centaines de nm) se formant probablement dans le volume du plasma avant de se redéposer. Des poussières sphériques étaient également visibles, bien que le doute subsiste sur leur processus de formation.

Les analyses Raman de la structure de surface sont systématiquement caractéristiques de graphites désordonnés avec des bandes D et G bien définies, et aucun signe de structures $sp^3$ n'a pu être observé. Elles ont révélé que le fait de chauffer l'échantillon semble

limiter le nombre de défauts cristallins, quel que soit le gaz choisi pour graver l'échantillon. Enfin, les spectres n'ont révélé aucun indice d'une hydrogénation importante de la surface. Cependant, étant donné que nous sommes à basse pression, ce résultat n'est pas surprenant.

Enfin, nous avons analysé la gravure des tuiles de composite à fibres de carbone N11 utilisées pour le limiteur de Tore Supra. Celle-ci a été mesurée par perte de masse, confirmant l'efficacité de la source d'hydrogène atomique. L'étude de leur surface par MEB a mis en évidence la gravure préférentielle par l'hydrogène atomique de la matrice par rapport aux fibres de carbone, ces dernières n'étant légèrement gravées que dans nos conditions optimales (10 mTorr et porte-échantillon chauffé à 650°C). Cela a pour conséquence de générer une forte porosité, en accord avec la littérature. De plus, leur surface présente les mêmes structures que celle du graphite. Les expérience en plasma d'argon ont également permis de retrouver des états de surface proches de ceux observés dans la littérature.

Enfin, leur analyse par spectroscopie Raman a donné des résultats différents de ceux du graphite, mais cela peut être expliqué par la nature composite de l'échantillon.

En conclusion, la source d'hydrogène atomique que nous avons développé ici nous a permis d'initier les premières expériences de gravure chimique sur des échantillons carbonés. L'observation des surfaces de ceux-ci a mis en évidence des structures se rapprochant de celles obtenues dans les tokamaks, comme le résume la figure 5.31. Dans un premier temps, la gravure chimique de la surface génère la formation de plaques de dépôt qui rappellent fortement les croissances en pointes obtenues dans les tokamaks Tore Supra et TEXTOR (figure 5.32). Ces dépôts sont visibles à la fois sur les échantillons de graphite (a), et sur ceux de composite N11 (b). De plus, la gravure génère une porosité importante dans les faisceaux de fibres de carbone (c), phénomène également observé sur les tuiles irradiées de Tore Supra.

Ces résultats justifient l'orientation de notre étude, et nous permet de dire que ce réacteur devrait permettre d'étudier à l'avenir les processus de formation de ces structures (agglomérats de nanoparticules carbonées et plaques de dépôts issus de croissances isolées notamment).

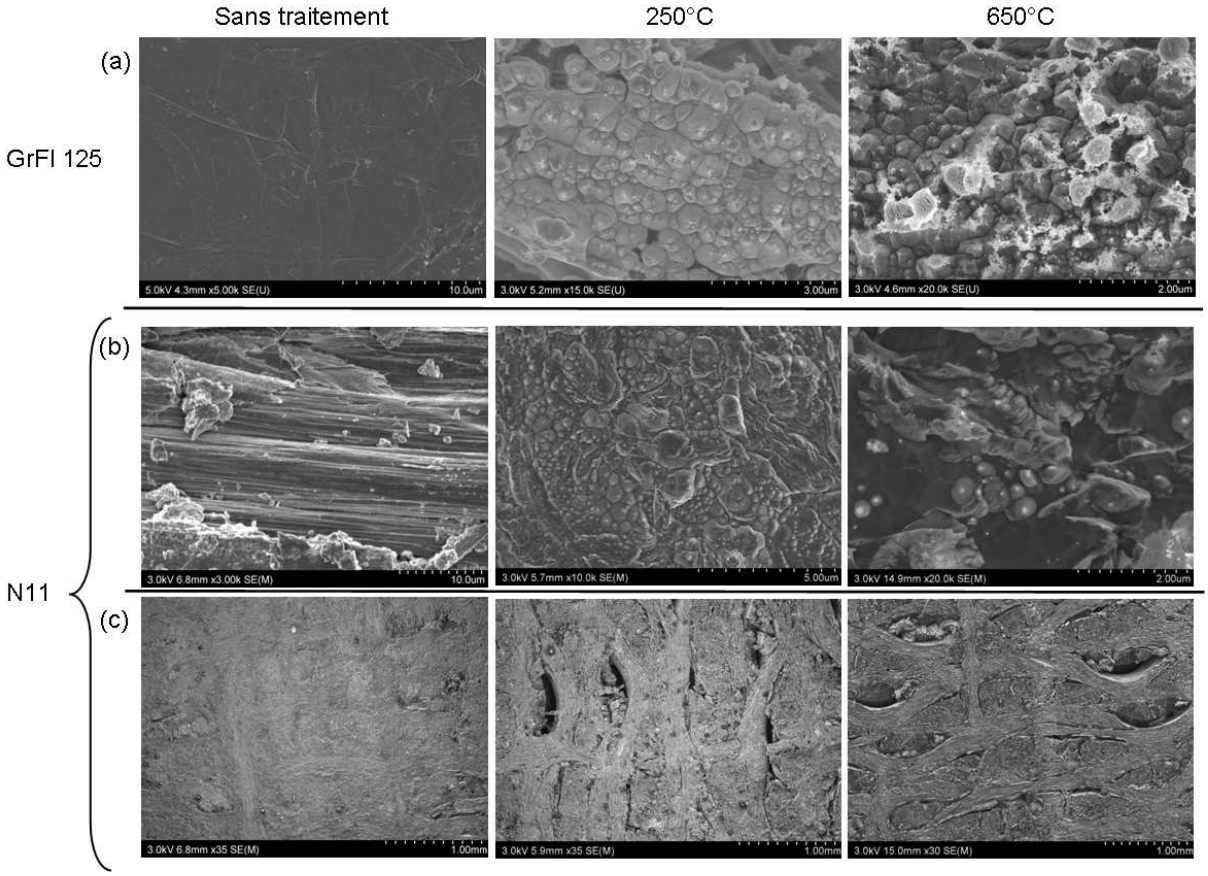


FIGURE 5.31 – Images MEB mettant en évidence les effets principaux de la gravure chimique : apparition de plaques de dépôts issu de la coalescence de croissances isolées (a) sur le graphite GrFl 125 et (b) sur le composite N11 ; (c) ouverture de pores entre les faisceaux de fibres de carbone sur les échantillons de composite N11.

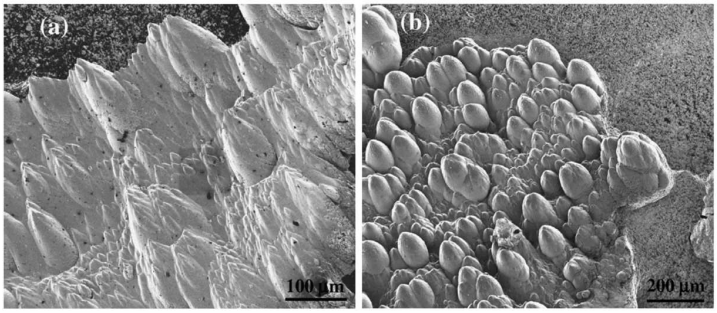


FIGURE 5.32 – Images MEB montrant les dépôts en pointe collectés sur les parois des tokamaks (a) TEXTOR et (b) Tore Supra. [RMD+07]

# Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude des interaction plasma-paroi dans les réacteurs de fusion par confinement magnétique. En effet, l'érosion des parois des tokamaks consécutive à leur exposition au plasma génère des impuretés et des poussières. Ces éléments forment des dépôts à la surface qui posent notamment un sérieux problème de sécurité à cause de leur forte rétention du tritium radioactif. Cette érosion est particulièrement efficace sur les matériaux carbonés, dont sont équipés plusieurs tokamaks en fonctionnement (Tore Supra, TEXTOR) et dont sera équipé le premier divertor du futur tokamak ITER.

L'objectif de cette thèse est créer une source plasma d'hydrogène atomique à très basse pression afin d'étudier la gravure chimique de surfaces carbonée dans des conditions similaires aux plasmas de bord des tokamaks. Les travaux expérimentaux de cette thèse ont comporté deux grandes étapes.

La première a été de caractériser le nouveau réacteur à configuration hélicon développé pour cette thématique de recherche. Une analyse systématique de l'effet des paramètres expérimentaux (puissance RF injectée, champs magnétiques de couplage et de confinement, pression, et mélange gazeux) sur les densités des ions et des électrons nous a permis de déterminer les conditions d'obtention des modes de couplage capacitif, inductif, TG simple, et hélicon à bas champ dans l'argon pur. Parmi ces derniers, seuls les modes inductif et hélicon à bas champ se sont révélés intéressant pour générer un plasma dense au centre de la chambre de diffusion. Cependant, les mesures de la densité électronique par sonde de Langmuir ont clairement montré qu'avec la limitation de notre générateur RF à 1 kW, le mode le plus efficace était le couplage inductif ($n_e \sim$ quelques $10^{11}$ $cm^{-3}$). De plus, en ajoutant de l'hydrogène dans le réacteur, le mode hélicon à bas champ n'est plus accessible dès 50% d'hydrogène. Nous avons donc conclu que le mode inductif était celui que nous utiliserions pour nos expériences de gravure.

