

UNIVERSITE COMENIUS A BRATISLAVA  
(Ecole doctorale de la Faculté de mathématiques, physique et informatique)

et  
UNIVERSITE LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
(Ecole doctorale sciences pour l'ingénieur)

DOCTORAT EN COTUTELLE

Disciplines : *Physique des plasmas et Micro et nanotechnologies, acoustique et télécommunications*

Thèse

présentée pour obtenir le grade de Philosophiae doctor de l'Université Comenius  
et le grade de Docteur de l'Université Lille 1

par

Adriana ANNUŠOVÁ

Étude de la cinétique des décharges et post-décharges excitées à  
hautes et très hautes fréquences dans les mélanges azotés

Soutenue le 3 septembre 2014 à l'Université Lille 1 devant la commission d'examen :

Président du Jury :

Jozef NOGA

Professeur, Université Comenius de Bratislava, Slovaquie

Rapporteurs :

Thierry BELMONTE

Vasco GUERRA

Peter MACKO

Directeur de Recherches, Université de Lorraine, France

Assistant Professeur, Université Technique de Lisbonne, Portugal

Chercheur HDR, Centre Commun de Recherche (CEE) d'Ispra, Italie

Examineurs/Invités :

Khaled HASSOUNI

Pascale DESGROUX (Invitée)

Tomáš FÖLDES (Invité)

Professeur, Université Paris 13, France

Directrice de Recherche, Université Lille 1, France

Chercheur, Université Libre de Bruxelles, Belgique

Encadrants :

Philippe SUPIOT (Co-directeur)

Pavel VEIS (Co-directeur)

Corinne FOISSAC (Co-encadrante/Invitée)

Professeur, Université Lille 1, France

Professeur, Université Comenius de Bratislava, Slovaquie

Maître de Conférences, Université Lille 1, France

*à mes parents, Alžbeta et František  
à ma grand-maman, Veronika  
à mon oncle, Laci*

*à mes amis proches*

# Remerciements

*Je tiens à remercier mon co-directeur de thèse côté slovaque, Monsieur Pavel Veis, Professeur à l'Université Comenius de Bratislava, pour avoir co-dirigé cette thèse et également pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'acceptant dans son groupe de recherche au Département de Physique Expérimentale. Je le remercie profondément de m'avoir donnée la possibilité de découvrir le monde des plasmas. Je le remercie également pour son assistance et son grand soutien en ce qui concerne mes études en France. Je souhaite lui exprimer ma gratitude pour avoir rendu possible cette opportunité unique mais aussi pour son aide, ses encouragements et ses conseils précieux pendant mes études.*

*Je voudrais remercier de la même manière, mon co-directeur de thèse côté français, Monsieur Philippe Supiot, Professeur à l'Université Lille 1, pour avoir également co-dirigé cette thèse et m'avoir admis au sein de l'équipe Procédés Plasmas et Matériaux du groupe BioMEMS de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN UMR CNRS 8520) à l'Université Lille 1. J'ai beaucoup apprécié son expertise qui m'a permis de mener à bien mes travaux de recherches dans son équipe. Je tiens à le remercier pour le temps consacré pour améliorer et corriger ce manuscrit, ainsi que pour sa gentillesse et ses remarques scientifiques pendant la réalisation de cette thèse. Je le remercie plus particulièrement pour son aide sur le modèle cinétique présenté dans la partie B de cette thèse.*

*Je témoigne ma profonde reconnaissance à Madame Corinne Foissac, Maître de Conférences à l'Université Lille 1, co-encadrante de cette thèse, qui a été mon soutien pendant ces 4 années. Je la remercie pour nos nombreuses et précieuses discussions qui m'ont beaucoup apporté et les nombreuses heures passées à réaliser les expériences. Je voudrais lui exprimer ma gratitude pour avoir toujours su prendre le temps de me faire partager ses connaissances en dépit de son emploi du temps chargé, pour sa patience malgré la barrière de la langue, ses réponses pour mes inépuisables questions ainsi que pour son soutien quotidien envers mon travail. Sa compétence et rigueur scientifique ainsi que sa grande expérience dans le domaine de l'interprétation des résultats m'ont été d'une aide précieuse. Je ne manquerai pas de la remercier pour le temps consacré aux corrections de grammaire et de perfectionnement de ce manuscrit. Son attitude pour la recherche m'a toujours donné la motivation pour avancer plus loin et marquera sans doute mes recherches futures.*

*Je remercie le Gouvernement Français qui m'a permis d'effectuer ce travail de thèse grâce à la bourse qu'il m'a accordée. Je remercie également Messieurs Lionel Buchaillet, Directeur de l'IEMN, et Vincent Senez, Responsable du groupe BioMEMS, pour m'avoir accueillie au sein de l'IEMN ainsi que pour leur soutien financier.*

*Je tiens à remercier Monsieur Jozef Noga, Professeur à l'Université Comenius de Bratislava, d'avoir accepté d'assurer la présidence du jury. Mes remerciements s'adressent à Messieurs Thierry Belmonte, Directeur de Recherches à l'Université de Lorraine, Vasco Guerra, Assistant Professeur à l'Université Technique de Lisbonne et Peter Macko, Chercheur au Centre Commun de Recherche d'Ispra, qui m'ont fait l'honneur d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire. Je remercie également l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je voudrais exprimer ma gratitude aux membres de l'équipe Procédés Plasmas et Matériaux du groupe BioMEMS de l'IEMN : Mesdames le Professeur Brigitte Mutel et Céline Vivien, Maître de Conférences, et Messieurs Garrett Curley, Ingénieur de Recherche, et Christian Malas, Technicien, qui ont rendu mes séjours en France plus agréables par leur accueil amical et leur gentillesse. J'adresse un remerciement particulier à Christian Malas pour son aide constante à la mise en œuvre de l'installation du dispositif expérimental et les dessins techniques de la manipulation qui fait l'objet de la partie B de cette thèse.*

*Je remercie l'ensemble du groupe BioMEMS de l'IEMN tout particulièrement pour m'avoir facilité l'accès au site permettant de réaliser la simulation de l'écoulement par le logiciel COMSOL®.*

*Mes remerciements vont également à mes collègues de l'Université Comenius de Bratislava, notamment aux jeunes chercheurs Jaroslav Krištof, Peter Čermák et Jozef Rakovský ainsi qu'aux autres collègues et camarades du Département de Physique Expérimentale, qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail. J'adresse un remerciement particulier à Jaroslav Krištof, pour son aide et sa participation relative à l'étude présentée dans la partie A de ce rapport.*

*Enfin je remercie ma chère famille pour ses encouragements, sacrifice et soutien pendant mes études. Ils m'ont toujours aidée du mieux qu'ils pouvaient à arriver au but. De même, je remercie mes chers amis proches qui m'ont toujours écoutée, encouragée et ont été présents pour moi sans faillir.*

## Résumé :

Étude de la cinétique des décharges et post-décharges excitées à hautes et très hautes fréquences dans les mélanges azotés.

Ce travail porte sur l'étude de la cinétique des décharges et post-décharges dans l'azote et les mélanges azotés en écoulement à pressions modérées, excitées par radiofréquences et microondes. Les diagnostics expérimentaux de ces milieux plasmas sont principalement réalisés par spectroscopie optique d'émission. Par ailleurs, un important travail de modélisations cinétiques a été effectué sur la base des résultats expérimentaux afin de comprendre les processus de production et destruction des différentes espèces sondées. La thèse est divisée en deux parties suivant les type de décharge et mélanges gazeux étudiés.

Dans la partie A, une décharge des mélanges  $N_2$ -Ar générée à 27 MHz par une cavité hélicoïdale originale est étudiée par spectroscopie optique d'émission. Les intensités relatives et températures caractéristiques des espèces azotées ( $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$ ,  $N_2(a^1\Pi_g)$  et  $N(3s^2P)$ ) et celles provenant d'impuretés ( $OH(A^2\Sigma^+)$  et  $NO(A^2\Sigma^+)$ ) sont déterminées ainsi que les fonctions de distribution vibrationnelle des états  $N_2(a^1\Pi_g, v' = 0 - 4)$  et  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$ . La discussion porte sur les évolutions des densités et températures des espèces en fonction de la quantité d'argon dans le mélange. L'augmentation de cette quantité conduit à (i) une augmentation des densités ; (ii) de forts déséquilibres thermiques sauf pour l'état  $N_2(B^3\Pi_g)$  qui reste une espèce thermométrique ; et (iii) des distributions vibrationnelles présentant des surpopulations importantes jamais observées dans la littérature pour l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$ . Sur la base des résultats expérimentaux, un modèle cinétique global couplé à un modèle de la fonction de distribution vibrationnelle de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$  ont été développés. Ces modèles permettent d'analyser nos résultats et démontrent l'importance, dans notre décharge, des mécanismes impliquant les espèces métastables d'azote et d'argon,  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  et  $Ar(^3P_{0,2})$ .

Dans la partie B, des décharges dans des mélanges  $N_2$ - $O_2$  générées par une cavité coaxiale à 433 MHz et leur post-décharge ont été étudiées. Les techniques de spectroscopie optique d'émission et de spectrométrie de masse mises en œuvre permettent de déterminer l'évolution des concentrations des espèces principales produites (atomes d'azote et oxydes d'azote) en fonction du pourcentage de  $O_2$  ajouté dans la zone de décharge ou dans la post-décharge lointaine. Pour obtenir une description des processus chimiques dans la post-décharge lointaine, un modèle cinétique temporel 0D a été développé sur la base des données expérimentales. Le point d'introduction et la quantité d' $O_2$  influencent fortement la formation des espèces étudiées. Ce modèle cinétique 0D, associé à une simulation de l'écoulement, nous permet de reproduire qualitativement les évolutions des concentrations des émetteurs et de prédire la nature du milieu produit par la décharge et ses caractéristiques en vue de son utilisation pour la chimie des dépôts de couches minces de matériaux organosiliciés pour la microtechnologie.

## Mots clés :

modélisation cinétique, modèle de la distribution vibrationnelle, modèle temporel 0D ; plasma d'azote,  $N_2$ -Ar,  $N_2$ - $O_2$  ; décharges radiofréquence et microonde ; post-décharge lointaine ; cavité hélicoïdale ; spectroscopie optique d'émission, spectrométrie de masse ; métastables.

## Summary:

### Kinetic study of discharges and afterglows excited at high and very high frequencies in nitrogen mixtures.

This work focuses on the study of the kinetics of discharges and post-discharges in flowing nitrogen and nitrogen mixtures at moderate pressures excited by radiofrequency and microwave cavities. The experimental diagnostic of these plasmas environments are mainly carried out by optical emission spectroscopy. Furthermore, an important work of kinetic modeling was performed on the basis of experimental results in order to understand the production and destruction processes of the species presents in the plasma. The thesis is divided into two parts according to the type of the discharge and gas mixtures studied.

In the frame of the part A, a  $N_2$ -Ar discharge generated at 27 MHz by an original helical cavity is examined by optical emission spectroscopy. The relatives intensities and characteristic temperatures of nitrogen species ( $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$ ,  $N_2(a^1\Pi_g)$  and  $N(3s^2P)$ ) and those originated from impurities ( $OH(A^2\Sigma^+)$  and  $NO(A^2\Sigma^+)$ ) are determined along with the vibrational distribution functions of the  $N_2(a^1\Pi_g, v' = 0 - 4)$  and  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$  states. The discussion focuses on the evolution of species densities and temperatures as a function of the amount of argon in the mixture. The increase of this quantity resulted in (i) increased densities; (ii) high thermal imbalances except for the  $N_2(B^3\Pi_g)$  state which remained a thermometric specie; and (iii) vibrational distributions with significant overpopulations which haven't been observed yet in the literature in the case of the state  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$ . Based on these experimental results, a global kinetic model coupled with a model of the vibrational distribution function of the  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$  state have been developed. These models enable the analyze of our results and demonstrate the importance of the mechanisms involving metastable nitrogen and argon species, i.e.  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  et  $Ar(^3P_{0,2})$ .

In Part B, discharges in mixtures of  $N_2$ - $O_2$  generated by a 433 MHz coaxial cavity were studied along with the afterglows. The methods of optical emission spectroscopy and mass spectrometry allowed to determine the evolution of concentrations of the main species produced (nitrogen atoms and oxides of nitrogen) based on the percentage of  $O_2$  added directly to the zone of the discharge or that of the Lewis-Rayleigh afterglow. In order to describe the chemical processes taking place in the Lewis-Rayleigh afterglow, a time dependent 0D kinetic model was developed based on experimental data. The position of injection and the amount of  $O_2$  strongly influence the formation of the studied species. This 0D kinetic model is associated with a flow simulation in order to qualitatively reproduce the evolution of concentrations and predict the nature of the environment created by the discharge as well as its characteristics for the applications of thin layer deposits of organosilicon materials for microtechnology.

## Key words:

kinetic modeling, model of the vibrational distribution, time depending 0D kinetic model; nitrogen plasma,  $N_2$ -Ar,  $N_2$ - $O_2$ ; radiofrequency and microwave discharge; Lewis-Rayleigh afterglow; helical cavity; optical emission spectroscopy, mass spectrometry; metastable species.

## Abstrakt:

Štúdium kinetiky výbojov a zhášaných výbojov excitovaných pri vysokých a veľmi vysokých frekvenciách v dusíkových zmesiach.

Táto práca sa zameriava na štúdium kinetiky RF a mikrovlnných výbojov a zhášaných výbojov dusíka a zmesí plynov s dusíkom pri znížených tlakoch. Diagnostika spomenutých výbojov je realizovaná predovšetkým metódou optickej emisnej spektroskopie. Na základe experimentálnych výsledkov boli v predkladanej práci vyvinuté kinetické modely, ktoré predstavujú dôležité výstupy tejto práce. Cieľom výstupov je pochopiť procesy produkcie a zániku študovaných elektronických excitovaných stavov častíc prítomných v plazme. Práca je rozdelená na dve časti podľa typu výboja a študovaných zmesí plynov.

V časti A je študovaný výboj v zmesiach  $N_2$ -Ar budený pri 27 MHz originálnym plazmovým zdrojom so špirálovou elektródou pomocou optickej emisnej spektroskopie. V tejto časti sú študované relatívne intenzity a charakteristické teploty excitovaných stavov dusíka ( $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$ ,  $N_2(a^1\Pi_g)$  a  $N(3s^2P)$ ) a stavov molekúl resp. radikálov pochádzajúcich z nečistôt ( $OH(A^2\Sigma^+)$ ,  $NO(A^2\Sigma^+)$ ). Spolu s intenzitami a teplotami sú študované aj vibračné distribučné funkcie molekúl  $N_2(a^1\Pi_g, v' = 0 - 4)$  a  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$ . Diskusia je zameraná na vývoj koncentrácie a charakteristických teplôt molekúl v excitovaných stavov v závislosti od obsahu argónu v zmesi. Zvýšenie koncentrácie argónu zapríčiňuje (i) zvyšovanie koncentrácie stavov; (ii) odchýlky od termodynamickej rovnováhy prejavujúcej sa rozdielom rotačných teplôt molekulových stavov, okrem stavu  $N_2(B^3\Pi_g)$ , ktorého rotačná teplota je v najlepšej zhode s kinetickou teplotou plynu a teda umožňuje za týchto podmienok stanoviť teplotu plynu; (iii) výrazné odchýlky vo vibračnom rozdelení. Podľa dostupnej literatúry neboli posledné spomenuté odchýlky vibračného rozdelenia doposiaľ pozorované v takejto miere v prípade stavu  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$ . Na základe experimentálnych výsledkov bol vypracovaný globálny kinetický model, ktorý je previazaný s modelom vibračného rozdelenia stavu  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$ . Spomínanými modelmi sme dokázali analyzovať výsledky a poukázať na dôležitosť procesov zahŕňajúcich metastabilné stavy ( $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  a  $Ar(^3P_{0,2})$ ).

V rámci druhej časti sme študovali výboj a zhášaný výboj v zmesiach  $N_2$ - $O_2$  budený mikrovlnným generátorom pri 433 MHz. Metódy optickej emisnej spektroskopie a hmotnostnej spektrometrie boli aplikované s účelom získať vývoj koncentrácií najdôležitejších molekulárnych stavov (dusíka a oxidov dusíka) v závislosti od obsahu kyslíka pridaného buď priamo do výboja alebo do priestoru zhášaného výboja (tzv. „dlho trvajúceho zhášaného výboja“). S účelom popísať chemické procesy v „dlho trvajúcom zhášanom výboji“ bol na základe experimentálnych výsledkov vyvinutý časovo závislý 0D kinetický model. Pozícia prídania kyslíka má veľký vplyv na formáciu študovaných stavov. Tento kinetický 0D model je spojený so simuláciou prúdenia, čo nám umožňuje kvalitatívne reprodukovat vývoj koncentrácií excitovaných častíc a predpovedať charakter prostredia v prípade depozície tenkých vrstiev organokremičitých látok pre mikrotechnológiu.

## Kľúčové slová:

kinetické modelovanie, model vibračnej distribúcie, časový 0D kinetický model; dusíková plazma,  $N_2$ -Ar,  $N_2$ - $O_2$ ; rádiofrekvenčný a mikrovlnný výboj; dlho trvajúci zhášaný výboj; plazmový zdroj so špirálovou elektródou; optická emisná spektroskopía, hmotnostná spektrometria; metastabilné stavy.

# Table des matières



**Partie A*****Diagnostiques spectroscopiques et étude de la cinétique d'une décharge radiofréquence dans les mélanges N<sub>2</sub>-Ar.*** 18**A-1. Définition de la problématique** 19

A-1.1. Introduction 20

A-1.2. Plasma des mélanges N<sub>2</sub>-Ar 22**A-2. Source et moyens d'étude** 25

A-2.1. Conditions expérimentales 26

A-2.2. Dispositifs de création du plasma et de diagnostic spectroscopique 26

A-2.2.1. Schéma et description de la manipulation 26

A-2.2.2. Source de plasma 27

A-2.2.3. Dispositifs spectroscopiques 28

A-2.2.3. a) Spectromètre ultra violet sous vide 28

A-2.2.3. b) Spectromètre Mechelle 29

A-2.3. Emissions observées 31

A-2.3.1. Principales espèces radiatives étudiées 31

A-2.3.2. Systèmes d'émission provenant d'impuretés 32

**A-3. Etude expérimentale** 34

A-3.1. Profil axial des émissions le long de la décharge 35

A-3.2. Evolution des intensités relatives en fonction de la composition du mélange gazeux 37

A-3.2.1. Intensité des émissions des premier et deuxième systèmes positifs de N<sub>2</sub> 37

A-3.2.2. Intensité intégrée suivant l'axe de la décharge 39

A-3.3. Températures caractéristiques 40

A-3.3.1. Températures rotationnelles des espèces N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>), N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) et N<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>)  
et température du gaz 40A-3.3.2. Températures rotationnelles et vibrationnelles des espèces  
provenant d'impuretés 44A-3.4. Fonction de Distribution Vibrationnelle de l'espèce N<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>, ν') 45A-3.4.1. Détermination des populations de la molécule N<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>) dans l'état ν' = 0 - 4 45

A-3.4.2. Evolution en fonction de la composition du mélange gazeux 46

A-3.5. Fonction de Distribution Vibrationnelle de l'espèce N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, ν') 47A-3.5.1. Détermination des populations de la molécule N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) dans l'état ν' = 0 - 4 47

A-3.5.2. Evolution en fonction de la composition du mélange gazeux le long de la décharge	50
A-3.6. Résumé des principaux résultats expérimentaux	53
<b>A-4. Modélisation cinétique</b>	<b>54</b>
A-4.1. Modèle global des états électroniques $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$	55
A-4.1.1. Description générale	55
A-4.1.2. Paramètres d'entrée	57
A-4.1.2. a) Densité et température des électrons	57
A-4.1.2. b) Fonctions de Distribution Vibrationnelle	58
A-4.1.2. c) Cinétique des atomes d'azote	59
A-4.1.3. Expressions des densités des espèces étudiées	60
A-4.2. Modélisation de la Fonction de Distribution Vibrationnelle de l'état $N_2(C^3\Pi_u, v')$	61
A-4.2.1. Sources de production et destruction considérées	61
A-4.2.2. Bilan cinétique et les coefficients de vitesse	62
<b>A-5. Résultats de modélisation et comparaison avec l'expérience</b>	<b>65</b>
A-5.1. Résultats du modèle global des espèces $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$	66
A-5.1.1. Exploitation des résultats de calcul	66
A-5.1.2. Densités calculées des métastables d'azote et d'argon	69
A-5.1.3. Mécanismes principaux de production	70
A-5.1.3. a) Production des molécules $N_2(B^3\Pi_g)$	70
A-5.1.3. b) Production des molécules $N_2(C^3\Pi_u)$	71
A-5.1.4. Résumé des principaux résultats du modèle global	72
A-5.2. Résultats du modèle de la distribution vibrationnelle de l'état $N_2(C^3\Pi_u, v')$	72
A-5.2.1. Paramètres d'interpolation	72
A-5.2.2. Influence de la réaction « pooling » des métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	75
A-5.2.2. a) Décharge dans l'azote pur	75
A-5.2.2. b) Décharge dans les mélanges $N_2$ -Ar	76
A-5.2.3. Contribution des mécanismes de production	77
A-5.2.4. Distribution vibrationnelle calculée pour divers mélanges $N_2$ -Ar	79
A-5.2.5. Résumé des principaux résultats du modèle vibrationnel	80
A-5.3. Résultats de la modélisation cinétique pour une pression de 200 Pa	80
A-5.4. Considérations cinétiques concernant l'état $N_2(a^1\Pi_g)$	83
A-5.5. Considérations cinétiques concernant les atomes excités : $N(3s^2P)$	84
A-5.6. Considérations cinétiques concernant l'état $NO(A^2\Sigma^+)$	85
A-5.7. Considérations cinétiques concernant l'état $OH(A^2\Sigma^+)$	86
<b>A-6. Conclusion</b>	<b>89</b>

## Partie B

*Diagnosics par spectroscopie optique d'émission, spectrométrie de masse et étude cinétique de la post-décharge microonde des mélanges N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> formée dans un réacteur de dépôt de couches minces organosiliciées.*

92

<b>B-1. Définition de la problématique</b>	<b>93</b>
B-1.1. Introduction	94
B-1.2. Dépôts de couches minces organosiliciées	94
B-1.3. Post-décharges d'azote en écoulement	96
B-1.4. Plasma des mélanges N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	98
B-1.5. Conclusion partielle	99
<b>B-2. Source et moyens d'étude</b>	<b>101</b>
B-2.1. Conditions expérimentales	102
B-2.2. Dispositifs expérimentaux	102
B-2.2.1. Schéma et description de la manipulation	102
B-2.2.2. Source de plasma	103
B-2.2.3. Réacteur de dépôt	104
B-2.3. Dispositifs spectroscopiques	106
B-2.3.1. Spectromètres optiques utilisés	106
B-2.3.2. Mise en œuvre des spectromètres	107
B-2.3.2. a) Détection des signaux des post-décharges et décharge	107
B-2.3.2. b) Réponse spectrale du spectromètre Ocean Optics HR4000CG	109
B-2.4. Simulations à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®	110
B-2.5. Spectrométrie de masse	112
B-2.5.1. Informations sur le spectromètre de masse	112
B-2.5.2. Extraction des ions de la post-décharge lointaine	114
B-2.5.3. Exploitation des spectres de masse	115
B-2.5.4. Ionisation et ionisation dissociative	116
B-2.5.5. Transmission en masse	117
B-2.6. Espèces détectées dans les milieux sondés	118
B-2.6.1. Analyse par spectroscopie optique d'émission	118
B-2.6.1. a) Zone de décharge	118
B-2.6.1. b) Zone de proche post-décharge	120
B-2.6.1. c) Zone de post-décharge lointaine	122
B-2.6.2. Analyse par spectrométrie de masse	124

<b>B-3. Etude expérimentale</b>	<b>125</b>
B-3.1. Evolution des densités relatives	126
B-3.1.1. Détermination des densités des espèces étudiées	126
B-3.1.2. Intensité des espèces en fonction du point d'injection d'oxygène	127
B-3.2. Température rotationnelle et du gaz	127
B-3.3. Fonction de Distribution Vibrationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g, v')$	129
B-3.3.1. Détermination des populations de la molécule $N_2(B^3\Pi_g)$ dans l'état $v' = 2 - 12$	129
B-3.3.2. Méthodologie	131
B-3.3.3. Comparaison des résultats des décharge et post-décharges	132
B-3.4. Résultats de la spectrométrie de masse	136
B-3.4.1. Signal en fonction du mélange gazeux	136
B-3.4.3. Comparaison des deux méthodes de diagnostics suivant le point d'injection de l'oxygène	136
<b>B-4. Modèle cinétique 0D</b>	<b>138</b>
B-4.1. Descriptions générale	139
B-4.2. Paramètres d'entrée	142
B-4.2.1. Paramètres d'entrée dans le cas d'une décharge $N_2-O_2$	142
B-4.2.2. Paramètres d'entrée dans le cas d'une décharge d'azote pur et une post-décharge lointaine du mélange $N_2-O_2$	144
<b>B-5. Résultats de modélisation et comparaison avec l'expérience</b>	<b>145</b>
B-5.1. Résultats des modélisations appliquées au cas d'une décharge $N_2-O_2$	146
B-5.1.1. Evolution temporelle des concentrations des espèces	146
B-5.1.2. Evolution des concentrations en fonction de débit d'oxygène injecté en décharge	150
B-5.2. Résultats du calcul du cas d'une décharge d'azote pur et une post-décharge lointaine du mélange $N_2-O_2$	156
B-5.2.1. Evolution temporelle des concentrations des espèces	156
B-5.2.2. Evolution des concentrations en fonction de débit d'oxygène injecté en post-décharge lointaine	160
B-5.3. Modélisation de la cinétique à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®	162
B-5.3.1. Espèces et schéma réduit des réactions	162
B-5.3.2. Résultats	163
<b>B-6. Conclusion</b>	<b>169</b>

<b>Annexes</b>	<b>175</b>
<b>Annexe I Rappels théoriques de spectroscopie moléculaire</b>	<b>176</b>
<b>Annexe II Relation entre l'intensité lumineuse émise par le plasma et les densité et température caractéristiques des espèces</b>	<b>182</b>
<b>Annexe III Etats électroniques de l'azote moléculaire</b>	<b>184</b>
<b>Annexe IV Programmes de calculs des spectres théoriques utilisés dans le cadre de cette thèse</b>	<b>188</b>
<b>Annexe V Analyse complémentaire : diagnostic spectroscopique de la décharge radiofréquence excitée par la cavité hélicoïdale dans les mélanges Ar-H<sub>2</sub>O</b>	<b>193</b>
<b>Références</b>	<b>198</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>209</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>212</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>221</b>



# Introduction générale

*Cette thèse est l'aboutissement d'une collaboration internationale dans le cadre d'un doctorat en cotutelle entre le Département de Physique Expérimentale à la Faculté de Mathématiques, Physique et Informatique de l'Université Comenius Bratislava en Slovaquie, et l'équipe Procédés Plasmas et Matériaux du groupe BioMEMS au laboratoire de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN UMR CNRS 8520) à l'Université Lille 1.*

Les décharges et post-décharges aux pressions basses (quelques Pa) et modérées (quelques centaines de Pa) dans les mélanges contenant de l'azote sont particulièrement utilisées dans les procédés plasma industriels. Plus généralement, bien qu'actuellement, une grande partie des recherches se focalise sur les technologies plasma à la pression atmosphérique [Massines\_2003], les avantages de pressions plus faibles continuent à maintenir ces conditions au centre de nombreuses études. Par exemple, contrairement aux procédés travaillant à la pression atmosphérique, il est possible de traiter des matériaux friables [Nabesawa\_2013] ou sensibles à l'oxydation par l'usage de gaz spéciaux (par exemple H<sub>2</sub>) [Junhwan\_2001]. De plus, les objets 3D peuvent être usinés de manière uniforme car les plasmas basse pression restent homogènes après introduction des objets dans le milieu mais il est aussi possible de traiter des objets de dimensions plus importantes dans des réacteurs de grandes dimensions [Mutel\_1990, Villeger\_2008, Agarwal\_2013]. Enfin, depuis déjà plusieurs décennies, l'utilisation des technologies basées sur les plasmas froids générés à pressions réduites dans la fabrication de circuits intégrés et le traitement des semi-conducteurs par plasma est une réussite [Donnelly\_2013] et continue de faire l'objet de nombreuses études [Khoo\_2004, Dai\_2011, Vogli\_2013, Song\_2014]. La génération de tels milieux est le plus souvent réalisée en appliquant des radiofréquences ou des microondes. La manière dont se fait l'excitation combinée avec la pression réduite conduit à qualifier le milieu comme plasma « froid ». Un tel plasma est constitué d'électrons ayant des énergies importantes et de particules neutres et ionisées d'énergies plus basses et thermiques. Le milieu se compose d'espèces moléculaires métastables et d'espèces vibrationnellement excitées ainsi que d'atomes qui sont des vecteurs d'énergies importants, même sur de longues distances. De plus, ce type de plasmas se caractérise par un état hors équilibre thermodynamique où la répartition des températures est telle que la température ou énergie caractéristique des électrons chauds (typiquement ~ 20000 K) est supérieure à celle de vibration des molécules (de l'ordre de quelques milliers de Kelvin), elle-même supérieure à celle du gaz (~ 300 - 1000 K). En raison de leur fort attrait industriel, les plasmas froids à basse pression font encore l'objet de nombreux travaux de recherches fondamentales et appliquées. Il est nécessaire de caractériser le milieu utilisé pendant les processus, comme par exemple la gravure ou le dépôt [Supiot\_1995], afin de les maîtriser.

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire concerne principalement de tels milieux excités dans les mélanges gazeux contenant l'azote moléculaire en proportions diverses et a permis, au travers d'approches expérimentales et théoriques, de répondre à deux types de problématique : (i) une compréhension accrue de la cinétique des milieux plasma dans les mélanges N<sub>2</sub>-Ar excités par décharge radiofréquence, s'appuyant sur un coupleur original, par la prise en compte de cinétiques impliquant les processus état-à-état dans les bilans de densité des états radiatifs principaux de N<sub>2</sub>; (ii) l'étude de milieux de post-décharge induits dans des plasmas microonde dans les mélanges N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (pourcentage d'oxygène inférieur à 25 %) comme ceux impliqués dans des procédés de dépôt de matériaux polymère de type silicone ou de traitement de surface,

notamment utilisés au sein du laboratoire IEMN pour la conception de dispositifs MEMS (en anglais : MicroElectroMechanical Systems) [Abbas\_2009\_1, Essakhi\_2011, Abbas\_2012].

La première étude, qui fait l'objet de la première partie de ce mémoire (Partie A), vise à caractériser qualitativement et quantitativement les décharges à pression modérée dans les mélanges N<sub>2</sub>-Ar excités par une cavité originale hélicoïdale à 27 MHz. Le diagnostic expérimental est essentiellement basé sur la méthode de spectroscopie optique d'émission de l'UV lointain jusqu'au proche IR<sup>1</sup>. Cette technique est très largement utilisée du fait de sa simplicité de mise en œuvre et du caractère non perturbateur vis-à-vis du milieu étudié. Une telle étude des spectres d'émissions provenant des espèces radiatives principales de N<sub>2</sub>, a permis d'obtenir des informations sur les densités relatives des espèces excitées ainsi que les températures du gaz, de vibration et de rotation des espèces moléculaires excitées. Pour rendre compte des résultats issus de la spectroscopie optique d'émission, un modèle cinétique stationnaire a été développé, rendant compte des populations globales mais intégrant aussi les distributions des niveaux vibrationnels. Cette dernière particularité constitue une originalité de ce travail en approfondissant ce sujet très peu d'étudié mais présentant un fort potentiel du point de vue de la recherche fondamentale.

