

Cinétique des plasmas hors équilibre contenant des hydrocarbures :

Du

développement de procédés de dépôts assistés par plasmas

à

l'étude des plasmas de bord pour la fusion thermonucléaire contrôlée

K. Hassouni, X. Bonnin, G. Lombardi,

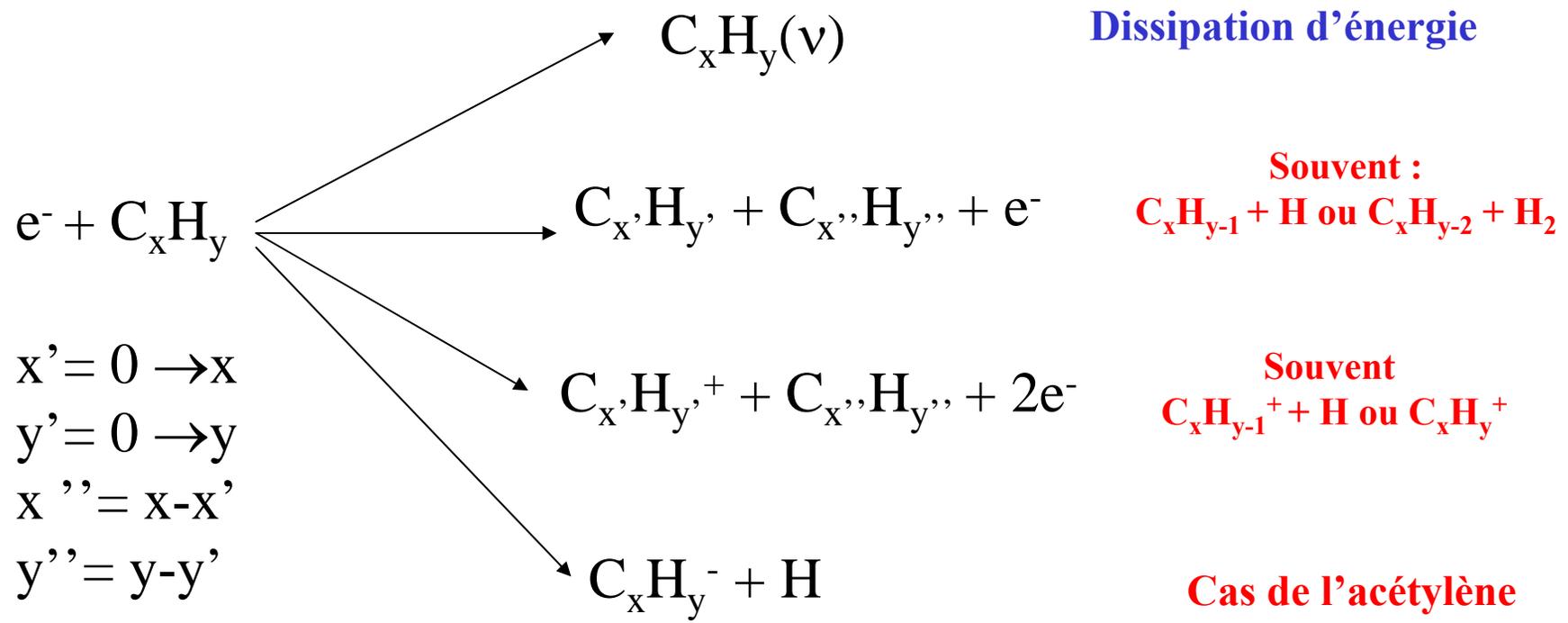
X. Duten, F. Silva, A. Gicquel

LIMHP, CNRS-UPR1311, Université Paris 13, 99 Avenue J. B. Clément, 93430 Villetaneuse

- 1. Introduction – contexte**
- 2. Cas des plasmas très basse pression (ECR) dominés par les ions positifs (CH_4)**
- 3. Cas des décharges RF à couplage capacitifs dominés par les ions négatifs et la formation de particules (CH_4 ou C_2H_2)**
- 4. Cas des plasmas micro-onde à pression modérées avec une chimie de neutre significative**
 - plasma de H_2/CH_4
 - Plasmas de $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ et formation de suie
- 5. Cas des plasmas de bord de tokamaks**
 - transport local et à longue portée de produits d'érosion
 - chimie des produits d'érosion
- 6. Synthèse - problèmes liés à la mise en évidence de processus-clé et de détermination données de base**

Processus impliqués dans les plasmas hors équilibres de décharges :

1- Collisions primaires par impact d'électrons :



2- Chimie radicalaire des produits neutres (hydrocraquage – combustion)

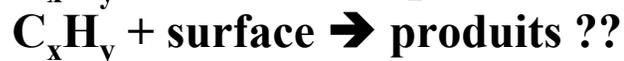
3- Conversion et croissance d'ions (problématique de formation des poudres) :

- $C_xH_y + C_{x',H_{y'}}^+ \rightarrow C_xH_{y+1}^+ + C_{x',H_{y'-1}}$
- $C_xH_y + C_{x',H_{y'}}^+ \rightarrow C_{x+x',H_{y+y'-1}}^+ + H$ (souvent avec $x=2, y=2$, acétylène)
- $C_xH_y + C_{x',H_{y'}}^- \rightarrow C_{x+x',H_{y+y'-1}}^- + H$ (souvent avec $x=2, y=2$, acétylène)

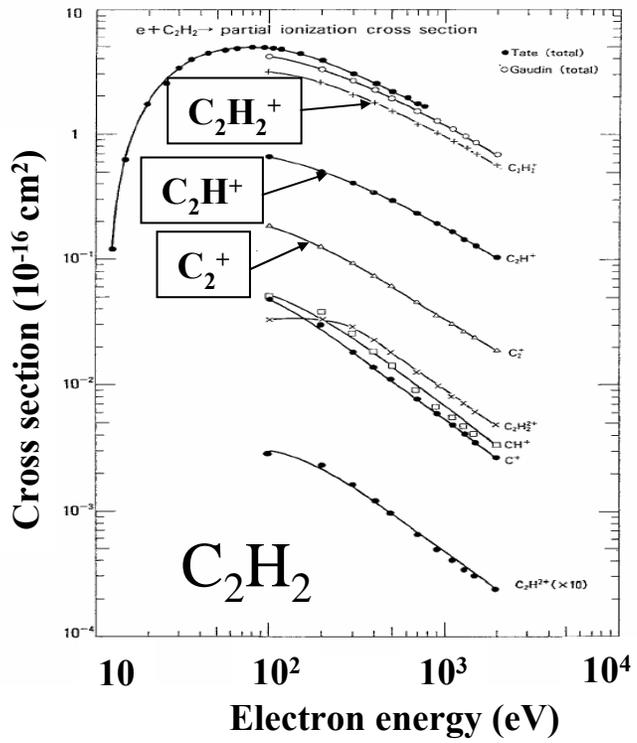
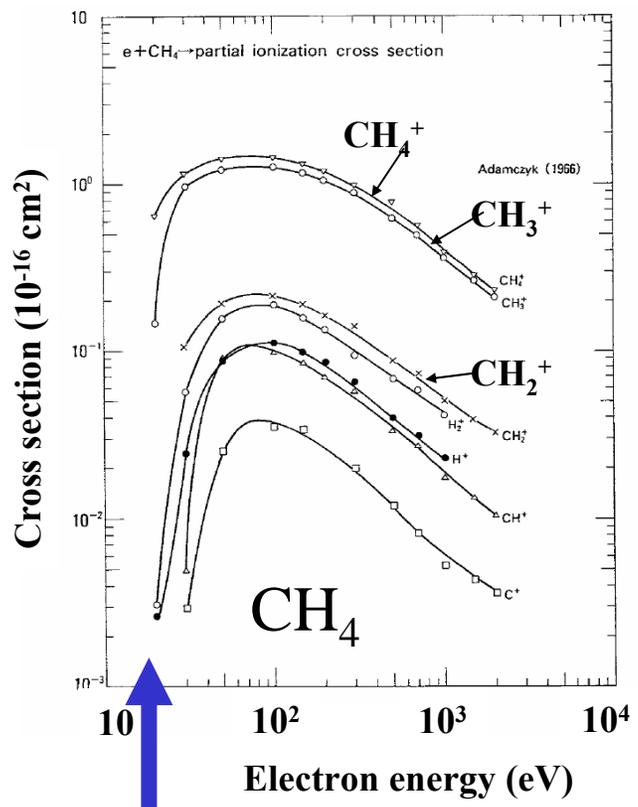
4- Recombinaison dissociative



5- Processus de paroi (diffusion ou dérive suivi de réaction/recombinaison)