Cette caractérisation a également mis en évidence une importante différence de comportement entre la densité électronique et celle des ions argon métastables en mode inductif lorsque le champ magnétique de confinement est augmenté. En effet, alors que $n_e$ augmente avec $B_{diff}$, celles des états métastables diminue à partir d'une certaine valeur

de $B_{diff}$, montrant ainsi que la mesure des niveaux métastables d'$Ar^+$ peut ne pas être représentative de la densité réelle des ions $Ar^+$. L'étude de ce phénomène a nécessité la mise en place de quatre dispositifs de fluorescence induite par laser pour sonder l'argon, et le développement d'un modèle simple permettant de reconstituer les évolutions expérimentales de la densité d'argon neutre à l'état métastable. Il en a été déduit que la diminution de la densité des états métastables de l'argon neutre et ionisé est corrélée à la température électronique, et que ce phénomène est dû à un dépeuplement de ces niveaux par collisions électroniques vers des niveaux supérieurs, l'augmentation du champ magnétique de confinement favorisant ces dernières par rapport aux réactions de création. Notons aussi que dans ces conditions, l'ionisation à partir du niveau métastable de l'argon neutre est un terme source fondamental de densité électronique qui doit être pris en compte dans les modèles.

La deuxième étape s'est focalisée sur la source d'hydrogène atomique et sur la gravure chimique. Nous avons exposé des échantillons à différentes conditions plasmas et nous avons estimé leur vitesse de gravure. Nous avons alors déterminé que la gravure chimique est d'autant plus efficace que la pression est basse ($\sim$3 $\mu m/h$ à 10 mTorr contre $\sim$0,7 $\mu m/h$ à 100 mTorr), et que cela est certainement la conséquence d'une augmentation significative du flux d'hydrogène atomique arrivant sur la surface car le coefficient de diffusion de l'hydrogène atomique est inversement proportionnel à la pression. Les mesures de densité relative d'hydrogène atomique ont d'ailleurs confirmé cette forte perte par diffusion à basse pression puisque la densité mesurée à 10 mTorr est 2 à 3 fois plus faible qu'à 100 mTorr. Il est évident que dans ces conditions, la densité seule n'est pas un paramètre suffisant sur lequel nous pouvons nous appuyer pour chercher à optimiser la source d'hydrogène atomique. En effet, un maximum d'hydrogène mesuré ne signifie pas un optimum de vitesse de gravure, bien au contraire, car il est fondamental de ternir compte des pertes par diffusion vers les surfaces, et d'estimer les flux. Nous avons également observé l'influence positive du chauffage de l'échantillon dans la gamme 175-650°C sur la vitesse de gravure qui est multiplié par un facteur de 1,3 à 2, en accord avec la littérature.

Les analyses de la surface par microscopie électronique à balayage ont montré trois types de structures : des agglomérats de nanoparticules, des poussières sphériques (toutes deux obtenues dans les tokamaks) de tailles diverses et de la croissance sur la surface.

Cette dernière apparait sous forme de germes isolés dans les conditions de faible vitesse de gravure (100 mTorr) ou bien sous forme de plaques stratifiées issues de la coalescence de ces croissances isolées lors d'une gravure plus efficace (10 mTorr). Ces plaques s'approchent des dépôts en pointe retrouvés sur les tuiles des tokamaks, leurs différentes morphologies étant essentiellement dues à la quantité de carbone érodé qui est très importante dans

les tokamaks et génère des filons épais. Le fait d'améliorer encore la vitesse de gravure dans notre réacteur en chauffant l'échantillon augmente légèrement la quantité d'éléments carbonées présents sur la surface. Leur structure est étudiée par spectroscopie Raman et correspond globalement à celle du graphite désordonné, comme certains des dépôts obtenus dans les tokamaks. La longueur de cohérence $L_\alpha$ qui traduit le désordre introduit est de l'ordre de ∼10 nm pour les surface exposées à un plasma à 10 mTorr (avec et sans chauffage additionnel) et à 100 mTorr avec chauffage à 650°C, et de l'ordre de ∼25 nm à 100 mTorr sans chauffage.

Pour compléter et comparer nos études, nous avons également soumis des échantillons à des plasmas d'argon pur. Ils n'ont alors été que faiblement gravés, sans doute par sublimation assisté par irradiation ionique (RES) et non par pulvérisation directe, dans la mesure où nous ne polarisions pas les échantillons pour accélérer les ions arrivant sur leur surface ($|V_p - V_f| < 10$ V). La vitesse de gravure physique est dans nos conditions à la fois insensible à la pression et au chauffage de l'échantillon. Nous avons en général retrouvé une quantité relativement faible d'éléments sur la surface, c'est-à-dire des croissances restant essentiellement à l'état de germes nanométriques, et quelques poussières et nanoparticules à 10 mTorr. Les spectres Raman de surfaces exposées aux plasmas à 10 et 100 mTorr sont pratiquement identiques, et montrent une structure similaire à celle déjà observée en plasma d'hydrogène pur. Notons cependant que le désordre induit par la gravure sur ces échantillons est relativement faible par rapport aux conditions équivalentes en plasma d'hydrogène, avec un $L_\alpha$ de l'ordre de ∼20 nm.

La dernière partie de ce travail a consisté à réaliser les premières expériences de gravure chimique des composites à fibres de carbone N11 utilisés pour le limiteur de Tore Supra. Les analyses de surface ont clairement mis en évidence une gravure chimique très efficace du matériau (jusqu'à 7 mg de matériau gravé pour une surface de 7 $cm^2$ exposée pendant 6 h). Celle-ci affecte préférentiellement la matrice graphitique par rapport aux fibres de carbone, et une importante porosité apparaît entre celles-ci. De plus, cette gravure a pour conséquences la formation de certaines structures identiques à celles générés sur les échantillons de graphite, c'est-à-dire des plaques de dépôts issues de croissances isolées ayant coalescé et des agglomérats de nanoparticules.

Les composites ont également été exposé à un plasma d'argon pur. Leur surface présente des croissances isolées de l'ordre de 100 à 200 nm de diamètre et des agglomérats de nanoparticules. Si ces structures sont du même type que lors des expériences en hydrogène pur, elles sont en général de dimensions inférieures. De plus, les croissances isolées ne montrent aucun signe de coalescence.

Ces études montrent donc que la gravure chimique semble être le processus le plus à même d'être à l'origine des dépôts en pointes obtenus dans les tokamaks comme Tore Supra.

**Perspectives**

Les résultats prometteurs décrits dans ce manuscrit sont les premiers de cette nouvelle thématique développée au sein de notre équipe. De nombreuses perspectives peuvent être proposées, et j'en donne deux ci-dessous.

Dans un premier temps il serait intéressant d'arriver à augmenter encore plus l'efficacité du plasma à graver les échantillons, afin d'augmenter la tailles des structures de type plaque sur la surface des échantillons. Pour cela, le réacteur nécessite d'être équipé d'un nouveau générateur RF délivrant une puissance deux à trois fois supérieure. Cela permettrait notamment d'approfondir l'analyse des dépôts. Avec une gravure plus efficace, il pourrait être possible d'augmenter leur croissance et de vérifier si ces plaques correspondent bien aux dépôts observés sur les tuiles de tokamaks. De plus, la réalisation de lames minces par FIB (focused ion beam) de ces dépôts permettrait d'en observer la structure interne par microscopie électronique à transmission. Il serait alors également possible de réaliser une étude en fonction du temps d'exposition sur des temps relativement courts afin d'étudier les différentes étapes de leur croissance.

Une autre perspective serait d'étudier l'hydrogénation des échantillons. Encore une fois, avec des temps d'exposition plus longs et une gravure plus efficace, une quantité non négligeable d'hydrogène pourrait être piégée dans les échantillons. Dans ce cas, les groupements $CH_x$ à la surface pourraient peut-être être observés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en réflexion. Des analyses par thermo-désorption programmée seraient également réalisable pour déterminer la quantité d'hydrogène piégé dans l'échantillon.