La seconde partie de ce travail (Partie B) concerne la caractérisation des post-décharges de plasmas N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> générés à quelques centaines de Pa par une cavité micro-onde excitée à la fréquence de 433 MHz dans un réacteur dédié à la polymérisation assistée par post-décharge d'un composé organosilicié pour le dépôt de couches minces. Le milieu gazeux à l'origine des dépôts implique, dans les conditions classiquement utilisées, majoritairement les atomes N(<sup>4</sup>S) générés par la décharge et le mélange précurseur (1.1.3.3.-TétraMéthylDiSilOxane (TMDSO))-O<sub>2</sub> introduit en post-décharge. Ce milieu complexe encore peu compris s'organise autour de la chimie des espèces de ce triangle réactif (N, O<sub>2</sub>, TMDSO) pour amorcer la modélisation du procédé de dépôt permettant un meilleur contrôle, il convient donc d'étudier dans un premier temps la réactivité du couple N et O<sub>2</sub> dans le réacteur. Ce travail a donc pour objectif de dégager les premiers éléments permettant d'entreprendre une modélisation du réacteur dans cette situation. L'étude s'appuie sur l'enregistrement des émissions optiques de l'UV jusqu'au proche l'IR et sur la réalisation du diagnostic par spectrométrie de masse dans la post-décharge lointaine. Le principal facteur est le point d'injection de l'oxygène, soit en décharge, soit en post-décharge, qui implique des changements substantiels dans les processus de formation et, donc les densités résultantes, des espèces d'azote et oxydes d'azote. Ces informations servent ensuite de base expérimentale pour réaliser le travail de modélisation cinétique 0D fondé sur un schéma réactionnel simplifié mais adapté pour rendre compte des situations expérimentales envisagées. L'objectif est de comprendre et identifier les principaux mécanismes réactionnels du milieu étudié avant le passage à l'étude du mélange ternaire. Enfin, en s'appuyant sur les informations de ce modèle, un travail de simulation spatio-temporelle du milieu réactif à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> a été réalisé.

Ce mémoire comporte également plusieurs annexes qui servent à faciliter la compréhension du texte principal en fournissant des informations complémentaires et rappelant certaines bases théoriques qui n'ont

---

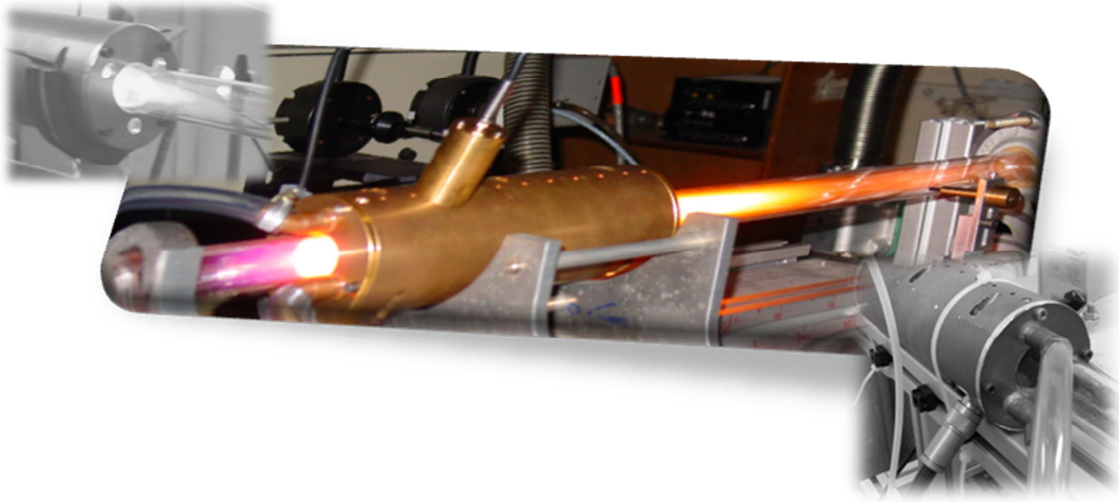
<sup>1</sup> UV - UltraViolet, IR - InfraRouge



pas pu être incorporées dans les deux parties, mais sont nécessaires pour donner une vue plus complète sur les sujets traités. Ces annexes contiennent donc un résumé sur la spectroscopie moléculaire (Annexe 1), un rappel sur la relation entre le signal d'émission et les informations obtenues sur le plasma (Annexe 2), des informations concernant les états électroniques de l'azote (Annexe 3) et la présentation des programmes de calculs de spectres développés au laboratoire IEMN permettant de simuler les transitions ro-vibrationnelles des systèmes d'émission de l'azote étudiés dans ces travaux (Annexe 4). Enfin, une contribution en langue anglaise à la conférence ICPIG XXXI (2013) présentant une étude complémentaire sur la cavité originale hélicoïdale dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O est ajoutée, dans le cadre de la partie A.

## Partie A

*Diagnosics spectroscopiques et étude de la cinétique  
d'une décharge radiofréquence  
dans les mélanges  $N_2$ -Ar.*



# ***A-1.***

## ***Définition de la problématique***

---

*Ce chapitre présente une introduction de la problématique traitée par la Partie A de cette thèse. L'originalité de ce diagnostic est exposée au lecteur, et un aperçu est donné sur la spécificité des décharges  $N_2$ -Ar et les travaux récents mentionnés dans la littérature en lien avec notre sujet.*

## **A-1.1. Introduction**

La partie A de ce mémoire présente une étude expérimentale et théorique d'une décharge électrique particulière. L'originalité est liée au mode d'excitation du plasma qui est assuré par une cavité hélicoïdale large bande non-commerciale. Dans le cadre de ce diagnostic, le plasma est excité à la fréquence de 27 MHz c'est-à-dire dans le domaine des radiofréquences (RF). Cependant la source est conçue pour opérer dans une très large gamme de fréquence, de 13,56 jusqu'à 2450 MHz. Elle est donc comparable à des sources à courant continu (DC – Direct Current), RF et microonde, mais offre la possibilité de travailler aux différentes fréquences sans changer le coupleur du plasma. La fréquence d'excitation dont dépendent la densité et la distribution d'énergie des électrons, et donc l'efficacité d'ionisation et de dissociation, est importante pour les milieux plasmas. Le changement de la fréquence d'excitation implique une modification des paramètres caractéristiques du plasma [Curtins\_1987]. Comme il est difficile de faire varier la fréquence tout en maintenant les autres paramètres inchangés, cette source présente l'avantage de permettre l'étude de la décharge en fonction de la fréquence d'excitation. En plus du caractère fondamental de ces recherches [Mérel\_1998, Gordillo-Vázquez\_2001], les procédés industriels ont également besoin de ce type d'analyses [Platz\_1998, Finger\_1992]. En effet, dans l'industrie, un des critères principaux est le contrôle de la qualité des procédés. Par exemple, afin d'augmenter la vitesse des procédés de dépôt et de gravure, il faut augmenter la densité du plasma. Une façon de réaliser ce dernier point est d'injecter plus de puissance à une fréquence donnée. Cependant, il en résulte la formation d'ions à des hautes énergies qui bombardent les surfaces et peuvent endommager le substrat. Cet effet n'apparaît pas si on augmente la fréquence d'excitation afin d'accroître la densité du plasma. Toutefois, la majorité des réacteurs industriels fonctionnent encore à l'heure actuelle à des basses fréquences, comme par exemple 13,56 MHz. Le passage aux très hautes fréquences est limité par le fait que, dans ces conditions, une description simple du plasma ne suffit plus [Perret\_2004]. Les études de l'influence de la fréquence d'excitation sur la physico-chimie du plasma et sur l'uniformité des espèces ainsi que l'étude sur l'ensemble des paramètres plasmas sont toujours d'actualité. La source étudiée a été développée dans ce but et remplit les exigences précédemment mentionnées.

La faisabilité de la cavité hélicoïdale a été démontrée par Dupret *et al.* [Dupret\_2001] puis un premier travail de caractérisation a été réalisé par Foissac *et al.* avec les diagnostics spectroscopique et électrique d'un plasma d'argon excité par cette source à 13,56 MHz et à basse pression (15 Pa) [Foissac\_2009]. Les densité et température des électrons ont été déterminées par une sonde double de Langmuir. La température électronique a été également obtenue à partir des spectres d'émission des raies d'argon. Des valeurs pour les densité et température des électrons de  $10^{16} - 10^{17} \text{ m}^{-3}$  et 2,3 eV ont été respectivement trouvées. La température du gaz, égale à 400 K, a été évaluée en simulant le spectre du premier système positif de l'azote provenant des impuretés. Un modèle cinétique simplifié a permis de déduire la densité des métastables d'argon ( $9 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ). De plus l'étude de la composante radiale du champ électrique a été réalisée pour une gamme de fréquence d'excitation de 13,56 à 433 MHz. L'article concernait également la caractérisation spatiale de la cavité. Celle-ci présente un profil d'émission unique le long de la structure hélicoïdale. Le phénomène observé résulte de la formation d'effets non-linéaires dans la décharge démontrant l'existence d'une cinétique complexe impliquant les métastables qu'il est nécessaire d'étudier.

Dans ce mémoire nous abordons le diagnostic d'un plasma dans des mélanges N<sub>2</sub>-Ar (jusqu'à 95 % d'argon) dans un domaine de pressions modérées (200 – 400 Pa) par spectroscopie optique d'émission de l'UV lointain jusqu'au proche IR. Ces analyses spectroscopiques dans un large domaine spectral nous ont permis d'extraire les densités relatives des principales espèces excitées et de déterminer leurs températures caractéristiques en fonction du pourcentage d'argon dans le mélange et de la position axiale le long de la décharge. Ces analyses spectroscopiques ont permis de créer la base des données expérimentales pour les études théoriques qui ont suivies. Parmi les espèces détectées, les états moléculaires de l'azote, N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) et N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>), étant les principaux émetteurs dans notre décharge, ont constitué le centre de nos études. Sur cette base expérimentale, un modèle global pour les états N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) et N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) a été développé et couplé avec un modèle relatif à la distribution vibrationnelle pour l'état N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, ν'). Pour obtenir une image plus complète, nous nous sommes intéressés également aux schémas cinétiques possibles des autres espèces détectées. Les modélisations et considérations cinétiques expliquent les changements observés pour les densités relatives, avec le pourcentage d'argon ajouté. De fait, les espèces métastables (N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) et Ar(<sup>3</sup>P<sub>0,2</sub>)) et les électrons jouent un rôle important dans la cinétique, plus particulièrement les métastables d'azote, et leurs contributions évoluent en fonction de la composition du mélange influençant la cinétique des espèces de manière importante. L'étude de la Fonction de Distribution Vibrationnelle (FDV) de l'espèce N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, ν') renforce ces conclusions. Bien que la FDV de l'état N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, ν') a déjà été étudiée dans des décharges et post-décharges, les processus de production via les métastables N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) ne sont pas encore bien connus. Etant donné que les métastables sont parmi les principaux réservoirs d'énergies dans le plasma, notre étude apporte de nouveaux éléments de discussion concernant les réactions de ces particules particulièrement impliquées dans la cinétique de notre décharge. De plus, ce diagnostic concerne une gamme des pressions modérée (~ quelques centaines de Pa) où les collisions commencent à jouer un rôle dominant. Il est à noter que ces conditions, plus difficiles à analyser, sont peu étudiées dans la littérature.

C'est la première fois qu'un milieu plasma généré par cette source originale a été étudié à travers des modélisations cinétiques. Ces études nous ont fourni des informations qui aideront dans le futur à mieux caractériser les décharges excitées par cette cavité hélicoïdale, mais également d'autres sources RF et microonde.

Les résultats présentés dans le cadre de cette partie ont fait l'objet de trois articles scientifiques dans la revue « Plasmas Sources Sciences and Technologies » [Foissac\_2010, Foissac\_2012\_1, Annušová\_2012\_1] et de présentation sous formes de contributions écrites aux conférences internationales (63<sup>th</sup> GEC - 7<sup>th</sup> ICRP et XXI. ESCAMPIG) [Veis\_2010, Foissac\_2012\_2, Annušová\_2012\_2]. De plus, une étude complémentaire de la cavité hélicoïdale dans le mélange Ar-H<sub>2</sub>O a été réalisée à pressions basse et modérée, et présentée à la conférence internationale XXXI. ICPIG comme une contribution écrite [Annušová\_2013]. Cette dernière étude fait l'objet de l'Annexe V.

## A-1.2. Plasma des mélanges $N_2$ -Ar

Les plasmas froids dans les mélanges  $N_2$ -Ar présentent un fort potentiel pour l'industrie. De par la nature des processus mis en jeu dans de tels milieux, le contrôle des paramètres du plasma, plus particulièrement densités et températures des espèces actives - ions, métastables ou les atomes d'azote est essentiel [Kikuchi\_2006]. Parmi les applications impliquant les mélanges  $N_2$ -Ar, on peut citer la modification des polymères [Saloum\_2008], la stérilisation par plasma [Mézerette\_2003, Hauser\_2011, Kylián\_2009], la nitruration des surfaces [Borah\_2008, Khojier\_2013], la fonctionnalisation des nanotubes de carbone [Ruelle\_2007, Shahgaldi\_2010] ou encore la croissance des couches minces [Liu Z.\_2013, Kumar\_2013]. En conséquence de cette implication dans les technologies plasmas, les mélanges  $N_2$ -Ar aux pressions basses et modérées font l'objet d'un nombre significatif de recherches théoriques et expérimentales. L'attention est surtout portée sur les propriétés physico-chimiques détaillées ci-dessous.

L'ajout d'argon dans une décharge apporte des changements importants dans ses propriétés. Dans l'azote pur, il est difficile d'obtenir un taux de dissociation élevé ( $> 1 - 2 \%$ ) à cause de la stabilité de la triple liaison de la molécule  $N_2$ . L'addition d'un gaz rare comme l'argon peut augmenter la dissociation à travers des changements dans la Fonction de Distribution en Energie des Electrons (FDEE). Les variations de densité et énergies des électrons influent sur la formation des atomes N par impacts électroniques [Kang\_2011\_1, Liu J.\_2005, Tabbal\_2001]. Par ailleurs, un changement dans la cinétique du plasma, du fait de l'ajout de l'argon, peut conduire à l'amplification de la contribution des processus collisionnels liés à la production de N [Henriques\_2003, Tatarova\_2007, Chung\_2011]. De plus, à la condition qu'il existe des états énergétiquement proches, l'addition d'argon peut causer une excitation rotationnelle des molécules à travers des transferts d'excitations des métastables [Touzeau\_1978, Derouard\_1980]. L'argon est également un partenaire collisionnel efficace [Roy\_1975, Henriques\_2002\_1, Henriques\_2002\_2] et participe dans l'état ionisé à des collisions d'échanges de charge avec l'azote neutre [Henriques\_2003, Tatarova\_2007]. Les processus de production et destruction des espèces dans un plasma  $N_2$ -Ar sont donc très complexes. Le couplage entre les cinétiques des espèces est fortement non-linéaire et le schéma d'ensemble des mécanismes change en fonction des fractions des deux gaz dans le mélange.

Par conséquent, une large partie des travaux de la littérature est consacrée à la description cinétique théorique ou expérimentale des plasmas  $N_2$ -Ar. Ce sont souvent des modèles collisionnels-radiatifs quasi stationnaires<sup>2</sup> intégrant les bilans des équations différentielles couplées pour les différents états excités. En générale les solutions sont les concentrations absolues des espèces et la FDEE des électrons. Les calculs théoriques sont ensuite comparés avec les résultats expérimentaux. La méthode la plus utilisée pour obtenir les populations des états électroniques est la spectroscopie optique d'émission ou d'absorption. Par absorption, on peut suivre des espèces métastables qui demandent des conditions spécifiques pour être détectées par émission. Dans certains cas, la concentration des électrons et la FDEE sont expérimentalement mesurées par une sonde de Langmuir. Comme exemples, on peut citer les modèles globaux développés dans le mélange  $N_2$ -Ar par Kimura *et al.* pour une décharge DC à 57 – 192 Pa [Kimura\_1994] et ICP (en anglais : Inductively Coupled Plasma) à 4 – 15 Pa [Kimura\_2010]. Ces modèles sont basés sur les équations des processus radiatifs et collisionnels des espèces neutres, excitées et ionisées, et intègrent les processus de

---

<sup>2</sup> sauf dans le cas de décharges pulsées

diffusion et la recombinaison aux parois ainsi que le calcul de la FDEE. Les FDEE et concentration des électrons calculées sont comparées avec les résultats des mesures effectuées par une sonde de Langmuir. Dans le cas d'une décharge ICP, la concentration des atomes d'azote est déterminée par actinométrie. Par contre, les résultats expérimentaux concernant les émissions des états excités ( $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$ ), des espèces métastables ( $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  et  $Ar(^3P_{0,2})$ ) et des ions  $N^+$ ,  $N_2^+$ ,  $Ar^+$  (dans le cas de la décharge ICP) ne sont pas comparés avec des résultats d'une modélisation de cinétique. Un modèle plus complexe, a été développé par Henriques *et al.* pour une décharge à ondes de surface fonctionnant aux pressions de 67 à 267 Pa. Ce modèle a permis d'étudier les espèces  $N_2(A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $C^3\Pi_u$ ,  $a^1\Sigma_u^-$ ,  $a^1\Pi_g$ ,  $w^1\Delta_u$ ),  $Ar(^1P_1$ ,  $^3P_{0,1,2})$ , les ions ( $N_2^+$ ,  $N_4^+$ ,  $Ar^+$ ,  $Ar_2^+$ ) et les atomes  $N(^4S)$  [Henriques\_2002\_1, Henriques\_2002\_2]. Des expériences par spectroscopies optique d'émission et d'absorption, méthodes radiométriques et mesures par une sonde de Langmuir ont été réalisées en plus de l'étude théorique du plasma. La comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques dans ces travaux ne porte pas non plus sur les états triplets qui sont intéressants dans notre décharge ( $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$ ). Par contre, cette comparaison expérience / théorie est effectuée dans le cas des évolutions des concentrations en fonction du pourcentage d'argon, des ions, atomes  $N(^4S)$ , métastables d'argon, électrons et également de la FDEE et du module du champ électrique dans le plasma. Ferreira *et al.* ont modélisé une décharge à ondes de surface à la fréquence de 2,45 GHz et la pression de 67 Pa afin d'examiner ce milieu comme source de dissociation utilisant plusieurs mélanges gazeux ( $N_2$ -Ar,  $H_2$ ) [Ferreira\_2003]. La base de ce travail est similaire à l'étude de Henriques *et al.* mentionnée précédemment. Un modèle est construit sur la base d'un système d'équations complété par l'électrodynamique de l'onde et les interactions entre le plasma et la paroi. Dans ces travaux, seuls les calculs théoriques relatifs aux densités des ions  $N_2^+$  et des atomes  $N(^4S)$  sont validés par les données expérimentales. Sá *et al.* n'ont développé qu'un modèle cinétique global pour une décharge microonde à 2,45 GHz [Sá\_1997] aux pressions de 267 et 1333 Pa, permettant de suivre l'évolution temporelle des concentrations des espèces étudiées ( $N_2(X^1\Sigma_g^+$ ,  $\nu$ ),  $N_2(A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $B^3\Sigma_u^-$ ,  $C^3\Pi_u$ ,  $a^1\Sigma_u^-$ ,  $a^1\Pi_g$ ,  $w^1\Delta_u$ ), ions ( $N_2^+$ ,  $N_4^+$ ,  $Ar^+$ ,  $Ar_2^+$ ) et les atomes  $N(^4S)$ ).

Les modèles collisionnels-radiatifs avec un grand nombre d'équations, tels que ceux construits dans les travaux précédemment cités, sont parfois inutilement complexes et ce n'est pas toujours justifié pour comprendre les principaux mécanismes régissant le milieu. Un schéma simplifié soigneusement construit afin de décrire la cinétique de la décharge  $N_2$ -Ar est présenté dans ce mémoire.

La modélisation de la distribution vibrationnelle des molécules peut apporter des informations complémentaires. Pour certaines espèces, cette distribution est souvent couplée avec les modèles globaux [Sá\_1997, Henriques\_2002\_1]. Les molécules  $N_2(X^1\Sigma_g^+$ ,  $\nu$ ) vibrationnellement excitées jouent un rôle important dans la cinétique des décharges et post-décharges azotées et affectent les états triplets et les électrons à travers, respectivement, des processus collisionnels et des collisions superélastiques. Par ailleurs, les transferts vibrationnels très efficaces (échanges V-V) jouent un rôle majeur dans les plasmas à forte teneur en  $N_2$ . Simon et Bogaerts ont calculé la distribution vibrationnelle des molécules  $N_2(X^1\Sigma_g^+$ ,  $\nu$ ) pour une décharge luminescente à 400 et 800 Pa dans l'argon contenant 0,1 et 1 % d'azote [Simon\_2011]. Ils ont conclu que la température des électrons influe la forme de la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+$ ,  $\nu$ ). Cependant pour des fortes concentrations d'azote, les processus V-V contribuent dans une plus grande mesure. Le travail de De Benedictis et Dilecce [De Benedictis\_1995] sur la distribution vibrationnelle de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$  dans une post-décharge d'azote aux pressions 13 – 400 Pa a servi de base pour de nombreuses études dans l'azote pur

et les mélanges azotés. Qayyum *et al.* ont réalisé un diagnostic spectroscopique dans une décharge DC pulsée aux pressions 500 – 900 Pa et étudié la FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, \nu = 0 - 3)$  [Qayyum\_2010]. Avec l'augmentation du pourcentage d'argon dans le mélange gazeux, une légère surpopulation du dernier niveau vibrationnel  $\nu = 3$  apparaît. Cet effet est attribué par les auteurs à celui des métastables d'argon et d'azote. En ce qui concerne des autres travaux sur les distributions vibrationnelles des molécules d'azote excitées, on doit se référer principalement à des études dans l'azote pur. Mavadat *et al.* ont réalisé le calcul et l'expérience par spectroscopie optique d'émission dans les régions du visible à l'IR pour déterminer les FDV des états  $N_2(B^3\Pi_g, \nu = 0 - 3)$  et  $N_2(C^3\Pi_u, \nu = 0 - 3)$  dans une décharge microonde à 2,45 GHz et aux pressions 13 – 400 Pa [Mavadat\_2011]. Les résultats fournissent des informations sur les mécanismes de productions de ces niveaux vibrationnels. Shakhatov *et al.* ont présenté un modèle global théorique pour des décharges DC, à électrode ou cavité résonante à 2,45 GHz afin de décrire les distributions vibrationnelles des molécules  $N_2(A^3\Sigma_u^+, \nu = 0 - 13)$ ,  $N_2(B^3\Pi_g, \nu = 0 - 17)$  et  $N_2(C^3\Pi_u, \nu = 0 - 4)$  [Shakhatov\_2008].

Malgré l'existence de nombreux travaux expérimentaux et de modèles globaux ou vibrationnels comme ceux mentionnés ci-dessus, peu d'études traitent de la modélisation état-à-état couplée à la détermination expérimentale des évolutions des espèces dans un plasma  $N_2$ -Ar. A notre connaissance, compte tenu de nos conditions de fonctionnement, le sujet n'est pas discuté dans la littérature. Nous présentons dans cette thèse une étude qui contribue à combler cette lacune.



# A-2.

## *Source et moyens d'étude*

---

*Ce chapitre décrit les dispositifs et outils mis en œuvre pour l'étude expérimentale relative aux résultats présentés dans la partie A. Ces expériences ont été réalisées à l'Université Comenius de Bratislava avec l'aide de Mgr. Jaroslav Krištof, PhD. du Département de Physique Expérimentale et Dr. Corinne Foissac de l'IEMN. Les conditions expérimentales de l'étude et les dispositifs expérimentaux utilisées sont présentés. Un soin particulier est dédié à la description de la source de plasma. Ensuite, les deux principaux dispositifs de diagnostic spectroscopique sont détaillés. Enfin, un paragraphe est consacré à la description des émissions observées, issues de l'azote moléculaire mais aussi d'impuretés présentes dans la décharge.*

## A-2.1. Conditions expérimentales

Nous avons étudié une décharge radiofréquence (27 MHz) créée dans des mélanges N<sub>2</sub>-Ar à des pressions modérées. Le milieu a été analysé dans la gamme de pression totale,  $p_T$ , 200 – 400 Pa avec un débit total,  $Q_T$ , de 5 à 10 sccm. Le pourcentage d'argon varie de 0 à 95 %. De plus, les conditions de débit et de pression sont telles que la vitesse du gaz reste inchangée ( $v_g = 0,2$  m/s) pour tous les pourcentages d'argon ajoutés. La puissance radiofréquence utile, c'est-à-dire transférée au plasma,  $P_u$ , a été fixée à 28 W. Sauf mention contraire, les résultats discutés dans cette partie concernent les conditions avec une pression totale  $p_T = 400$  Pa et un débit total du mélange  $Q_T = 10$  sccm.

## A-2.2. Dispositifs de création du plasma et de diagnostic spectroscopique

### A-2.2.1. Schéma et description de la manipulation

La figure A-2.-1. présente le schéma du dispositif expérimental permettant la création du plasma en écoulement. Le montage est constitué d'une cavité hélicoïdale large bande comme source de plasma (voir le paragraphe A-2.2.2.), d'un tube à décharge et d'un système de pompage. De plus, le schéma illustre également les moyens de diagnostic spectroscopique qui seront détaillés dans la partie A-2.2.3..

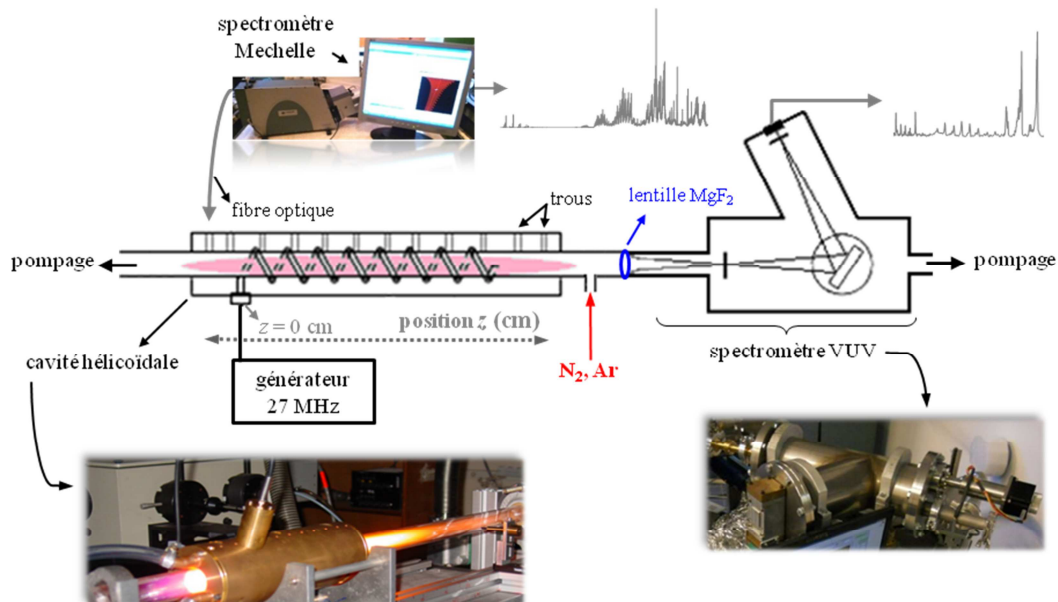


Fig. A-2.-1. : Schéma de la manipulation.

Un tube à décharge en silice fondue de 1,8 cm de diamètre interne et de 60 cm de longueur a été utilisé. Ce tube est terminé par une bride en laiton collée au tube à décharge par Torr Seal.

Le mélange de gaz N<sub>2</sub>-Ar (pureté : 99,990 % et 99,996 % respectivement pour l'azote et l'argon) est injecté perpendiculairement au tube en amont de la cavité. Les gaz sont évacués à l'aide d'un système de pompage VS 35 B (pompe rotative). La pression totale est mesurée par une jauge de type Baratron (MKS 722A) et les débits d'azote et d'argon sont contrôlés par des régulateurs de débit massique de type MKS.

La connexion de la cavité hélicoïdale avec l'alimentation électrique à haute fréquence est assurée par une prise de type N. Cette dernière est identifiée sur la figure A.-2.-1. comme la position  $z = 0$  cm. Le générateur est connecté via un wattmètre Bird Model 43 Thruline à une boîte d'adaptation par un câble coaxial d'impédance caractéristique de  $50 \Omega$  relié à la cavité. La mesure des puissances incidente et réfléchie permet de déterminer la valeur de la puissance utile à la création du plasma,  $P_u$ .

### A-2.2.2. Source de plasma

La cavité hélicoïdale a été construite par Christian Dupret au sein du laboratoire GéPIFRÉM<sup>3</sup> (aujourd'hui intégré à l'IEMN UMR CNRS 8520). La caractérisation de cette source par des mesures électriques et spectroscopiques a été amorcée par Foissac *et al.* en 2009 [Foissac\_2009]. Nous allons brièvement rappeler les caractéristiques de la cavité.

La figure A.2.-2. illustre le schéma de la cavité avec ses dimensions. La cavité dispose de 12 trous le long du tube coaxial permettant d'insérer une fibre optique afin d'effectuer des mesures spectroscopiques. Les trous sont référencés depuis l'endroit où l'énergie est transmise au plasma ( $z = 0$  cm).

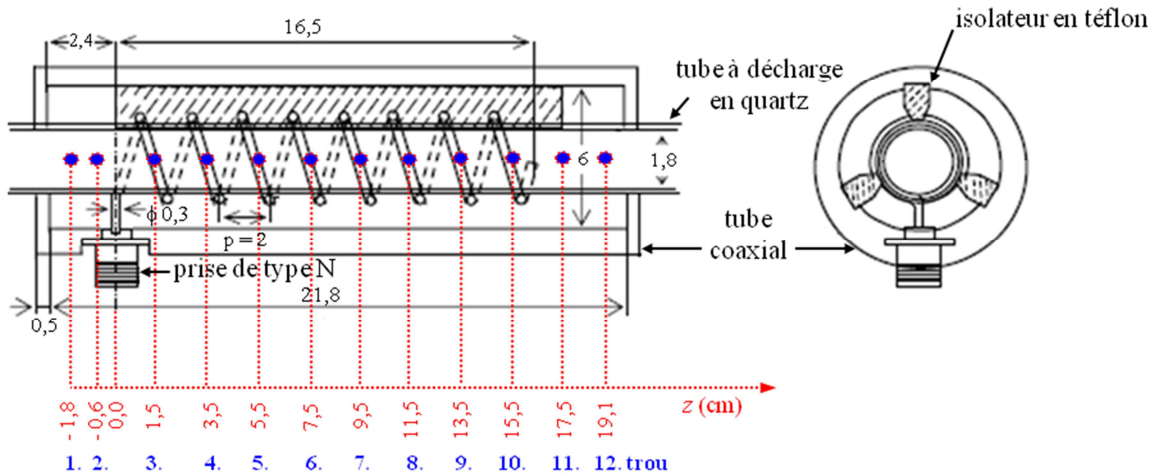


Fig. A-2.-2. : Schéma de la cavité hélicoïdale.