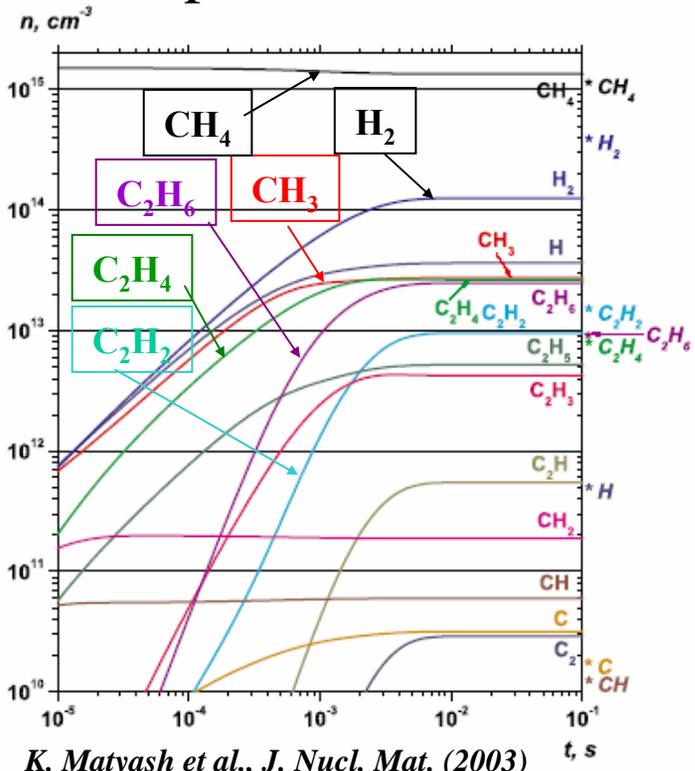
Collisions primaires par impact d'électrons : exemple



Problème : Pour les plasmas de décharge c'est au seuil que tout se passe – énergie moyenne autour de qq's eV

Données actuelles : pour les molécules simples (C-C₂, et qq's C₃ et C₄) on arrive à faire la part des choses sur la nature des espèces les plus produites

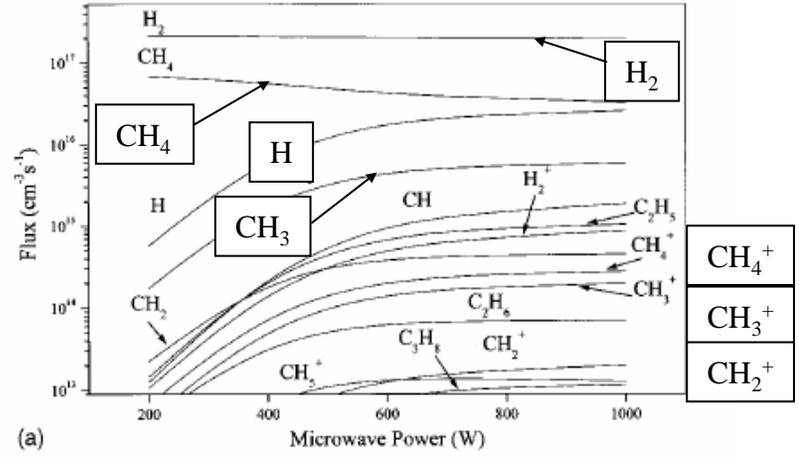
espèces neutres



K. Matyash et al., J. Nucl. Mat. (2003)

espèces chargées

S. F. Yoon et al., J. Appl. Phys. (2001)



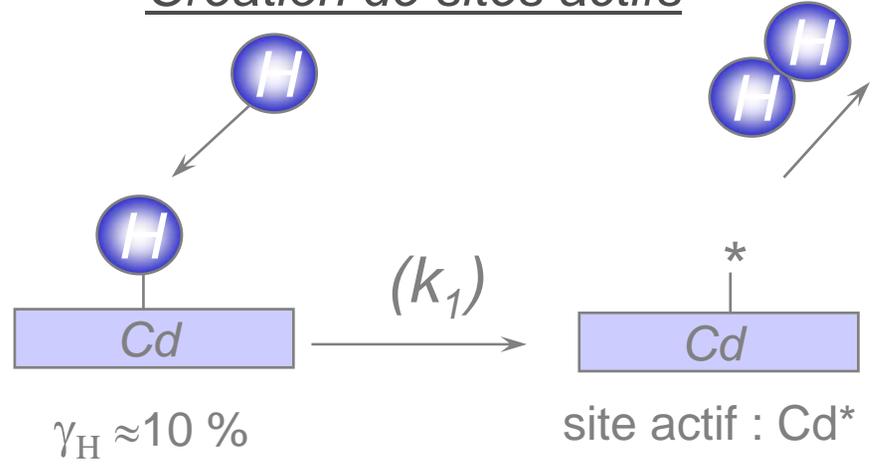
(a)

Résultats de modèles homogènes sans processus de surface

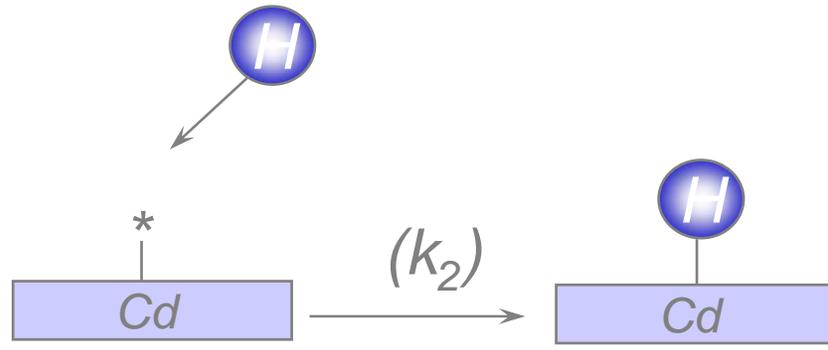
- 1- Les espèces résultant des collisions primaires sont majoritaires
- 2- Il existe cependant une fraction non-négligeable de neutres secondaires => les radicaux primaires sont très réactifs
- 3- Seuls les ions primaires sont significatifs
- 4- Transport des ions plus rapides que les temps caractéristiques de conversion alors que la chimie des neutres a des temps caractéristiques comparables au transport par diffusion

Mécanismes de croissance du diamant (Goodwin 1993)

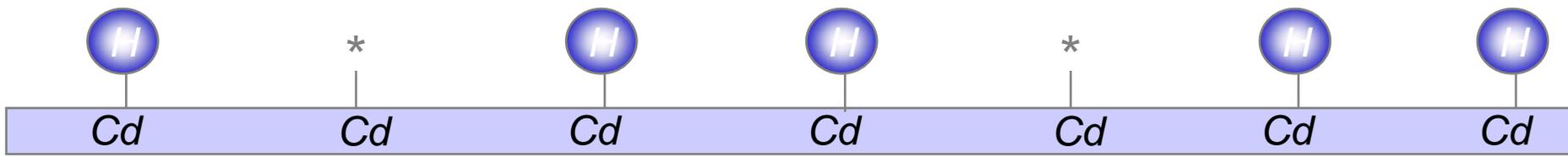
Création de sites actifs



Hydrogénation de sites actifs



Représentation de l'état de la surface (100) (2x1).H

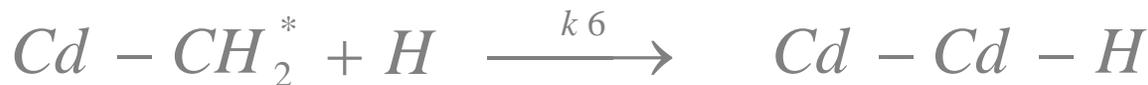
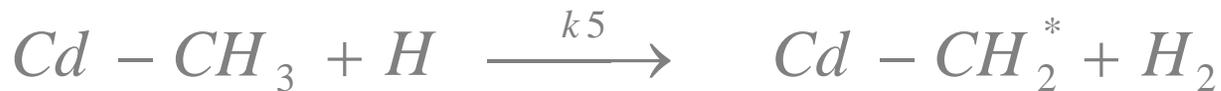
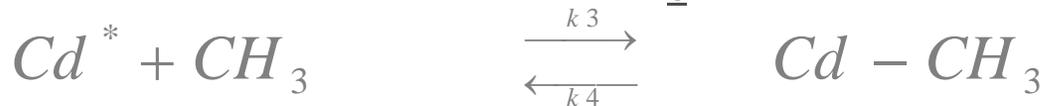