# Liste des figures


1.1 Réaction de fusion deutérium-tritium. [ITE] . . . . . 8
1.2 Schéma de la configuration tokamak. [tok] . . . . . 10
1.3 Schéma du tokamak Tore Supra (CEA Cadarache). [Che10] . . . . . 11
1.4 Schéma du futur réacteur ITER. [ITE] . . . . . 12
1.5 Section poloïdale (a) d'un limiteur et (b) d'un divertor. [Che10] . . . . . 14
1.6 Phénomènes causés par l'interaction plasma-paroi. . . . . 17
1.7 Photographie d'un secteur du limiteur de Tore Supra faisant apparaître les zones d'érosion et de dépôt. [DRT+09] . . . . . 18
1.8 Dépôts collectés sur les parois des tokamaks (a) TEXTOR et (b) Tore Supra. [RMD+07] . . . . . 19
1.9 Section d'un dépôt collecté dans le tokamak TEXTOR. [Ric08] . . . . . 19
1.10 Images des dépôts en pointe (par MEB à gauche) et de leur structure interne (par microscopie électronique à transmission à droite) issus (a) de Tore Supra et (b) de TEXTOR. [Ric08] . . . . . 20
1.11 Exemple des différents types de structures observés dans les tokamaks. [SPB02] . . . . . 21
1.12 Exemple de poussières récoltée dans le tokamak MAST. [APM+10] . . . . 21
1.13 Spectres Raman de poussières récoltées à divers endroits du tokamak MAST, ainsi que du matériau initial EK 98 (graphite polycristallin). Les légendes de (a) à (d) ne servent qu'à différencier les allures des courbes. [APM+10] 22
1.14 (a) Images MEB montrant les structures en pointes dues à l'exposition de graphite pyrolytique à un flux d'ions argon à 5 keV d'énergie pendant 5 s. haut : incidence normale, bas : angle d'incidence 60°. [USS+98] (b) Ondulations nanométriques dues au bombardement ionique de graphite pyrolytique à un flux d'ion Xe. [Hab01] . . . . . 24
1.15 Images MEB de nanoparticules carbonées obtenues dans une décharge plane d'argon à 200 mbar avec un électrode en graphite [AMR+10] . . . . 25

1.16 Évolution de l'efficacité de gravure du graphite par l'hydrogène atomique en fonction de la température du substrat. • : [DMG97] ; A et B, Ref. [BO75] ; C, Ref. [SAH83] ; D et E, Ref. [Gou75] ; F et G, Ref. [PAHS84] ; H, Ref. [VFP84] ; et I, Ref. [VFP82]. . . . . 26
1.17 Efficacités de gravure du graphite en fonction de la température de l'échantillon mesurées par exposition à un faisceau d'ions (en tirets) et à un plasma inductif ou ICP (points et traits pleins). [TKU+09] . . . . . 27
1.18 Poussières observées après exposition de graphite à un plasma d'hydrogène en couplage inductif (ICP) à 30 Torr (flux d'hydrogène atomique $10^{23}$-$10^{24}$ $m^2s^{-1}$) en fonction de la température de l'échantillon. [TKU+09] . . . . . 27
1.19 Image MEB d'une poussière carbonée en chou-fleur obtenue dans le réacteur NAGDIS-II après exposition d'une cible de graphite à un plasma de deutérium. (a) poussière initiale, (b) après dépôt d'une couche de tungstène pour la fixer, (c) structure interne de la poussières après découpe par FIB ; (d) lamelle de 200 nm d'épaisseur découpée par FIB [OYT+09] . . . . . 28
1.20 Caractérisation des modes capacitif, inductif et hélicon (de gauche à droite sur les deux figures) dans un plasma d'argon. (a) profil 2D radial de densité électronique et (b) mise en évidence des transitions entre les modes et de l'hystérésis parfois présente. $p \simeq 2$ mTorr, $B = 850$ G, [FGK03] . . . . . 31
1.21 Pics de densité électronique mesurés à bas champ magnétique (a) dans un tube de 2 cm de diamètre [CD92] : Argon pur, $p = 4$ mTorr, $P_{RF} = 800$ W, (b) dans un autre tube de 2 cm de diamètre [CC92] et (c) dans un tube de 4 cm de diamètre [CC92]. . . . . 32

2.1 Schéma et photographie du réacteur à configuration hélicon . . . . . 37
2.2 Champ magnétique $B_{source}$ axial mesuré par teslamètre au centre de la chambre source en fonction du courant $I_{source}$ appliqué aux bobines. . . . . 39
2.3 (a) $B_{diff}$ axial en fonction du courant $I_{diff}$ injecté ; (b) Mesure de $n_e$ au centre de la chambre de diffusion en fontion de $B_{diff}$, plasma d'argon pur, $P_{RF} = 900$ W, $B_{source} = 0$ G, $p = 4$ mTorr. . . . . 40
2.4 Simulation du champ magnétique appliqué dans le réacteur pour les couples $I_{source}/I_{diff}$ suivants : (a) 5 A/0 A, (b) 2 A/3.5 A, et (c) 0 A/5 A. . . . . 40
2.5 Circuit d'ajustement d'impédance de la boîte d'accord . . . . . 41
2.6 Exemples de circuit d'ajustement d'impédance : (a) type L et (b) type Pi. 41
2.7 Représentation de l'émission spontanée d'un atome lors de la désexcitation d'un électron sur le niveau $j$ vers un niveau inférieur $i$. . . . . 43
2.8 Spectre type obtenu pour un plasma d'argon avec un spectroscope Avantes Avaspec-2048-USB2 dans la gamme 200–1100 nm. . . . . 44

2.9 Positionnement des fibres optiques reliées aux spectroscopes Avantes sur le réacteur hélicon. Une des fibres fait face à la chambre source et l'autre à la chambre de diffusion. En jaune apparaissent les volumes d'intégration détectés par les fibres. . . . . 45
2.10 Représentation schématique d'une diode laser. . . . . 47
2.11 Représentation schématique de l'intensité d'émission d'une diode laser [Vit11]. 48
2.12 Élimination des modes d'oscillation d'une diode laser par augmentation du courant injecté. [Vit11]. . . . . 48
2.13 Schéma d'une cavité étendue de type Littrow [Pho]. . . . . 49
2.14 Diagramme de Grotrian du schéma de TD-LIF sur l'état métastable $3d^4F_{7/2}$ de l'argon ionisé $Ar^{+,m}$. . . . . 50
2.15 Représentation du dispositif expérimental de TD-LIF sur le réacteur à configuration hélicon. . . . . 51
2.16 Système d'acquisition de la fluorescence en TD-LIF. . . . . 52
2.17 Signaux observés sur l'oscilloscope lors de la TD-LIF : C2 (rouge) = signal TD-LIF, C3 (bleu) = signal de la diode de contrôle, et C4 (vert) = courant injecté dans la diode laser. . . . . 53
2.18 Exemple de signal de fluorescence de TD-LIF et figure d'interférence du Fabry-Pérot correspondante. . . . . 54
2.19 Exemple de profil de raie obtenu par TD-LIF sur l'ion $Ar^+$. . . . . 55
2.20 Intensité du signal LIF en fonction de la puissance laser normalisée. . . . . 56
2.21 Schéma de l'étage principal du laser OPO. . . . . 57
2.22 Diagrammes de Grotrian des schémas de LIF (a) sur les états métastables de l'ion argon $3d^4F_{7/2}$ et $3d^2G_{9/2}$ ; (b) sur l'état métastable de l'argon neutre $(2P^0_{3/2})4s^2$. . . . . 58
2.23 Dispositif expérimental de la LIF par OPO (a) pour l'ion argon ; (b) pour l'argon neutre. . . . . 59
2.24 (a) Système de détection de la fluorescence en LIF OPO pour l'argon neutre. Pour l'ion $Ar^+$, la fibre optique et le monochromateur sont remplacés par un filtre interférentiel à 442.6 ou 460.9 nm ; (b) Capture d'écran de l'oscilloscope montrant la porte d'intégration et la fluorescence. . . . . 60
2.25 Diagramme de Grotrian du schéma de TALIF pour l'état fondamental de l'hydrogène atomique. . . . . 62
2.26 Dispositif expérimental de la TALIF. . . . . 63
2.27 Caractéristique type obtenue avec la sonde de Langmuir cylindrique. . . . . 65
2.28 Schéma de l'installation de la sonde de Lanmguir dans le réacteur. À gauche, mesures axiales, à droite, mesures radiales. . . . . 66

2.29 Logiciel SmartSoft : Caractéristique Courant-Tension type obtenue avec le logiciel Smartsoft (réalisé avec un champ magnétique $B_{diff}$ = 70 G). . . . . 67
2.30 Exemple de fonction de distribution en énergie des électrons $f_e(E)$ obtenue avec le logiciel SmartSoft. . . . . 68
2.31 Exemple d'image MEB d'une feuille de graphite. . . . . 69
2.32 Spectre Raman caractéristique d'un échantillon de graphite. . . . . 71