L'hélice de longueur  $L_H=16,5$  cm et diamètre interne 3,2 cm est fabriquée à partir d'un fil de cuivre de diamètre 0,3 cm. Elle est constituée de 8 spires par pas de 2 cm (noté p). Trois isolateurs en téflon permettent de centrer l'hélice dans un tube coaxial métallique de longueur 21,8 cm et diamètre interne 6 cm. L'une des

<sup>3</sup> Génie des Procédés d'Interactions Fluides Réactifs - Matériaux UPRES EA n° 3571

deux extrémités de l'hélice est connectée au câble coaxial, la seconde est libre. La partie intérieure de la cavité est refroidie à l'air comprimé pendant les mesures.

L'hélice, le tube coaxial et le tube à décharge forment une structure à onde lente. La cavité est conçue pour travailler dans une large bande de fréquence (13,56 – 2450 MHz) ainsi deux régimes de fonctionnement peuvent être observés. La fréquence de résonance fondamentale est égale à  $f_0 \sim v_p/4L_H \sim 83$  MHz, où  $v_p$  est la vitesse de phase qui vaut  $v_p = 5,45 \times 10^7$  m s<sup>-1</sup>. Pour des valeurs de fréquence inférieures à la fréquence de résonance, la cavité est considérée comme un guide d'onde large bande. Dans ce cas, la présence d'une hélice assure la compression de la longueur d'onde et conduit à augmenter la densité d'énergie dans le plasma. Pour des valeurs de fréquence supérieures à 83 MHz, des phénomènes de résonance apparaissent au travers d'ondes stationnaires dont la longueur d'onde est définie par la fréquence d'excitation.

Pour cette étude la fréquence d'excitation choisie (27 MHz) est inférieure à la fréquence de résonance ce qui implique que la composante radiale du champ électrique (notée  $E_r$ ) est constante le long de la cavité [Park\_1997]. Ce résultat théorique a été expérimentalement vérifié [Foissac\_2009].

### **A-2.2.3. Dispositifs spectroscopiques**

#### **A-2.2.3. a) Spectromètre ultra violet sous vide**

Des mesures dans le domaine 135 - 350 nm ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Ultra Violet sous Vide (VUV) placé suivant l'axe de la cavité (figure A-2.-1.). Ce spectromètre a été construit à l'Université Comenius par Juraj Jašík dans le cadre de sa thèse sous la direction de Pavel Veis. Nous rappelons brièvement ses caractéristiques techniques ci-dessous. Pour plus de détails sur la construction de ce spectromètre, le lecteur est invité à consulter [Jašík\_2008, Jašík\_2006].

Le monochromateur est doté d'un réseau holographique concave (1200 traits/mm, McPherson) en montage de Seya-Namioka. En comparaison avec un réseau plan, il dispose de propriétés de focalisation permettant de réduire les pertes par absorption lors des réflexions sur des surfaces qui sont significatives dans ce domaine spectral. Le réseau est conçu pour travailler avec un angle constant (64°) entre la lumière incidente et diffractée. Le réglage des longueurs d'ondes est assuré par rotation du réseau à l'aide d'un moteur pas-à-pas géré par un logiciel créé par Juraj Jašík sous « Labview ». Après la fente de sortie du monochromateur, la lumière VUV est convertie en lumière visible par un scintillateur (fenêtre avec une couche de sodium salicylate) et détectée par un photomultiplicateur de type Hamamatsu R928. Le signal électrique est amené du photomultiplicateur à un compteur de photon commercial (Stanford Research Systems SR440), puis les données sont transférées vers un ordinateur. La pression du système est maintenue à 2 Pa. Les émissions du plasma sont collectées par une lentille MgF<sub>2</sub> (focale 73 mm, diamètre 25 mm) positionnée dans la continuité du tube à décharge (Fig. A-2.-1.). Cette configuration ne permet qu'une étude globale de la décharge. La résolution spectrale obtenue est de 0,6 nm pour l'ensemble du domaine étudié et les spectres sont corrigés en tenant compte de la réponse spectrale du dispositif. Cette mesure de la courbe de réponse spectrale a été effectuée à l'aide des intensités des transitions vibrationnelles des émissions moléculaires provenant du domaine de VUV et l'UV ainsi que de lampes à deutérium et à tungstène [Jašík\_2008]. La courbe de la réponse spectrale obtenue est montrée sur la figure A-2.-3..

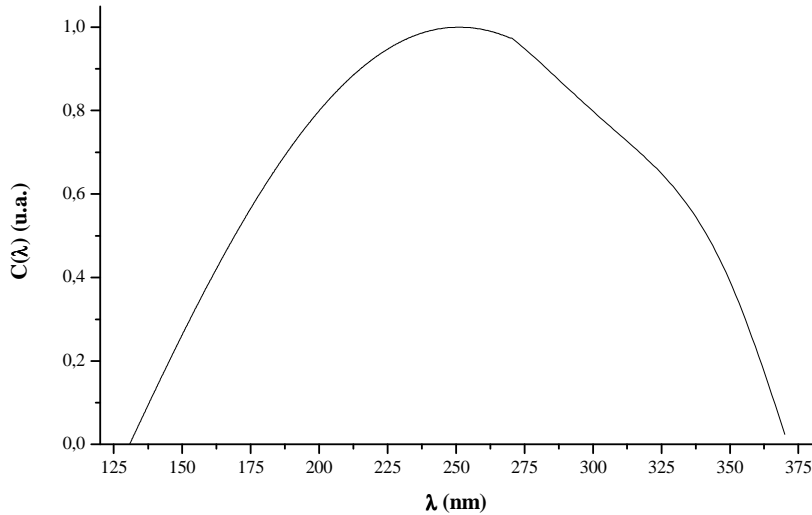


Fig. A-2.-3. : Réponse spectrale du spectromètre VUV [Jašik\_2008].

### A-2.2.3. b) Spectromètre Mechelle

Les 12 trous percés le long de la cavité (Fig. A-2.-2.) permettent l'étude spatiale de la décharge. Ces mesures ont été réalisées à travers une fibre optique en silice fondue par le spectromètre Andor Mechelle ME5000, équipé d'une caméra intensifiée Andor iStar DH734. En plus de cette étude spatiale, il offre également la possibilité d'enregistrer l'émission globale de la décharge à travers la lentille MgF<sub>2</sub>, comme dans le cas du monochromateur VUV. Ce spectromètre permet un enregistrement rapide dans un large domaine spectral (215 - 950 nm). La figure A-2.-4. sert à illustrer le principe spécifique de l'enregistrement des spectres. Les spectromètres conventionnels avec un élément dispersif permettent d'obtenir une très haute résolution spectrale mais enregistrent en une fois qu'une petite partie du spectre dans leur domaine de sensibilité. Dans le cas des dispositifs du type Mechelle, le spectre complet de ce dernier est enregistré lors d'une acquisition. Leur principe est basé sur l'effet de double dispersion croisée, utilisant deux éléments de dispersion avec des plans de dispersion orthogonaux l'un à l'autre : un double prisme et un réseau de type échelle. En comparant avec les spectromètres en configuration classique Czerny-Turner, un dispositif de type Mechelle permet la visualisation des spectres sur une surface plutôt que seulement sur un champ linéaire. Un réseau échelle en montage de Littrow est utilisé pour diffracter la lumière aux hauts ordres de diffraction (~ 30 - 90) impliquant une résolution importante. Néanmoins des recouvrements entre les ordres sont présents. Un élément avec une dispersion modérée, le prisme, sert à séparer les ordres dans une direction perpendiculaire à celle de dispersion du réseau

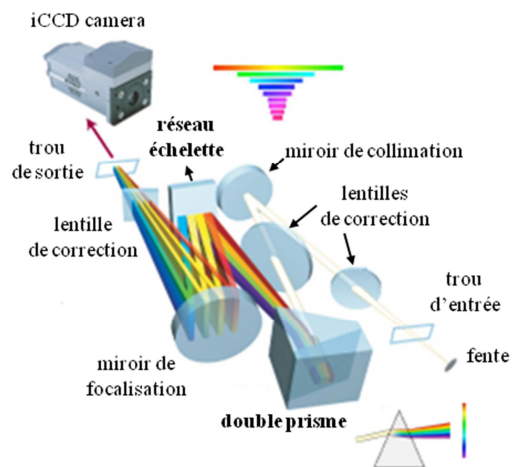


Fig. A-2.-4. : Principe du spectromètre Mechelle [http\_1].

(voir Fig. A-2.-4.). L'image 2D résultante sur la surface du détecteur, illustrée sur la figure A-2.-5., rappelle une « échelle » ce qui a donné le nom pour ce type de spectromètres. Enfin, la lumière est enregistrée sur un

détecteur plat de taille  $13 \times 13 \text{ mm}^2$ . Les spectres expérimentaux sont ensuite reconstruits par un logiciel qui détecte automatiquement les points placés sur les traits horizontaux (par exemple, la raie d'émission marquée par un cercle bleu sur la figure A-2.-5.).

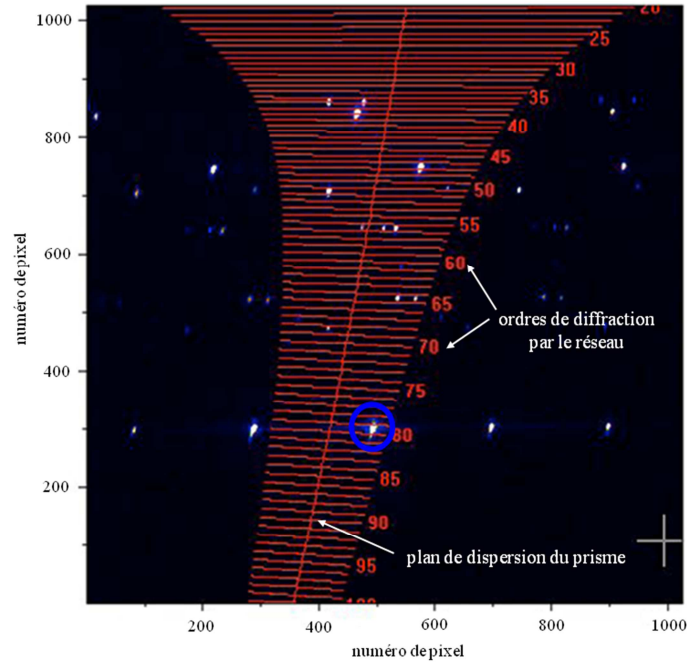


Fig. A-2.-5. : Image de diffraction sur le plan du détecteur [http\_2].

La résolution spectrale obtenue ( $\Delta\lambda$ ) est définie par le pouvoir de résolution ( $R = \lambda / \Delta\lambda$ ) qui est proche de 4000. Les spectres sont corrigés par la courbe de sensibilité du dispositif spectroscopique. Tenant compte de la spécificité du dispositif utilisé, la calibration a nécessité une attention particulière. Cette calibration est basée sur la comparaison des spectres mesuré et théorique d'une source continue. Comme le spectromètre est capable de balayer des émissions dans un très large domaine spectral, deux lampes, une à deutérium et une à filament de tungstène, ont été nécessaires. La courbe de la réponse spectrale est présentée par la figure A-2.-6.. Plus de détails à ce sujet peuvent être trouvés dans [Rakovský\_2011].

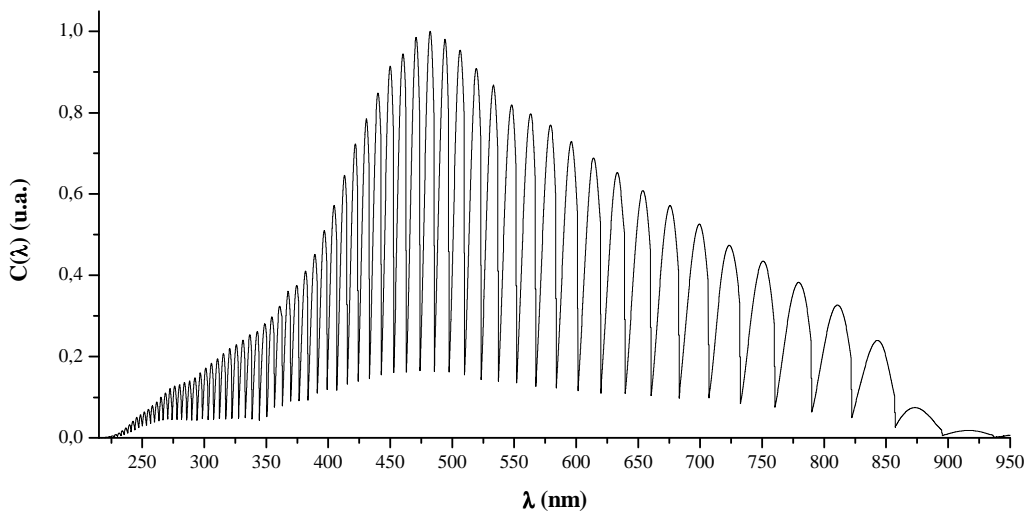


Fig. A-2.-6. : Réponse spectrale du spectromètre Mechelle [Rakovský\_2011].

### A-2.3. Emissions observées

#### A-2.3.1. Principales espèces radiatives étudiées

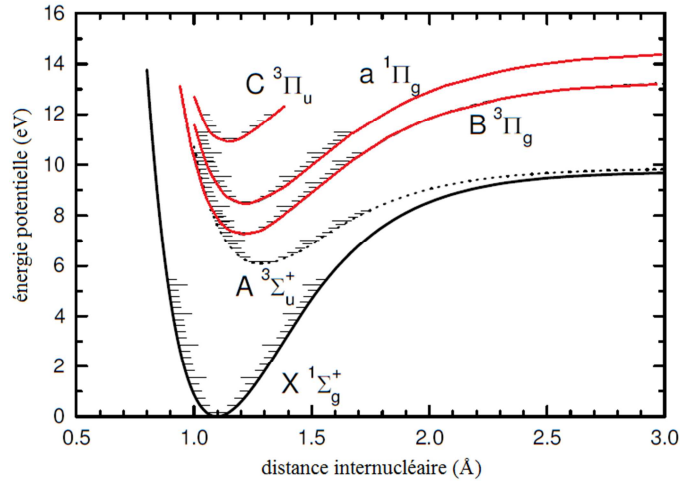


Fig. A-2.-7. : Courbe d'énergie potentielle réduite de la molécule  $N_2$ .  
Les états électroniques étudiés sont marqués sur le graphe [http\_3].

Notre travail concerne l'étude des principales espèces émettrices de l'azote moléculaire :  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$  et  $N_2(a^1\Pi_g)$ . Dans ce cadre, nous avons analysé les émissions du premier système positif (noté  $1^+$ ), deuxième système positif (noté  $2^+$ ) et du système de Lyman-Birge-Hopfield (noté LBH) correspondant respectivement aux transitions  $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$  et  $N_2(a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$ . Les différents états étudiés sont indiqués sur la courbe d'énergie potentielle de la molécule  $N_2$  présentée par la figure A-2.-7. (cf. également l'Annexe III).

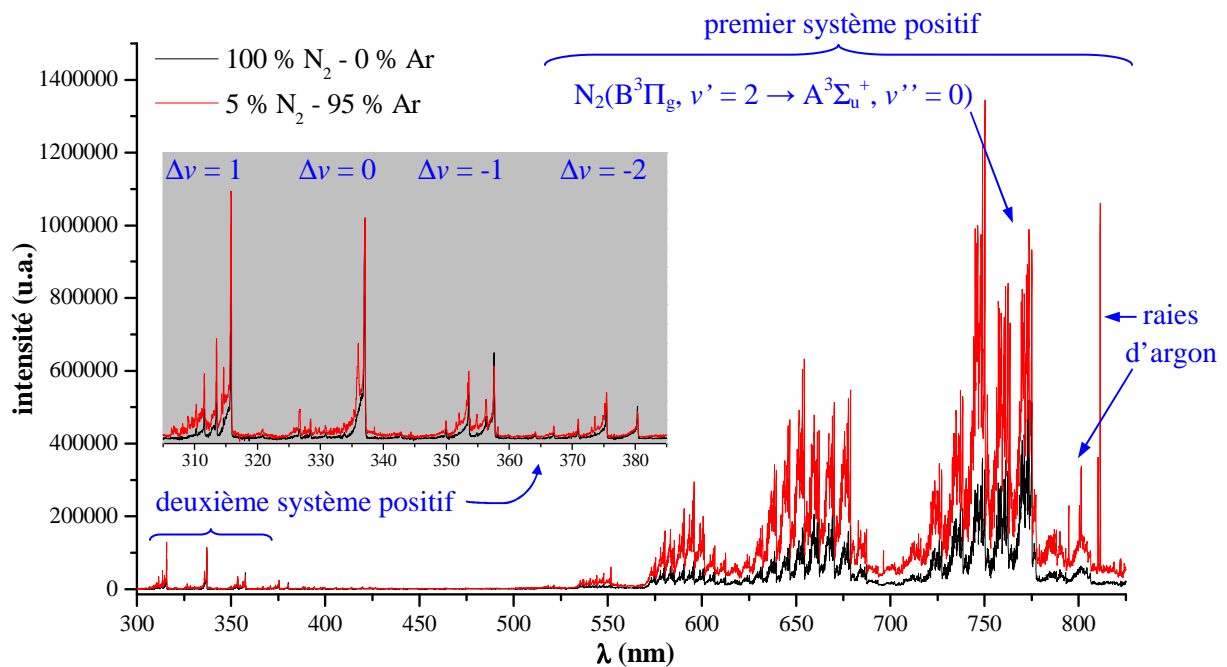


Fig. A-2.-8. : Exemple d'un spectre expérimental dans  $N_2$  pur et dans le mélange 5 %  $N_2$  - 95 % Ar à la position  $z = -0,6$  cm.

Les figures A-2.-8. et A-2.-9. présentent les spectres d'émission typiques obtenus respectivement avec le spectromètre Mechelle couvrant la région de l'UV jusqu'au proche IR et le spectromètre VUV. Les émissions étudiées sont annotées. Les émissions provenant des atomes d'azote ( $N(3s\ ^2P \rightarrow 2p^3\ ^2P^0)$  à 174,4 nm) et d'argon ont également été détectées et sont mentionnées sur les figures A-2.-9. et A-2.-8..

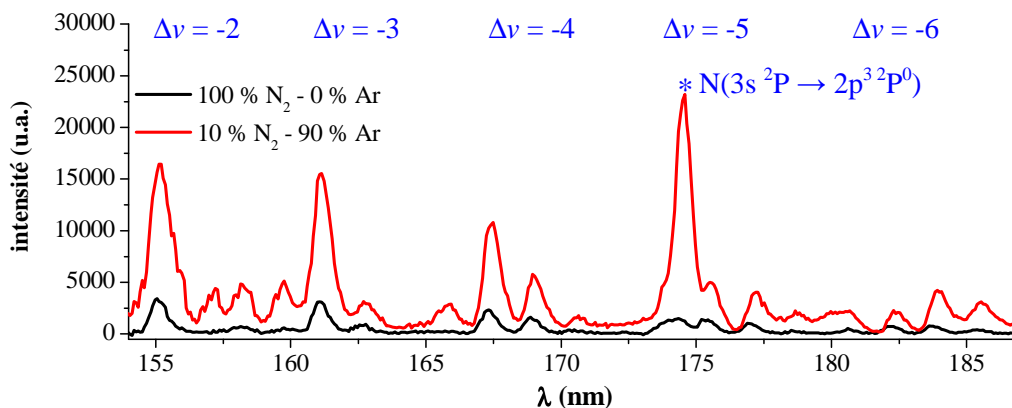


Fig. A-2.-9. : Système LBH dans le domaine de VUV avec la raie d'azote (\*).

### A-2.3.2. Systèmes d'émission provenant d'impuretés

Dans une expérience sous vide, le milieu présente en général un niveau de pureté limité par les constituants de la manipulation. En particulier les composants pour le vide peuvent induire des micro-fuites permettant notamment l'entrée de  $O_2$  mais aussi les impuretés issues des bouteilles des gaz utilisées. Les impuretés habituellement présentes dans un tel système sont les molécules  $H_2O$ . Par ailleurs, l'excitation dissociative à partir de la vapeur d'eau, même en de très faibles concentrations, est très efficace dans les décharges contenant de l'argon du fait des collisions avec des métastables [Tabayashi\_1988].

Dans notre cas, les systèmes d'émission suivants, issus très probablement de la présence des traces de vapeur d'eau dans la zone de décharge, ont été détectés : le système de l'espèce  $OH(A^2\Sigma^+)$  avec la transition  $OH(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ , noté  $OH^*$ , et les systèmes du monoxyde d'azote, notés  $NO_\gamma$  et  $NO_\beta$ , avec, respectivement, les transitions  $NO(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$  et  $NO(B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi)$ . Les courbes d'énergie potentielle des molécules relatives aux états excités précédemment cités sont présentées par la figure A-2.-10. La figure A-2.-11. donne un exemple de ces émissions enregistrées avec le monochromateur VUV. Le spectromètre Mechelle n'a pas permis l'observation du système  $NO_\gamma$  en raison de la diminution de la sensibilité spectrale dans ce domaine. La contribution du système  $NO_\beta$  était très faible (voir A-3.3.2.). Les émissions des espèces  $OH(A^2\Sigma^+)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$  sont mélangées dans le domaine  $\sim 305 - 317$  nm et l'émission provenant des molécules  $NH$  (transition :  $NH(A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma)$ ), notée  $NH^*$ , est également détectée entre 336 et 338 nm. Ces perturbations compliquent le diagnostic du système  $2^+$  de l'azote comme nous le verrons plus en détails dans les sections A-3.3.1., A-3.3.2. et A-3.5.1..



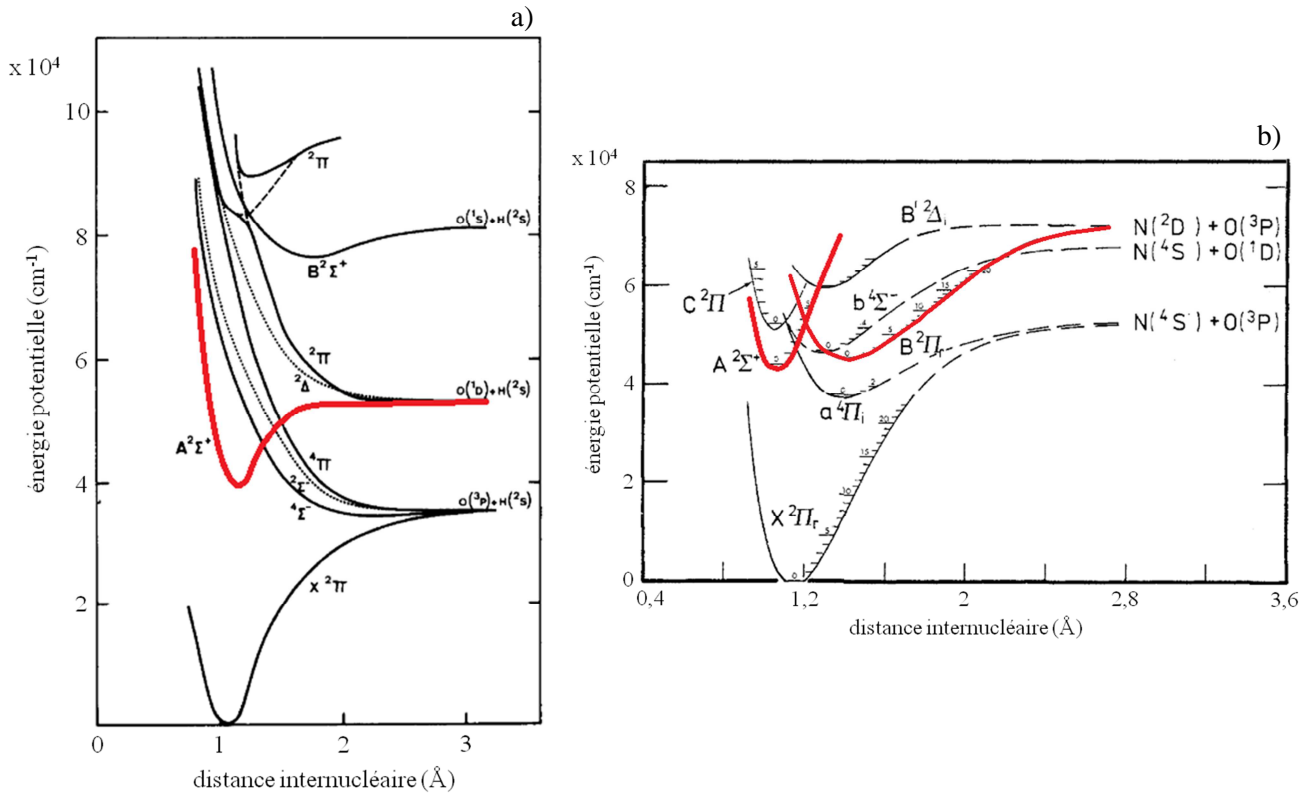


Fig. A-2-10. : Courbes d'énergie potentielle des molécules OH a) [Leblond\_1981] et NO b) [Golde\_1973].

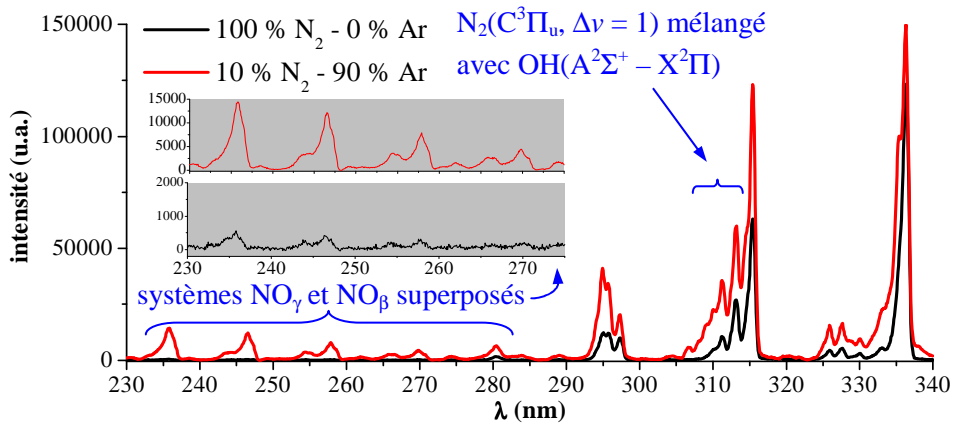


Fig. A-2-11. : Spectre expérimental montrant les émissions liées à des impuretés telles que  $H_2O$  et/ou  $O_2$ .

# A-3.

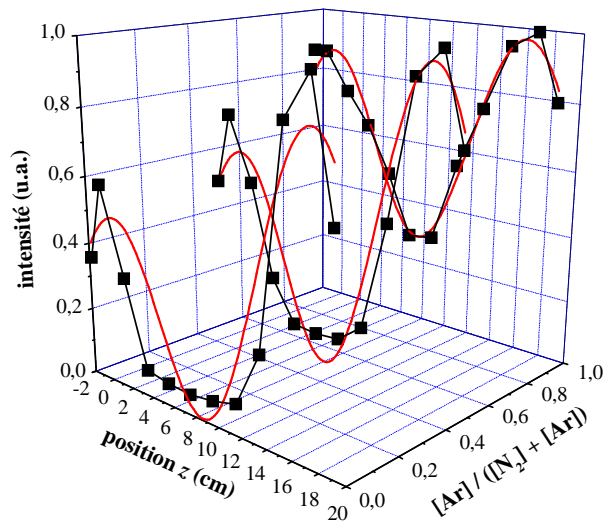
## *Etude expérimentale*

---

*Les résultats expérimentaux provenant des diagnostics spectroscopiques forment la base pour notre étude de la cinétique. Ce chapitre discute dans un premier temps de l'évolution le long de la décharge et suivant le mélange gazeux des intensités relatives des principales émissions du plasma. Dans un deuxième temps, les températures caractéristiques sont déterminées. Enfin, les deux derniers paragraphes sont consacrés aux fonctions de distributions vibrationnelles des espèces  $N_2(a^1\Pi_g, v' = 0 - 4)$  et  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$ . Des exemples de spectres expérimentaux détaillés sont présentés et les méthodologies d'exploitations des données sont explicitées.*

### A-3.1. Profil axial des émissions le long de la décharge

La possibilité de l'étude de la décharge le long de la cavité a été mentionnée dans le paragraphe A-2.2.. Ainsi le profil axial des émissions est déterminé à l'aide du spectromètre Mechelle. La figure A-3.-1. montre par exemple le profil des émissions du système  $1^+$  pour différents mélanges gazeux. Pour chaque condition, les intensités sont normalisées par rapport à leur valeur maximale. Toutes les espèces émettrices observées présentent le même profil d'émission. Un minimum se trouve au centre de l'hélice ( $z \sim 7 - 8$  cm) et deux maxima sont placés à la position où l'énergie est transmise au gaz ( $z \sim -1 - 0$  cm) et à l'extrémité opposée de la structure hélicoïdale ( $z \sim 16 - 18$  cm). La modélisation du profil d'émission du  $1^+$  par une fonction sinusoïdale est également visible sur la figure.



**Fig. A-3.-1.** : Profils axiaux des émissions du  $1^+$  (■) et leur modélisation sinusoïdale (—) pour différents mélanges gazeux. Les données sont normalisées par rapport à leur valeur maximale.

Cette évolution des intensités a été précédemment observée dans le cas de décharges à basse pression (15 Pa) générées soit dans un mélange  $N_2$ -Ar avec 0 – 90 % Ar à 13,56 MHz [Kiliánová\_2007], soit dans l'argon pur pour une large gamme de fréquences d'excitation [Foissac\_2009]. De plus, la densité des électrons présentait un profil similaire à celui des principaux émetteurs tandis que les températures caractéristiques (températures des électrons et du gaz) restaient invariantes le long de la décharge [Foissac\_2009].

L'analyse du champ électrique dans le tube coaxial à l'extérieur de l'hélice a été réalisée pour plusieurs fréquences d'excitation, de 13,56 à 433 MHz dans le cas de la cavité non chargée [Foissac\_2009]. A 13,56 MHz la composante radiale du champ électrique,  $E_r$ , était constante le long de la décharge. A la fréquence de résonance (83 MHz), les valeurs de  $E_r$  augmentent légèrement depuis la position de l'injection de la puissance ( $z = 0$  cm) vers l'extrémité ouverte de l'hélice. Enfin, dans le cas d'une fréquence d'excitation de 433 MHz, la composante radiale du champ électrique présente des variations sinusoïdales avec plusieurs extrema liés à la propagation des ondes stationnaires dans la structure hélicoïdale. Le profil invariant de  $E_r$  à 13,56 MHz implique que le profil axial des intensités des espèces avec notamment un minimum au centre de l'hélice ne peut s'expliquer par les variations du champ électrique. Il faut noter

également que la position du minimum ( $z \sim 7 - 8$  cm) ne change pas avec la fréquence d'excitation (13,56 - 27 MHz). Ainsi il a été établi que le comportement non linéaire du profil axial des émissions est la conséquence d'instabilités dans le plasma [Foissac\_2009]. Ce phénomène chaotique implique des variations sinusoïdales des densités des électrons et des espèces métastables. Ces non-linéarités sont des striations spatiales, déjà observées dans les plasmas de gaz rares excités par des sources RF [Robertson\_1969, Goldstein\_1978, Huerta\_1982].

Dans notre étude, l'évolution des densités des espèces émettrices le long de la décharge peut être décrite par l'équation suivante (courbes d'ajustements visibles sur la Fig. A-3.-1.) :

$$n(z) = \left[ n_0 + B \times \cos\left(\frac{2\pi}{L_H} z\right) \right] \times [Az + C] , \quad (\text{A-1})$$

où  $n_0$  est la densité en absence d'effet non-linéaire et  $B$  est une constante représentant la production des espèces due au phénomène de non-linéarité. Le terme  $[Az+C]$  permet de corriger l'asymétrie observée dans les profils d'émission obtenus à la fréquence de 27 MHz (valeur d'intensité plus importante à la position  $z = 17,5$  cm par rapport à la position  $z = -0,6$  cm comme le montre la figure A-3.-1.) et qui n'était pas observée à 13,56 MHz. Un écart de symétrie plus important a été détecté à 60,6 MHz c'est à dire pour une fréquence proche de la fréquence de résonance [Foissac\_2009]. Cet écart est lié à l'augmentation de la composante  $E_r$  le long de la décharge observée à 83 MHz. En conséquence, l'asymétrie observée dans notre étude par rapport aux précédentes mesures est probablement due à l'augmentation de la fréquence d'excitation de 13,56 à 27 MHz.