Fraction de sites ouverts

$$f^* = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = f(T^\circ)$$

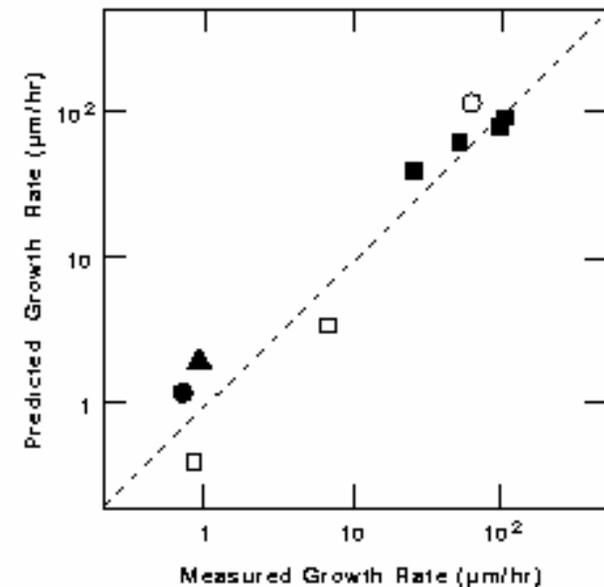
Mécanismes de croissance du diamant (II)

Adsorption du radical CH_3 et déshydrogénation



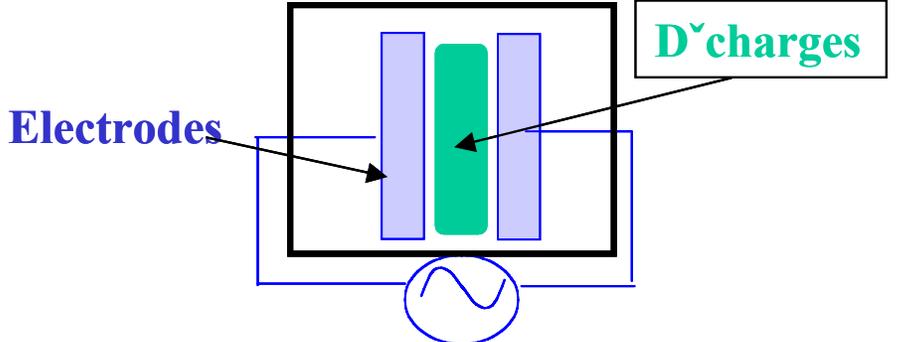
Rôle fondamental de H

$$G_{(100)} = k_3 \frac{n_s}{n_d} \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2} \right) \frac{[CH_3]_s \cdot [H]_s}{\frac{k_4}{k_5} + [H]_s}$$

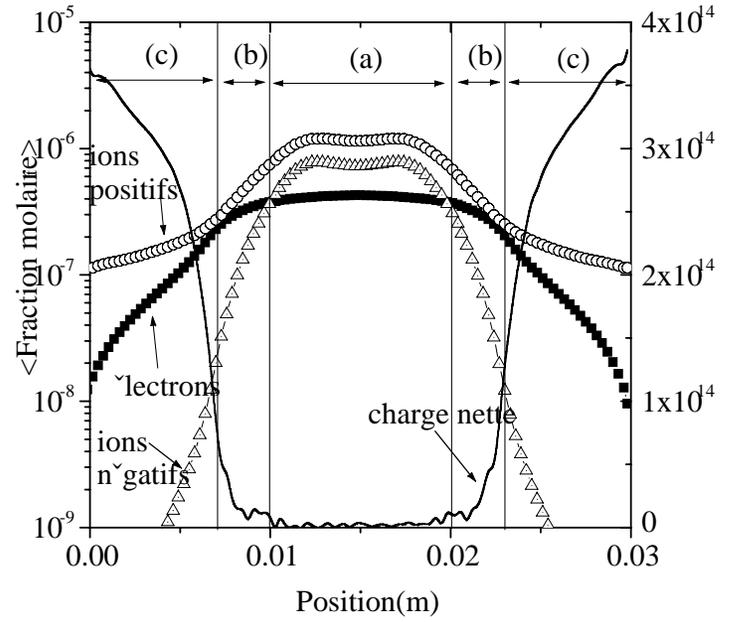
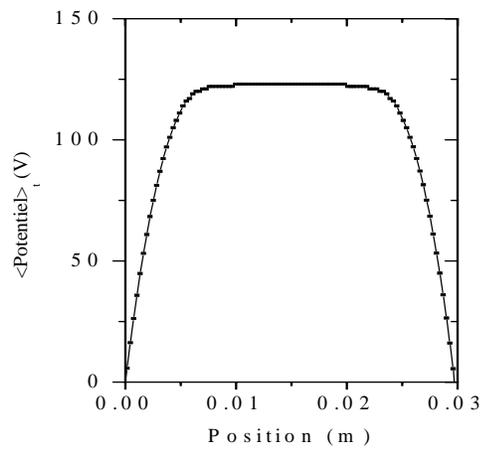


Ces décharges sont réalisées à des pressions de l'ordre du torr

Il existe une composante continue et positive du potentiel dans le plasma
 ⇒ si un ion négatif est créé il reste dans le cœur du plasma et ne peut être consommé que par collision



$$V = V_0 \sin \omega t - RF - f = \omega / 2\pi = 13.56 \text{ MHz} / 27 \text{ MHz}$$



$$n_e = 10^8 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

$$\epsilon_e = 2 - 15 \text{ eV}$$

1/ Temps caractéristiques de transport des ions négatifs infiniment lent :

=> processus de polymérisation via les ions C_2H^- dans les plasmas contenant du C_2H_2



Ce schéma est utilisé pour expliquer la formation de particules dans C_2H_2 ou CH_4 (à haute puissance)

2/ Dernièrement le groupe de Kortchagen propose une forte participation de la chimie des neutres dans ce genre de décharge :



Ce type de schéma lui permet d'expliquer la formation d'aromatiques, voire la formation de particules par voie neutre (mécanisme HACA).

Pb. Constantes à basse température

3/ pression relativement élevées : conversion d'ions significative

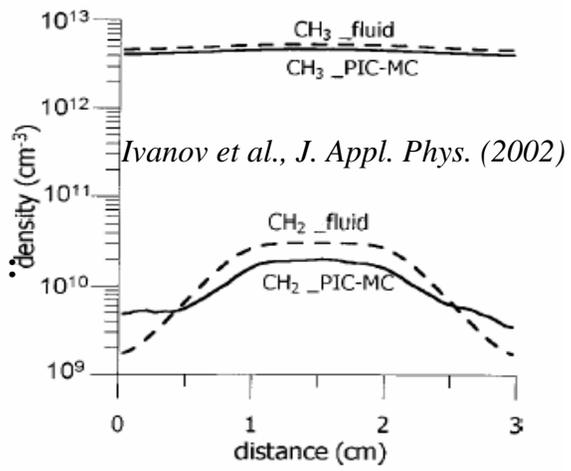


4/ Perte des ions positifs par dérive et neutralisation à la paroi.

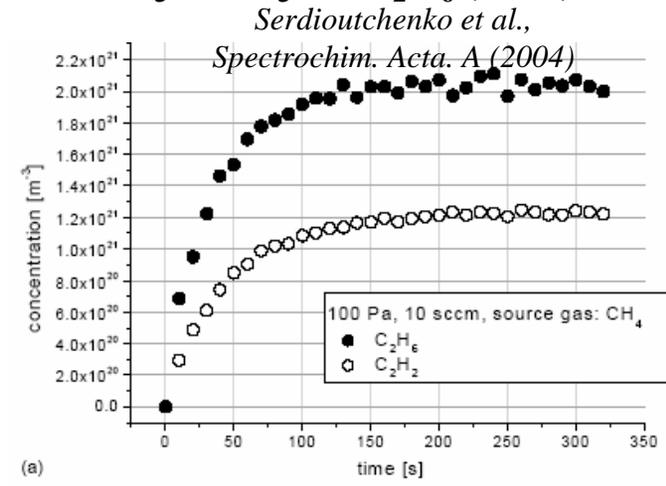
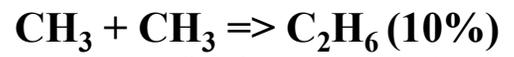
Décharge de méthane

1. Conversion d'ion significative : $\text{CH}_4^+ \rightarrow \text{CH}_5^+$ et C_2H_5^+
2. Chimie des neutres importantes : $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
3. chimie de surface ??