3.1 Photographies prises (a) par la fenêtre optique supérieure, (b) par la fenêtre optique latérale du mode capacitif. $P_{RF}$ = 15 W, $B_{source}$ = $B_{diff}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 76
3.2 Profil (a) radial (z = 130 mm) des densité et température électroniques en mode capacitif dans la chambre de diffusion ; (b) profil axial (r = 0 mm) de densité électronique en mode capacitif. $P_{RF}$ = 15 W, $B_{source}$ = $B_{diff}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 77
3.3 Photographies prises (a) par la fenêtre optique supérieure, (b) par la fenêtre optique latérale du mode inductif. $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 50 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 78
3.4 Profil (a) radial (z = 130 mm) des densité et température électroniques en mode inductif (b) profil axial (r = 0 mm) de densité électronique en mode inductif. $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 70 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 78
3.5 Profil axial (r = 0 mm) de densité électronique en mode inductif pour $B_{diff}$ = 0, 30, 50, 70 et 100 G. $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. . . . 79
3.6 Photographies prises (a) par la fenêtre optique supérieure, (b) par la fenêtre optique latérale du mode Trivelpiece-Gould. $P_{RF}$ = 700 W, $B_{source}$ = 75 G, $B_{diff}$ = 70 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 80
3.7 Profil (a) radial (z = 130 mm) des densité et température électroniques en mode TG (b) profil axial (r = 0 mm) de densité électronique en mode TG. $P_{RF}$ = (a) 400 W et (b) 500 W, $B_{source}$ = 75 G, $B_{diff}$ = 70 G, p = 4 mTorr. 81
3.8 Photographies prises (a) par la fenêtre optique supérieure, (b) par la fenêtre optique latérale du mode hélicon à bas champ. $P_{RF}$ = 550 W, $B_{source}$ = 75 G, $B_{diff}$ = 70 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 82
3.9 Profil radial (z = 130 mm) des densité et température électroniques en mode hélicon à bas champ. $P_{RF}$ = 700 W, $B_{source}$ = 75 G, $B_{diff}$ = 70 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 83
3.10 Profil axial (r = 0 mm) de densité électronique en mode hélicon à bas champ. $P_{RF}$ = 800 W, $B_{source}$ = 75 G, $B_{diff}$ = 70 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 83

3.11 (a) Mesures de $n_e$ par sonde de Langmuir au centre de la chambre de diffusion en fonction de $P_{RF}$ pour $B_{source}$ = 75 G et 115 G. $B_{diff}$ = 70 G, p = 4 mTorr. (b) Pics de densité dus au mode hélicon à bas champ pour des puissances RF allant de 50 à 400 W par pas de 50 W.[LCB11] . . . . . 85
3.12 $[Ar^{+,m}]_{rel}$ mesurée par TD-LIF au centre de la chambre de diffusion en fonction de $P_{RF}$ pour différentes valeurs de $B_{source}$ : 75 G, 115 G et 150 G. $B_{diff}$ = 70 G, p = 4 mTorr. . . . . 86
3.13 Photographies du plasma prises par les fenêtres supérieure et latérale du réacteur au cours des expériences en fonction $P_{RF}$ pour $B_{source}$ = (a) 75 G, (b) 115 G, et (c) 150 G. . . . . 87
3.14 Relation entre les valeurs de $P_{RF}$ et $B_{source}$ des couples correspondant au mode hélicon à bas champ. $p$ = 4 mTorr. . . . . 88
3.15 Intensité des raies d'émission de $Ar^+$ à 442 et 488 nm en fonction de $P_{RF}$ : (a) dans la chambre source et (b) dans la chambre de diffusion. $B_{source}$ = 75 G, $B_{diff}$ = 70 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 89
3.16 $n_e$ mesurée en $z$ = 250 mm en fonction de $B_{source}$ pour trois $P_{RF}$ fixées : 500, 700 et 900 W. $B_{diff}$ = 70 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 90
3.17 Photographies du plasma prises par les fenêtres optiques supérieure et latérale pour différentes valeurs de $B_{source}$. Modes observés : (1) mode inductif, (2) mode TG simple, et (3) mode hélicon à bas champ. $P_{RF}$ = 700 W, $B_{diff}$ = 70 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 91
3.18 $[Ar^{+,m}]_{rel}$ mesuré au centre de la chambre de diffusion en fonction de $B_{source}$ pour trois $P_{RF}$ fixées : 500, 700 et 900 W. $B_{diff}$ = 70 G, $p$ = 4 mTorr. . . 91
3.19 Diagramme récapitulatif des différents modes de couplage en fonction de $B_{source}$ et $P_{RF}$ pour $p$ = 4 mTorr et $B_{diff}$ = 70 G. . . . . 93
3.20 Densité électronique $n_e$ (au centre de la chambre de diffusion) en fonction de la pression pour deux valeurs de $B_{source}$ : 0 et 75 G. $P_{RF}$ = 700 W et $B_{diff}$ = 80 G. . . . . 94
3.21 Densité électronique $n_e$ en fonction de la proportion de $H_2$ dans le mélange $H_2/Ar$ pour deux pressions : 5 et 50 mTorr. $P_{RF}$ = 800 W, $B_{source}$ = 0 G, et $B_{diff}$ = 80 G. . . . . 95
3.22 (a) $n_e$ et (b) $[Ar^{+,m}]_{rel}$ en fonction de la puissance $P_{RF}$ pour différents mélanges $H_2/Ar$ : $\%H_2$ = 0, 5, 10, 20, 50 %. $B_{source}$ = 75 G, $B_{diff}$ = 70 G, et $p$ = 4 mTorr. . . . . 96
3.23 (a) $n_e$ et (b) $[Ar^{+,m}]_{rel}$ en fonction du champ magnétique de couplage $B_{source}$ pour différents mélanges $H_2/Ar$ : $\%H_2$ = 0, 10, 20, 50 %. $P_{RF}$ = 700 W, $B_{diff}$ = 70 G, et $p$ = 4 mTorr. . . . . 97

3.24 $n_e$ en fonction de la pression $p$ pour $B_{source}$ = 0 et 75 G et pour trois mélanges $Ar/H_2$ : (a) 80/20, (b) 50/50 et (c) 30/70. $P_{RF}$ = 700 W, $B_{diff}$ = 80 G. . . . . 99

4.1 (a) $n_e$ et (b) $T_e$ déterminées par le logiciel SmartSoft en fonction de $B_{diff}$ pour $P_{RF}$ = 500, 700 et 900 W. $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 104

4.2 Exemple de fonctions de distribution en énergie des électrons pour différentes valeurs de $B_{diff}$ : (a) 10 G, (b) 30 G, et (c) 90 G, ainsi que les fits maxwelliens correspondants. $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. . 106

4.3 Évolution de la fonction de distribution en énergie des électrons ($f_e^{n_e}(E)$) en fonction de $B_{diff}$ pour trois puissances : (a) 500, (b) 700 et (c) 900 W. $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 108

4.4 Valeurs de $n_e$ et $T_e$ déterminées à partir des fdee en fonction de $B_{diff}$ pour trois puissances : (a) 500, (b) 700 et (c) 900 W. $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. 108

4.5 $B_{diff}$ en fonction du courant $I_{diff}$ injecté dans les bobines, mesuré au centre de la chambre de diffusion (z = 130 mm) et au niveau de la boucle inférieure de l'antenne (z = -20 mm). $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. . 109

4.6 $[Ar^{+,m}]_{rel}^{668}$ mesurée par TD-LIF en fonction de $B_{diff}$ pour trois valeurs de $P_{RF}$ : 500, 700 et 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 110

4.7 Photographies du plasma dans les chambres source et de diffusion pour différentes valeurs de $B_{diff}$ : 30, 50, 60 et 100 G. $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, . . . . . 111

4.8 Spectres d'émission du plasma (a) dans la chambre source et (b) dans celle de diffusion pour différentes valeurs de $B_{diff}$ : 30, 50, 60 et 100 G. $P_{RF}$ = 900 W, . . . . . 111

4.9 Diagramme récapitulatif de notre hypothèse expliquant la destruction du niveau métastable de l'$Ar^+$. . . . . 113

4.10 $[Ar^{+,m}]_{rel}^{668}$ mesurée par LIF OPO et $T_e$ en fonction de $B_{diff}$ pour trois puissances fixées : (a) 500, (b) 700 et (c) 900 W. $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. 114

4.11 $[Ar^{+,m}]_{rel}^{611}$ mesurée par LIF OPO et $T_e$ en fonction de $B_{diff}$ pour trois puissances fixées : (a) 500 W, (b) 700 W, et (c) 900 W. $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 115

4.12 $[Ar^m]_{rel}$ mesurée par LIF OPO et $T_e$ en fonction de $B_{diff}$ pour trois puissances fixées : (a) 500 W, (b) 700 W, et (c) 900 W. $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 117

4.13 Sections efficaces de collisions électroniques utilisées dans le modèle. (a) : création (fondamental vers 1s5) [YGCA05] ; (b) à (h) : destruction par collisions électroniques vers les niveaux 2p [BPG+99] et (i) ionisation [AS08]. . . . . 121
4.14 (a) $[Ar^m]_{th}$ calculées en fonction de $B_{diff}$ en utilisant les valeurs de $n_e$ et $T_e$ données par le logiciel Smartsoft pour $P_{RF}$ = 500 W, 700 W et 900 W. $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. (b) Rappel des mesures expérimentales de $[Ar^m]_{rel}$ de la figure 4.12. . . . . 122
4.15 Taux de création $k_S^{n_e}$, de destruction $k_P^{n_e}$ et $[Ar^m]_{th}$ calculés en fonction de $B_{diff}$ pour trois puissances fixées : (a) 500 W, (b) 700 W, et (c) 900 W. $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 123
4.16 (a) $[Ar^m]_{th}$ calculé et (b) $[Ar^m]_{rel}$ mesuré en fonction de $B_{diff}$ pour trois puissances fixées : 500 W, 700 W, et 900 W. $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. 124
4.17 Constantes de création $k_S^1$ et de pertes $k_P^1$ calculées en fonction de $B_{diff}$ pour $P_{RF}$ = 500 W. $B_{source}$ = 0 G, $p$ = 4 mTorr. . . . . 124