Ces variations sinusoïdales sont compatibles avec la théorie de générations des striations, basée sur les équations de diffusion des espèces en concurrence [Huerta\_1982]. Dans notre cas, deux boules de plasma sont générées ( $z \sim -0,5$  et 17 cm) et les espèces concurrentes sont les électrons et les métastables. Les valeurs de  $L_H$  déduit de l'équation (A-1) se trouvent entre 16 - 17 cm, donc ils sont très proches à la valeur réelle,  $L_H = 16,5$  cm. Les autres valeurs des paramètres figurant dans l'équation (A-1) sont les suivantes :  $0,5 < n_0 < 0,7$ ,  $0,3 < B < 0,6$ ,  $0,001 < A < 0,02$  et enfin  $0,4 < C < 0,9$ . On peut noter que l'incertitude sur leur détermination est entre 50 et 100 %. Il est donc difficile de caractériser l'effet sur la base des changements des paramètres avec le pourcentage d'argon. De plus, on ne peut pas différencier les contributions des deux espèces métastables ( $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , et  $Ar(^3P_{0,2})$ ) car l'effet est toujours présent en changeant la composition du mélange  $N_2$ -Ar. En effet, le phénomène de l'homogénéisation de décharge, qui survient en élevant le pourcentage d'argon, ne fournit pas des informations suffisamment précises sur les conséquences de l'ajout d'argon sur le phénomène de non-linéarité plasma. Toutefois, la principale conclusion est qu'on n'observe pas de variations significatives dans le profil axial d'émission, ce qui nous permet d'étudier la décharge également à travers l'émission intégrée le long de la cavité.

## A-3.2. Evolution des intensités relatives en fonction de la composition du mélange gazeux

### A-3.2.1. Intensités des émissions des premier et deuxième systèmes positifs de $N_2$

Les données spectroscopiques permettent de déterminer les densités relatives des émetteurs (voir l'Annexe II). Lors de l'exploitation des spectres nous avons rencontré plusieurs difficultés. L'intensité du  $1^+$  est déterminée par l'intégration des émissions dans le domaine 520 – 921 nm. Dans ce domaine, le système  $1^+$  et les raies d'argon se superposent (voir Fig. A-2.-8.), nécessitant la soustraction de ces dernières avant la sommation des émissions du système  $1^+$ . L'intensité du  $2^+$  est obtenue en ajoutant les intensités des têtes des quatre premières bandes correspondant à la séquence  $\Delta v = -2$ . Dans l'intervalle de longueur d'onde étudié (340 – 380 nm) aucune raie d'argon n'était visible. Toutefois, l'émission du  $2^+$  est influencée par les émissions des molécules NH et OH comme mentionné précédemment. En conséquence, le nombre de transitions  $N_2(C^3\Pi_u, v' \rightarrow B^3\Pi_g, v'')$  exploitables est réduit.

La figure A-3.-2. présente les profils axiaux des émissions des deux états émetteurs,  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$ , et sert à illustrer les changements dans le comportement de la décharge suite à l'addition d'argon. L'effet principal est la réduction de l'amplitude des variations des intensités lorsque le pourcentage d'argon augmente. Cette réduction indique que la décharge est plus uniforme dans les mélanges à fortes concentrations d'argon.

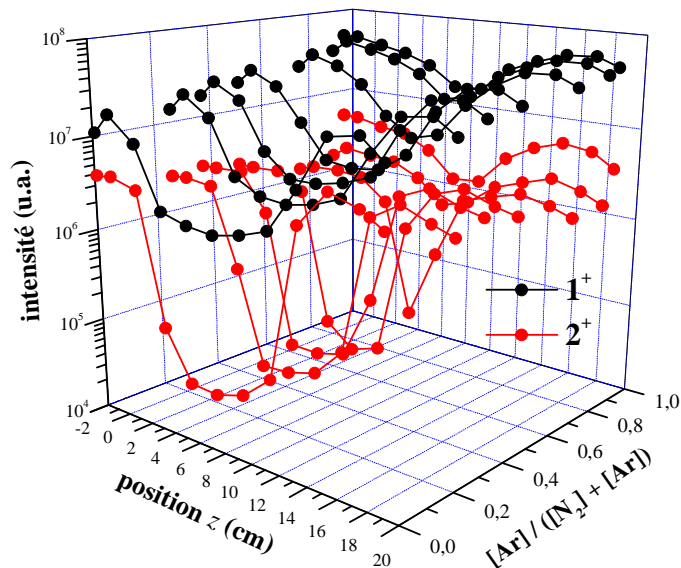


Fig. A-3.-2. : Profil axial des émissions provenant des systèmes  $1^+$  et  $2^+$  en fonction du mélange gazeux.

Les figures A-3.-3. a) et b) et A-3.-4. a) et b) présentent les émissions des systèmes  $1^+$  et  $2^+$  en fonction de la composition du mélange gazeux pour différentes positions, respectivement à 400 et 200 Pa. Comme les

émissions sont globalement symétriques par rapport au centre de la cavité (voir Fig. A-3.-2.), ces figures ne contiennent que les premières positions  $-0,6 \leq z \text{ (cm)} \leq 9,5$ .

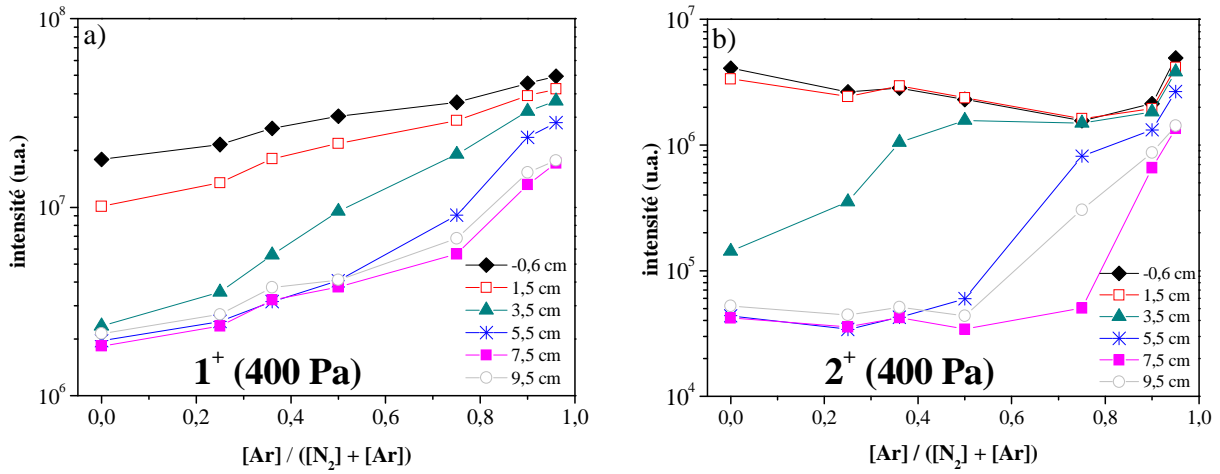


Fig. A-3.-3. : Evolution des émissions des a) premier et b) deuxième systèmes positifs de  $N_2$  en fonction de la fraction d'argon dans le mélange pour différentes positions axiales de la cavité à la pression de 400 Pa.

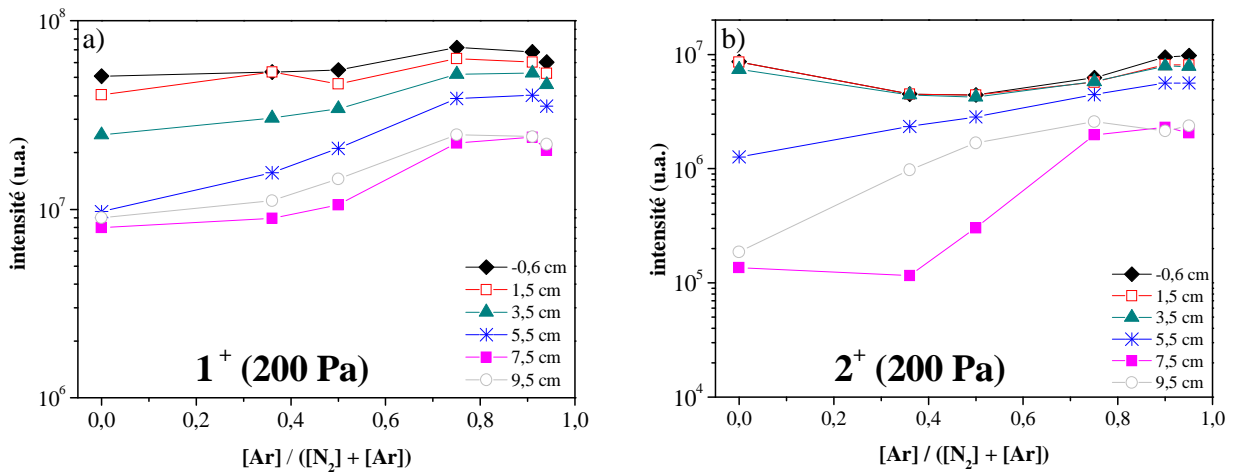


Fig. A-3.-4. : Evolution des émissions des a) premier et b) deuxième systèmes positifs de  $N_2$  en fonction de la fraction d'argon dans le mélange pour différentes positions axiales de la cavité à la pression de 200 Pa.

L'analyse des figures A-3.-3. a) et b) montre que, premièrement, les deux espèces émettrices ne présentent pas la même évolution. Les densités relatives de  $1^+$  augmentent avec la quantité d'argon indépendamment de la position  $z$ . Autour du centre de l'hélice cette augmentation est plus marquée. A l'inverse, les valeurs de l'intensité du  $2^+$  présentent deux types de comportements : (i) autour du centre ( $5,5 \leq z \text{ (cm)} \leq 9,5$ ) les densités sont invariantes jusqu'à 50 % d'Ar puis augmentent de manière significative avec l'ajout d'argon dans le mélange ; (ii) pour les autres positions ( $-1,8 \leq z \text{ (cm)} \leq 3,5$  et  $11,5 \leq z \text{ (cm)} \leq 19,1$ , c'est-à-dire dans les zones où l'intensité de décharge est la plus importante) la densité de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$  diminue légèrement avec le pourcentage d'argon, puis pour des pourcentages supérieurs à 75 %, on observe une forte augmentation des valeurs de l'intensité du  $2^+$ . Ces comportements marquent une transition entre deux régimes de décharge locaux. On observe un passage progressif d'une

dépendance douce ( $-1,8 \leq z \text{ (cm)} \leq 3,5$  et  $11,5 \leq z \text{ (cm)} \leq 19,1$ ) à une dépendance forte ( $5,5 \leq z \text{ (cm)} \leq 9,5$ ) de l'intensité versus le pourcentage d'argon.

Globalement, l'évolution des densités à 200 Pa est croissante et il n'y a pas de changements majeurs par rapport à la pression de 400 Pa. On peut noter une légère diminution de la densité de l'état  $N_2(B^3\Pi_g)$  lorsque le pourcentage d'argon est supérieur à 90 %. De plus l'augmentation est moins rapide que dans le cas de 400 Pa. La diminution de la pression semble donc limiter les différences d'intensité entre le centre de la cavité et les autres positions de façon plus importante qu'à 400 Pa. Cet effet est plus marqué pour l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$ .

### ***A-3.2.2. Intensité intégrée suivant l'axe de la décharge***

Les émissions issues des systèmes moléculaires LBH et  $NO_\gamma$  et des atomes  $N(3s \ ^2P)$  ne peuvent être étudiées qu'au moyen du spectromètre VUV. Ce dispositif intègre les intensités suivant l'axe de la décharge ce qui impose une étude globale de celle-ci. Les figures A-3.-5. a) et b) présentent les évolutions des intensités des espèces mentionnées ci-dessus ainsi que celles des systèmes  $OH^*$  et  $2^+$ , également étudiés. L'émission de la molécule OH visible à l'aide des deux dispositifs spectroscopiques (voir la Fig. A-2.-11. et le paragraphe A-3.3.1.), a été principalement étudiée à partir des spectres VUV. En effet, les spectres enregistrés par le spectromètre Mechelle n'ont pas permis l'exploitation de cette espèce à cause d'une intensité trop faible.

Les intensités des systèmes moléculaires sont obtenues à partir des intensités des têtes des bandes des transitions issues du niveau vibrationnel  $v' = 0$  (transition 0-2, 0-0 et 0-2 respectivement pour les systèmes LBH,  $OH^*$  et  $NO_\gamma$ ) sauf pour  $2^+$  où le niveau  $v' = 1$  est utilisé (transition 1-0). Pour comparer toutes les émissions importantes, nous avons également ajouté l'intensité du  $1^+$ , provenant des spectres du spectromètre Mechelle enregistrés suivant l'axe de la décharge. Elles ont été obtenues par la même méthode que dans le cas de la détermination du profil axial du  $1^+$  (voir paragraphe A-3.2.1.). Les évolutions des intensités du  $2^+$  provenant des spectres du spectromètre VUV et des spectres globaux de l'appareil Mechelle montrent les mêmes allures en fonction du pourcentage d'argon. Par suite la figure A-3.-5. ne contient donc que les données de l'intensité du  $2^+$  déduites des spectres du spectromètre VUV et qui présentent l'intérêt de pouvoir être comparées avec les intensités de LBH,  $OH^*$ ,  $NO_\gamma$  et  $N(3s \ ^2P)$  sondées simultanément. Dans le cas de l'émission des atomes d'azote, nous avons utilisé la méthode de simulation du spectre théorique explicitée dans le paragraphe A-3.3.1. (voir également le paragraphe A-3.4.1.). La différence entre les spectres théorique et expérimental du système LBH permet de déduire l'intensité des atomes  $N(3s \ ^2P)$  avec une précision satisfaisante.

Les émissions de toutes les espèces présentent la même évolution en fonction du pourcentage d'argon. Comme il est illustré sur la Fig. A-3.-5., les intensités augmentent linéairement avec l'augmentation de la quantité d'argon dans le mélange gazeux. Cette augmentation est nettement plus importante pour des pourcentages d'argon élevés (supérieurs à 75 %). Notons, que l'on retrouve qualitativement le comportement du  $2^+$ , discuté dans le paragraphe précédent, en intégrant les émissions du  $2^+$  dans la direction axiale (cf. les figures A-3.-3. et A-3.-4.). La contribution des positions à l'intensité intégrée est bien visible.

L'augmentation importante à partir de 75 % est due à cela, car le volume émetteur change et, devient plus important aux hauts pourcentages d'argon.

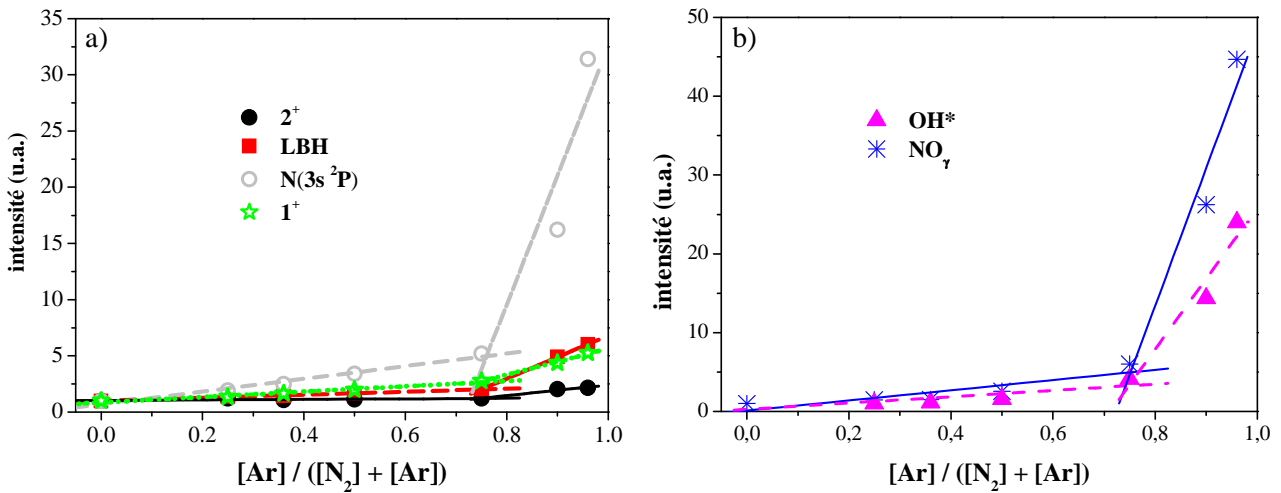


Fig. A-3-5. : Emissions des intensités intégrées le long de la décharge des a) espèces azotées et b) de celles provenant des impuretés en fonction de la fraction d'Ar. Les données sont normalisées par rapport à celles de l'azote pur.

### A-3.3. Températures caractéristiques

#### A-3.3.1. Températures rotationnelles des espèces $N_2(B^3\Pi_g)$ , $N_2(C^3\Pi_u)$ et $N_2(a^1\Pi_g)$ et température du gaz

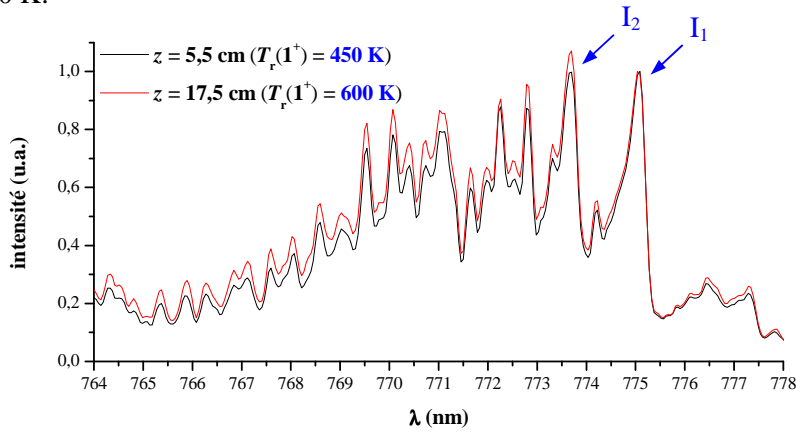
La méthode utilisée pour la détermination des températures rotationnelles est la simulation des spectres théoriques (cf. les Annexes I, II et IV). Ces derniers sont ensuite comparés avec les spectres expérimentaux. Dans le cas des espèces azotées les calculs des spectres ont été réalisés par des programmes en langage Turbo Pascal développés dans l'équipe de l'IEMN [Kiliánová\_2007, Foissac\_2010]. Les calculs pour les trois états considérés utilisent une fonction d'appareil de type Gaussienne avec une résolution,  $\Delta\lambda$ , respectivement de 0,2, 0,1 et 0,6 nm pour les systèmes 1<sup>+</sup>, 2<sup>+</sup> et LBH. L'incertitude typique est de  $\pm 50$  K. L'Annexe IV contient des informations additionnelles sur les programmes utilisés.

La température de rotation d'une espèce en plus de fournir des renseignements sur la distribution rotationnelle de l'état étudié (cf. l'Annexe I), peut apporter une information sur la température du gaz, paramètre important du plasma. En général, l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  est un « thermomètre » idéal pour déterminer la température du gaz dans les décharges et post-décharges azotées fonctionnant à basses ou moyennes pressions. Ceci est dû à la nature des mécanismes d'excitations et de désexcitations de cet émetteur. Lors de la production de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$ , l'excès d'énergie se répartit entre les molécules produites principalement sous forme d'énergie rotationnelle. Si le temps séparant deux collisions entre l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  et des molécules du gaz est inférieur au temps de désexcitation de la molécule  $N_2(B^3\Pi_g)$ , l'échange rotation-translation se réalise. En conséquence, l'espèce émettrice se thermalise avec les neutres et sa



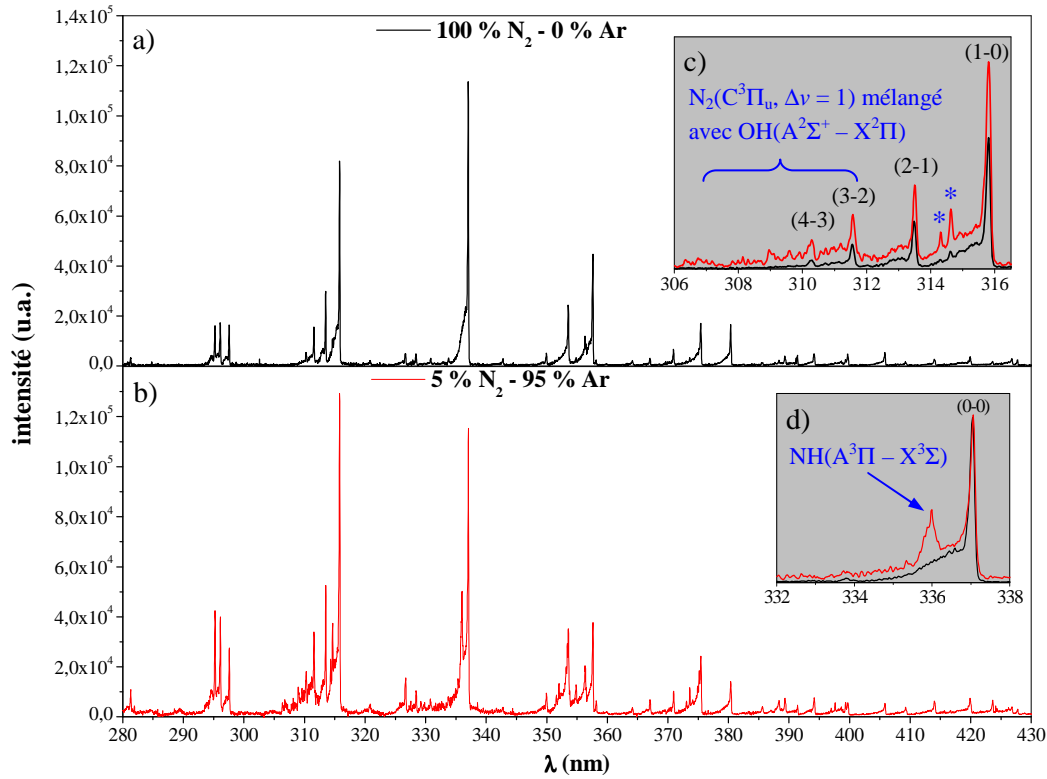
température rotationnelle, notée  $T_r(1^+)$ , peut être assimilée à la température du gaz, notée  $T_g$  [Blois\_1998]. A l'inverse, l'utilisation des températures rotationnelles des états  $N_2(C^3\Pi_u)$  et  $N_2(a^1\Pi_g)$  pour déterminer  $T_g$  n'est valable que pour certaines conditions expérimentales comme nous le verrons plus en détails ci-après.

Dans le cas du système  $1^+$ , il est possible de simplifier la méthodologie en calculant uniquement le rapport des intensités des têtes des sous bandes correspondant à la transition  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$  localisées à 773,8 nm ( $I_2$ ) et 775,2 nm ( $I_1$ ). Cette méthode a été introduite par Šimek *et al.* [Šimek\_1992, Šimek\_1995] et également décrite dans des travaux récents [Kiliánová\_2007, Mavadat\_2011]. Elle est basée sur le fait que les intensités des têtes des sous-bandes sont fortement influencées par le changement de  $T_r(1^+)$ . La figure A-3.-6. illustre l'évolution des intensités  $I_1$  et  $I_2$  pour deux valeurs de  $T_r(1^+)$ . De plus, la transition  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$  n'est pas déformée par les bandes spectrales voisines. Par ailleurs, nous avons comparé à la position  $z = 17,5$  cm à 400 Pa les résultats obtenus avec cette méthode simplifiée et ceux issus du calcul complet du spectre de la bande 2-0 du système  $1^+$  pour chaque concentration d'argon. Les valeurs de  $T_r(1^+)$  déterminées par les deux méthodes sont égales compte tenu de l'incertitude  $\pm 50$  K.



**Fig. A-3.-6. :** Spectres expérimentaux de la transition  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$  pour deux positions  $z$  dans un mélange de 5 %  $N_2$  – 95 % Ar. Les températures de rotation déduites du rapport d'intensité  $I_1/I_2$  sont indiquées.

Les températures rotationnelles du système  $2^+$ , notée  $T_r(2^+)$ , sont déterminées par l'ajustement des spectres expérimentaux et calculés de la transition  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, v'' = 2)$  dont la tête de bande est située à 380,4 nm. La raison de la limitation du domaine spectral utilisable pour le calcul, comme nous l'avons déjà mentionné, est le nombre important des recouvrements entre les systèmes d'émission moléculaires issus des impuretés et de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$ . La Fig. A-3.-7. présente les spectres d'ensemble du système  $2^+$  obtenus dans l'azote pur et le mélange 5 %  $N_2$  – 95 % Ar ainsi que des agrandissements des domaines spectraux où les superpositions avec les systèmes des molécules OH et NH sont observées. Par ailleurs, des perturbations d'origine quantique dans la structure des bandes issues du niveau  $v' = 1$  de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$  ont été détectées (pics d'intensité marqués par des astérisques sur la figure A-3.-7. c)) [Dieke\_1959, Antonov\_1989]. Malgré les limitations dans l'exploitation des spectres, la simulation de la transition 0-2 du  $2^+$ , bien isolée, permet la détermination précise de  $T_r(2^+)$ . De plus, les températures rotationnelles obtenues ont été validées pour les transitions vibrationnelles telles que  $\Delta v = -2$  et  $-3$  utilisées pour déterminer la Fonction de Distribution Vibrationnelle de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  (voir A-3.5.1.). Un exemple de calculs est montré sur la figure A-3.-8. et comparé avec un spectre expérimental.



**Fig. A-3.-7.** : Spectres expérimentaux des émissions du  $2^+$  dans a) l'azote pur et b) un mélange de 5 %  $N_2$  – 95 % Ar, normalisés par rapport à l'intensité de la transition  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, v'' = 0)$ .

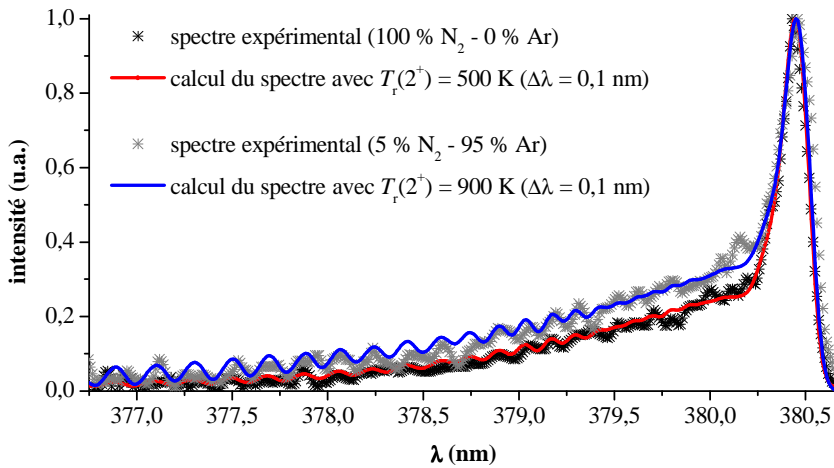
Les agrandissements notés c) et d) montrent les émissions provenant d'impuretés et se superposant à celles du  $2^+$ .

Les pics marqués par des astérisques (\*) correspondent aux perturbations dans la structure des transitions issues du niveau  $v' = 1$  de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Les spectres présentés ont été obtenus à la position  $z = -0,6$  cm.

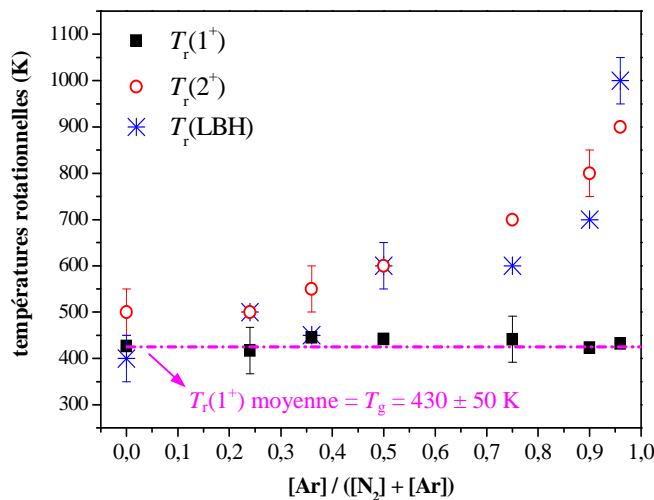
Le système d'émission LBH dans le domaine 150 – 190 nm est très bien reproduit par le calcul de spectre en utilisant les séquences  $\Delta v = -2$  à  $-6$ . Quelques écarts apparaissent entre les spectres expérimentaux et théoriques lorsque la quantité d'argon devient importante. Des exemples de simulations seront présentés dans le paragraphe A-3.4.1..

En plus du système LBH, les simulations des systèmes  $1^+$  et  $2^+$  ont été réalisées et comparées aux données du spectromètre Mechelle c'est à dire les spectres des émissions intégrées sur l'axe du tube à décharge. En effet, les températures rotationnelles le long de la décharge, précédemment déterminées sont constantes quelle que soit la concentration d'argon [Křištof\_2008]. Ces températures de rotation déduites de l'intégration axiale des émissions, présentées ici, représentent les valeurs moyennes des températures. Sur la base de ces résultats, on peut assumer que la température de rotation du système LBH est également constante le long de la décharge. La figure A-3.-9. montre l'évolution des températures rotationnelles en fonction de l'addition d'argon dans le mélange gazeux pour les trois espèces azotées étudiées à la pression 400 Pa. Dans le cas de la décharge dans l'azote pur, les valeurs des trois températures de rotation considérées,  $T_r(1^+)$ ,  $T_r(2^+)$  et  $T_r(\text{LBH})$ , sont égales compte tenu des incertitudes. De ce fait, ces températures peuvent être assimilées à celle du gaz avec une valeur moyenne de  $T_g = 430 \pm 50$  K. Notez, que dans la gamme de pression 200 – 400 Pa, la valeur de la température du gaz a été trouvée constante. Pour les

mélanges de gaz contenant un pourcentage d'argon inférieur à 50 %, les valeurs de la température rotationnelle de l'espèce  $N_2(a^1\Pi_g)$  sont très proches de celles liées au système  $1^+$ . Pour des quantités d'argon plus élevées, les valeurs de  $T_r(LBH)$  deviennent beaucoup plus importantes que celles de  $T_r(1^+)$ . Ce comportement est également visible pour l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Pour toutes les compositions du mélange étudiées, les valeurs de  $T_r(1^+)$  restent inchangées confirmant que la thermalisation de l'état  $N_2(B^3\Pi_g)$  est achevée à l'inverse des états  $N_2(a^1\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Pour ces états, des mécanismes d'excitation et de désexcitation impliquant les espèces métastables et qui seront explicités dans le chapitre A-5., expliquent que les températures rotationnelles ne rendent pas compte de la température du gaz.



**Fig. A-3.-8.** : Comparaison entre les spectres calculé et expérimental de la transition  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, v'' = 2)$  pour deux conditions expérimentales. La résolution du calcul est  $\Delta\lambda = 0,1$  nm. Les températures de rotation déduites des calculs sont indiquées. Les spectres présentés ont été obtenus à la position  $z = -0,6$  cm.