prépondérance de CH_3

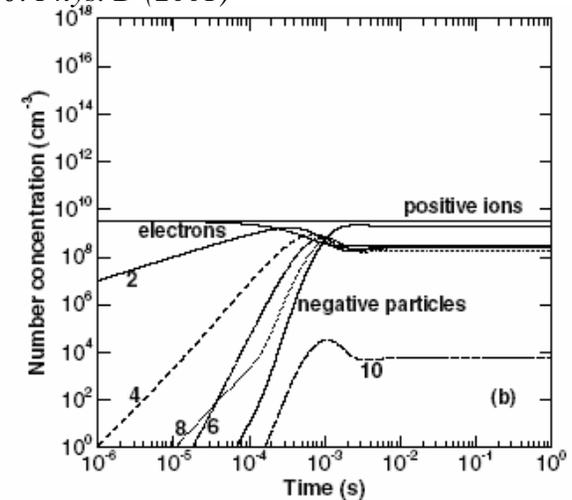
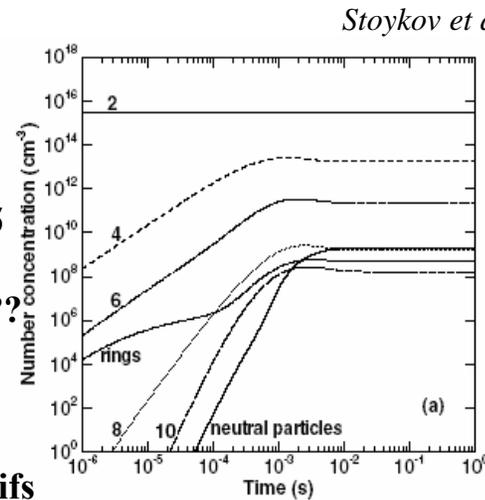


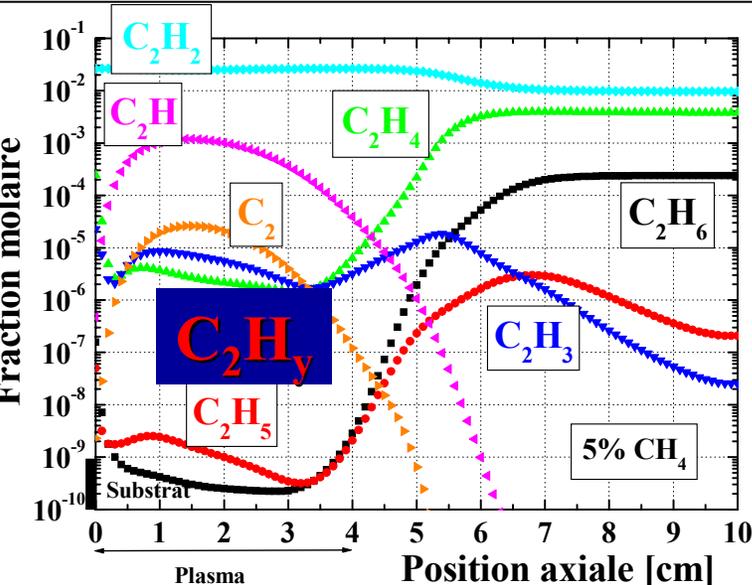
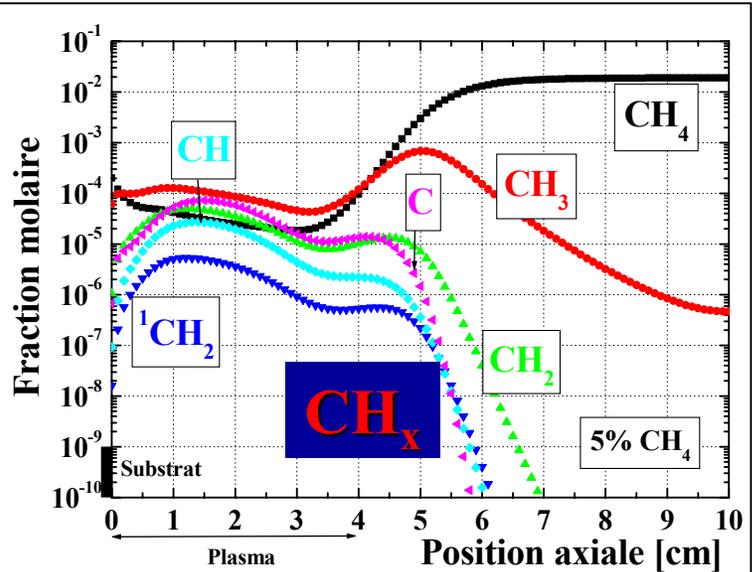
chimie des neutres plus importante



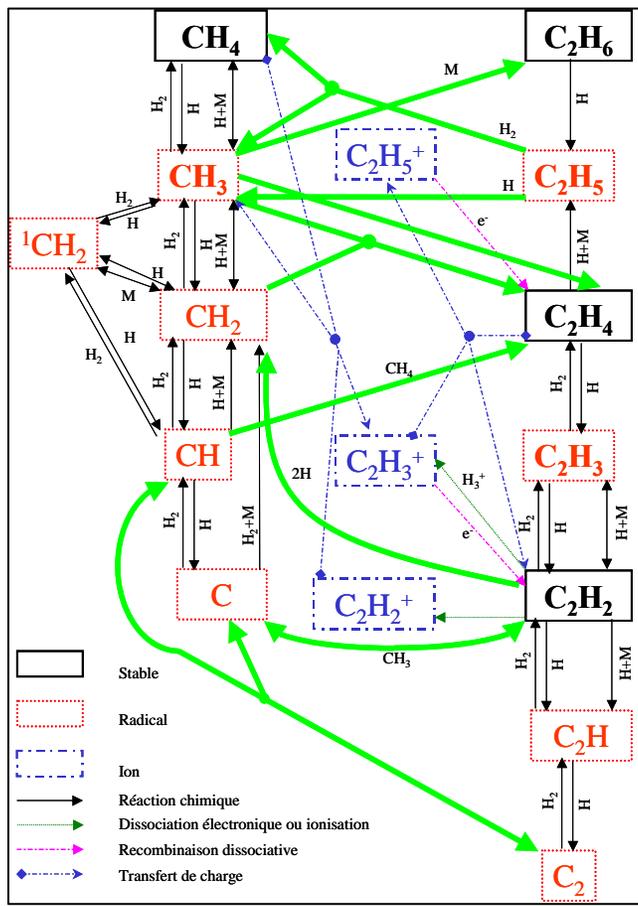
Décharge d'acétylène

1. Décharge très électronégative $n^-/n_e > 5$
2. Aromatiques neutres \approx ions négatifs ??
3. Formation de particules
4. Décharge contrôlée par les ions négatifs

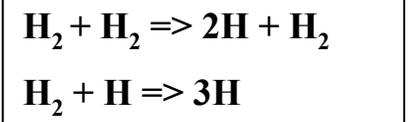




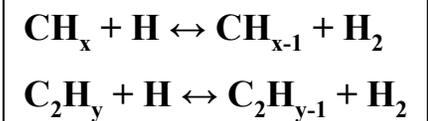
Cinétique des neutres



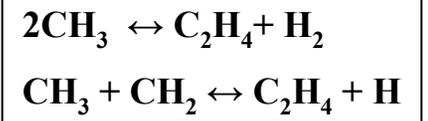
Dissociation H₂ => H



H => Production radicaux



Radicaux => Réactions passerelles C/C₂



%H₂ important
→ C₂ => C₃ inhibée

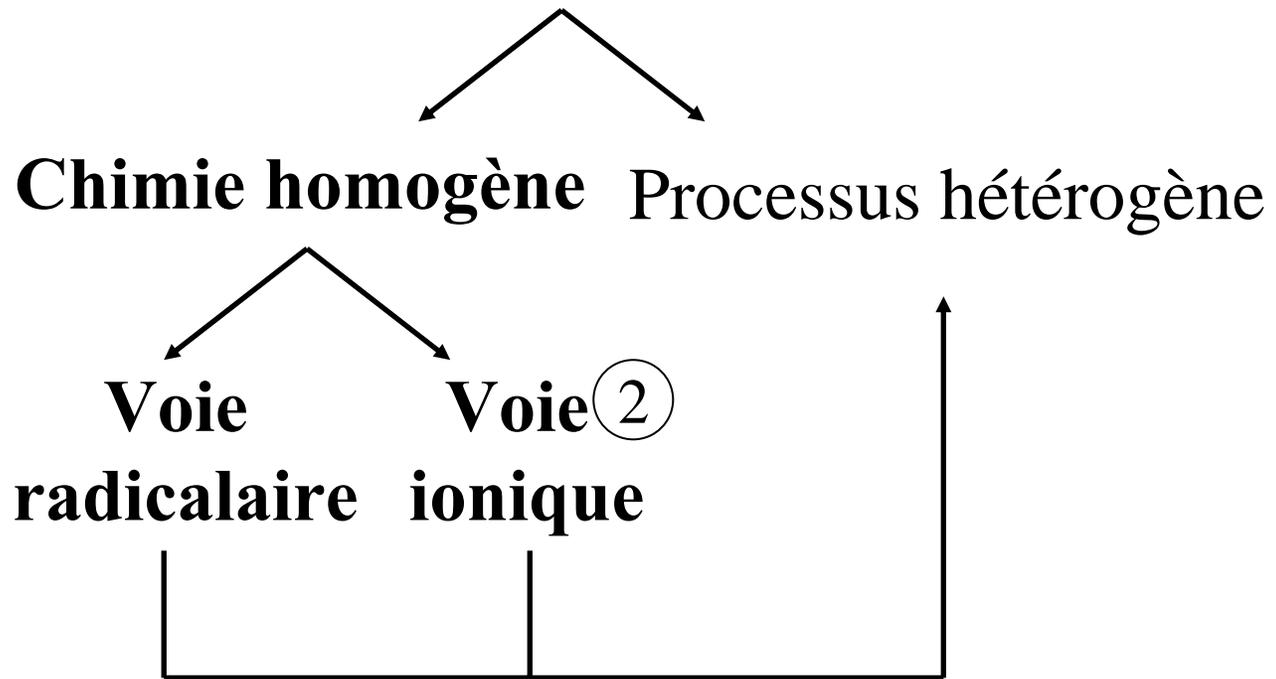
Réactions à 3 corps
contrôle la couche limite => correction de pression