5.1 Photographies du réacteur à configuration hélicon avec le porte-échantillon placé en bas du réacteur dans la chambre de diffusion. . . . . 130
5.2 (a) Photographie d'un échantillon de graphite de référence GrFl 125 ; (b) Image MEB de sa structure microscopique. . . . . 132
5.3 Image MEB de la structure microscopique du graphite rigide de référence GrRi. . . . . 132
5.4 *Représentation schématique de l'organisation des mèches de fibres dans le composite N11 [Bie08].* . . . . . 133
5.5 Images d'un échantillon de composite carbone/carbone ou CFC de type N11. (a) Photographie d'une tuile ; (b) Image MEB à faible grandissement (x35) de la surface (c) Image MEB de fibres de carbones du réseau 2D de surface dans la matrice pyrolytique ; (d) Image MEB de fibres de carbone aiguilletant le réseau 2D dans la matrice pyrolytique. . . . . 134
5.6 Analyse par surfométrie de la marche apparue sur l'échantillon traité pendant 4h par un plasma d'hydrogène à 10 mTorr. . . . . 135
5.7 Vitesse de gravure en fonction de la pression $p$ sur des échantillons de GrFl 125 chauffé à 650°C. $H_2/Ar$ 100/0, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G et $t_{exp}$ = 4h. . . . . 136
5.8 $[H^g]_{rel}$ mesurée par TALIF au centre de la chambre de diffusion en fonction de la pression pour trois mélanges gazeux $H_2/Ar$ : 10/90, 50/50 et 100/0. $P_{RF}$ = 600 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 40 G. . . . . 137

5.9 $[H^g]_{rel}$ mesurée par TALIF en fonction de la proportion de $H_2$ dans le mélange $H_2/Ar$ pour différentes pressions : 10, 20, 50 et 100 mTorr. $P_{RF}$ = 600 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 40 G. . . . . 141

5.10 Vitesse de gravure du GrFl 125 en fonction de la pression avec et sans chauffage du porte-échantillon. $H_2/Ar$ 100/0, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 4h. . . . . 142

5.11 Vitesse de gravure du GrFl 125 en fonction de la température du porte-échantillon. $H_2/Ar$ 100/0, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 4h, $p$ = 100 mTorr. . . . . 143

5.12 Vitesse de gravure du GrFl 125 en fonction de la pression avec et sans chauffage additionnel du porte-échantillon. $H_2/Ar$ 0/100, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 4h. . . . . 144

5.13 Efficacité de pulvérisation du carbone par différents types d'ions en fonction de leur énergie. La courbe en gras et les étoiles souligne les résultats pour l'ion argon (étoiles : points expérimentaux ; courbe : fit de l'efficacité de pulvérisation) [EGRRO93]. . . . . 145

5.14 Images MEB de la surface d'un échantillon de GrFl 125 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 100/0, $p$ = 10 mTorr, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 4h, pas de chauffage additionnel du porte-échantillon ($T$ = 250°C). . . . . 147

5.15 Images MEB de la surface d'un échantillon de GrFl 125 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 100/0, $p$ = 10 mTorr, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 4h, chauffage du porte-échantillon à 650°C. . . . 148

5.16 Images MEB de la surface d'un échantillon de GrFl 125 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 100/0, $p$ = 100 mTorr, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 4h, pas de chauffage additionnel du porte-échantillon (T = 175°C). . . . . 149

5.17 Images MEB de la surface d'un échantillon de GrFl 125 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 100/0, $p$ = 100 mTorr, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 4h, chauffage du porte-échantillon à 650°C. . . . 150

5.18 Images MEB de la surface d'un échantillon de GrFl 125 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 0/100, $p$ = 10 mTorr, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 4h, pas de chauffage additionnel du porte-échantillon. 152

5.19 Images MEB de la surface d'un échantillon de GrFl 125 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 0/100, $p$ = 10 mTorr, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 4h, chauffage du porte-échantillon à 650°C. . . . 153

5.20 Images MEB de la surface d'un échantillon de GrFl 125 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 0/100, $p$ = 100 mTorr, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 4h, pas de chauffage additionnel du porte-échantillon. 154

5.21 Images MEB de la surface d'un échantillon de GrFl 125 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 0/100, $p$ = 100 mTorr, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 4h, chauffage du porte-échantillon à 650°C. . . . 155

5.22 Spectre Raman d'un échantillon de GrFl 125. . . . . 157

5.23 Spectres Raman d'échantillons exposés à un plasma d'hydrogène pur dans les conditions suivantes : $p$ = 10 ou 100 mTorr et avec ou sans chauffage actif du porte-échantillon. Apparaissent les bandes suivantes : 1340, 1360, 1490, 1580 et 1620 $cm^{-1}$. . . . . 158

5.24 Spectres Raman d'échantillons exposés à un plasma d'argon pur avec chauffage actif du porte-échantillon pour $p$ = (a) 10 et (b) 100 mTorr et sa décomposition à partir des bandes : 1340, 1360, 1490, 1580 et 1620 $cm^{-1}$. . . . . 161

5.25 Images MEB de la surface d'un échantillon de N11 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 100/0, $p$ = 10 mTorr, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 6h, pas de chauffage additionnel (T = 260°C). . . . . 163

5.26 Images MEB de la surface d'un échantillon de N11 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 100/0, $p$ = 10 mTorr, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 6h, chauffage du porte-échantillon à 650°C. . . . . 165

5.27 Images MEB de la surface d'un échantillon de N11 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 0/100, $p$ = 10 mTorr, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 6h, pas de chauffage additionnel (T = 300°C). . . . . 166

5.28 Images MEB de la surface d'un échantillon de N11 ayant subi le traitement suivant : $H_2/Ar$ 0/100, $p$ = 10 mTorr, $P_{RF}$ = 900 W, $B_{source}$ = 0 G, $B_{diff}$ = 100 G, $t_{exp}$ = 6h, chauffage du porte-échantillon à 650°C. . . . . 167

5.29 Spectre Raman d'un échantillon vierge de composite N11. La décomposition fait apparaître les bandes suivantes : 1340, 1360, 1490, 1580 et 1620 $cm^{-1}$. 169

5.30 Spectres Raman d'échantillons de N11 exposés à un plasma dans les conditions suivantes : gaz : $Ar$ ou $H_2$ et avec ou sans chauffage actif du porte-échantillon. Apparaissent les pics suivants : 1340, 1360, 1490, 1580 et 1620 $cm^{-1}$. . . . . 170

5.31 Images MEB mettant en évidence les effets principaux de la gravure chimique : apparition de plaques de dépôts issu de la coalescence de croissances isolées (a) sur le graphite GrFl 125 et (b) sur le composite N11 ; (c) ouverture de pores entre les faisceaux de fibres de carbone sur les échantillons de composite N11. . . . . 173
5.32 Images MEB montrant les dépôts en pointe collectés sur les parois des tokamaks (a) TEXTOR et (b) Tore Supra. [RMD+07] . . . . . 173

# Liste des tableaux

1.1 Principales Caractéristiques de Tore Supra. . . . . 11
1.2 Principales caractéristiques du tokamak JET. . . . . 11
1.3 Principales caractéristiques du futur tokamak ITER. . . . . 13
1.4 Avantages et inconvénients des matériaux choisis pour les CFP d'ITER. . 16

4.1 Raies d'émission de l'ion argon entre 400 et 500 nm dont l'intensité croît avec $B_{diff}$. . . . . 112
4.2 Principales caractéristiques des sections efficaces des collisions inélastiques prises en compte dans le modèle. . . . . 120

5.1 Liste des différents pics utilisés pour fitter les spectres Raman de nos échantillons. . . . . 157
5.2 Calcul des différents $L_\alpha$ correspondant aux conditions des spectres de la figure 5.23. . . . . 159
5.3 Calcul des différents $L_\alpha$ correspondants aux conditions des spectres de la figure 5.24. . . . . 160
5.4 Défauts de masse $\Delta m$ mesurés sur les échantillons de N11 après 6h d'exposition au plasma pour les différentes conditions expérimentales. . . . . 162
5.5 Calcul des différents $L_\alpha$ correspondant aux conditions des spectres de la figure 5.30. . . . . 170

# Bibliographie


[AC] D. Aossey and F.F. Chen. unpublished.

[AC71] S. Aisenberg and R. Chabot. Ion-beam deposition of thin films of diamond-like carbon. *J. Appl. Phys.*, 42 :2953, 1971.

[AMR+10] C. Arnas, C. Martin, P. Roubin, B. Pégourié, G. de Temmerman, K. Hassouni, A. Michau, G. Lombardi, and X. Bonnin. Similarities and differences between dust produced in laboratory plasmas and in the MAST and Tore Supra tokamaks. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 52 :124007, 2010.

[APM+10] C. Arnas, C. Pardanaud, C. Martin, P. Roubin, G. De Temmerman, and G. Counsell. Analyses of dust samples collected in the MAST tokamak. *Journal of Nuclear Material*, 401 :130, 2010.