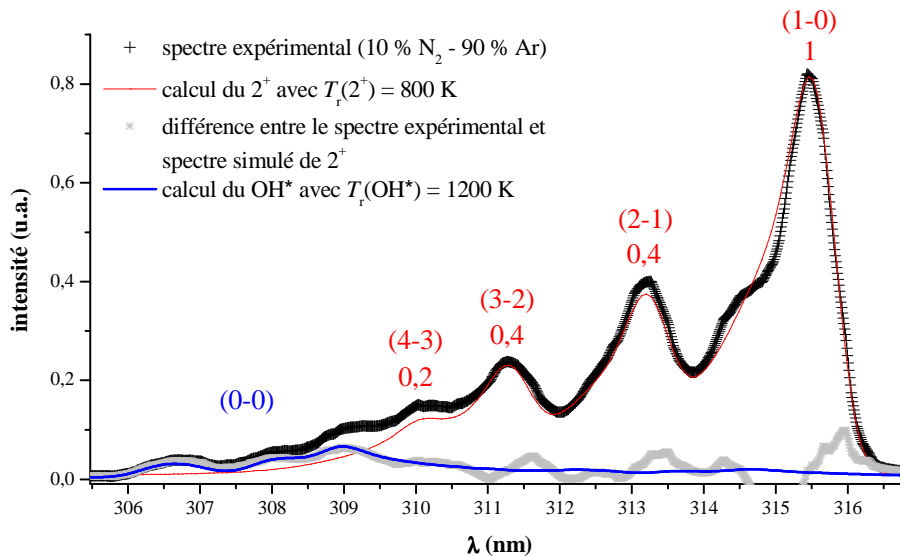


**Fig. A-3.-9.** : Evolution des températures de rotation des espèces  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$  et  $N_2(a^1\Pi_g)$ , (respectivement notées  $T_r(1^+)$ ,  $T_r(2^+)$  et  $T_r(LBH)$ ) en fonction du mélange gazeux. Pour toutes les températures, l'incertitude est de  $\pm 50$  K. Par souci de clarté, seules quelques barres d'erreurs sont mentionnées. La température du gaz déduite est de  $430 \pm 50$  K, interpolée par une ligne pointillée.

### A-3.3.2. Températures rotationnelles et vibrationnelles des espèces provenant d'impuretés

Les températures de rotation et de vibration des espèces  $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$  et  $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$ , respectivement notées  $T_r(\text{OH}^*)$ ,  $T_r(\text{NO}_\gamma)$  et  $T_v(\text{OH}^*)$ ,  $T_v(\text{NO}_\gamma)$ , sont déterminées à l'aide du programme de simulation de spectres « Lifbase », développé par J. Luque et D. R. Crosley [Luque\_1999]. Pour tous les calculs, une fonction d'appareil de type Gaussienne est utilisée avec une résolution  $\Delta\lambda = 0,6$  nm.

La figure A-3.-10. représente un exemple de calculs des systèmes correspondant aux molécules OH et  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ , permettant de séparer les contributions relatives à chaque espèce. En effet, la différence entre le spectre expérimental enregistré par le spectromètre VUV et celui simulé du système  $2^+$ , permet d'isoler la contribution relative à l'espèce  $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$  et de déterminer ses températures de rotation et de vibration. Les valeurs de  $T_r(2^+)$  obtenues par cette simulation sont en accord avec celles déterminées par les simulations des spectres enregistrés à plus haute résolution c'est-à-dire par le spectromètre Mechelle.



**Fig. A-3.-10.** : Simulation de la transition  $\text{OH}(A^2\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow X^2\Pi, v'' = 0)$  obtenue par soustraction du système  $2^+$ . La résolution du calcul est  $\Delta\lambda = 0,6$  nm. Dans le cas du système  $2^+$ , les valeurs des populations relatives déterminées par la simulation sont ajoutées.

La figure A-3.-11. illustre le domaine spectral où le système  $\text{NO}_\gamma$  s'étend. De légers désaccords entre les spectres calculé et expérimental ont été observés quelle que soit la composition du mélange. La simulation de la contribution du système  $\text{NO}_\beta$  qui perturbe l'émission du système  $\text{NO}_\gamma$ , permet d'améliorer l'accord entre les spectres théorique et expérimental. Les changements dans le schéma cinétique d'excitation des espèces correspondants sont probablement responsables de cet effet (voir le chapitre A-5.). Les paramètres de calculs dans le cas du système  $\text{NO}_\beta$  mentionnés sur la figure A-3.-11. (températures de rotation et de vibration, notées respectivement  $T_r(\text{NO}_\beta)$  et  $T_v(\text{NO}_\beta)$ ), restent inchangés quelles que soient les conditions.

Les températures rotationnelles et vibrationnelles des espèces étudiées compte tenu des incertitudes sont invariantes quel que soit le pourcentage d'argon dans le mélange. Les valeurs moyennes de  $T_r(\text{OH}^*)$  et  $T_r(\text{NO}_\gamma)$  valent respectivement  $1100 \pm 100$  K et  $1700 \pm 500$  K. Ces valeurs sont nettement plus importantes

que celles du  $1^+$  et ne sont donc pas égales à la température du gaz. Du fait des difficultés rencontrées pour simuler le système du monoxyde d'azote, l'incertitude sur les valeurs de  $T_r(\text{NO}_\gamma)$  est estimée à  $\pm 500$  K. Notons également que l'espèce  $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$  n'est pas détectable dans la décharge d'azote pur. Les températures vibrationnelles des espèces  $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$  et  $\text{NO}_\gamma$  sont égales à  $5000 \pm 1000$  K quel que soit le pourcentage d'argon.

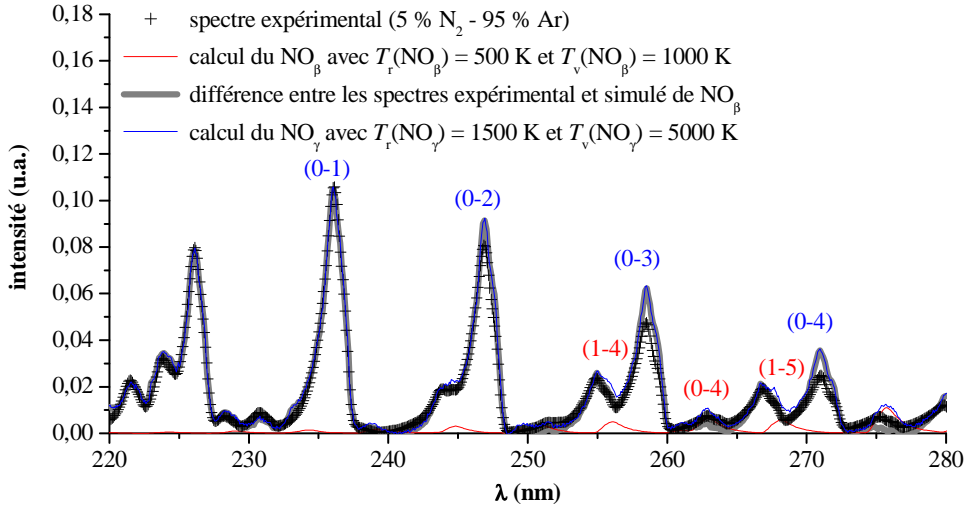


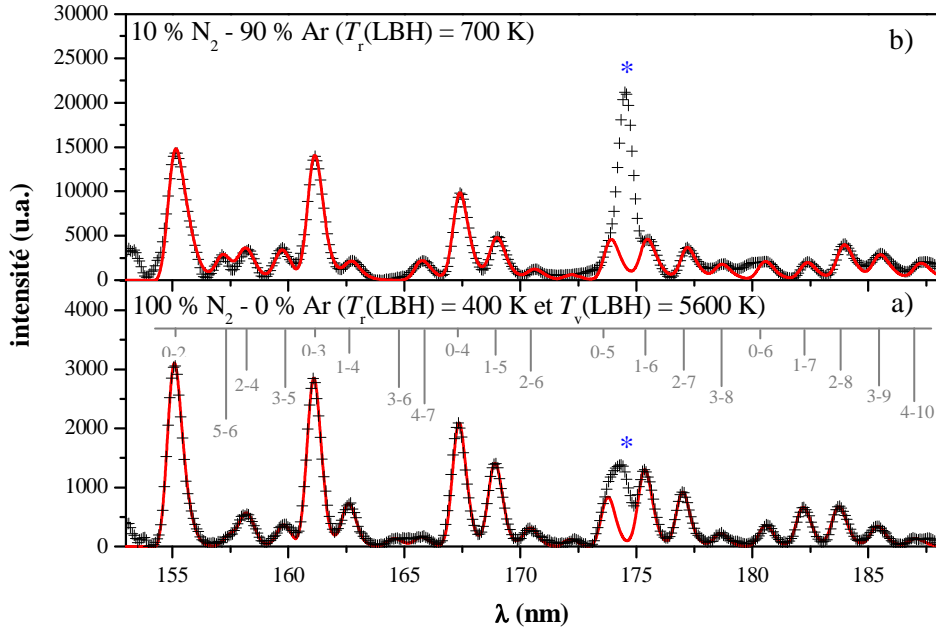
Fig. A-3.-11. : Simulation des systèmes du monoxyde d'azote,  $\text{NO}_\gamma$  et  $\text{NO}_\beta$ . La résolution du calcul est  $\Delta\lambda = 0,6$  nm.

### A-3.4. Fonction de Distribution Vibrationnelle de l'espèce $\text{N}_2(a^1\Pi_g, v')$

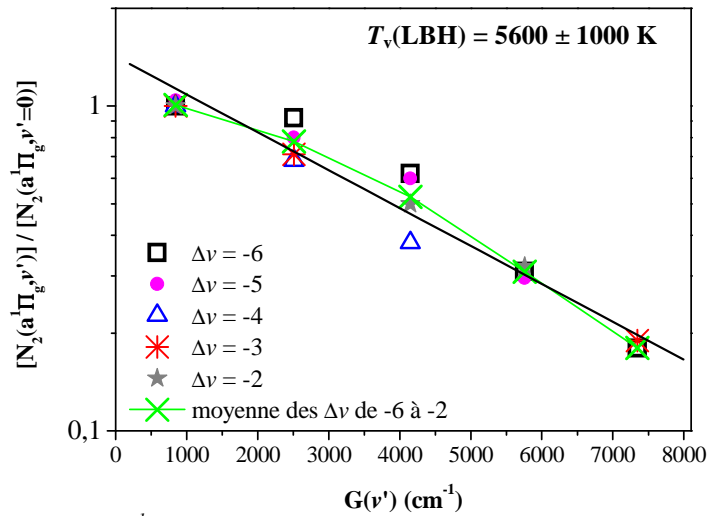
#### A-3.4.1. Détermination des populations de la molécule $\text{N}_2(a^1\Pi_g)$ dans l'état $v' = 0 - 4$

Les populations relatives des niveaux  $v' = 0 - 4$  de l'état  $\text{N}_2(a^1\Pi_g)$  sont déduites du meilleur ajustement entre les spectres calculés et expérimentaux du système LBH. Des détails supplémentaires par rapport à cette simulation peuvent être trouvés dans le paragraphe A-3.3.1. et l'Annexe IV. Un exemple de simulation pour deux conditions expérimentales est illustré par la figure A-3.-12.. Le calcul reproduit très bien l'expérience avec une précision très satisfaisante.

La FDV de l'espèce  $\text{N}_2(a^1\Pi_g, v')$  est déduite de la moyenne des populations relatives des niveaux  $v' = 0 - 4$  déduites des séquences  $\Delta v = -6$  jusqu'à  $-2$  et présentée sur la figure A-3.-13. dans le cas de la décharge dans l'azote pur à 400 Pa. Les populations des différents niveaux de vibration suivent une loi de Boltzmann permettant de définir une température vibrationnelle de l'espèce  $\text{N}_2(a^1\Pi_g)$ , notée  $T_v(\text{LBH})$ , égale à  $5600 \pm 1000$  K. Comme nous le verrons dans le paragraphe A-3.4.2., ceci n'est pas vrai pour tous les mélanges gazeux.



**Fig. A-3.-12.** : Spectres expérimentaux (symboles) et calculés (ligne rouge) du système LBH dans a) l'azote pur et b) le mélange 10 % N<sub>2</sub> – 90 % Ar. La résolution du calcul est  $\Delta\lambda = 0,6$  nm. Les pics marqués par des astérisques (\*) correspondent à la transition atomique  $N(3s^2P \rightarrow 2p^3P^0)$ .



**Fig. A-3.-13.** : FDV de l'état  $N_2(a^1\Pi_g, v')$  normalisée par rapport à la population du niveau  $v' = 0$  dans la décharge d'azote pur. La droite noire correspond à l'ajustement expérimental de la moyenne des populations déduites des séquences  $\Delta v$  de -2 à -6. La valeur de la température de vibration correspondante est notée.

### A-3.4.2. Evolution en fonction de la composition du mélange gazeux

La figure A-3.-14. montre l'évolution de la FDV de l'espèce  $N_2(a^1\Pi_g, v')$  en fonction de la composition du mélange gazeux à 400 Pa. Pour les valeurs de pourcentages d'argon inférieur à 75 % la distribution est celle du Boltzmann. Les valeurs des températures de vibration pour cette gamme des pourcentages d'argon sont dans l'intervalle 5600 – 8000 K. En raison des incertitudes ( $\pm 1000$  K), il est difficile de conclure sur

l'effet de la composition du mélange. Néanmoins, les valeurs élevées de  $T_v(\text{LBH})$  indiquent un degré d'excitation important de l'état  $\text{N}_2(a^1\Pi_g)$ . Dans le cas des mélanges contenant 90 et 95 % d'argon les fortes déviations par rapport à une loi de Boltzmann, c'est-à-dire à l'équilibre thermique, sont observées et il n'est plus possible de déduire une valeur de température de vibration. Les niveaux  $v' = 2 - 4$  deviennent surpeuplés. Ce comportement sera explicité dans le paragraphe A-5.4..

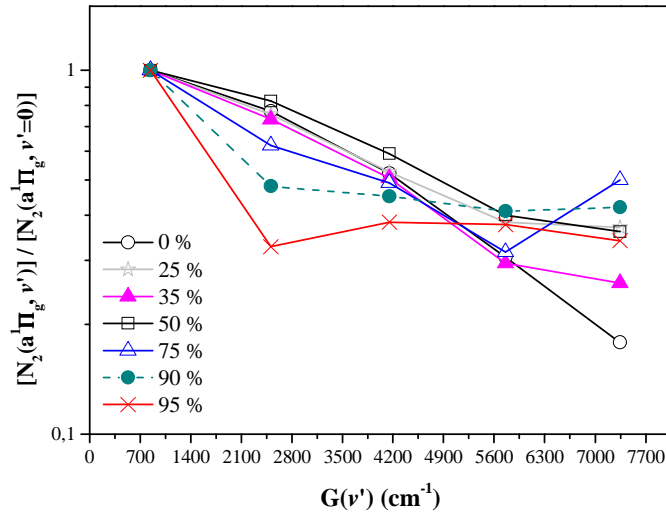


Fig. A-3.-14. : FDV de l'espèce  $\text{N}_2(a^1\Pi_g)$  suivant le pourcentage d'argon ajouté. Les populations sont normalisées par rapport à celles du niveau  $v' = 0$ .

### A-3.5. Fonction de Distribution Vibrationnelle de l'espèce $\text{N}_2(C^3\Pi_u, v')$

#### A-3.5.1. Détermination des populations de la molécule $\text{N}_2(C^3\Pi_u)$ dans l'état $v' = 0 - 4$

La détermination des populations relatives des niveaux  $v' = 0 - 4$  de l'état  $\text{N}_2(C^3\Pi_u)$  est plus difficile que dans le cas de l'état  $\text{N}_2(a^1\Pi_g)$ . En effet, les émissions superposées au système  $2^+$  provenant des molécules OH et NH, ainsi que les perturbations observées dans les transitions issues du niveau de  $v' = 1$  (voir Fig. A-3.-7.), ont pour conséquence de limiter le nombre de transitions utilisables. Celles-ci sont résumées dans le tableau Tab. A-3.-1..

Deux méthodes d'exploitation des spectres ont été utilisées afin d'obtenir la meilleure évaluation possible. Tout d'abord, les spectres expérimentaux sont comparés avec les spectres calculés. Le logiciel est le même que celui utilisé pour déterminer les températures  $T_r(2^+)$  (paragraphe A-3.3.1. et voir aussi l'Annexe IV). Seules quelques transitions telles que  $\Delta v = -2$  et  $-3$  sont exploitables. La figure A-3.-15. montre les populations vibrationnelles de l'état  $\text{N}_2(C^3\Pi_u, v')$  obtenues dans une décharge de l'azote pur et le mélange 5 %  $\text{N}_2$  - 95 % Ar à la position  $z = -0,6$  cm et pression de 400 Pa.

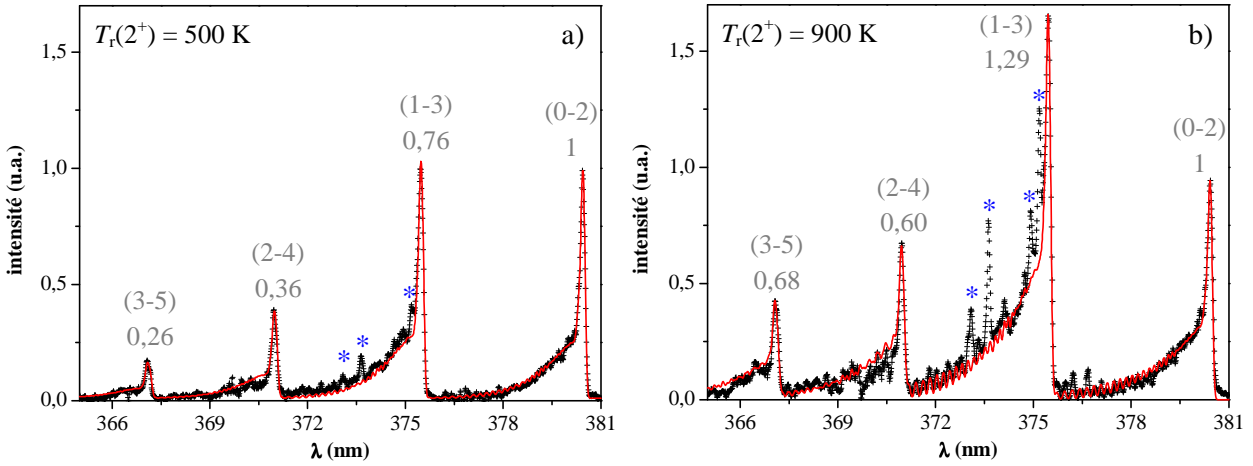
**Tab. A-3.-1.** : Transitions  $N_2(C^3\Pi_u, v' \rightarrow B^3\Pi_g, v'')$  utilisées pour déterminer la population de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$ .

séquence ( $\Delta v$ )	$v'-v''$	$\lambda$ (nm)
2	4-2	295,32
0	4-4	326,81
	3-3	328,53
-1	1-2	353,67
	0-1	357,69
-2	3-5	367,19
	2-4	371,05
	1-3	375,54
-3	0-2	380,49
	4-7	385,79
	2-5	394,30
-4	0-3	405,94
	4-8	409,48
	3-7	414,18

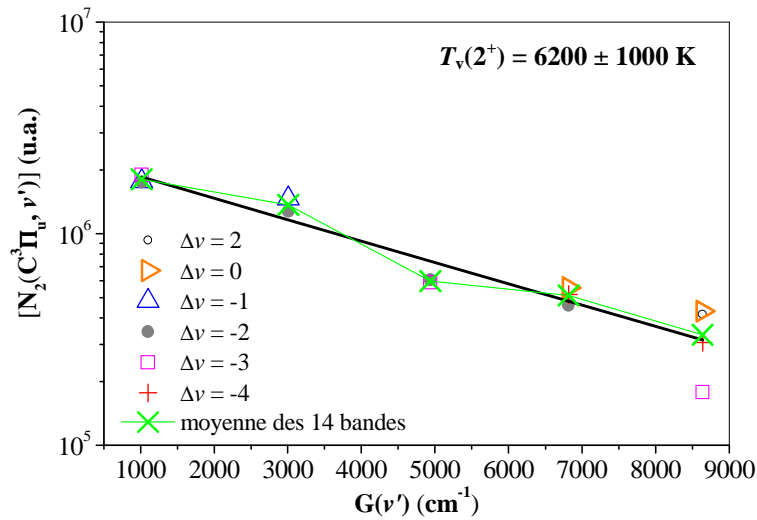
La deuxième méthode pour déterminer les populations relatives de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  est basée sur la mesure de l'intensité des têtes des bandes des transitions. Dans ce cas l'ensemble des 14 transitions listées dans le tableau A-3.-1. sont utilisées. La figure A-3.-16. montre les populations vibrationnelles déduites de cette manière dans l'azote pur à la position  $z = -0,6$  cm et pression de 400 Pa. Les différences importantes observées pour le niveau  $v' = 4$  peuvent s'expliquer par un faible rapport signal sur bruit dans le cas des émissions provenant de ce niveau. La température de vibration  $T_v(2^+)$  dans l'azote pur est déduite à partir de la pente de la courbe d'ajustement représentée sur le graphe. Les populations relatives de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  sont donc déterminées soit en faisant la moyenne des populations obtenues à partir des intensités expérimentales des 14 transitions et normalisées par rapport au niveau  $v' = 0$  (voir la Fig. A-3.-16.), soit à partir des spectres calculés. La figure A-3.-17. présente la comparaison entre les deux méthodes pour la détermination de la FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Les résultats des deux méthodes sont identiques au regard des incertitudes sur les populations. Par la suite, nous utiliserons les données obtenues par la moyenne des 14 bandes exploitables. Cette méthode est la plus fiable car on prend en compte un plus large domaine spectral. De plus, cette méthodologie est plus rapide que celle basée sur la simulation de spectres.

A l'inverse de la FDV de l'état  $N_2(a^1\Pi_g, v')$ , les perturbations dans les spectres du  $2^+$  et la réduction limitation des bandes utilisables nécessitent d'estimer l'incertitude sur la détermination de la FDV de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  (voir l'exemple sur la Fig. A-3.-17.). L'incertitude pour chacune des deux méthodes est évaluée et nous majorons les erreurs ainsi trouvées. Les incertitudes estimées dans le cas de la méthodologie basée sur la comparaison entre les spectres calculés et expérimentaux sont plus importantes pour les niveaux  $v' = 0 - 3$ . A l'inverse pour le niveau  $v' = 4$  la dispersion étant plus large, l'erreur sur la moyenne des intensités est utilisée.

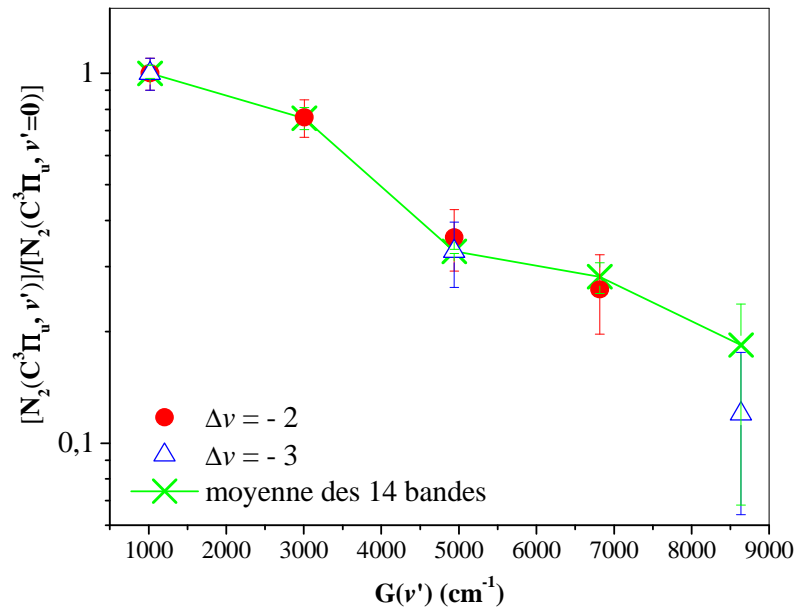




**Fig. A-3.-15.** : Spectres expérimentaux (+) et calculés (-) du système  $2^+$  dans a) l'azote pur b) le mélange 5 %  $N_2$  - 95 % Ar ( $z = -0,6$  cm). Les valeurs des populations relatives déterminées et les températures de rotation calculées sont notées sur les graphes. La résolution du calcul est de  $\Delta\lambda = 0,1$  nm. Les pics assignés par les astérisques (\*) correspondent aux perturbations quantiques dans la structure rotationnelle de la transition provenant du niveau  $v'=1$ .



**Fig. A-3.-16.** : Populations de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  déduites à partir des intensités des têtes des bandes en fonction du terme d'énergie vibrationnelle dans l'azote pur ( $z = -0,6$  cm). La droite noire représente la courbe d'ajustement exponentiel. La valeur de la température de vibration correspondante est ajoutée sur le graphe.



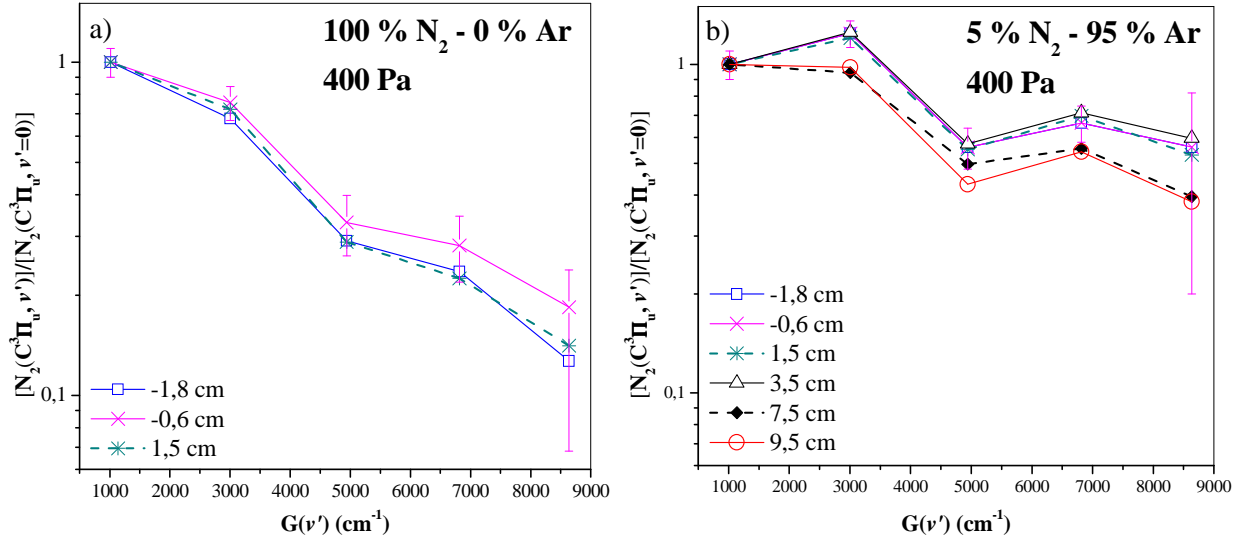
**Fig. A-3.-17.** : Comparaison entre les FDV de  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  déterminée à partir de la simulation de spectres (symboles ● et ▲) et à partir de la moyenne des intensités des tête des bandes (✕) dans la décharge d'azote pur à la position  $z = -0,6$  cm.

### A-3.5.2. Evolution en fonction de la composition du mélange gazeux le long de la décharge

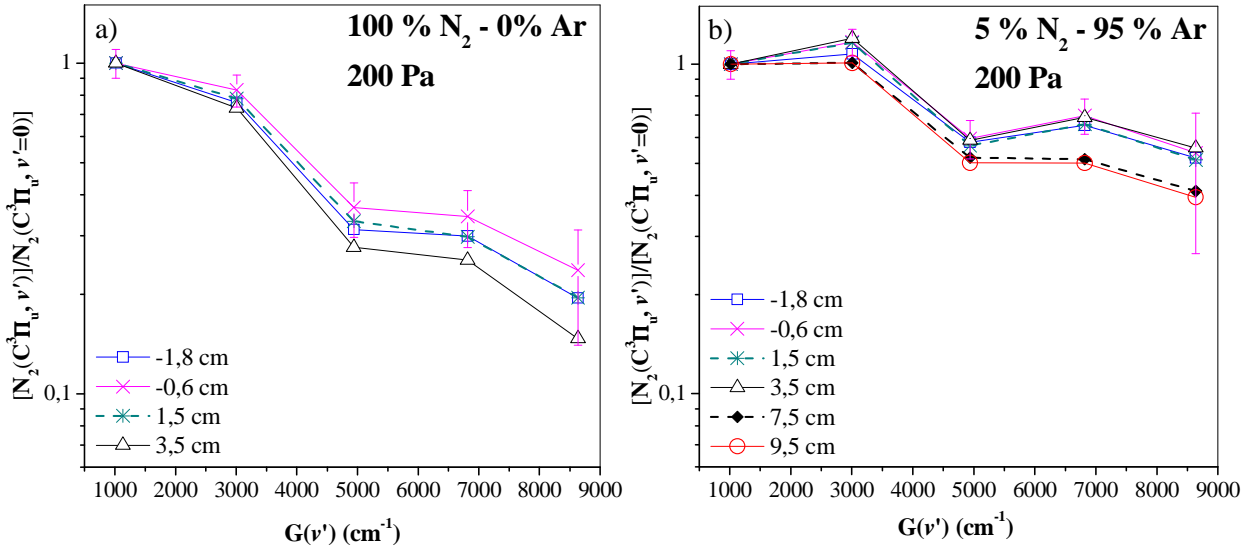
Les figures A-3.-18. et A-3.-19. présentent l'évolution de la FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  respectivement à 400 et 200 Pa, le long de la cavité pour les deux compositions extrêmes de mélange de gaz (c'est-à-dire l'azote pur et le mélange 5 %  $N_2$  - 95 % Ar). Du fait de la symétrie dans le profil axial par rapport le centre de la cavité (voir le paragraphe A-3.1.), nous montrons uniquement les positions  $-1,8 \leq z$  (cm)  $\leq 9,5$ , ce qui représentent la première moitié de la décharge. On peut noter que l'évolution de la FDV est similaire pour le reste de la décharge c'est-à-dire pour les positions  $11,5 \leq z$  (cm)  $\leq 19,1$ , quel que soit le pourcentage d'argon. On observe à un même comportement pour les deux pressions étudiées. Sur les figures A-3.-18. b) et A-3.-19. b) correspondant au mélange de 5 %  $N_2$  - 95 % Ar, une légère désexcitation vibrationnelle est visible autour du minimum d'intensité (centre de la cavité) par rapport à la position relative au maximum d'émission ( $z = -0,6$  cm). Par ailleurs, pour les spectres tels que le pourcentage d'argon est inférieure à 95 %, la détermination de la FDV au centre de la décharge n'est pas réalisable à cause d'une forte réduction du nombre de transitions du  $2^+$  exploitables. En conséquence, il n'est pas possible de confirmer ou d'infirmer la désexcitation vibrationnelle dans le cas de mélange contenant moins d'argon.