Bonne représentation avec C-C₂ pour H/C > 20

Particules incandescentes

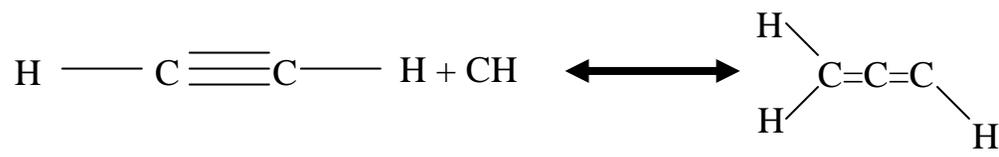
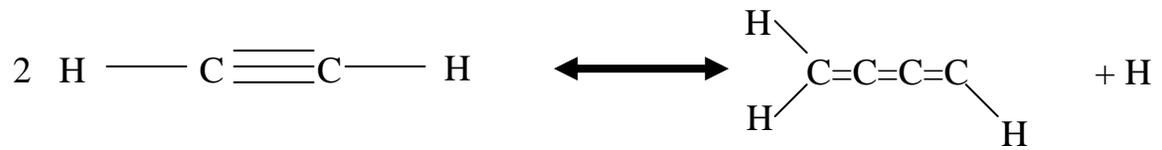


Mécanismes possibles de formation des suies

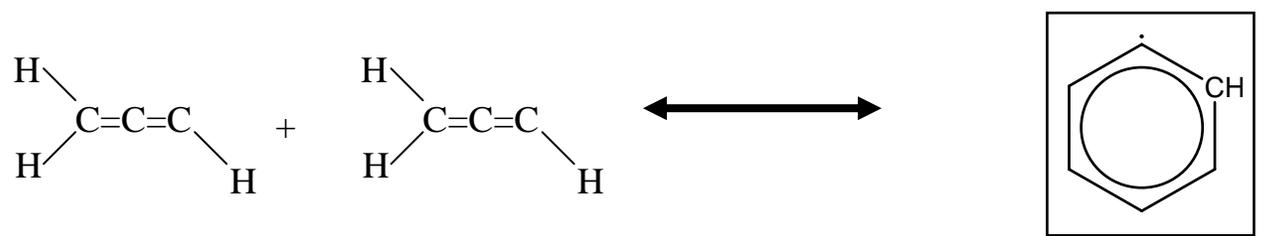
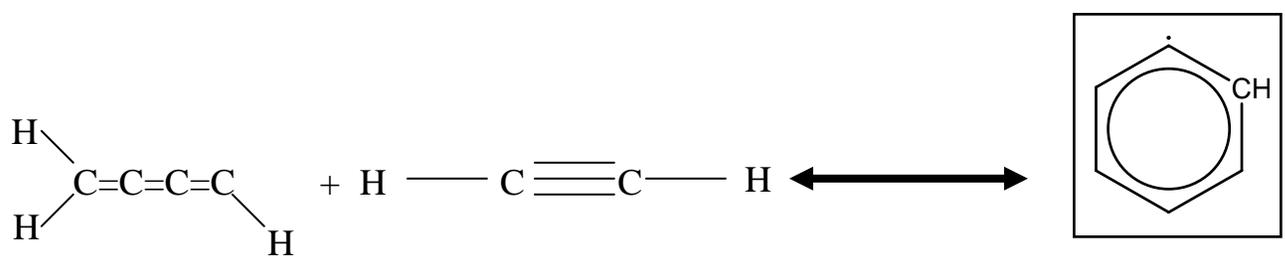


Voie radicalaire

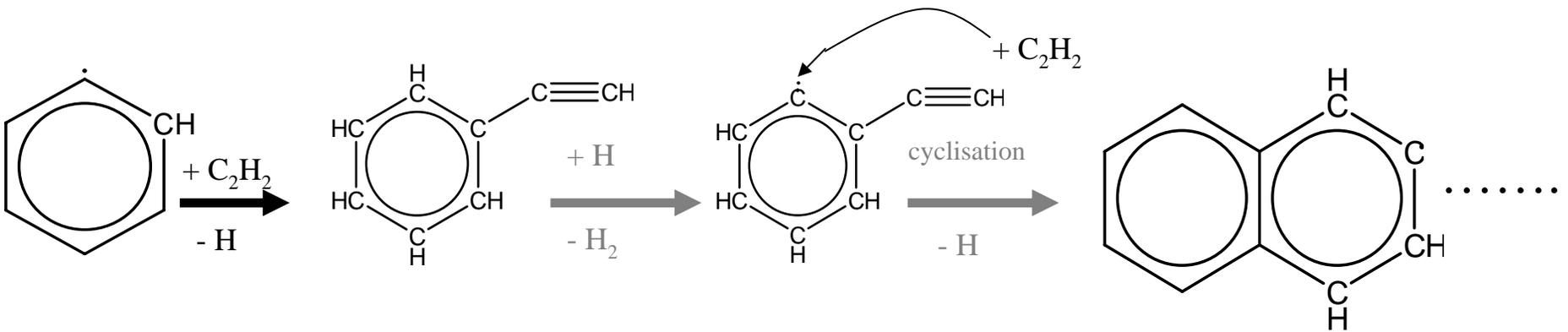
Linéarisation



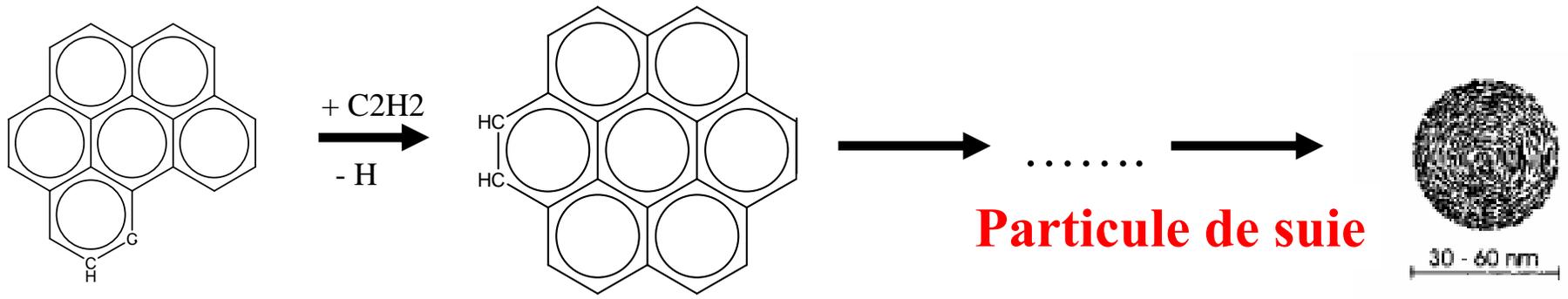
Cyclisation



Hydrogen Abstraction Carbon Addition (HACA)