[Arn00] D. Arnush. The role of trivelpiece-gould waves in antenna coupling to helicon waves. *Phys. Plasmas*, 7 :3042, 2000.

[AS08] M. Asgar Ali and P. M. Stone. Electron impact ionization of metastable rare gases : He, Ne and Ar. *International Journal on Mass Spectroscopy*, 271 :51, 2008.

[Asa07] N. Asakura. Understanding the SOL flow in L-mode plasma on divertor tokamaks, and its influence on the plasma transport. *Journ. Nucl. Mat.*, 363 :41, 2007.

[AWG98] A.S. Arnold, J.S. Wilson, and M.G. Goshier. A simple extended-cavity diode laser. *Rev. Sci. Instrum.*, 69 :1236, 1998.

[BBdP+11] T. Bieber, S. Bardin, L. de Poucques, F. Brochard, R. Hugon, J.-L. Vasseur, and J. Bougdira. Measurements on argon ion by tunable diode-laser induced fluorescence in a low magnetic field helicon configuration reactor. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 20 :015023, 2011.

[BBE+90] G.S. Bales, R. Buinsma, E.A. Eklund, R.P.U. Karunasiri, J. Rudnick, and A. Zangwill. Growth and erosion of thin solid films. *Science*, 249 :264, 1990.

[BC97] R.W. Boswell and F.F. Chen. Helicons : The early years. *IEEE trans. on plasma science*, 25 :1229, 1997.

[BCLP86] J. Bretagne, G. Callede, M. Legentil, and V. Puech. Relativistic electron-beam-produced plasmas. I. collision cross sections and loss function in argon. *J. Phys. D*, 19 :761, 1986.

[BdPH+11] T. Bieber, L. de Poucques, R. Hugon, J.-L. Vasseur, and J Bougdira. Characterization of a neutral atomic hydrogen source developed in the perspective of carbon materials etching study. *Surf. Coat. Technol.*, 205 :S384, 2011.

[BFWS81] J. Bokor, R.R. Freeman, J.C. White, and R.H. Storz. Two-photon excitation of the n=3 level in H and D atoms. *Phys. Rev. A*, 24 :612, 1981.

[BGV98] A. Bogaerts, R. Gijbels, and J. Vlcek. Collisional-radiative model for an argon glow discharge. *J. Appl. Phys.*, 84 :121, 1998.

[Bie08] T. Bieber. Caractérisation par isotherme d'adsorption de la porosité de composites carbone/carbone d'intérêt pour la fusion magnétique. Master's thesis, Université de Provence, Aix Marseille I, 2008.

[BLPU00] M Baeva, X Luo, T Pfelzer, B and ; Repsilber, and J Uhlenbusch. Experimental investigation and modelling of a low-pressure pulsed microwave discharge in oxygen. *Plasma Source Sci. Technol.*, 9 :128, 2000.

[BO75] M. Balooch and D.R. Olander. *J. Chem. Phys.*, 63 :4772, 1975.

[BOD+01] S. Belostotskiy, T. Ouk, V.M. Donnelly, D.J. Economou, and N. Sadeghi. Time- and space-resolved measurements of Ar(1s5) metastable density in a microplasma using diode laser absorption spectroscopy. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 44 :145202, 2001.

[Bos70] R.W. Boswell. Plasma production using a standing helicon wave. *Phys. Lett. A*, 33 :457, 1970.

[BPG+99] J. B. Boffard, G. A. Piech, M. F. Gehrke, L. W. Anderson, and C. C. Lin. Measurement of electron-impact excitation cross sections out of metastable levels of argon and comparison with ground-state excitation. *Phys. Review A*, 59 :2749, 1999.

[BR00] M. Balden and J. Roth. New weight-loss measurements of the chemical erosion yields of carbon materials under hydrogen ion bombardment. *Journ. Nucl. Mat.*, 280 :39, 2000.

[CB97] F.F. Chen and R.W. Boswell. Helicons : The last decade. *IEEE trans. on plasma science*, 25 :1245, 1997.

[CB99] F.F. Chen and D.D. Blackwell. Upper limit to landau damping in helicon discharges. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :2677, 1999.

[CC92] G. Chevalier and F.F. Chen. Experimental modeling of inductive discharges. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11 :1165, 1992.

[CD92] F.F. Chen and C.D. Decker. Electron acceleration in helicon sources. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 34 :635, 1992.

[CDW75] N. Colthup, L. Daly, and S. Wiberley. *Introduction to infrared and Raman Spectroscopy.* New-York, 1975.

[Che91] F.F. Chen. Plasma ionization by helicon waves. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 33 :339, 1991.

[Che92] F.F. Chen. Experiments on helicon plasma sources. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10 :1389, 1992.

[Che03] F.F. Chen. The low-field density peak in helicon discharges. *Phys. Plasmas*, 10 :2586, 2003.

[Che10] G. Chevet. *Endommagement du composite carbone/carbone et de la liaison composite/cuivre dans les composants à haut flux pour la fusion contrôlée.* PhD thesis, Université Bordeaux I, 2010.

[CJE+97] F.F. Chen, X. Jiang, J.D. Evans, G. Tynan, and D. Arnush. Low-field helicon discharges. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 39 :A411, 1997.

[CJL+01] R. Celiberto, R.K. Janev, A. Laricchiuta, M. Capitelli, J.M. Wadehra, and D.E. Atems. Cross section data for electron-impact inelastic processes of vibrationally excited molecules of hydrogen and its isotopes. *At. Data Nucl. Data Tables*, 77 :161, 2001.

[CLKS03] B. Clarenbach, B. Lorenz, M. Krämer, and N. Sadeghi. Time-dependent gas density and temperature measurements in pulsed helicon discharges in argon. *Plasma Source Sci. Technol.*, 12 :345, 2003.

[CNW83] G. Carter, B. Navinsek, and J.L. Whitton. *Sputtering by Particle Bombardment*, volume 11, pages 231–266. Springer-Verlag, Berlin, 1983.

[CPC06] C.S. Corr, N. Plihon, and P. Chabert. Transition from unstable electrostatic confinement to stable magnetic confinement in a helicon reactor operating with Ar/SF6 gas mixtures. *J. Appl. Phys.*, 99 :103302, 2006.

[CSL96] F.F. Chen, I.D. Sudit, and M. Light. Downstream physics of the helicon discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 5 :173, 1996.

[CT09] F.F. Chen and H. Torreblanca. Permanent-magnet helicon sources and arrays : A new type of rf plasma. *Phys. Plasmas*, 16 :057102, 2009.

[CZ92] L. Couture and R. Zitoun. *Physique Statistique.* 1992.

[DA07] C. Dominique and C. Arnas. Cathode sputtering and the resulting formation of carbon nanometer-size dust. *J. Appl. Phys.*, 101 :123304, 2007.

[DAR99] V.I. Demidov, S.V. Ratynskaiavand R.J. Armstrong, and K. Rypdal. Probe measurement of electron energy distributions in a strongly magnetized low-pressure helium plasma. *Phys. Plasmas*, 6 :350, 1999.

[Dat] NIST Atomic Spectra Database. http ://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm.

[DB97] A.W. Degeling and R.W. Boswell. Modeling ionization by helicon waves. *Phys. Plasmas*, 4 :2748, 1997.

[DBB04] A.W. Degeling, G.G. Borg, and R.W. Boswell. Transitions from electrostatic to electromagnetic oscillations in a helicon discharge. *Phys. Plasmas*, 11 :2144, 2004.

[DBW+98] F. Debal, J. Bretagne, M. Jumetand M. Wautelet, J.P. Dauchot, and M. Hecq. Analysis of DC magnetron dicharge in Ar-N2 gas mixtures. comparison of a collisionnal-radiative model with optical emission spectroscopy. *Plasma Source Sci. Technol.*, 7 :219, 1998.

[DH09] J.W. Davis and A.A. Haasz. Oxidation of carbon deposits as a fuel removal technique for application in fusion devices. *Journ. Nucl. Mat.*, 390 :532, 2009.

[DLP+08] S Dap, D Lacroix, F Patisson, R Hugon, L de Poucques, and J Bougdira. Agglomeration processes in carbonaceous dusty plasmas, experiments and numerical simulations. *New J.Phys.*, 12 :093014, 2008.

[DMG97] C.M. Donnelly, R.W. McCullough, and J. Geddes. Etching of graphite and diamond by thermal energy hydrogen atoms. *Diamond and Rel. Mat.*, 6 :787, 1997.

[dP00] L. de Poucques. *Caractérisation d'une décharge micro-onde pulsée dans le mélange CH4-H2 en vue de son optimisation pour la synthèse de films de diamant.* PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I, 2000.

[dPVM+08] L. de Poucques, C. Vitelaru, T.M. Minea, J. Bretagne, and G. Popa. On the anisotropy and thermalization of the metal sputtered atoms in a low-pressure magnetron discharge. *Eur. Phys. Lett.*, 82 :15002, 2008.