Les changements dans la FDV en fonction de la composition du mélange gazeux sont illustrés par la figure A-3.-20. montrant l'évolution des distributions vibrationnelles dans le cas de la position  $z = -0,6$  cm aux pressions de 400 et 200 Pa. Dans les mélanges  $N_2$ -Ar des écarts significatifs à la distribution de Boltzmann apparaissent. Pour les niveaux  $v' = 1, 3$  et 4 de fortes surpopulations sont observables. Cet effet apparaît progressivement et s'accroît avec l'ajout d'argon jusqu'à 75 %. Pour des quantités d'argon plus

importantes, la FDV reste inchangée. Selon la littérature disponible, une inversion simultanée des populations des niveaux 0-1 et 2-3 d'une telle importance n'a jamais été observée dans des conditions de décharge ou de post-décharge. Ce comportement suggère la nécessité d'une étude plus approfondie. Les surpopulations observées en présence d'argon indiquent des changements des mécanismes de productions.



**Fig. A-3.-18.** : Distributions vibrationnelles de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  dans a) l'azote pur et b) le mélange 5 %  $N_2$  – 95 % Ar pour plusieurs positions  $z$  le long de l'axe de la cavité. Pour plus de clarté, les barres d'erreur ne sont présentées que pour  $z = -0,6$  cm.



**Fig. A-3.-19.** : Distributions vibrationnelles de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  dans a) l'azote pur et b) le mélange 5 %  $N_2$  – 95 % Ar pour plusieurs positions  $z$  le long de l'axe de la cavité à la pression de 200 Pa et débit  $Q_T = 5$  sccm. Pour plus de clarté, les barres d'erreur ne sont présentées que pour  $z = -0,6$  cm.

Dans le cas de l'azote pur, la distribution vibrationnelle de l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$  suit une loi de Boltzmann permettant la déduction d'une température de vibration,  $T_v(2^+)$ . Pour sa détermination les populations obtenues à partir des intensités des 14 têtes des bandes ont été utilisées (voir l'exemple sur la figure A-3.-16.). Etant donné le faible niveau de signal pour les transitions provenant du niveau  $v' = 4$ , ce niveau a été écarté pour déterminer les valeurs de  $T_v(2^+)$  afin de réduire la source des incertitudes. L'erreur sur les valeurs de  $T_v(2^+)$  est estimée à  $\pm 1000$  K. La figure A-3.-21. présente l'évolution des températures de vibration du système  $2^+$  le long de la décharge, qui peut être considérée constante. A cause du faible signal dans le centre de la cavité, les températures vibrationnelles ne peuvent pas être estimées pour les positions telles que  $3,5 \leq z$  (cm)  $\leq 13,5$ . Comme hypothèse de travail, une valeur constante dans cette région et égale à la valeur moyenne de celles mesurées en dehors de cet intervalle d'espace est considérée. En conclusion, la valeur moyenne de la température de vibration du système  $2^+$  est de  $6000 \pm 1000$  K et  $6500 \pm 1000$  K, quelle que soit la position  $z$  respectivement pour 400 et 200 Pa.

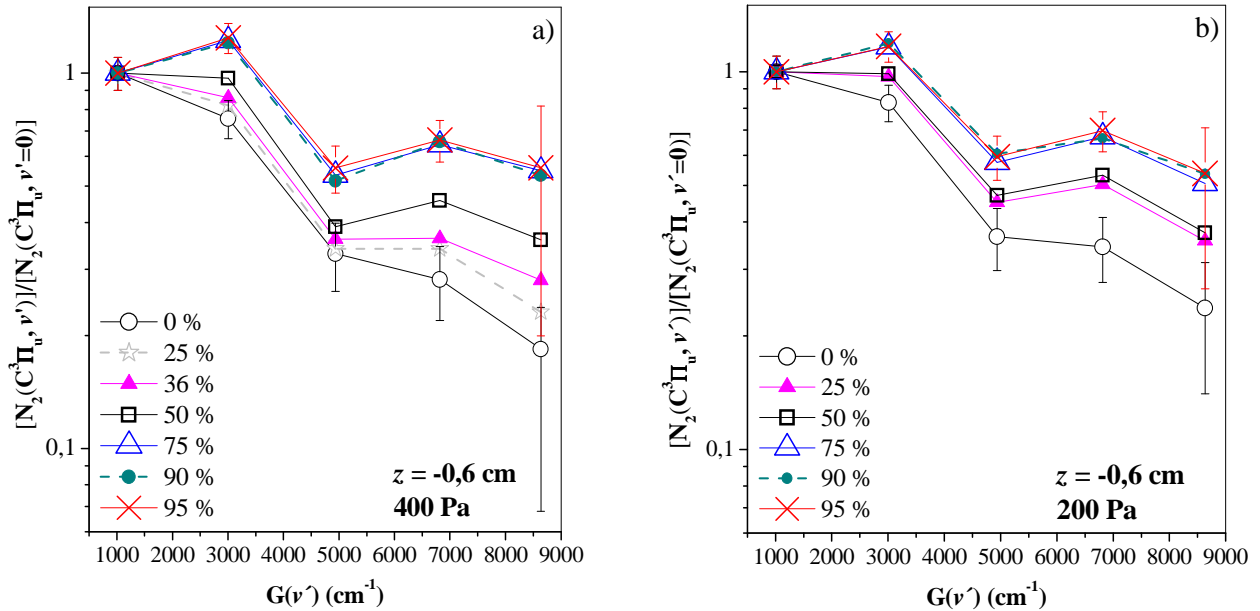


Fig. A-3.-20. : Distribution vibrationnelle de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  en fonction du pourcentage d'argon pour la position  $z = -0,6$  cm à a) 400 et b) 200 Pa. Les barres d'erreur sont données dans les cas de 0 et 95 % d'argon dans le mélange.

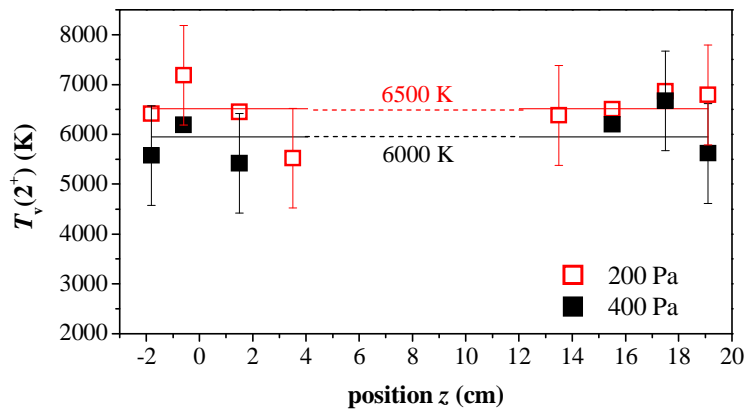


Fig. A-3.-21. : Evolution de la température vibrationnelle  $T_v(2^+)$  le long de l'axe de la décharge.

### A-3.6. Résumé des principaux résultats expérimentaux

Les données expérimentales présentées dans le chapitre A-3. ont été obtenues en utilisant la méthode de la spectroscopie optique d'émission. Les résultats concernent (i) les évolutions des intensités relatives des espèces  $1^+$ ,  $2^+$ , LBH,  $N(3s^2P)$ ,  $OH^*$ ,  $NO_\gamma$  ; (ii) les températures rotationnelles des espèces  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$ ,  $N_2(a^1\Pi_g)$ ,  $OH(A^2\Sigma^+)$ ,  $NO(A^2\Sigma^+)$  ainsi que les températures vibrationnelles des espèces  $OH(A^2\Sigma^+)$ ,  $NO(A^2\Sigma^+)$  ; et enfin (iii) les FDV des états  $N_2(a^1\Pi_g, v' = 0 - 4)$  et  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$ . Ces résultats sont analysés le long de la décharge en fonction du pourcentage d'argon dans le mélange (0 – 95 % Ar), principalement à la pression de 400 Pa.

La source originale, une cavité hélicoïdale, excite le plasma et un profil sinusoïdal des émissions des espèces est observée suivant la direction axiale. Un minimum d'émission se trouve au centre de l'hélice ( $z \sim 7 - 8$  cm) et deux maxima sont placés à la position où l'énergie est transmise au gaz ( $z \sim -1 - 0$  cm) et à l'extrémité opposée de la structure hélicoïdale ( $z \sim 16 - 18$  cm). Ce profil d'émission est symétrique par rapport au centre d'hélice et est observé quelle que soit l'espèce étudiée. Par ailleurs, suivant le pourcentage d'argon ajouté dans le mélange, l'observation spectroscopique de la décharge montre deux régimes légèrement différents. En effet, pour les mélanges contenant plus de 75 % d'argon, une dépendance forte vis-à-vis de la composition du mélange gazeux est observée alors que cette dépendance est plus faible pour les milieux à faible teneur en argon. En conséquence, deux positions caractéristiques sont choisies pour montrer les résultats expérimentaux, il s'agit des deuxième et sixième positions ( $z = -0,6$  et  $7,5$  cm) correspondant respectivement aux endroits où la puissance est injectée au plasma et où le minimum des émissions est situé.

La détermination des températures caractéristiques a permis d'évaluer la température du gaz qui est constante le long de la décharge mais également invariante vis-à-vis de la nature du mélange gazeux et de la pression totale. Une valeur de  $T_g = 430 \pm 50$  K est obtenue. Cette valeur de  $T_g$  est déduite de celle de la température rotationnelle moyenne de l'état  $N_2(B^3\Pi_g)$  en fonction de la composition du mélange  $N_2$ -Ar. Par ailleurs, les températures rotationnelles des autres espèces azotées augmentent progressivement avec le pourcentage d'argon. De plus, des valeurs constantes mais élevées sont obtenues pour les températures rotationnelles et vibrationnelles des systèmes  $OH^*$  et  $NO_\gamma$ .

L'analyse des FDV des états  $N_2(a^1\Pi_g, v' = 0 - 4)$  et  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$  en fonction du pourcentage d'argon montre la présence de fortes surpopulations pour les niveaux  $v' = 2 - 4$  et  $v' = 1, 3$  et  $4$ , respectivement pour les systèmes LBH et  $2^+$ . Hormis le cas de la décharge d'azote pur, les FDV ne suivent pas une distribution de Boltzmann. Le degré de surpopulations pour les forts pourcentages d'argon est important, mais de telles structures n'ont encore jamais été observées d'après la littérature disponible.

# A-4.

## *Modélisation cinétique*

---

*Un modèle cinétique global en régime permanent a été construit sur la base des données expérimentales afin d'étudier les mécanismes de production et de désexcitation des principaux émetteurs,  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Afin d'expliquer l'inversion des populations des niveaux vibrationnels de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$  dans les mélanges  $N_2$ -Ar, mis en évidence par notre étude dans la partie expérimentale précédente, un modèle de la FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0-4)$  compatible avec les résultats du modèle global a été construit. Ce chapitre présente la description générale de ces modélisations et le résumé des paramètres d'entrée.*

## A-4.1. Modèle global des états électroniques $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$

### A-4.1.1. Description générale

Le modèle est basé sur les réactions principales d'évolution des états moléculaires excités  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$  ainsi que l'état métastable d'argon (noté  $Ar^m$ ). Les espèces considérées sont  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ ,  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $C^3\Pi_u$ ,  $N(^4S, ^2P)$ ,  $Ar$ ,  $Ar^m$  et les électrons. Le modèle permet de rendre compte de la distribution spatiale de la décharge et des effets dus au changement du mélange gazeux.

La cinétique des milieux plasmas, tels que discutés dans cette partie, a fait l'objet de nombreux travaux. Les principaux mécanismes sont relativement bien connus. Par exemple, les travaux de Kimura *et al.* [Kimura\_1994], Henriques *et al.* [Henriques\_2002\_1] et Sá *et al.* [Sá\_1997] présentent des décharges et des conditions expérimentales proches des nôtres. Dans ces travaux, les mécanismes de production et de destruction dans des décharges  $N_2$ -Ar sont discutés. Le tableau A-4.-1. présente les réactions considérées dans notre étude, à savoir : les processus d'excitation directe par impact électronique, les processus de collision des particules lourdes et le transfert d'excitation par les espèces métastables d'argon, qui déterminent les populations des espèces étudiées. Les coefficients de vitesse sont également mentionnés.

Le système d'équations différentielles couplées pour les molécules d'azotes excitées et les atomes  $Ar^m$  est résolu numériquement. Les processus considérés pour ces espèces sont suffisamment rapides pour qu'on puisse supposer un état quasi-stationnaire. Les paramètres d'entrée sont la température du gaz déterminée à l'aide du système 1<sup>+</sup>, les température et densité des électrons, respectivement notées  $T_e$  et  $n_e$ , les températures de vibration des états  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  et  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , respectivement notées  $T_v(X)$  et  $T_v(A)$ , et le taux de dissociation. Les paramètres testés sont résumés dans le tableau A-4.-2.. Dans le paragraphe suivant, nous allons discuter de l'influence des paramètres d'entrée.

**Tab. A-4.-1. :** Réactions et coefficients de vitesse des réactions considérées dans le modèle global.

	Réactions	Coefficients de vitesse	Références
		$(m^3 s^{-1})$	
<i>Impact électronique</i>			
(A-R1)	$e + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow e + N_2(Y)$ avec $Y = N_2(A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, C^3\Pi_u)$	$f(T_e)$	[Cartwright_1977] [Teulet_1999] [Itikawa_2006]
(A-R2)	$e + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow e + N_2(B^3\Pi_g, C^3\Pi_u)$	$f(T_e)$	[Teulet_1999]
<i>Processus collisionnels entre des particules lourdes</i>			
		$(m^3 s^{-1})$	
(A-R3)	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu > 0) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$3,7 \times 10^{-18}$	[Piper_1989_1]
(A-R4)	$N_2(A^3\Sigma_u^+, w = 0,1) + N_2(A^3\Sigma_u^+, w' = 0,1) \rightarrow N_2(C^3\Pi_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,5 \times 10^{-16}$	[Piper_1988_1]
(A-R5)	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$7,7 \times 10^{-17}$	[Henriques_2002_1]
(A-R6)	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu = 5 - 14) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$3 \times 10^{-17}$	[Piper_1989_1]
(A-R7)	$N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$0,95 \times 3 \times 10^{-17}$	[Henriques_2002_1]

Réactions		Coefficients de vitesse	Références
<i>Processus collisionnels entre des particules lourdes</i>		$(\text{m}^3 \text{s}^{-1})$	
(A-R8)	$\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g) + \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$	$0,05 \times 3 \times 10^{-17}$	[Henriques_2002_1]
(A-R9)	$\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g) + \text{Ar} \rightarrow \text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{Ar}$	$3 \times 10^{-19}$	[Henriques_2002_1]
(A-R10)	$\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u) + \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, \nu > 0) \rightarrow \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$	$0,09 - 0,15 \times 10^{-16}$	[Pancheshnyi_1998]
(A-R11)	$\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_g) + \text{Ar} \rightarrow \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{Ar}$	$3 \times 10^{-19}$	[Brunin_1976]
<i>Transfert d'excitation par les métastables d'argon</i>		$(\text{m}^3 \text{s}^{-1})$	
(A-R12)	$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{Ar}^m \rightarrow \text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u) + \text{Ar}$	$3,5 \times 10^{-17}$	[Nguyen_1983]
(A-R13)	$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{Ar}^m \rightarrow \text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g) + \text{Ar}$	$1 \times 10^{-17}$	[Kolts_1978]
<i>Réactions impliquant les métastables d'argon</i>		$(\text{m}^3 \text{s}^{-1})$	
(A-R14)	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^m + e$	$f(T_e)$	[Puech_1986]
(A-R15)	$e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}(\text{Rad}) + e$	$2 \times 10^{-13}$	[Kiehlbauch_2002]
(A-R16)	$e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar} + e$	$10^{-15}$	[Kiehlbauch_2002]
(A-R17)	$\text{Ar}^m + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}$	$3 \times 10^{-21}$	[Kiehlbauch_2002]
(A-R18)	$\text{Ar}^m + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar} + e$	$3,69 \times 10^{-17} \times (T_g)^{0,5}$	[Henriques_2002_1]
<i>Cascades radiatives</i>		$(\text{s}^{-1})$	
(A-R19)	$\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u) \rightarrow \text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g) + h\nu(2^+)$	$2,4 \times 10^7$	[Gilmore_1992]
(A-R20)	$\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g) \rightarrow \text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + h\nu(1^+)$	$2,0 \times 10^5$	[Gilmore_1992]
<i>Réactions impliquant les atomes d'azote</i>		$(\text{m}^3 \text{s}^{-1})$	
(A-R21)	$\text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g) + \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$	$8,27 \times 10^{-40} \times e^{(500/T_g)}$	[Henriques_2002_1]
(A-R22)	$\text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S}) + \text{Ar} \rightarrow \text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g) + \text{Ar}$	$2,54 \times 10^{-40} \times e^{(500/T_g)}$	[Henriques_2002_1]
(A-R23)	$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{N}(^4\text{S}) \rightarrow \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{N}(^2\text{P})$	$4 \times 10^{-17}$	[Sadeghi_2001]
(A-R24)	$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, \nu \geq 10) + \text{N}(^2\text{P}) \rightarrow \text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{N}(^4\text{S})$	$8 \times 10^{-17}$	[Sadeghi_2001]
(A-R25)	$e + \text{N}(^4\text{S}) \rightarrow e + \text{N}(^2\text{P})$	$f(T_e)$	[Tayal_2005]
<i>Coefficients de diffusion des atomes <math>\text{N}(^2\text{P})</math> (<math>T_g = 300 \text{ K}</math>)</i>		$(\text{m}^1 \text{s}^{-1})$	
(A-R26)	$D(\text{N}(^2\text{P}))$ dans $\text{N}_2$	$5,2 \times 10^{20}$	[Cernogora_1980]
(A-R27)	$D(\text{N}(^2\text{P}))$ dans $\text{Ar}$	$6,9 \times 10^{20}$	[Cernogora_1980]



Tab. A-4-2. : Paramètres d'entrée dans le modèle global à 400 et 200 Pa.

quantité d'Ar dans le mélange (%)	position $z$ (cm)	$p_T$ (Pa)	$n_e$ ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )	$[\text{N}^4\text{S}]/[\text{N}_2]$ (%)	$T_e$ (eV)	$T_g$ (K)	$T_v(\text{X})$ (K)	$T_v(\text{A})$ (K)
0 – 95	-0,6	400	4,5 – 6,5	0,1	0,9 – 1,0	430	4400	2000
0 – 95	7,5	400	0,3 – 4,2	0,1	0,9 – 1,0	430	4400	2000
0 – 95	-0,6	200	2,5 – 4,5	0,1	1,0 – 1,1	430	5200	2000
0 – 95	7,5	200	0,25–2,7	0,1	1,0 – 1,1	430	5200	2000

### A-4.1.2. Paramètres d'entrée

#### A-4.1.2. a) Densité et température des électrons

Les densité et température des électrons sont d'importants paramètres plasma contrôlant les densités des espèces par les réactions collisionnelles. Les électrons acquièrent l'énergie du champ électrique et la redistribuent entre les atomes et molécules sous différents degrés de liberté. Ils peuvent initialiser divers mécanismes ainsi qu'ioniser et dissocier dans le plasma. Le taux de ces réactions dépend de l'énergie des électrons décrite par la FDEE. Par contre, il existe également une rétroaction des particules actives et des particules excitées de longue durée de vie sur les électrons, par exemple à travers des collisions superélastiques. Pendant ces dernières réactions, l'énergie potentielle est transformée en énergie cinétique des électrons pouvant conduire à des changements dans la FDEE. Les particules qui ont la propriété d'augmenter la dissociation dans le plasma, par exemple les métastables d'argon, peuvent également affecter les électrons (augmentation des concentration et température des électrons). La FDEE dépend donc du champ électrique et de la composition du plasma. Cette distribution est souvent différente de celle à l'équilibre néanmoins, dans certain cas, elle peut être définie par une distribution de Maxwell-Boltzmann et caractérisée par une température des électrons [Fridman\_2008].

Les densité et température des électrons sont des paramètres d'ajustement du modèle cinétique développé. Etant donné qu'il n'a pas été possible de mesurer la concentration des électrons ni de déterminer leur température durant nos expériences, nous nous sommes basés sur les données de la littérature. Dans l'étude précédente de la cavité à la fréquence de 13,56 MHz, les valeurs de  $T_e$  et  $n_e$  ont été déterminées par une sonde double de Langmuir [Foissac\_2009]. La puissance (5 W) et la pression (15 Pa) étaient plus faibles. Les valeurs de  $T_e$  étaient constantes le long de l'axe de la cavité avec une valeur moyenne de  $2,3 \pm 0,6$  eV indiquant que la FDEE peut être supposée invariante le long de la décharge. Les valeurs de densité des électrons variaient de  $10^{17} \text{ m}^{-3}$  pour les positions correspondant aux deux maxima de l'émission à  $3 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$  au milieu de la cavité. Toutefois, compte tenu de nos conditions de pression, ces valeurs ne peuvent pas être utilisées. La détermination de  $T_e$  et  $n_e$  est plus compliquée et il y a peu de travaux consacrés à l'étude de la cinétique des électrons dans notre domaine de pression (autour de quelques centaines de Pa). Certains travaux récents mentionnent l'effet de l'azote sur les valeurs de  $T_e$  dans les décharges d'argon à des pressions modérées. Zhu et Pu reportent une valeur de  $T_e$  d'environ 1,3 eV pour une décharge capacitive (CCP – Capacitively Coupled Plasma) d'argon à 120 Pa et une puissance de 50 W [Zhu\_2010]. Cramarossa *et al.*

[Cramarossa\_1974] ont obtenu des températures électroniques variant de 0,82 à 1,29 eV pour une décharge d'azote pur fonctionnant à la fréquence de 35 MHz à des pressions comprises entre 670 et 6670 Pa et des densités de puissance comparables à celles de nos conditions. Nos calculs sont faits en supposant une FDEE Maxwellienne avec des valeurs de température des électrons de l'ordre de 1 eV (voir tableau A-4.-2.). De plus, lorsque la quantité d'argon dans le mélange augmente, la contribution de la distribution correspondant aux hautes énergies est renforcée. Ce phénomène conduit à des écarts dans la FDEE par rapport à une distribution purement Maxwellienne, et donne lieu à une augmentation des valeurs de la température électronique (Tab. A-4.-2.) [Kimura\_1994, Long\_1976]. Enfin, plusieurs travaux indiquent que les valeurs de  $T_e$  diminuent avec l'augmentation de la pression du gaz [Zhu\_2010, Cramarossa\_1974, Qayyum\_2007, Khan\_2009]. Concernant la densité des électrons, nous nous sommes référés aux travaux [Kimura\_1994, Zhu\_2010, Cramarossa\_1974]. Dans une décharge DC dans le mélange Ar-N<sub>2</sub> avec des pressions entre 57 et 192 Pa, la densité des électrons augmente d'un facteur 2 lorsque le pourcentage d'argon augmente de 0 à 90 % [Kimura\_1994]. Nous avons ainsi considéré des valeurs de  $n_e$  dans l'intervalle  $10^{16} - 10^{17} \text{ m}^{-3}$  (Tab. A-4.-2.).

#### A-4.1.2. b) Fonctions de Distribution Vibrationnelle

Les températures de vibration des états  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  et  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  sont les autres paramètres importants du modèle. En général, dans les modèles théoriques développés, les densités des molécules d'azote excitées vibrationnellement  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ , pour les premiers niveaux sont supposées être distribuées selon la loi de Boltzmann avec une température de vibration  $T_v(X)$  [Kimura\_2010, Sá\_1997]. Pour estimer cette température, la méthode présentée par Popa [Popa\_1996] a été utilisée. Selon cet auteur, il est possible d'estimer la valeur de  $T_v(X)$  à travers la température de vibration de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Cette méthode tient compte du fait que l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$  est produite uniquement par impact électronique à partir de l'état fondamental  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  et est détruite principalement par transition radiative produisant l'état  $N_2(B^3\Pi_g)$ . Lorsque le principal mécanisme d'excitation de l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$  est l'impact électronique direct (réaction (A-R1)) et la valeur moyenne de l'énergie électronique supérieure à 0,05 eV, les niveaux de vibration sont peuplés proportionnellement aux facteurs de Frank-Condon pour la transition  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \rightarrow C^3\Pi_u, v')$  notés  $q_{vv'}$ . Comme il sera discuté dans la section A-5.2.2. a), ces conditions sont remplies dans le cas de la décharge d'azote pur. Par conséquent, la distribution vibrationnelle de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  peut être calculée selon :

$$X_v = q_{vv'}^{-1} C_{v'} \quad (\text{A-2})$$

où  $X_v$  et  $C_{v'}$  sont respectivement les vecteurs associés aux populations des états  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  et  $N_2(C^3\Pi_u, v')$ , et  $q_{vv'}^{-1}$  est la matrice inverse des facteurs de Franck-Condon. Les valeurs de  $T_v(2^+)$  dans l'azote pur déterminées précédemment (voir Fig. A-3.-21.) sont constantes le long de la décharge avec des valeurs de 6000 et  $6500 \pm 1000$  K respectivement pour 400 et 200 Pa. Les valeurs de  $T_v(X)$  sont donc calculées avec la même incertitude de  $\pm 1000$  K. La figure A-4.-1. illustre l'évolution de  $T_v(X)$  le long de la cavité, globalement constantes avec une température moyenne égale à 4400 et  $5200 \pm 1000$  K respectivement à 400 et 200 Pa. La valeur de  $T_v(X)$  déduite est en accord avec les résultats de Popa, qui a trouvé les valeurs de  $T_v(X)$  inférieures aux valeurs de  $T_v(2^+)$  avec une différence d'environ 1500 K. Par ailleurs, les résultats expérimentaux ont clairement montré l'impossibilité de déterminer une température de vibration pour les mélanges N<sub>2</sub>-Ar (voir le paragraphe A-3.5.2.). En conséquence, la déduction de  $T_v(X)$  n'est pas possible sous

ces conditions. Nous avons considéré que les valeurs de  $T_v(X)$  ne changeaient pas avec la concentration d'argon, comme cela était supposé par Kimura *et al.* dans leur modèle [Kimura\_1994].

Les valeurs de  $T_v(X)$  utilisées dans notre simulation impliquent que les populations de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, 5 \leq v \leq 14)$  représentent 2,5 et 4,5 % de la population totale de l'état fondamental respectivement à 4400 et 5200 K pour 400 et 200 Pa. Le plateau de Treanor (densité de population  $\sim$  constante) correspond dans ces conditions expérimentales aux niveaux vibrationnels supérieurs à  $v = 8 - 9$  [Piper\_1988\_2]. Si on considère un plateau à partir de ces niveaux et jusqu'à  $v = 14$ , aucune différence significative n'est observée dans les évolutions des populations relatives calculées des états  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$ .

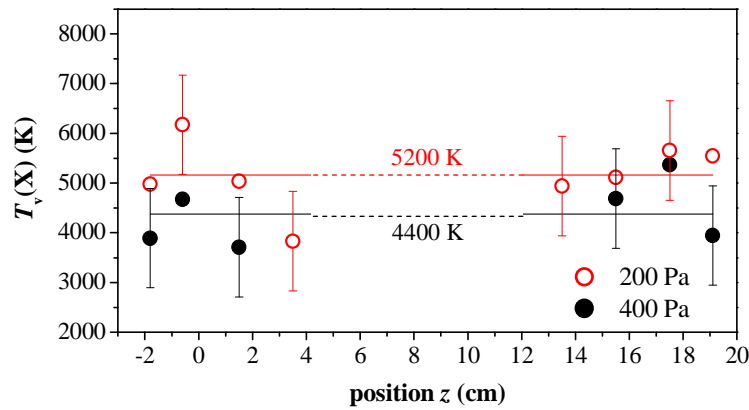


Fig. A-4-1. : Evolution des températures vibrationnelles  $T_v(X)$  le long de l'axe de la décharge.

La distribution vibrationnelle de l'état  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , qui n'a pas non plus été déterminée expérimentalement, a également été supposée suivre une distribution de Boltzmann avec une température  $T_v(A)$  fixée à 2000 K. Cette valeur en effet est de l'ordre de celle utilisée par De Benedictis *et al.* pour la modélisation de la distribution vibrationnelle de l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$  dans des décharges et post-décharges RF pulsées dans l'azote pur pour des pressions de 13 à 400 Pa [De Benedictis\_1995]. Ce paramètre a une influence limitée dans notre modèle. En effet, seule la réaction de « pooling » (A-R4) est dépendante de cette température. La discussion sur cette problématique est présentée dans le paragraphe A-5.2.. On peut également noter que dans le tableau A-4.-1. la réaction (A-R4) ne concerne que les niveaux 0 et 1 de l'état  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ . Ce changement a été effectué pour être cohérent avec le modèle de la FDV de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$ . Pour plus les détails cf. le chapitre A-5.2. concernant les résultats de la modélisation de la distribution vibrationnelle.

#### A-4.1.2. c) Cinétique des atomes d'azote

Les atomes d'azote dans l'état  $N(^4S)$ , peuvent jouer un rôle important dans la production de l'état  $N_2(B^3\Pi_g)$  à travers les réactions (A-R21) et (A-R22) [Sadeghi\_2001]. Par contre, aucune donnée expérimentale n'est à notre disposition concernant les densités de cette espèce atomique. Mérel *et al.* ont étudié l'influence de la fréquence d'excitation (13,56 – 2450 MHz) sur la production des atomes d'azote dans une post-décharge azotée aux pressions variant de 133 à 1066 Pa [Mérel\_1998]. La valeur de la concentration des atomes d'azote obtenue dans ces travaux et pour des conditions les plus proches des nôtres (c'est-à-dire, à 40,68 MHz, 533 Pa et 50 W) est de l'ordre de  $10^{20} \text{ m}^{-3}$ . Cette valeur correspond à un degré de

dissociation égal à 0,1 %. De plus, dans le cas d'un plasma dans le mélange N<sub>2</sub>-Ar excité par ondes de surface à pression modérée (67 à 267 Pa), le taux de dissociation a été déterminé à partir de mesures spectroscopiques [Henriques\_2002\_2]. Ces auteurs ont observé une légère augmentation de cette quantité avec l'addition d'argon dans le mélange gazeux (à 267 Pa une augmentation de 0,1 à ~ 0,27 % respectivement pour l'azote pur et 5 % N<sub>2</sub> - 95 %). Nous avons supposé que le rapport [N(<sup>4</sup>S)]/[N<sub>2</sub>] vaut 0,1 %, quel que soit le pourcentage d'argon ajouté et la pression totale. Cette valeur représente une valeur de référence et, pour connaître l'impact de ce paramètre sur la cinétique des espèces N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) et N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>), nous avons fait varier ce rapport entre 0 et 0,2 %. Les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

La détermination de la densité des atomes d'azote excité N(<sup>2</sup>P) (notée [N(<sup>2</sup>P)]) est basée sur les mécanismes (A-R23) – (A-R27) où le taux de perte est égal aux taux de diffusion total calculé par la somme des coefficients de diffusion dans l'azote (A-R26) et l'argon (A-R27) pondérés par les fractions des gaz N<sub>2</sub> et Ar [Pavlík\_1990]. Les coefficients pour la destruction des atomes d'azote métastable par « quenching » avec les espèces N(<sup>4</sup>S) [Young\_1975], N<sub>2</sub> [Husain\_1974] et Ar [Iannuzzi\_1980] sont faibles (de l'ordre ~ 10<sup>-20</sup> m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) par rapport à la diffusion et donc ne sont pas inclus dans la cinétique de N(<sup>2</sup>P).