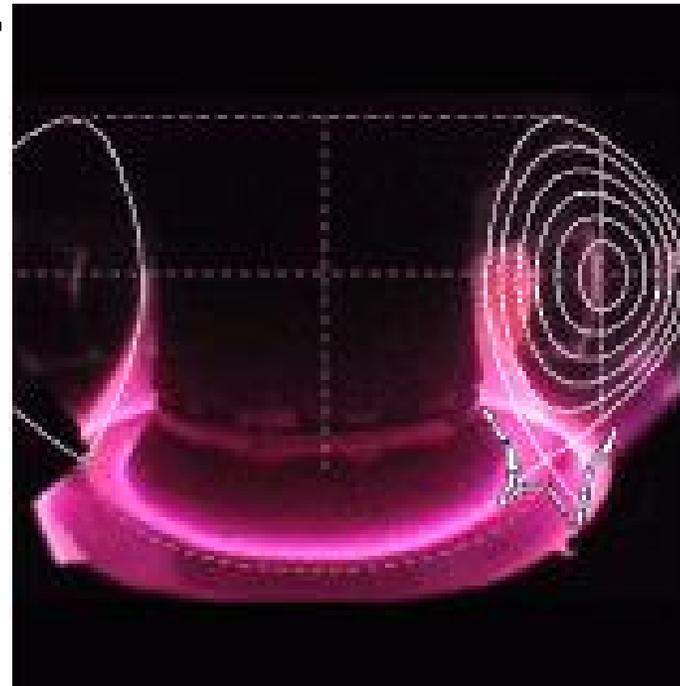
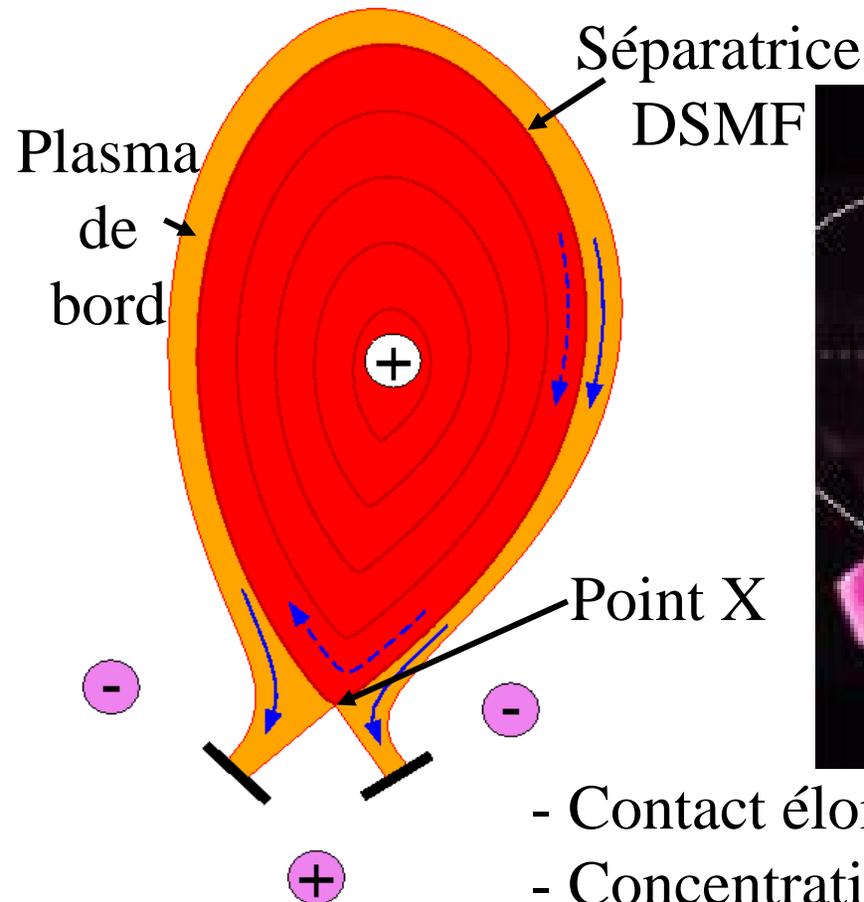
mécanisme 1: formation de A4 - mécanisme 2: formation de A9



Particule de suie



Le plasma de bord est la région du réacteur entre le plasma de cœur (confiné) et la paroi

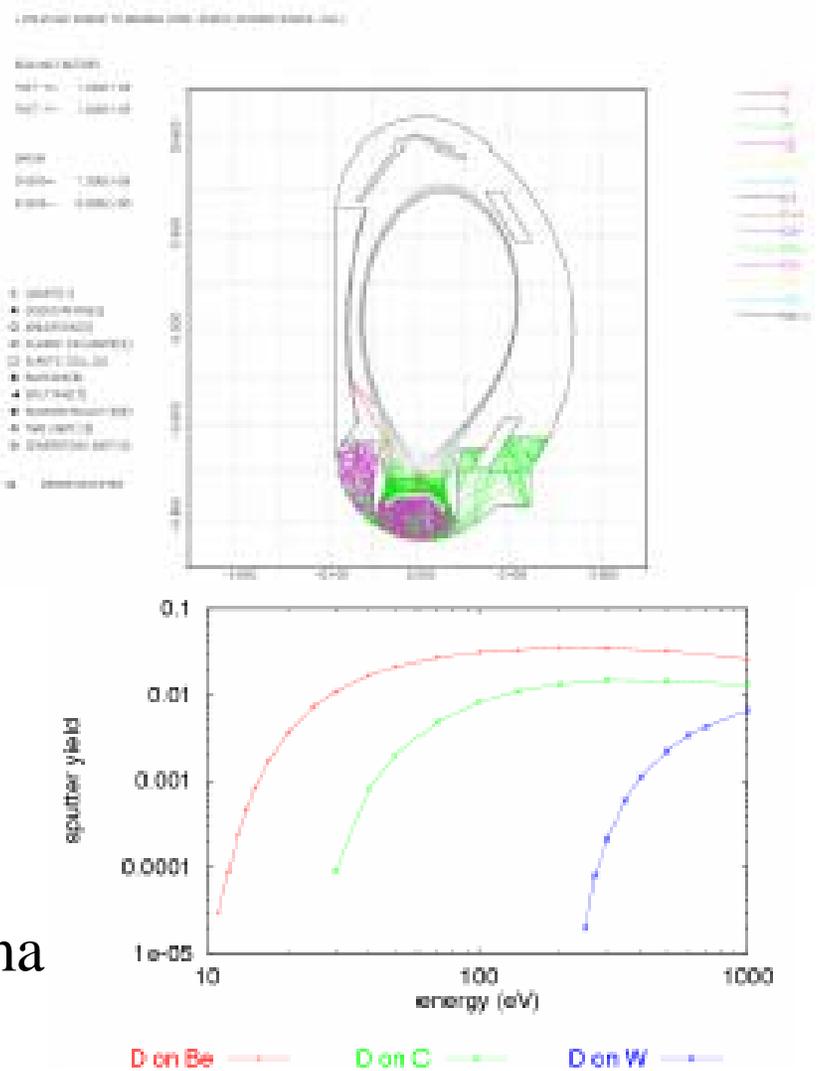


T_e : 100 à ~1 eV
 n_e : 10^{20} à 10^{17} m⁻³
 n_0 : 10^8 à 10^{21} m⁻³

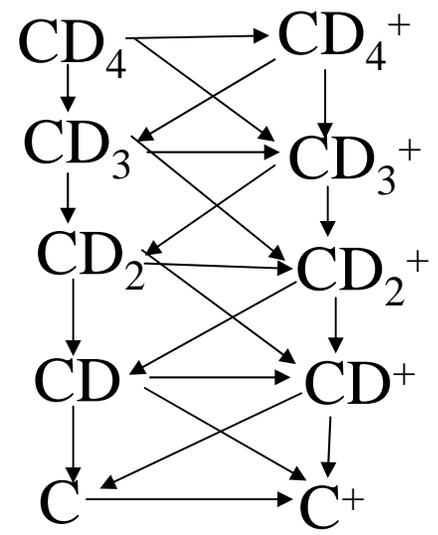
H,D,H₂,HD,D₂,(T)
 He
 C,C_xH_y(D_z),W,Be,
 N₂,Ne,Ar,Kr

- Contact éloigné du plasma principal avec la paroi
- Concentration des interactions plasma-paroi