[DRT+09] T. Dittmar, P. Roubin, E. Tsitrone, E. Gauthier, A. Hakola, J. Likonen, F. Linez, C. Martin, M. Mayer, C. Pardanaud, J.Y. Pascal, B. Basquet, B. Pégourié, J. Roth, I. Roure, and R. Ruffe. Deuterium inventory in tore supra : status of post mortem analyses. *Phys. Scr.*, T138 :014027, 2009.

[EB96] A.R. Ellingboe and R.W. Boswell. Capacitive, inductive and helicon-wave modes of operation of a helicon plasma source. *Phys. Plasmas*, 3 :2797, 1996.

[EBR91] E.A. Eklund, R. Bruinstra, and J. Rudnick. Submicron-scale surface roughening induced by ion bombardment. *Phys. Rev. Lett.*, 67 :1759, 1991.

[Eck86] H.U. Eckert. In Boenig, editor, *Proceedings of the second Annual International Conference on Plasma Chemistry and Technology*, 1986.

[EGRRO93] W. Eckstein, C. Garcia-Rosales, J. Roth, and W. Ottenberger. *Sputtering Data*. Max-Planck-Institut fur Plasmaphysik, 1993.

[EP96] W. Eckstein and V. Phillips. Physical sputtering and radiation-enhanced sublimation. In San Diego Academic press, editor, *Physical Processes of the Interaction of Fusion Plasmas with Solids*, page 93, 1996.

[FGK03] C.M. Franck, O. Grulke, and T. Klinger. Mode transitions in helicon discharges. *Phys. Plasmas*, 10 :323, 2003.

[FKK+10] T. Fujiki, K. Katayama, S. Kasahara, S. Fukada, and M. Nishikawa. Effect of oxygen on hydrogen retention in W deposition layers formed by hydrogen RF plasma. *Fusion Engineering and Design*, 85 :1094, 2010.

[FSB+01] G. Federici, C.H. Skinner, J.N. Brooks, J.P. Coad, C. Grisolia, A.A. Haasz, A. Hassanein, V. Philipps, C.S. Pitcher, J. Roth, W.R. Wampler, and D.G. Whyte. Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors. *Nucl. Fusion*, 41 :1967, 2001.

[GBR+97] H. Grote, W. Bohmeyer, H.-D. Reiner, T. Fucks, P. Kornejew, and J. Steinbrink. Comparison of chemical sputtering yields for different graphite at high ion fluxes densities. *Journ. Nucl. Mat.*, 241-243 :1152, 1997.

[GC72] R.J.J. Gagné and A. Cantin. Investigation of an rf plasma with symmetrical and asymmetrical electrostatic probes. *J. Appl. Phys.*, 43 :2639, 1972.

[Gou75] R.K. Gould. *J. Chem. Phys.*, 63 :1825, 1975.

[Hab01] S. Habenicht. Morphology of graphite surface after ion-beam erosion. *Phys. Rev. B*, 63 :125419, 2001.

[HG86] M.B. Hopkins and W.G. Graham. Langmuir probe technique for plasma parameter measurement in a medium density discharge. *Rev. Sci. Instr.*, 57 :2210–2217, 1986.

[HO76] L. Holland and S.M. Ojha. The growth of carbon films with random atomic structure from ion impact damage in a hydrocarbon plasma. *Thin Solid Films*, 58 :107, 1976.

[Hol00] C. Hollenstein. The physics and chemistry of dusty plasmas. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 42 :R93, 2000.

[IRP+11] D. Ivanova, M. Rubel, V. Philipps, B. Schweer, M. Freisinger, A. Hubert, N. Gierse, H. Penkalla, P. Petersson, and T. Dittmar. Laser-based and thermal methods for fuel removal and cleaning of plasma-facing components. *J. Nucl. Mat.*, 415 :S801, 2011.

[ITE] `www.iter.org`

[KG02] M.W. Kiehlbauch and D.B. Graves. Modeling argon inductively coupled plasmas : The electron energy distribution function and metastable kinetics. *J. Appl. Phys.*, 91 :3539, 2002.

[KG09] M. Kocan and J.P. Gunn. First evidence for poloidal asymmetries of radial ion energy transport by ion temperature measurements in the scrape-off layer of Tore Supra. In *36th EPS Conference on Plasma Physics*, 2009.

[KKCB99] T.E. Sheridan K.-K. Chi and R.W. Boswell. Resonant cavity modes of a bounded helicon discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 8 :421, 1999.

[KSA00] K. Kano, M. Suzuki, and H. Akatsuka. Spectroscopic measurement of electron temperature and density based on collisionnal-radiative model. *Plasma Source Sci. Technol.*, 9 :314, 2000.

[KSB+02] J.L. Kline, E.E. Scime, R.F. Boivin, A.M. Keese, X. Sun, and V.S. Mikhailenko. RF absorption and ion heating in helicon sources. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :195002, 2002.

[KSC+05] A.M. Keesee, E.E. Scime, C. Charles, A. Meige, and R.W. Boswell. The ion velocity distribution function in a current-free double layer. *Phys. Plasmas*, 12 :093502, 2005.

[KT73] N. Krall and A. Trivelpiece. *Principles of plasma physics.* 1973.

[KW89] D.S. Knight and W.B. White. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *J. Mater. Res.*, 4 :385, 1989.

[LCB11] T. Lafleur, C. Charles, and R.W. Boswell. Electron temperature characterization and power balance in a low magnetic field helicon mode. *J Phys D : Appl Phys*, 44 :055202, 2011.

[LFD24] I. Langmuir, C.G. Found, and A.F. Dittmer. A new type of electric discharge - the streamer discharge. *Science*, 60 :392, 1924.

[LKHC09] M.-H. Lee, J.-H. Ku, K.-T. Hwang, and C.-W. Chung. Electron temperature control by an external magnetic field in solenoidal inductive discharge. *Phys. Plasmas*, 16 :063506, 2009.

[LL05] M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing.* John Wiley & Sons, Inc., 2005.

[mat] `http://home.sandiego.edu/~ekim/e194rfs01/lec20ek.pdf`

[MF01] K. T. Mazon and R. Fujiwara. Exact exchange effects on vibrational excitation of H2 by electron impact. *Phys. Rev. A*, 64 :042705, 2001.

[MSL26] H.M. Moth-Smith and I. Langmuir. The theory of collector in gaseous discharges. *Phys. Rev.*, 28 :727–763, 1926.

[MTG96] N. Melanitis, P. L. Tetlow, and C. Galiotis. Characterization of pan-based carbon fibres with laser Raman spectroscopy. *Journal of materials science*, 31 :851, 1996.

[MVES01] S. Mazouffre, P. Vankan, R. Engeln, and D.C. Schram. Behavior of the H atom velocity distribution function within the shock wave of a hydrogen plasma jet. *Phys. Rev. E*, 64 :066405, 2001.

[NGLS88] R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky, and R.E. Shroder. Raman-scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin-films. *J. Vac. Sci. Technol.*, A6 :1783, 1988.

[NS79] R.J. Nemanich and S.A. Solin. First- and second-order raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Phys. Rev. B*, 20 :392, 1979.

[OIN+95] Y. Ohtsuka, M. Isobe, K. Nakano, Y. Ueda, S. Goto, and M. Nishikawa. Flux dependence of sputtering yield for C and B4C by high flux neutral beam. *Journ. Nucl. Mat.*, 220-222 :886, 1995.

[OOU+97] Y. Ohtsuka, J. Ohashi, Y. Ueda, M. Isobe, and M. Nishikawa. Erosion of pyrolytic graphite and Ti-doped graphite due to high flux irradiation. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 34 :792, 1997.

[OYT+09] N. Ohno, M. Yoshimi, M. Tokitani, S. Takamura, K. Tokunaga, and N. Yoshida. Spherical cauliflower-like carbon dust formed by interaction between deuterium plasma and graphite target and its internal structure. *Journal of Nuclear Material*, 390-391 :61, 2009.

[PAHS84] C.S. Pitcher, O. Auciello, A.A. Haasz, and P.C. Stangeby. *J. Nucl. Mat.*, 128/129 :597, 1984.

[PBD+04] B. Pégourié, C. Brosset, E. Delchambre, T. Loarer, P. Roubin, E. Tsitrone, J. Bucalossi, J. Gunn, H. Khodja, C. Laffon, C. Martin, P. Parent, R. Reichle, and Tore Supra Group. Long discharge particle balance and fuel retention in Tore Supra. *Phys. Scr.*, T111 :23, 2004.

[PCC07] N. Plihon, P. Chabert, and C.S. Corr. Experimental investigations of double layer in expanding plasmas. *Phys. Plasmas*, 14 :013506, 2007.

[PCCR05] N. Plihon, C.S. Corr, P. Chabert, and J.-L. Raimbault. Periodic formation and propagation of double layers in the expanding chamber of an inductive discharge operating in Ar/SF6 mixtures. *J. Appl. Phys.*, 98 :023306, 2005.

[PFV82] V. Philipps, K. Flaskamp, and E. Vietzke. Enhancement of the sputtering yield of pyrolytic graphite at elevated temperatures. *Journ. Nucl. Mat.*, 111 :781, 1982.