### A-4.1.3 Expressions des densités des espèces étudiées

Le modèle est construit pour calculer les densités des états excités suivants : N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>), N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>), N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) et Ar<sup>m</sup>. Les densités des espèces N<sub>2</sub> et Ar dans leur état fondamental sont données par la loi des gaz parfaits :

$$[N_2(X^1\Sigma_g^+)] = \frac{(1-x)p_T}{k_B T_g} \quad (A-3)$$

$$[Ar] = \frac{x p_T}{k_B T_g} \quad (A-4)$$

où  $x$  est la fraction d'argon dans le mélange et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Les différents termes cinétiques correspondant aux mécanismes de production et destruction des états N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>), N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>), N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) et Ar<sup>m</sup>, regroupés dans le tableau A-4.-1., permettent d'établir les équations générales décrivant les variations des concentrations. Dans l'approximation de l'état quasi-stationnaire, les équations différentielles se simplifient et les concentrations des espèces sont données par les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} [N_2(B^3\Pi_g)] = & \frac{1}{[N_2(X^1\Sigma_g^+)](k_7 + k_8) + k_9[Ar] + k_{20}^{rad}} \left( k_1^B [n_e] [N_2(X^1\Sigma_g^+)] + k_2^B [n_e] [N_2(A^3\Sigma_u^+)] + \right. \\ & + k_5 [N_2(A^3\Sigma_u^+)]^2 + k_6 [N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu = 5-14)] [N_2(A^3\Sigma_u^+)] + k_{13} [N_2(X^1\Sigma_g^+)] [Ar^m] + \\ & \left. + k_{19}^{rad} + k_{21} [N(^4S)] [N_2(X^1\Sigma_g^+)] + k_{22} [N(^4S)]^2 [Ar] \right) \end{aligned} \quad (A-5)$$

$$\begin{aligned} \left[ N_2(C^3\Pi_u) \right] = & \frac{1}{k_{10} \left[ N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu > 0) \right] + k_{11} [Ar] + k_{19}^{rad}} \left( k_1^C [n_e] \left[ N_2(X^1\Sigma_g^+) \right] + k_2^C [n_e] \left[ N_2(A^3\Sigma_u^+) \right] + \right. \\ & \left. + k_4 \left[ N_2(A^3\Sigma_u^+, w = 0, 1) \right]^2 + k_{12} \left[ N_2(X^1\Sigma_g^+) \right] \left[ Ar^m \right] \right) \end{aligned} \quad (A-6)$$

$$\begin{aligned} \left[ N_2(A^3\Sigma_u^+) \right] = & \left( \frac{k_1^A [n_e] \left[ N_2(X^1\Sigma_g^+) \right] + k_7 \left[ N_2(B^3\Pi_g) \right] \left[ N_2(X^1\Sigma_g^+) \right] + k_9 \left[ N_2(B^3\Pi_g) \right] \left[ Ar^m \right]}{[n_e] (k_2^B + k_2^C) + k_3 \left[ N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu > 0) \right] + k_4 \left[ N_2(A^3\Sigma_u^+, w = 0, 1) \right]} \dots \right. \\ & \left. \dots \frac{k_{20}^{rad} \left[ N_2(B^3\Pi_g) \right] + k_{24} \left[ N(^2P) \right] \left[ N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu > 10) \right]}{k_5 \left[ N_2(A^3\Sigma_u^+) \right] + k_6 \left[ N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu = 5-14) \right] + k_{23} \left[ N(^4S) \right]} \right) \end{aligned} \quad (A-7)$$

$$\text{et } \left[ Ar^m \right] = \frac{k_{14} [n_e] [Ar]}{\left[ N_2(X^1\Sigma_g^+) \right] (k_{12} + k_{13}) + [n_e] (k_{15} + k_{16}) + k_{17} [Ar] + k_{18} \left[ Ar^m \right]} \quad (A-8)$$

Dans ces expressions, [Y] dénote la densité des molécules de l'état « Y » et  $k_x$  le coefficient de vitesse pour la réaction « (A-Rx) » donnée dans le tableau A-4.-1.. Ces expressions nous permettent donc de calculer les densités des molécules azotées excitées et des atomes  $Ar^m$ . Les résultats seront présentés dans le paragraphe A-5-1.

## **A-4.2. Modélisation de la Fonction de Distribution Vibrationnelle de l'état $N_2(C^3\Pi_u, \nu')$**

### **A-4.2.1. Sources de production et destruction considérées**

Le modèle état-à-état de la FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, \nu')$  est construit en accord avec le modèle global rendant compte des populations des espèces  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Ainsi les paramètres d'entrée sont identiques pour les deux modèles. De plus, le modèle rendant compte de la FDV a permis d'ajuster les paramètres d'entrée du modèle global, comme par exemple la température vibrationnelle de l'espèce  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ .

Le schéma cinétique est basé sur les précédentes études portant sur la modélisation de la FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, \nu')$  dans l'azote pur [De Benedictis\_1995, Šimek\_2002, Mavadat\_2011]. Les principaux mécanismes qui participent à la cinétique de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u, \nu')$  sont l'excitation par impact électronique à partir des états  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  et  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , le mécanisme de « pooling » entre les molécules  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , le

processus de « quenching » et la cascade radiative formant l'émission du  $2^+$ . Comme nous avons réalisé une modélisation dans le mélange  $N_2$ -Ar, nous avons complété ce schéma avec la réaction de transfert d'énergie à partir des atomes métastables d'argon [Nguyen\_1983]. En effet, cette réaction s'est avérée très efficace dans l'excitation de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  [Touzeau\_1978, Derouard\_1980]. Le tableau A-4.-3. regroupe les réactions de production et de destruction des niveaux  $v' = 0 - 4$  de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  pris en compte dans le modèle cinétique vibrationnel. Les espèces suivantes ont été introduites dans ce modèle :  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0 - 32)$ ,  $N_2(A^3\Sigma_u^+, w = 0, 1)$  et  $Ar^m$ .

**Tab. A-4.-3. :** Réactions de production et de destruction de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  avec  $v' = 0 - 4$ .

	Réactions	Coefficients de vitesse
<i>Production</i>		
(A-R28)	$e + N_2(X^1\Sigma_g^+, v) \rightarrow e + N_2(C^3\Pi_u, v')$	$k_{X,v}^{v'}$
(A-R29)	$e + N_2(A^3\Sigma_u^+, w) \rightarrow e + N_2(C^3\Pi_u, v')$	$k_{A,w}^{v'}$
(A-R30)	$N_2(A^3\Sigma_u^+, w) + N_2(A^3\Sigma_u^+, w) \rightarrow N_2(C^3\Pi_u, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$	$k_{w,w}^{v'}$
(A-R31)	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0) + Ar^m \rightarrow N_2(C^3\Pi_u, v') + Ar$	$k_{Ar^m}^{v'}$
<i>Destruction</i>		
(A-R32)	$N_2(C^3\Pi_u, v') \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v'') + h\nu(2^+)$	$k_{rad}^{v'}$

### A-4.2.2. Bilan cinétique et les coefficients de vitesse

A partir des voies de production et de destruction présentées ci-dessus, en supposant un état stationnaire, la population de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  est donnée par la relation suivante :

$$\begin{aligned}
 [N_2(C^3\Pi_u, v')] = & \frac{1}{k_{rad}^{v'}} \left( [n_e] \left( \sum_v k_{X,v}^{v'} [N_2(X^1\Sigma_g^+, v)] + \sum_w k_{A,w}^{v'} [N_2(A^3\Sigma_u^+, w)] \right) + \right. \\
 & \left. + \sum_{w,w'} k_{w,w'}^{v'} [N_2(A^3\Sigma_u^+, w)] [N_2(A^3\Sigma_u^+, w')] + k_{Ar^m}^{v'} [N_2(X^1\Sigma_g^+, v=0)] [Ar^m] \right) \quad (A-9)
 \end{aligned}$$

où  $[Y, v]$  dénote la densité des molécules dans un niveau vibrationnel «  $v$  » de l'état «  $Y$  ».

Les coefficients de vitesse  $k_{X,v}^{v'}$  de la réaction (A-R28) sont calculés à l'aide des sections efficaces pour l'excitation par impact électronique direct de l'état  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  [Itikawa\_2006] et des facteurs de Franck-Condon pour la transition  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \rightarrow C^3\Pi_u, v')$  [Gilmore\_1992]. Une description supplémentaire de ce principe peut être trouvée dans [Supiot\_1993\_1].

Dans le cas de la réaction (A-R29) représentant l'impact électronique avec l'état  $N_2(A^3\Sigma_u^+, w)$ , la méthode précédente n'a pas pu être utilisée. En effet, à notre connaissance, il n'y a pas d'informations accessibles dans la littérature concernant les sections efficaces pour cette réaction. Nous avons donc

considéré que les coefficients de vitesse,  $k_{A,w}^{v'}$ , sont proportionnels aux facteurs de Franck-Condon pour les transitions  $N_2(A^3\Sigma_u^+, w = 0 - 6 \rightarrow C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$ ,  $q_{v',w}$  :

$$k_{A,w}^{v'} \propto q_{wv'} \quad (\text{A-10})$$

où les facteurs  $q_{wv'}$  sont donnés par [Nadler\_1985, Champain\_1997]. Cette démarche a été utilisée en premier par De Benedictis *et al.* afin d'étudier la relaxation vibrationnelle de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$  dans une décharge RF azotée [De Benedictis\_1995]. Récemment, cette approche a été adoptée par d'autres auteurs afin de diagnostiquer les décharges et post-décharges contenant de l'azote [Šimek\_2002, Mavadat\_2011, Ambrico\_2005]. Par ailleurs, les coefficients  $k_{A,w}^{v'}$  ainsi obtenus doivent satisfaire la relation suivante :

$$k[N_2(A^3\Sigma_u^+)] = \sum_w k_{A,w}^{v'} [N_2(A^3\Sigma_u^+, w)] \quad (\text{A-11})$$

où  $[N_2(A^3\Sigma_u^+, w)]$  dénote la densité des espèces métastables  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  dans le niveau vibrationnel  $w$  et  $k(\text{m}^3\text{s}^{-1}) = 4,72 \times 10^{-14} \times e^{-4,22/T_e(\text{eV})}$  est le coefficient de vitesse pour la production globale des molécules  $N_2(C^3\Pi_u)$  à travers l'excitation de l'espèce  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  par impact électronique selon la réaction (A-R2). Ce coefficient est déduit de [Teulet\_1999].

Les coefficients  $k_{w,w'}^{v'}$  relatifs au mécanisme de « pooling » (A-R30) ont été déterminés expérimentalement uniquement pour les états  $N_2(A^3\Sigma_u^+, w = 0)$  et  $N_2(A^3\Sigma_u^+, w = 1)$  [Piper\_1988\_1]. Un autre jeu de coefficients dépendant de la température du gaz est donné par Shakhmatov *et al.* [Shakhmatov\_2008]. Une autre possibilité d'obtenir une série complète des coefficients est d'utiliser la relation suivante :

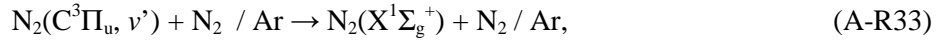
$$k_{w,w'}^{v'} = q_{wv'} q_{w'v'} e^{\frac{\Delta E}{kT_g}} \quad (\text{A-12})$$

où  $\Delta E$  est la différence d'énergie du système entre les états initial et final,  $q_{wv'}$  et  $q_{w'v'}$  les facteurs de Franck-Condon pour les transitions impliquées dans la réaction (A-R30). Cette méthode a été déjà testée par plusieurs auteurs [De Benedictis\_1995, Šimek\_2002, Nadler\_1985, Piper\_1988\_1]. Ils ont constaté qu'elle ne permettait pas, d'une part, de retrouver les coefficients expérimentaux, et, d'autre part, de reproduire la forme de la distribution vibrationnelle expérimentale de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$ . Comme nous allons le voir dans le chapitre A-5.2., les coefficients  $k_{w,w'}^{v'}$  jouent un rôle important dans la détermination de la FDV théorique de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$ .

Basée sur les considérations énergétiques, le transfert d'énergie à partir des espèces métastables d'argon, suivant la réaction (A-R31) ( $\text{Ar}(^3P_2)$  et  $\text{Ar}(^3P_0)$ ) avec respectivement une énergie de 11,55 et 11,72 eV peut constituer une voie efficace de production des molécules  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Le transfert à partir des atomes  $\text{Ar}(^3P_0)$  est négligé dans notre modèle car la densité de cet état est au moins cinq fois plus faible que celle de l'état  $\text{Ar}(^3P_2)$  [Czerwiec\_2004]. En outre, le coefficient de vitesse de la réaction de transfert à partir de l'état  $\text{Ar}(^3P_0)$  est deux à trois fois plus faible qu'à partir de l'état  $\text{Ar}(^3P_2)$  [McNeely\_1975]. L'effet de cette réaction de transfert d'excitation sur la densité de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$  a déjà été observé dans notre système [Foissac\_2010]. Cette réaction peut impliquer une forte excitation rotationnelle ce qui justifierait l'évolution des températures rotationnelles  $T_r(2^+)$  (voir Fig. A-3.-9.) en fonction du pourcentage d'argon ajouté. Les coefficients de vitesse pour la réaction (A-R31) ont été calculés expérimentalement pour les niveaux  $v' = 0 - 2$  à la température ambiante par Nguyen *et al.* [Nguyen\_1983]. Les deux derniers niveaux  $v'$  ne

peuvent pas être peuplés à partir des atomes Ar( $^3P_2$ ) [Nguyen\_1983]. Les valeurs de  $k_{Ar^m}^{v'}$  pour  $v' = 0, 1$  et  $2$  sont respectivement égales à  $2,75, 0,66$  et  $0,19 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Plus récemment, ces coefficients de vitesse ont été calculés en fonction de la température ( $300 - 600 \text{ K}$ ) par Reznikov *et al.* [Reznikov\_2010]. Ces valeurs des coefficients théoriques à la température ambiante sont deux fois plus importantes que celles mesurées expérimentalement par [Nguyen\_1983]. Par contre, l'effet de la température est assez faible. Ainsi, pour  $T_g$  variant de  $300$  à  $400 \text{ K}$  une augmentation de  $15 \%$  est observée. La série de coefficients déterminés expérimentalement a été utilisée [Nguyen\_1983].

La destruction de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  s'effectue uniquement par cascade radiative (A-R32) dont les coefficients de vitesse sont quasi constants suivant le niveau  $v'$  ( $k_{rad}^0 = 2,74 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{rad}^1 = 2,76 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{rad}^2 = 2,74 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{rad}^3 = 2,69 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  et  $k_{rad}^4 = 2,59 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ) [Gilmore\_1992]. Il est à noter, que le « quenching » par les molécules  $N_2$  et les atomes Ar :



est négligeable dans nos conditions. En effet, le taux du à la désexcitation radiative reste dix fois plus fort que le taux de destruction de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  par  $N_2$  même en considérant la plus forte valeur du coefficient de vitesse,  $9,86 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , établie pour  $v' = 4$  [Dilecce\_2006]. Le « quenching » par les atomes d'argon avec un coefficient de vitesse global égal à environ  $3 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , a un taux de destruction qui est cent fois plus faible que dans le cas de la destruction radiative vers  $N_2(B^3\Pi_g, v'')$  [Dilecce\_2006].



# A-5.

## ***Résultats de modélisation et comparaison avec l'expérience***

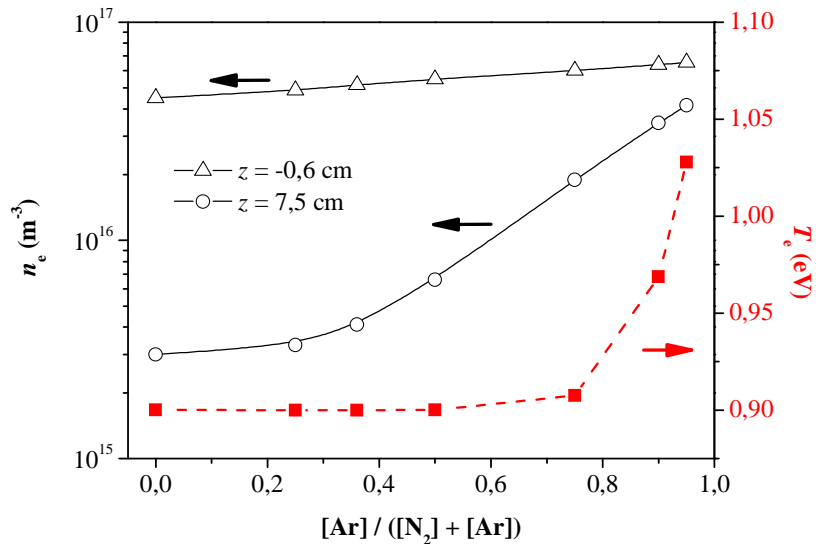
---

*Ce présent chapitre traite des résultats de la modélisation cinétique du milieu étudié. En plus de l'exploitation des résultats, les contributions des différents mécanismes de la production des espèces azotées  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$  sont présentées ainsi que l'évolution des densités des métastables d'azote et d'argon calculées par le modèle global. La discussion s'organise autour de l'évolution des densités en fonction du pourcentage d'argon dans le mélange et le long de la décharge. Les effets des modifications des paramètres d'entrée, donnés dans le chapitre précédent, sont également largement discutés. De plus, un paragraphe est consacré aux résultats relatifs à la modélisation de la distribution vibrationnelle de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  et des conclusions majeures sont tirées concernant les principaux effets observés expérimentalement. Enfin, des considérations cinétiques relatives aux atomes  $N(3s^2P)$ , aux espèces provenant d'impuretés et à l'état  $N_2(a^1\Pi_g, v')$  sont présentées. Tous les résultats de la modélisation concernent la pression de 400 Pa. Les résultats théoriques obtenus à 200 Pa sont résumés et comparés avec ceux à 400 Pa. En raison de la symétrie axiale par rapport au centre de l'hélice, les résultats sont présentés uniquement pour deux positions :  $z = -0,6$  et  $7,5$  cm, c'est-à-dire l'endroit où la puissance est injectée dans le plasma et la position du centre de l'hélice.*

## A-5.1. Résultats du modèle global des espèces $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$

### A-5.1.1. Exploitation des résultats du calcul

Plusieurs schémas cinétiques ont été testés afin de reproduire l'évolution des densités relatives des espèces  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$  en fonction du mélange gazeux. Les paramètres les plus pertinents pour les calculs sont les paramètres  $n_e$  et  $T_e$ . Les valeurs de ces quantités permettant de reproduire au mieux les populations expérimentales des états azotés sont illustrées sur la figure A-5.-1.. Les température et densité des électrons présentent des variations polynomiales croissantes lorsque la quantité d'argon augmente dans le mélange gazeux.

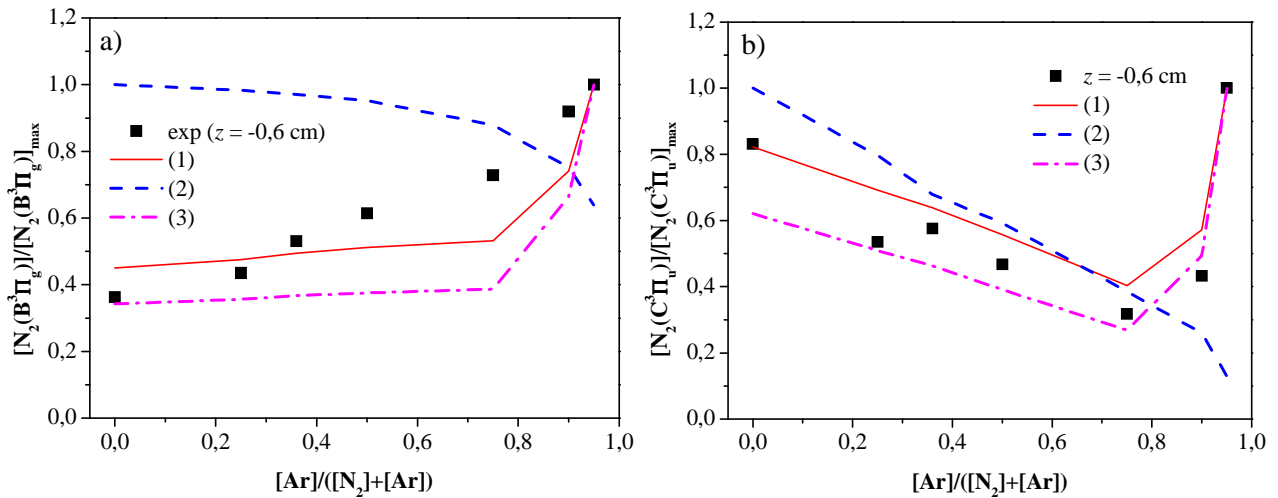


**Fig. A-5.-1.** : Dépendance des paramètres  $n_e$  et  $T_e$  vis-à-vis du pourcentage d'argon dans le mélange. Les symboles  $\Delta$  et  $\circ$  correspondent aux valeurs de  $n_e$  pour les positions  $z = -0,6$  et  $7,5$  cm. Les symboles  $\blacksquare$  désignent les valeurs de  $T_e$  adoptées pour toutes les positions  $z$ . Les lignes représentent les courbes d'interpolation.

L'effet du changement des valeurs de  $n_e$  et  $T_e$  sur les évolutions des densités relatives des espèces émettrices en fonction du pourcentage d'argon est illustré par la figure A-5.-2. dans le cas de la position  $z = -0,6$  cm. Les schémas de modèle présentés sont les suivants : (1) variations polynomiales de  $n_e$  et  $T_e$  selon la Fig. A-5.-1., (2) les quantités de  $n_e$  et  $T_e$  constantes avec des valeurs respectivement égales à  $10^{17} \text{ m}^{-3}$  et 1 eV, (3) les variations polynomiales de  $n_e$  et  $T_e$  comme pour le modèle (1) mais avec des valeurs de  $T_e$  dans les gammes de 0,5 à 0,6 eV.

En augmentant le pourcentage d'argon, une augmentation des populations des deux états d'azote est observée. Cette évolution n'est pas reproduite en considérant des valeurs de  $n_e$  et  $T_e$  constantes (modèle (2)). Des températures des électrons plus basses (modèle (3)) mais augmentant avec le pourcentage d'argon permettent d'obtenir un accord meilleur entre les résultats du calcul théorique et de l'expérience pour l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Dans ce cas, il n'est pas possible de modéliser les points expérimentaux de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$ . Il faut noter également que des valeurs trop faibles de  $T_e$  ne sont pas acceptables pour le modèle de la FDV de

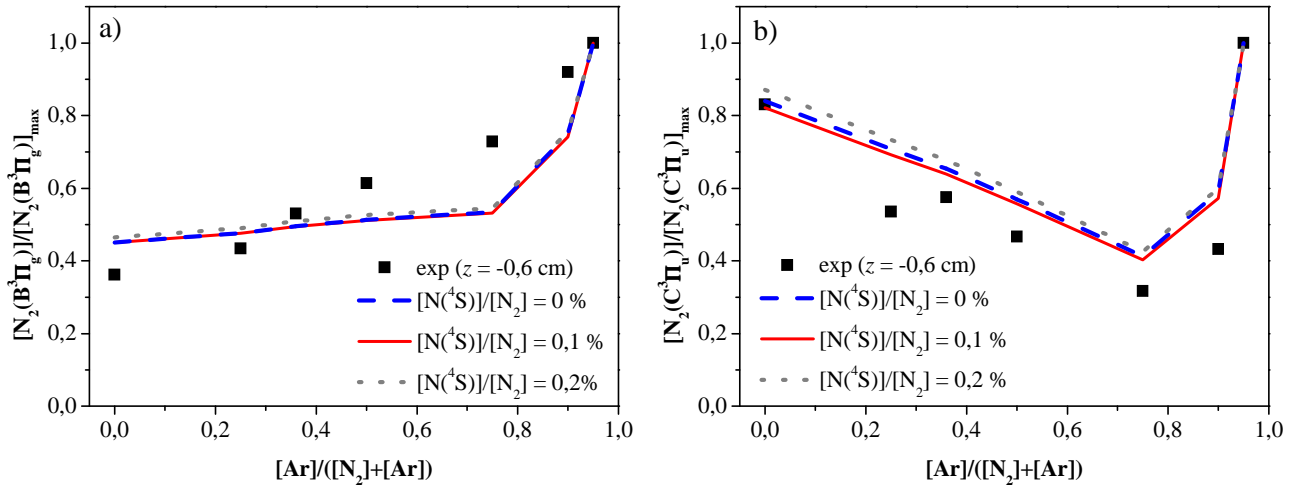
l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Des valeurs plus élevées de  $T_e$ , situées dans la plage 0,9 – 1 eV (modèle (1)), permettent de reproduire avec un bon accord les densités relatives des deux états émetteurs. Les valeurs de  $T_e$  peuvent donc être supposées constantes jusqu'à 75 % d'argon ajouté ensuite croissantes.



**Fig. A-5-2.** : Interpolation des densités relatives des états a)  $N_2(B^3\Pi_g)$  et b)  $N_2(C^3\Pi_u)$  à  $z = -0,6$  cm par plusieurs modèles : (1) variations polynomiales de  $n_e$  et  $T_e$  selon la Fig. A-5-1., (2) les quantités de  $n_e$  et  $T_e$  constantes avec des valeurs respectivement égales à  $10^{17} \text{ m}^{-3}$  et 1 eV, (3) les variations polynomiales de  $n_e$  et  $T_e$  comme pour le modèle (1) mais avec des valeurs de  $T_e$  dans les gammes de 0,5 à 0,6 eV.

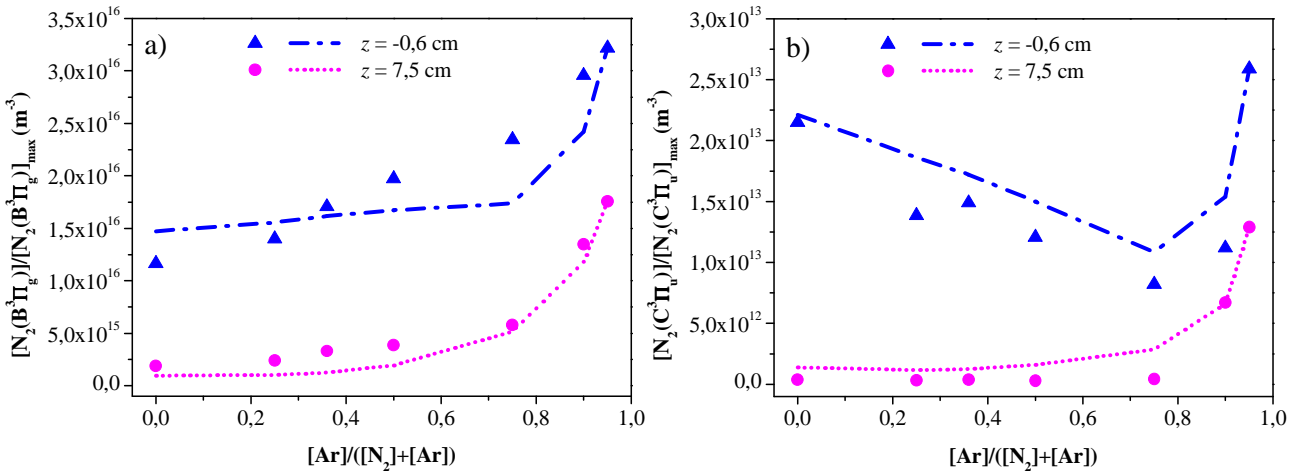
Il est intéressant de noter que la production de ces espèces émettrices, particulièrement l'état  $N_2(B^3\Pi_g)$ , est très sensible aux variations de  $T_e$ . Les mécanismes d'impact électronique (réactions (A-R1) et (A-R2)) sont donc dominants dans notre décharge comme nous le verrons dans le paragraphe A-5.1.3.. L'hypothèse d'une FDEE Maxwellienne reste une approximation et un meilleur accord pourrait être obtenu en considérant une description plus juste de la FDEE ou, au moins, une FDEE avec deux températures caractéristiques, comme suggéré dans [Behringer\_1999]. Néanmoins, un accord satisfaisant est obtenu pour les deux positions considérées. On peut également comparer les évolutions de  $T_e$  avec celles des intensités des espèces en fonction du pourcentage d'argon, où une ressemblance d'allure peut être notée (voir la courbes des intensités intégrées des espèces  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$ ,  $N_2(a^1\Pi_g)$ ,  $N(3s^2P)$ ,  $NO(A^2\Sigma^+)$  et  $OH(A^2\Sigma^+)$  sur la Fig. A-3-5.). Ce fait confirme la justesse des valeurs de  $T_e$  utilisées pour notre modèle.

Les atomes d'azote peuvent influencer la population de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  au travers les réactions (A-R21) et (A-R22) comme mentionné dans le chapitre A-4.. La figure A-5-3. montre les changements du modèle en faisant varier le taux de dissociation de l'azote moléculaire dans le cas de la position  $z = -0,6$  cm. On peut conclure que le changement du rapport  $[N(^4S)]/[N_2]$  de 0 jusqu'à 0,2 % a une influence mineure sur la production des états  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Les faibles variations observées pour l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$  s'expliquent par le renforcement de la production de l'espèce  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  selon la réaction (A-R24) impliquant l'augmentation du poids de la réaction « pooling » (A-R4). Néanmoins, même avec la valeur maximale testée,  $[N(^4S)]/[N_2] = 0,2$  %, la prise en compte des atomes d'azote dans la cinétique des espèces étudiées apporte juste un facteur de correction mineur. Par ailleurs, bien que le taux de dissociation de l'azote augmente avec l'addition d'argon dans le mélange gazeux [Kang\_2011\_1], la densité atomique absolue diminue et les réactions impliquant cette espèce ont également moins d'importance dans la cinétique du milieu.



**Fig. A-5.-3. :** Interpolation des densités relatives des états a)  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$  et b)  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$  à  $z = -0,6$  cm par la modèle (1) en considérant différentes valeurs de  $[\text{N}^4\text{S}]/[\text{N}_2]$  en fonction du pourcentage d'argon.

La figure A-5.-4. montre les résultats des modèles intégrant les meilleurs paramètres d'entrée pour les états  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$  et  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$  à deux positions ( $z = -0,6$  et  $7,5$  cm) en fonction du pourcentage d'argon dans le mélange. Les courbes théoriques montrées ici sont les résultats finaux de la modélisation avec les paramètres d'entrée tels que donnés dans le tableau A-4.-2., avec  $n_e$  et  $T_e$  selon la figure A-5.-1. et un taux de dissociation fixé à  $0,1\%$ . Ce modèle a été testé avec succès pour d'autres positions que celles présentées sur la figure A-5.-4.. Les résultats sont donc valables pour toute la zone de la décharge.



**Fig. A-5.-4. :** Comparaison entre les populations relatives des états a)  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$  et b)  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$  obtenues expérimentalement (symboles) et déduites du modèle final, c'est-à-dire le modèle (1) avec  $T_v(X) = 4400$  K,  $T_v(A) = 2000$  K,  $[\text{N}^4\text{S}]/[\text{N}_2] = 0,1\%$  et  $n_e$  et  $T_e$  suivant la Fig. A-5.-1. (lignes), pour les positions  $z = -0,6$  et  $7,5$  cm. Les points expérimentaux sont normalisés par rapport aux résultats théoriques du modèle.

### A-5.1.2. Densités calculées des métastables d'azote et d'argon

En plus des résultats concernant les états  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$ , nous avons déduit du modèle global les densités des métastables d'azote et d'argon. Les évolutions de ces quantités en fonction du pourcentage d'argon sont illustrées par la figure A-5.-5.. Ces valeurs ont été obtenues en utilisant le modèle présenté par la Fig. A-5.-4.. Tout d'abord les populations des deux états métastables augmentent fortement avec le pourcentage d'argon, conformément aux évolutions des température et densité des électrons (Fig. A-5.-1.). La production de ces espèces est plus faible mais augmente plus rapidement avec l'ajout d'argon au centre de la cavité ( $z = 7,5$  cm) par rapport à la position correspondant à l'émission maximale ( $z = -0,6$  cm). Une conclusion importante est que ces états sont probablement contrôlés par les collisions électroniques.