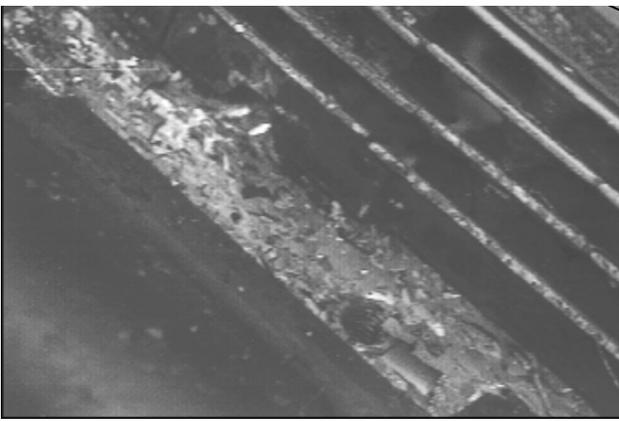
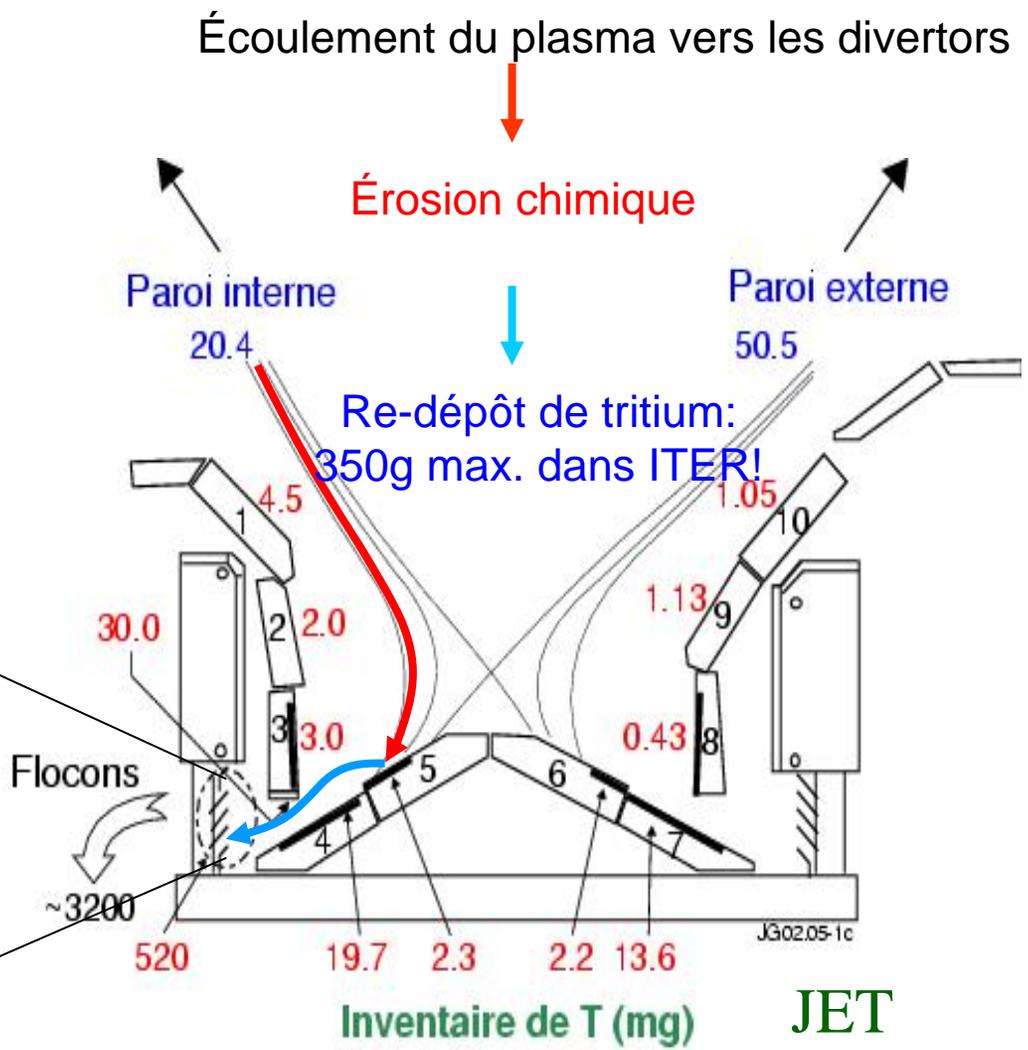
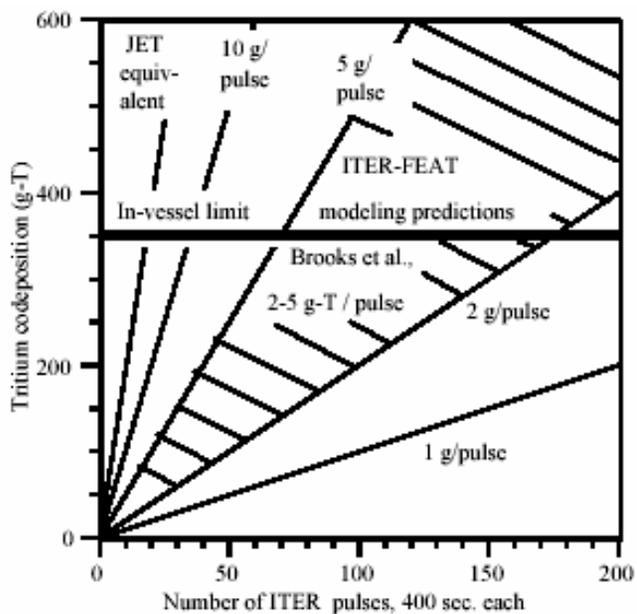
- Plasma
 - 2d
 - fluide
 - multi-espèces
- Neutres
 - 2d ou 3d
 - modèle cinétique ou fluide
- Surface
 - flux de plasma incidents
 - recyclage/recombinaison
 - pulvérisation
 - érosion/dépôt
 - source de neutres pour le plasma



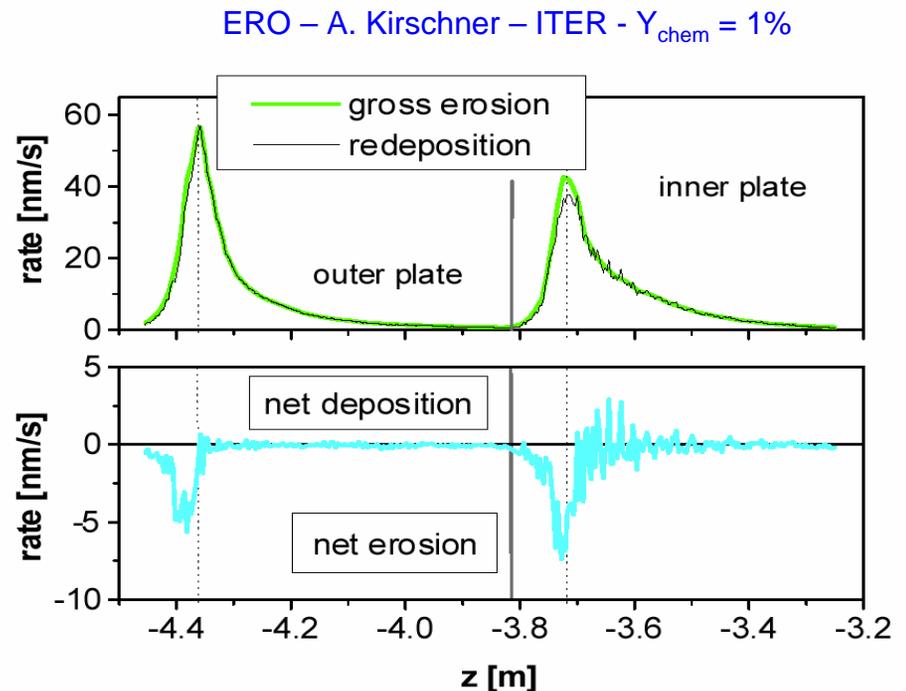
- Le plasma se recombine pour former des neutres
 - aux surfaces (**interactions avec parois solides et liquides**)
 - dans le volume
- Les neutres agissent comme sources de particules, d'énergie et de quantité de mouvement pour le plasma
- Les neutres interagissent aussi avec les surfaces
- Les neutres peuvent être décrits par
 - un modèle fluide
 - et/ou un modèle cinétique Monte-Carlo
- D'habitude, on suppose:
 - C pulvérisé en tant que C^0
 - peut être étendu à CH_4
 - hydrocarbures plus élevés sont aussi importants
 - les neutres ou ions de carbone qui quittent le plasma « collent » à la paroi



Les plasmas de bord de fusion : l'érosion et le re-dépôt dans les tokamaks



- Pour améliorer les modèles, on a besoin de
 - mieux connaître le mélange d'hydrocarbures émis par la paroi
 - améliorer les modèles des hydrocarbures
 - (Reiter & Janev: chimie)
 - meilleures estimations des coefficients de collage/recyclage/ré-érosion des hydrocarbures
 - (code ERO, Kirschner)

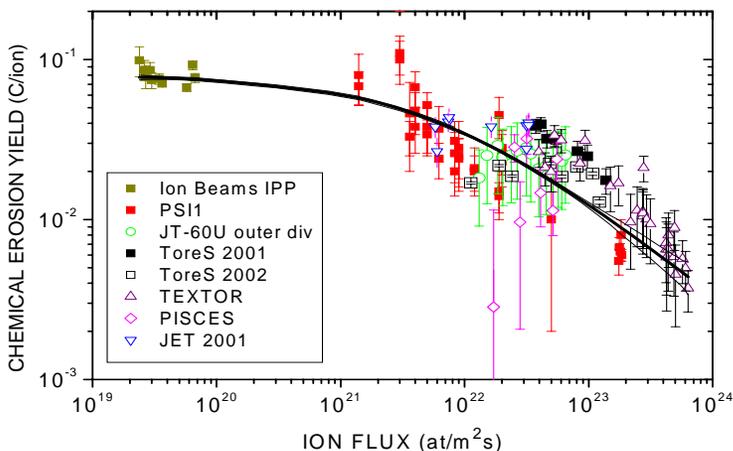


Le taux d'érosion de parois carbonées dans les conditions d'ITER reste incertaine:

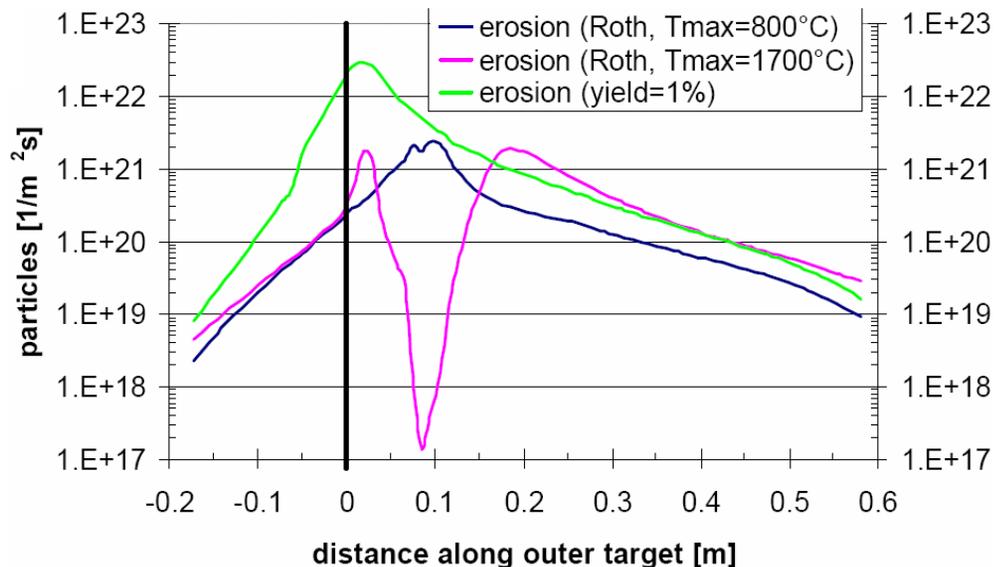
- a) Flux de particules élevé (jusqu'à 10^{24} m^{-2}/s)
- b) T_e faible (de ~ 1 à 20 eV)
- c) T_{surf} élevée ($q_{div} \sim 10$ MW/ m^2)

J. Roth et al.

Données après étalonnage et normalisation à 30 eV



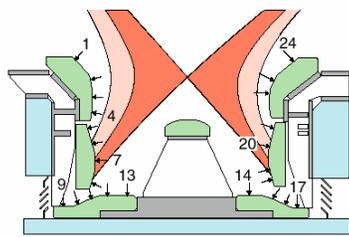
ERO – A. Kirschner



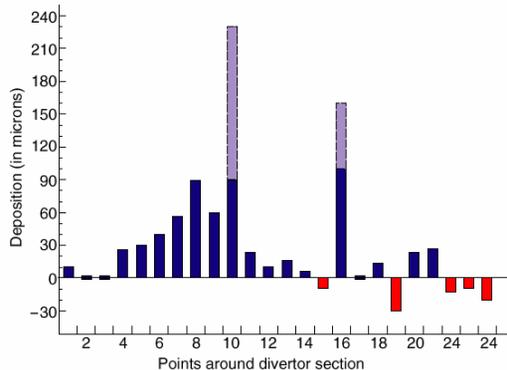
Tous ces effets pourraient modifier la source de C par ~ 10 dans ITER

(p.r. à $Y_{chem} \sim 1\%$)

L'évaluation de la rétention de T est liée aux détails du transport local de carbone et au re-dépôt des hydrocarbures



JET - J.P. Coad



TEXTOR
A. Litnovsky

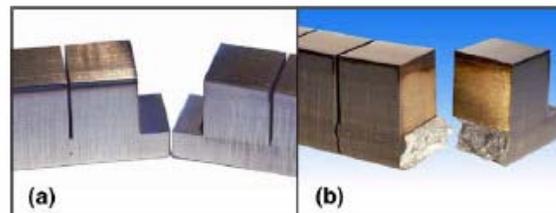
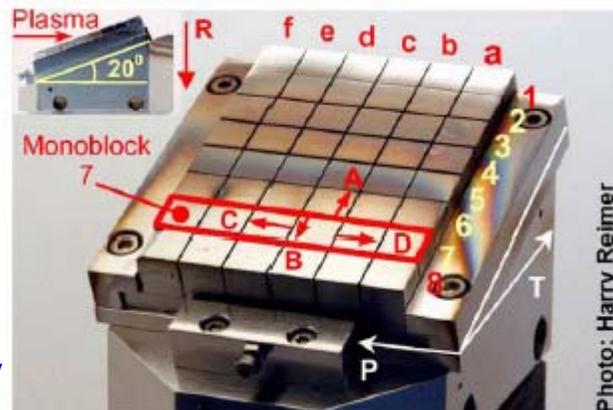


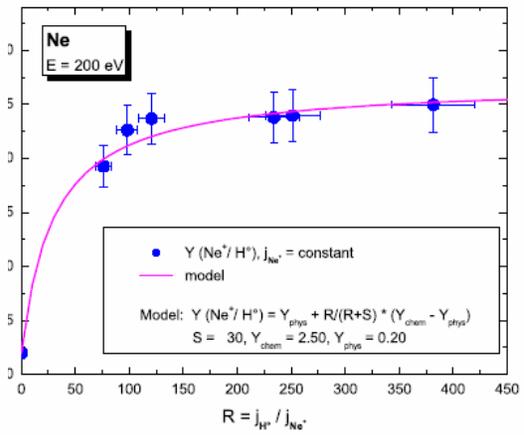
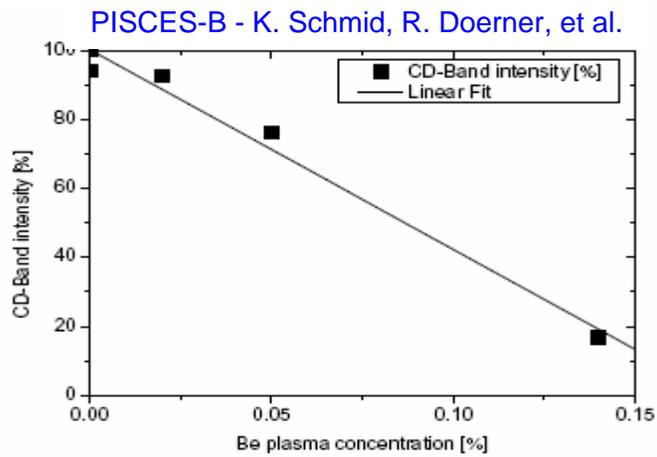
Fig. 2. Photograph of gaps after exposure: (a) poloidal gaps; (b) toroidal gaps.

Des études du re-dépôt local de C (marqueurs ^{13}C) dans des conditions semblables à ITER (T_{surf}) et une géométrie similaire (interstices) sont nécessaires à la validation des modèles

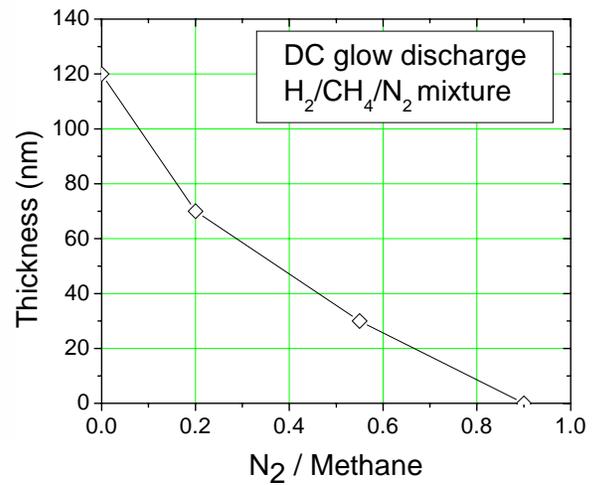
L'érosion et le re-dépôt du C sur les parois en présence de flux d'impuretés restent mal connus :

- a) Influence des impuretés sur l'érosion chimique
- b) Influence des impuretés réactives sur le re-dépôt

W. Jacob



F. Tabares



Les études de compréhension de la formation de matériaux mixtes dans les tokamaks et de leurs propriétés sont une priorité pour ITER

- La cinétique chimique des hydrocarbures dans les plasmas hors équilibre est à la fois très riche et très complexe
- On peut distinguer des situations où
 - le plasma est contrôlé par les processus primaires et de surface
 - la configuration électromagnétique de la décharge exacerbe certains processus dont le temps caractéristique est naturellement bas (ex. attachement dans l'acétylène)
- La thermique induit une chimie importante avec un feedback sur l'ionisation (formation d'aromatiques)
- Cette cinétique peut induire une formation de poudres de différentes structures (linéaire: acétylène, aromatiques: HACCA)
- La réactivité des hydrocarbures dans les plasmas de bord de tokamak a des conséquences importantes sur la durée de vie des éléments de paroi et l'opération d'un réacteur
 - Occasion d'apporter une contribution intéressante et bienvenue!