[PGM+11] C. Pardanaud, G. Giacometti, C. Martin, R. Ruffe, T. Angot, E. Aréou, B. Pégourié, E. Tsitrone, T. Dittmar, C. Hopf, W. Jacob, T. Schwartz-Selinger, and P. Roubin. Raman study of CFC tiles extracted from the toroidal pump limiter of Tore Supra. *Journ. Nucl. Mat.*, 415 :S254, 2011.

[Pho] Toptica Photonics. www.toptica.com.

[PLH+08] Y. Peng, D. Lacroix, R. Hugon, C. Brosset, and J. Bougdira. Experimental and theoretical investigations of absorbance spectra for edge-plasma monitoring in fusion reactors. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 109 :1549, 2008.

[Pli06] N. Plihon. *Stabilité et structure électrique d'une décharge inductive en gaz électronégatif.* PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2006.

[PR06] H. Paqueton and J. Ruste. Microscopie électronique à balayage - images, applications et développements. Techniques de l'ingénieur, 2006. http ://www.techniques-ingenieur.fr.bases-doc.univ-lorraine.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-ti630/microscopie-electronique-a-balayage-p866/.

[proa] `http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/weto-h2_key_fr.pdf`

[prob] `http://www.global-chance.org/img/pdf/gcnhs1p16-17.pdf`

[PW85] S. Park and R.M. Walser. Hydrogen plasma etching of pyromeric carbon films. *Carbon*, 23 :701, 1985.

[RCM+01] M. Rubel, M. Cecconello, J.A. Malmberg, G. Sergienko, W. Biel, J.R. Drake, A. Hedqvist, A. Huber, and V. Philipps. Dust particles in controlled fusion devices : morphology, observations in the plasma and influence on the plasma performance. *Nucl. Fusion*, 41 :1087, 2001.

[Ric08] M. Richou. *Etude multi echelle des dépôts carbonés collectés dans les tokamaks Tore Supra et TEXTOR.* PhD thesis, Université de Provence, 2008.

[RL83] J. Rubinstein and J.G. Laframboise. Theory of axially symmetric probes in a collisionless magnetoplasma : Aligned spheroids, finite cylinders, and disks. *Phys. Fluids*, 26 :3624, 1983.

[RMD+07] M. Richou, C. Martin, P. Delhaès, M. Couzi, W. Saikaly, C. Brosset, B. Pégourié, A. Litnovsky, V. Phillips, P. Wienhold, J. Dentzer, C. Vix-Guterl, and P. Roubin. Physico-chemical characteristics of carbon deposits collected in TEXTOR and Tore Supra tokamaks. *Carbon*, 45 :2723, 2007.

[Rot99] J. Roth. Chemical erosion of carbon based materials in fusion devices. *J. Nucl. Mat.*, 266-269 :51, 1999.

[RTL+08] J. Roth, E. Tsitrone, T. Loarer, V. Philipps, S. Brezinsek, A. Loarte, G.F. Counsell, R.P. Doerner, K. Schmid, O.V. Ogorodnikova, and R.A. Causey. Tritium inventory in ITER plasma-facing materials and tritium removal procedures. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 50 :103001, 2008.

[RU04] T Repsilber and J Uhlenbusch. Absolute calibration of TALIF of atomic nitrogen by NO titration - experimental and theoretical analysis. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 24 :373, 2004.

[SAH83] P.C. Stangeby, O. Auciello, and A.A. Haasz. *J. Vac. Sci. Technol.*, A 1 :1425, 1983.

[SBW08] O. Stepanovic, J. Berndt, and J. Winter. Influence of hydrogen atoms on the growth of carbon based nanoparticles and of thin films from reactive plasmas. *Thin Solid Films*, 516 :6565, 2008.

[SEM98] G.D. Severn, D.A. Edrich, and R. McWilliams. Argon ion laser-induced fluorescence with diode lasers. *Rev. Sci. Instrum.*, 69 :10, 1998.

[SKLL10] G.D. Stancu, F. Kaddouri, D.A Lacoste, and C.O. Laux. Atmospheric pressure plasma diagnostics by OES, CRDS and TALIF. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 43 :124002, 2010.

[SPB02] J.P. Sharpe, D.A. Petti, and H.-W. Bartels. A review of dust in fusion devices : Implications for safety and operational performance. *Fusion Engineering and Design*, 63-64 :153, 2002.

[SR70] S.A. Solin and A.K. Ramdas. Raman spectrum of diamond. *Phys. Rev.*, B1 :1687, 1970.

[SUBE96] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batoli, and H. Ehrhardt. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *J. Appl. Phys.*, 80 :440, 1996.

[SV65] Berlin Springer Verlag, editor. *Atomic and ionic impact phenomena on metal surface.* 1965.

[Tan73] W.P.S. Tan. Transverse cylindrical probe in plasma diagnostics. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 6 :1188, 1973.

[TCB+07] K. Takahashi, C. Charles, R. W. Boswell, T. Kaneko, and R. Hatakeyama. Measurement of the energy distribution of trapped and free electrons in a current-free double layer. *Phys. Plasmas*, 14 :114503, 2007.

[TFH+09] I. Tanarro, J.A. Ferreira, V.J. Herrero, F.L. Tabarés, and C. Gómez-Aleixandre. Removal of carbon films by oxidation in narrow gaps : Thermo-oxidation and plasma-assisted studies. *Journ. Nucl. Mat.*, 390 :696, 2009.

[TINY90] H. Tawara, Y. Itikawa, H. Nishimma, and M. Yoshino. Cross-sections and related data for electron collisions with hydrogen molecules and molecular-ions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19 :6, 1990.

[TK70a] F. Tuinstra and J. Koenig. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, 53 :1126, 1970.

[TK70b] F. Tuinstra and J.L. Koenig. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, 53 :1126, 1970.

[TKU+09] Y. Takeguchi, M. Kyo, Y. Uesugi, Y. Tanaka, and S. Masuzaki. Erosion and dust formation of graphite materials under low-energy and high-flux atomic hydrogen irradiation. *Phys. Scr.*, T138 :014056, 2009.

[TL29] L. Tonks and I. Langmuir. A general theory of the plasma of an arc. *Phys. Rev.*, 34 :876, 1929.

[tok] `http://superconductors.free.fr/tokamaks.php`

[TV94] M. Tamor and W. Vassel. Raman fingerprinting of amorphous carbon films. *J. Appl. Phys.*, 76 :3823, 1994.

[UNO+96] Y. Ueda, K. Nakano, Y. Ohtsuka, M. Isobe, S. Goto, and M. Nishikawa. Reduction of radiation-enhanced sublimation of graphite under high flux beam irradiation. *Journ. Nucl. Mat.*, 227 :251, 1996.

[USS+98] Y. Ueda, T. Sugai, K. Shiota, Y. Ohtsuka, Y. Isobe, and M. Nishikawa. Erosion and surface morphology of graphite materials under high flux beam irradiation. *Journ. Nucl. Mat.*, 258 :628, 1998.

[VFP82] E. Vietzke, K. Flaskamp, and V. Philipps. *J. Nucl. Mat.*, 111/112 :763, 1982.

[VFP84] E. Vietzke, K. Flaskamp, and V. Philipps. *J. Nucl. Mat.*, 128/129 :545, 1984.

[VH96] E. Vietzke and A.A. Haasz. Chemical erosion. In *Physical Processes of the Interaction of Fusion plasma with solids*, page 135, 1996.

[Vit11] C. Vitelaru. *Caractérisation du procédé plasma de pulvérisation cathodique magnétron à ionisation additionnelle pour la synthèse de couches minces.* PhD thesis, Université Paris-Sud 11, 2011.

[VJPW11] I. Villalpando, P. John, S. Porro, and J.I.B. Wilson. Hydrogen plasma etching of diamond films deposited on graphite. *Diamond and related materials*, 20 :711, 2011.

[VMD+11] A. Vatry, A. Marchand, P. Delaporte, C. Grisolia, C. Hernandez, H. Roche, and M. Sentis. Tokamak-like dust removal induced by laser irradiation. *J. Nucl. Mat.*, 415 :S1115, 2011.

[WBFD06] MA Worsley, SF Bent, NCM Fuller, and T Dalton. Characterization of neutral species densities in dual frequency capacitively coupled photoresist ash plasmas by optical emission actinometry. *J. Appl. Phys.*, 100 :083301, 2006.

[Wes87] J. Wesson. *Tokamaks.* Oxford University Press, 1987.

[Win98] J. Winter. Dust in fusion devices - experimental evidence, possible sources and consequences. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 40 :1201, 1998.

[WRR04] S. Weissmantel, G. Reisse, and D. Rost. Preparation of superhard amorphous carbon films with low internal stress. *Surf. Coat. Technol.*, 188 :268, 2004.

[YGCA05] A. Yanguas-Gil, J. Cotrino, and L.L. Alves. An update of argon inelastic cross sections for plasma discharges. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38 :1588, 2005.

[YII+10] D. Yokoyama, T. Iwasaki, K. Ishimaru, S. Sato, M. Nihei, Y. Awano, and H. Kawarada. Low-temperature synthesis of multiwalled carbon nanotubes by graphite antenna CVD in a hydrogen-free atmosphere. *Carbon*, 48 :825, 2010.