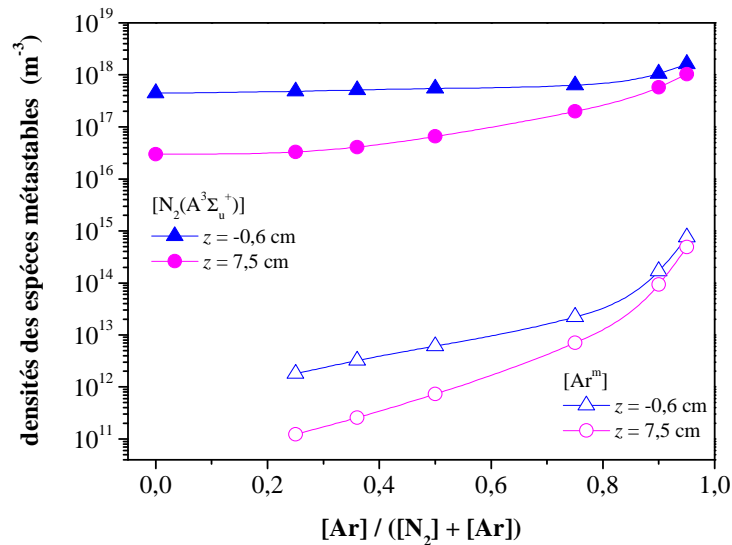


Fig. A-5.-5. : Evolution des densités des espèces métastables d'azote et d'argon obtenues par la modélisation pour les deux positions  $z = -0,6$  et  $7,5$  cm en fonction du pourcentage d'argon dans le mélange.

Les symboles correspondent aux calculs théoriques et les lignes sont les courbes d'interpolation.

L'état triplet  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  est généralement très peuplé en raison de son faible seuil énergétique (6,2 eV) et d'une longue durée de vie radiative (2 s [Gilmore 1992]). Les valeurs de densité déduites de notre modélisation sont en accord avec celles mesurées dans l'azote pur, dans des décharges DC en mode pulsé [Augustyniak\_1994], ou non [Cernogora\_1981] ou encore des décharges microonde [Foissac\_2000\_1], fonctionnant dans des domaines de pression respectifs de 33 – 167 Pa, 13 – 267 Pa et 440 Pa. La densité de l'espèce  $N_2(A^3\Sigma_u^+, w = 0)$  déterminée dans ces travaux est comprise entre 0,3 et  $3 \times 10^{18}$  m<sup>-3</sup>. L'évolution de cette densité en fonction du pourcentage d'argon est similaire à celle modélisée par Henriques *et al.* dans le cas d'un plasma excité par ondes de surface à pression modérée (67 – 267 Pa) [Henriques\_2002\_1].

Dans notre gamme de pressions, peu de travaux concernent les espèces  $Ar^m$  et c'est donc notre modèle qui nous fournit des informations significatives pour cette espèce. Dans la littérature, seules des pressions de travail d'au moins un ordre de grandeur inférieur aux nôtres ont été étudiées pour différents types de plasmas, par exemple DC [Bogaerts\_1997], ICP [Tadokoro\_1998, Lee\_2008, Kang\_2011\_2] et helicon [Clarenbach\_2003]. Ces études ont été réalisées à de fortes puissances impliquant des valeurs élevées de la température des électrons ( $T_e = 2 - 5$  eV) et des densités des métastables d'argon importantes

( $[\text{Ar}^m] = 10^{16} - 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ). Par contre, une diminution de la pression partielle d'argon implique une décroissance de  $[\text{Ar}^m]$ , comme cela a été observé dans une décharge ICP à 13,56 MHz dans le mélange Ar-N<sub>2</sub> [Kang\_2011\_2]. Ces auteurs ont conclu que l'excitation et la destruction des métastables Ar<sup>m</sup> est principalement le résultat des processus impliquant les collisions avec des électrons (réactions (A-R14) à (A-R16)). Nos modélisations sont en accord avec cette conclusion. Dans notre cas, les valeurs de densité déduites sont au maximum de l'ordre de  $10^{15} \text{ m}^{-3}$  pour la position  $z = -0,6 \text{ cm}$  et un pourcentage d'argon élevé. Ces valeurs sont nettement plus faibles que celles fournies par la littérature mais, compte tenu du fait que les valeurs de la température des électrons sont basses dans notre décharge ( $T_e \sim 1 \text{ eV}$ ), les valeurs de densité des métastables d'argon obtenues apparaissent cohérentes.

### A-5.1.3. Mécanismes principaux de production

#### A-5.1.3. a) Production des molécules N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>)

La figure A-5.-6. présente les contributions des différents mécanismes de production de l'état N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) pour les deux positions caractéristiques ( $z = -0,6$  et  $7,5 \text{ cm}$ ) en fonction du pourcentage d'argon ajouté. On peut voir que la production de cette espèce suit grossièrement la même évolution quelle que soit la position considérée. Globalement, seul le changement dans la contribution de la réaction (A-R2) permet de distinguer les résultats pour les deux positions. Les trois autres réactions restent inchangées.

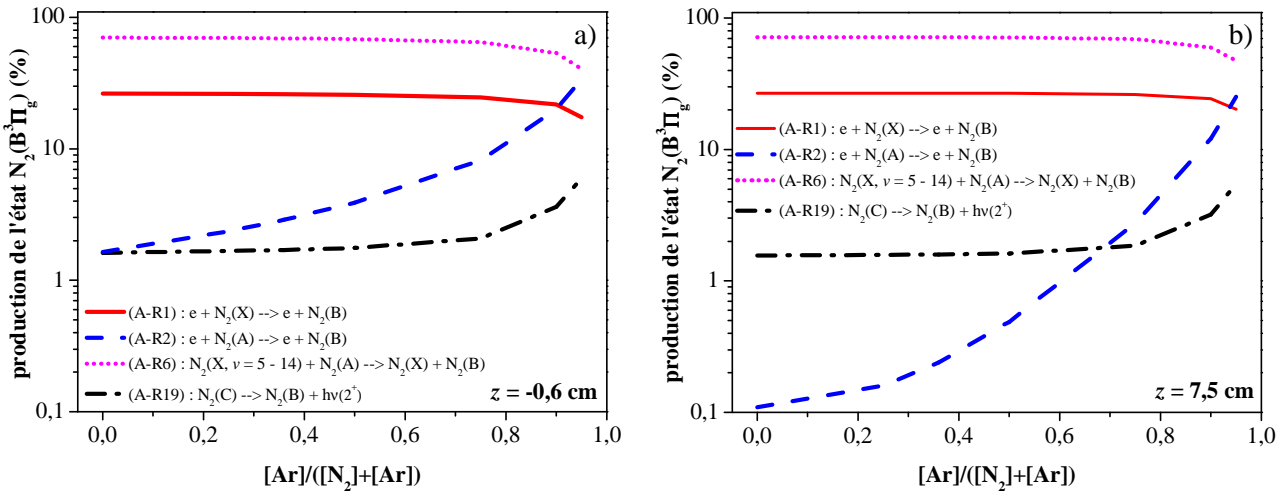


Fig. A-5.-6. : Contribution des mécanismes de production de l'état N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) en fonction du pourcentage d'argon pour les positions a)  $z = -0,6$  et b)  $7,5 \text{ cm}$ .

Les deux principaux mécanismes impliqués dans la production de l'espèce N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) sont l'impact direct avec des électrons suivant la réaction (A-R1) et le « quenching » des molécules N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) par les molécules d'azote dans l'état fondamental vibrationnellement excité impliquant les niveaux  $\nu = 5 - 14$  (réaction (A-R6)). Ainsi, l'augmentation de la densité de l'état N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) est le résultat combiné de l'augmentation des densité et température des électrons et de la densité des molécules métastables N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) lorsque la quantité d'argon dans le mélange augmente.

Pour des pourcentages d'argon supérieurs à 75 %, l'effet de la réaction d'impact électronique sur la molécule  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , c'est-à-dire la réaction (A-R2), est amplifié pour les deux positions, tandis que les contributions des réactions (A-R1) et (A-R6) diminuent. Par contre pour les faibles pourcentages d'argon, on observe que cette réaction (A-R2) n'est pas aussi importante pour la position  $z = 7,5$  cm que la position  $z = -0,6$  cm. Dans l'azote pur à  $z = -0,6$  cm, elle est déjà autour de 2 %, alors que sa contribution est négligeable à  $z = 7,5$  cm. Cependant, dans le mélange 5 %  $N_2 - 95$  % Ar les contributions des différents mécanismes atteignent quasiment les mêmes pourcentages. Il en résulte une homogénéisation de la décharge (cf. Fig. A-3.-2.). Enfin, on peut noter que la cascade radiative participe de façon plus importante à la production de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  dans le cas des mélanges contenant des pourcentages d'argon élevés (à partir de 80 % pour les deux positions).

### A-5.1.3. b) Production des molécules $N_2(C^3\Pi_u)$

La figure A-5.-7. illustre les contributions des différents mécanismes de production de l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$  pour les deux positions caractéristiques ( $z = -0,6$  et  $7,5$  cm) étudiées en fonction du pourcentage d'argon ajouté. De même que pour l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  (voir Fig. A-5.-6.), les taux de production de la molécule  $N_2(C^3\Pi_u)$  présentent des similitudes pour les deux positions.

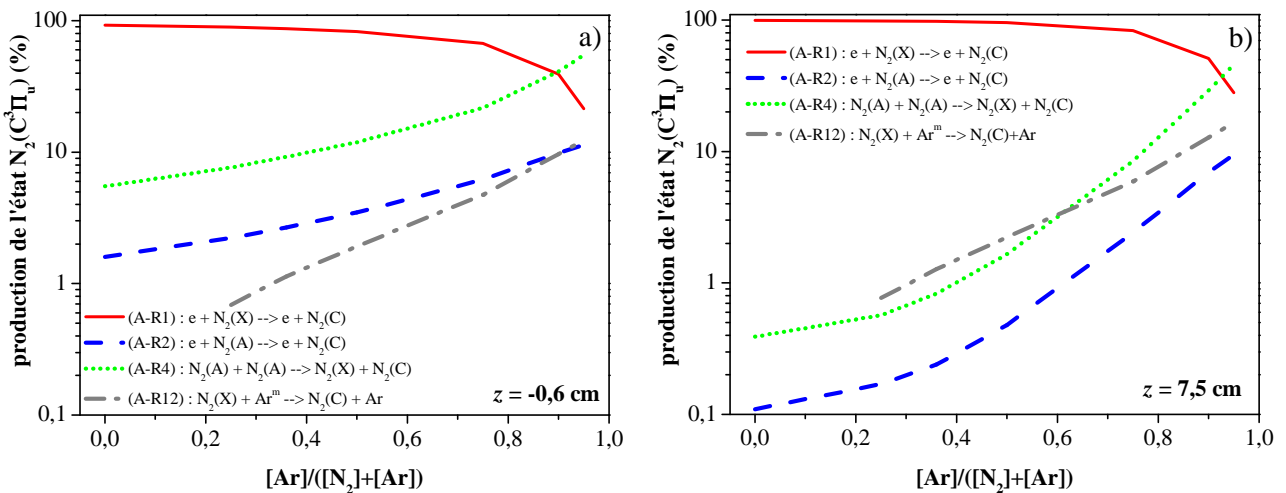


Fig. A-5.-7. : Contribution des mécanismes de production de l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$  en fonction du pourcentage d'argon pour les positions a)  $z = -0,6$  et b)  $7,5$  cm.

Dans les mélanges avec un faible pourcentage d'argon, la production de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$  est contrôlée par l'impact électronique direct (réaction (A-R1)). De plus, la réaction de « pooling » (A-R4) des molécules  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  entre elles, est très efficace pour produire l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$  et même dominante à partir de 90 % d'argon. Par ailleurs, le processus non-résonant (A-R12), produisant une excitation rotationnelle significative de l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$ , devient une source importante parmi les mécanismes de production, quand le pourcentage d'argon augmente. Son effet a été confirmé expérimentalement dans notre étude par le calcul de valeurs élevées de  $T_r(2^+)$  augmentant avec le pourcentage d'argon (Fig. A-3.-9.).

En comparant les deux positions, on observe la même décroissance dans l'évolution des taux des réactions (A-R2) et (A-R4) pour les faibles pourcentages d'argon que dans le cas de l'état  $N_2(B^3\Pi_g)$  (voir aussi Fig. A-5.-6.). Cette tendance est également visible dans le cas de processus (A-R4), qui a un taux de

production dans l'azote pur à  $z = -0,6$  cm autour de 6 %, tandis qu'à la position  $z = 7,5$  cm sa contribution est que 0,4 %. Comme dans le cas de l'état  $N_2(B^3\Pi_g)$ , l'homogénéisation de la décharge est cohérente avec le fait que les taux des réactions aux hauts pourcentages d'argon dans le mélange sont proches quelle que soit la position axiale.

#### **A-5.1.4. Résumé des principaux résultats du modèle global**

Avec le modèle global développé nous avons réussi à reproduire avec un accord satisfaisant les densités relatives des espèces  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$  déterminées à partir des données expérimentales. Nous n'avons montré des résultats que pour deux positions caractéristiques,  $z = -0,6$  et  $7,5$  cm, mais le modèle a été validé pour toutes les positions axiales  $z$ . Le balayage des valeurs des paramètres d'entrée a révélé que la variation des température et densité des électrons conduit aux changements les plus marquants dans le modèle global. Ces paramètres montrent une évolution croissante avec le montant d'argon. Les valeurs de  $n_e$  varient le long de la décharge. En revanche, la courbe de  $T_e$  est identique quelle que soit la position  $z$ . Par contre, le modèle n'a aucune sensibilité par rapport au taux de dissociation de l'azote. Pour ce paramètre d'entrée une valeur, constante le long de la décharge, de 0,1 % a été choisie.

Les valeurs des densités des métastables d'azote et d'argon résultant du calcul augmentent avec le pourcentage d'argon, respectivement de  $4,5 \times 10^{17}$  à  $1,6 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$  et de  $1,8 \times 10^{12}$  à  $7,5 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$  dans le cas de la position  $z = -0,6$  cm (de  $3 \times 10^{16}$  à  $1 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$  et de  $1,2 \times 10^{11}$  à  $5 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$  dans le cas de la position  $z = 7,5$  cm). Ces valeurs sont en accord avec la littérature.

Les principales voies de production des états  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$  varient peu suivant la position  $z$ . L'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  est gouvernée par l'impact électronique direct et les collisions réactives des molécules  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  avec les molécules  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 5 - 14)$ . L'état  $N_2(C^3\Pi_u)$  est également contrôlé par l'impact direct des électrons, cependant les réactions impliquant les molécules métastable  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  jouent un rôle importante à travers le mécanisme de « pooling » de deux molécules  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ .

### **A-5.2. Résultats du modèle de la distribution vibrationnelle de l'état $N_2(C^3\Pi_u, v')$**

#### **A-5.2.1. Paramètres d'interpolation**

Dans le paragraphe A-5.1.3. b), nous avons déjà mentionné que le mécanisme de « pooling » des métastables  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  était une des réactions les plus importantes de production de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$ . Ce fait est illustré par le tableau A-5.-1. rassemblant les pourcentages des différents mécanismes de production

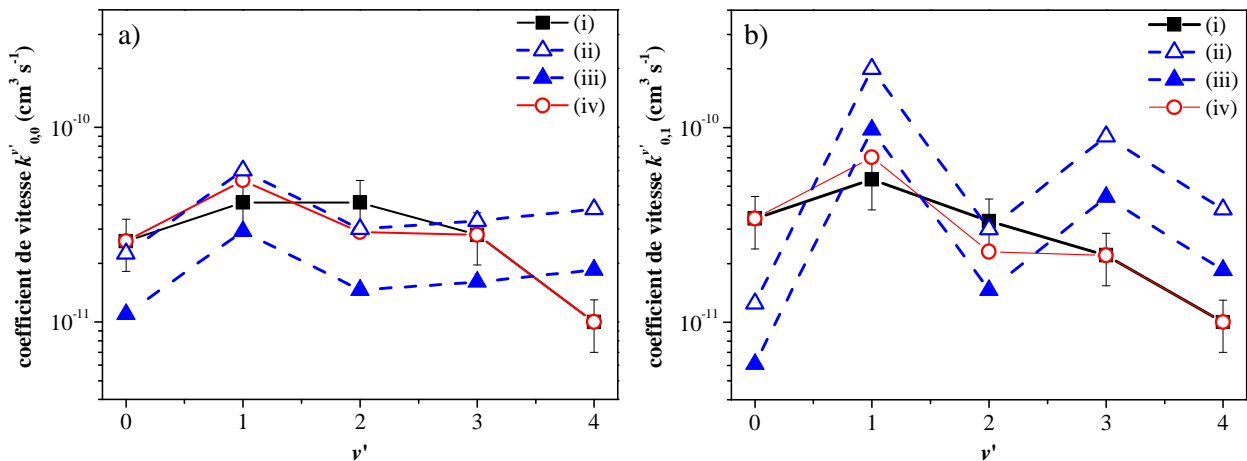


de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  pour les deux positions et les deux mélanges gazeux extrêmes. Ces pourcentages sont déduits du modèle global.

**Tab. A-5.-1. :** Contributions des mécanismes dans la production de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$  résultant du modèle global.

Mélange du gaz (% $N_2$ - % Ar)	Position $z$ (cm)	Pourcentages des mécanismes de production de l'état $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$			
		(A-R28)	(A-R29)	(A-R30)	(A-R31)
100 % - 0 %	0	92,9	1,6	5,5	-
	7,5	99,5	0,1	0,4	-
5 % - 95 %	0	21,4	11,3	55,0	12,3
	7,5	27,9	9,4	46,0	16,6

Dans une décharge d'azote pur, le principal mécanisme contrôlant la production de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  est la réaction par impact électronique direct (A-R28). La contribution de la réaction « pooling » (A-R30) augmente de 5,5 à 55 % lorsque le pourcentage d'argon passe de 0 à 95 %, tandis que la contribution de la réaction (A-R28) diminue de 92,9 à 21,4 %. Cette spécificité de notre décharge a nécessité de porter une attention particulière aux coefficients de vitesse de la réaction (A-R30) ( $k_{w,w}^{v'}$ ) disponibles dans la littérature. Plusieurs séries sont testées dans le modèle.

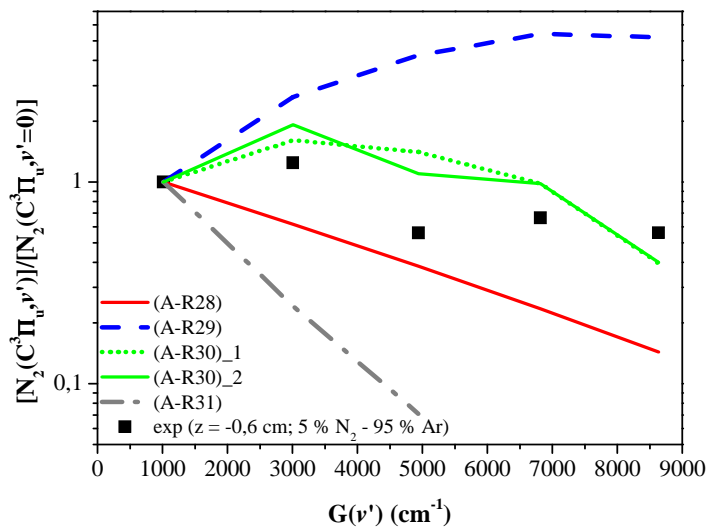


**Fig. A-5.-8. :** Coefficients de vitesse  $k_{w,w}^{v'}$  de la réaction de « pooling » (A-R30) impliquant deux molécules  $N_2(A^3\Sigma_u^+, w)$  dans les niveaux a)  $w = 0$  et b)  $w = 0$  et 1 : (i) déterminés par Piper [Piper\_1988\_1]; (ii) et (iii) par Shakhmatov *et al.* [Shakhmatov\_2008] respectivement avec  $T_g = 300$  et  $430$  K; (iv) coefficients corrigés utilisés dans notre modèle de la FDV. Les barres d'erreurs dans (i) correspondent aux 30 % incertitudes indiquées dans [Piper\_1988\_1].

La figure A-5.-8. montre les différences entre les jeux de coefficients  $k_{w,w}^{v'}$  explicités dans le paragraphe A-4.2.2.. En plus des coefficients déduits par la méthode de Franck-Condon et de ceux donnés dans les travaux de Piper [Piper\_1988\_1] et Shakhmatov *et al.* [Shakhmatov\_2008], nous introduisons des coefficients de Piper modifiés. Sur la Fig. A-5.-8. les coefficients de Piper sont donnés par la courbe (i), les coefficients utilisés par Shakhmatov *et al.* par les courbes (ii) et (iii), respectivement avec  $T_g = 300$  et  $430$  K, et les

coefficients de Piper modifiés sont illustrés par la courbe (iv). Les modifications des coefficients  $k_{0,0}^{v'}$  et  $k_{0,1}^{v'}$  ( $= k_{1,0}^{v'}$ ) n'excèdent pas l'erreur de 30 % sur les mesures données par [Piper\_1988\_1] (ces incertitudes sont illustrées sur la figure Fig. A-5.-8.). De plus ces coefficients ont été modifiés de telle façon que les coefficients globaux  $k_{0,0}^{v'}$  et  $k_{0,1}^{v'}$  avec  $v' = 0 - 4$  reste inchangés. Les quatre coefficients,  $k_{0,0}^1$ ,  $k_{0,0}^2$ ,  $k_{0,1}^1$  et  $k_{0,1}^2$ , ainsi modifiés sont visibles sur la Fig. A-5.-8.. Le coefficient  $k_{1,1}^{v'}$ , est plus faible que les coefficients  $k_{0,0}^{v'}$  et  $k_{0,1}^{v'}$  et implique uniquement l'état  $N_2(A^3\Sigma_u^+, w=1)$  moins peuplé. Par conséquent le coefficient  $k_{1,1}^{v'}$  n'est pas modifié dans le modèle.

L'importance de la réaction de « pooling » particulièrement sa contribution sur les structures observées expérimentalement dans la FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  est mise en évidence par la figure A-5.-9.. Cette figure compare les FDV expérimentale et calculée dans le cas d'un mélange de 5 %  $N_2$  - 95 % Ar à  $z = -0,6$  cm. Les différentes courbes théoriques présentent les FDV obtenues en supposant un seul mécanisme comme voie de production parmi les réactions (A-R28) à (A-R31). On peut voir que seul le modèle représentant la production par la réaction « pooling » avec des coefficients de vitesse modifiés permet d'obtenir une structure avec des surpopulations. Pour cette raison, une attention particulière est portée à la réaction de « pooling ». Le tableau A-5.-2. présente les différents modèles testés avec les coefficients de vitesse pour la réaction (A-R30) et la température de vibration de l'état  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  relatifs à chaque modèle. Les modélisations utilisant les différents paramètres seront illustrées dans le paragraphe suivant.



**Fig. A-5.-9. :** Simulation de la FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  à  $z = -0,6$  cm dans un mélange 5 %  $N_2$  - 95 % Ar prenant en compte un seul mécanisme. La courbe notée par « (A-R30)\_1 » est calculée avec les coefficients  $k_{w,w}^{v'}$  de [Piper\_1988\_1] et  $T_v(A) = 2000$  K alors que la courbe notée par « (A-R30)\_2 » est calculée en utilisant les coefficients  $k_{0,0}^{v'}$  modifiés selon la Fig. A-5.-8. et  $T_v(A) = 2000$  K.

Tab. A-5.-2. : Paramètres d'interpolation.

Modèle	Coefficients de vitesse pour la réaction du « pooling » (A-R30)	$T_v(A)$ (K)
(a <sub>1</sub> )	coefficients de Piper [Piper_1988_1]	2000
(a <sub>2</sub> )	coefficients de Piper [Piper_1988_1]	4000
(a <sub>3</sub> )	coefficients de Piper [Piper_1988_1]	FDV de l'état $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ définie par : [A, w = 1] = 1,5 × [A, w = 0] et une distribution de Boltzmann avec $T_v(A) = 2000$ K pour les niveaux $w > 1$
(b <sub>1</sub> )	calculés par la méthode de Franck-Condon	2000
(b <sub>2</sub> )	calculés par la méthode de Franck-Condon	4000
(c)	calculés d'après [Shakhatov_2008] avec $T_g = 430$ K	2000
(d <sub>1</sub> )	$k_{0,0}^{v'}$ coefficients suivant la courbe (iv) sur la Fig. A-5.-8. a)	2000
(d <sub>2</sub> )	$k_{0,0}^{v'}$ et $k_{0,1}^{v'}$ coefficients suivant la courbe (iv) sur les Fig. A-5.-8. a) et b)	2000

### A-5.2.2. Influence de la réaction « pooling » des métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

#### A-5.2.2. a) Décharge dans l'azote pur

La figure A-5.-10. présente les résultats de la modélisation pour la position  $z = -0,6$  cm dans l'azote pur. De manière générale, la sensibilité du modèle vis-à-vis des différents paramètres relatifs à  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  n'est pas importante dans ce cas. Néanmoins, le calcul par le modèle (b<sub>1</sub>), adoptant une valeur de  $T_v(A)$  plus faible et les coefficients de la réaction « pooling » calculés par la méthode de Franck-Condon, ne reproduit pas les points expérimentaux, plus particulièrement pour les niveaux  $v' \geq 2$ . La distribution obtenue avec le modèle (d<sub>1</sub>) (c'est-à-dire les  $k_{0,0}^{v'}$  modifiés tels que montrés sur la figure A-5.-8. a)), non présentée ici, est similaire à celle obtenue avec le modèle (a<sub>1</sub>). Un désaccord est observé même en calculant la distribution incluant seulement de l'impact des électrons, qui aboutit à une distribution suivant la loi de Boltzmann (cette courbe n'est pas reportée ici). Le modèle (c), également non décrit ici, utilisant les coefficients de [Shakhatov\_2008] calculés pour  $T_g = 430$  K, est très proche du modèle (d<sub>2</sub>). Seul ces deux derniers modèles donnent une distribution où une structure ressemblant à celle observée expérimentalement émerge (Fig. A-5.-10). Notre modèle sous-estime probablement légèrement la contribution de la réaction (A-R30) ce qui explique les écarts observés entre les FDV théorique et expérimentale, en particulier pour les niveaux  $v' = 1$  et 2. Par contre, comme nous l'avons mentionné, les différences entre les modèles sont faibles. La FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  n'est pas fortement dépendante de la réaction de « pooling » dans le cas de la décharge dans l'azote pur. Ceci est en accord avec les résultats de la modélisation globale des états (Tab. A-5.-1.).

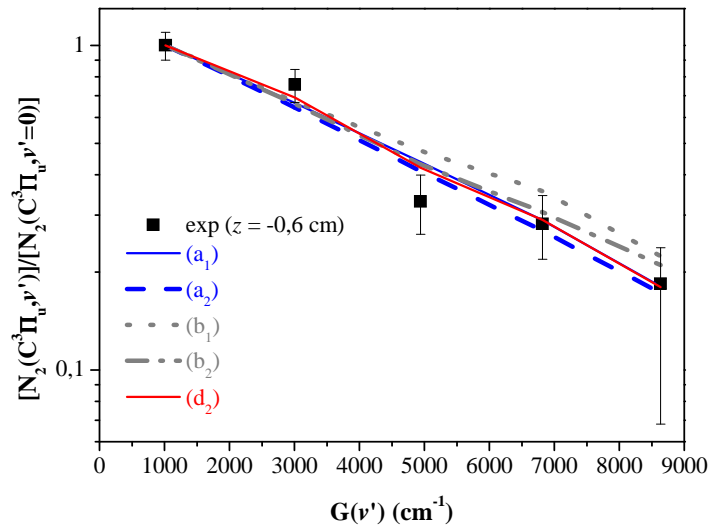


Fig. A-5.-10. : Comparaison de la FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  à  $z = -0,6$  cm dans l'azote pur avec plusieurs courbes d'interpolation suivant les modèles cinétiques détaillés dans le Tab. A-5.-2..

#### A-5.2.2. b) Décharges dans les mélanges $N_2$ -Ar

Les résultats du calcul dans le mélange 5 %  $N_2$  – 95 % Ar pour les positions  $z = -0,6$  et 7,5 cm sont illustrés sur la figure A-5.-11.. En comparant avec la décharge contenant 100 %  $N_2$ , on peut voir une surpopulation importante des niveaux  $v' = 1, 3$  et 4. Cette structure montre l'efficacité de la réaction de « pooling » (Tab. A-5.-1.).

Comme on le voit sur la Fig. A-5.-11. a), les modèles (b<sub>1</sub>) et (b<sub>2</sub>), qui représentent le calcul à l'aide des coefficients obtenus par le modèle de Franck-Condon et des valeurs de  $T_v(A)$  respectivement de 2000 et 4000 K, ne reproduisent pas l'expérience. On observe une forte augmentation des populations pour  $v' > 1$ . Cette conclusion est en désaccord avec les observations dans une post-décharge d'azote à 400 Pa [De Benedictis\_1995]. Cependant, dans ce cas la contribution de la réaction « pooling » est de 13 % seulement. Il faut noter également que nous n'arrivons pas à reproduire les résultats expérimentaux en introduisant une distribution synthétique de l'état  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  telle que  $[A, w = 1] = 1,5 \times [A, w = 0]$  et une distribution suivant une loi de Boltzmann pour  $w = 1 - 6$  telle que  $T_v(A) = 2000$  K et en utilisant les coefficients selon la méthode de Franck-Condon. Comme la contribution de la réaction « pooling » est très importante dans notre cas, nous pouvons affirmer que la méthode basée sur les coefficients de Franck-Condon est incorrecte.

Nous avons réussi à reproduire la FDV avec un accord satisfaisant en utilisant le modèle (a<sub>1</sub>), c'est-à-dire le modèle avec les coefficients de Piper et  $T_v(A) = 2000$  K, mais l'inversion de population entre les niveaux  $v' = 1$  et 2 n'est pas reproduite dans ce cas. De plus, en augmentant la valeur de la température de vibration de l'espèce  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  à 4000 K (modèle (a<sub>2</sub>)) ou en l'introduisant une distribution synthétique pour l'état  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  telle que  $[A, w = 1] = 1,5 \times [A, w = 0]$  et les autres niveaux suivent une loi de Boltzmann avec  $T_v(A) = 2000$  K (modèle (a<sub>3</sub>)), ne peuvent pas reproduire l'inversion de population (Fig. A-5.-11. a)). Ces structures apparaissent si on utilise le modèle (c) ou si on calcule la FDV avec les coefficients de Piper modifiés selon les modèles (d<sub>1</sub>) et (d<sub>2</sub>) (voir Fig. A-5.-11. b) et c)). Le modèle (c)

montre des écarts à la loi Boltzmann qui ne sont pas observés expérimentalement. Les surpopulations des niveaux  $v' = 3$  et 4 sont ainsi surestimées. Le meilleur accord est obtenu en changeant les quatre coefficients de Piper selon la courbe (iv) de la Fig. A-5.-8. a) (modèle (d<sub>2</sub>)). Ces coefficients ont été modifiés dans la limite de 30 % ce qui correspond à l'incertitude donnée par Piper.

On peut aussi noter que la variation de  $T_v(A)$  affect également le schéma du modèle global. La température de 2000 K, choisie pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux implique une excitation vibrationnelle faible dans la décharge favorisant l'impact des premiers niveaux de l'état  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , en particulier les deux niveaux tels que  $w = w' = 0$  et 1 impliqués dans le processus (A-R4) (voir Tab. A-4.-1.).

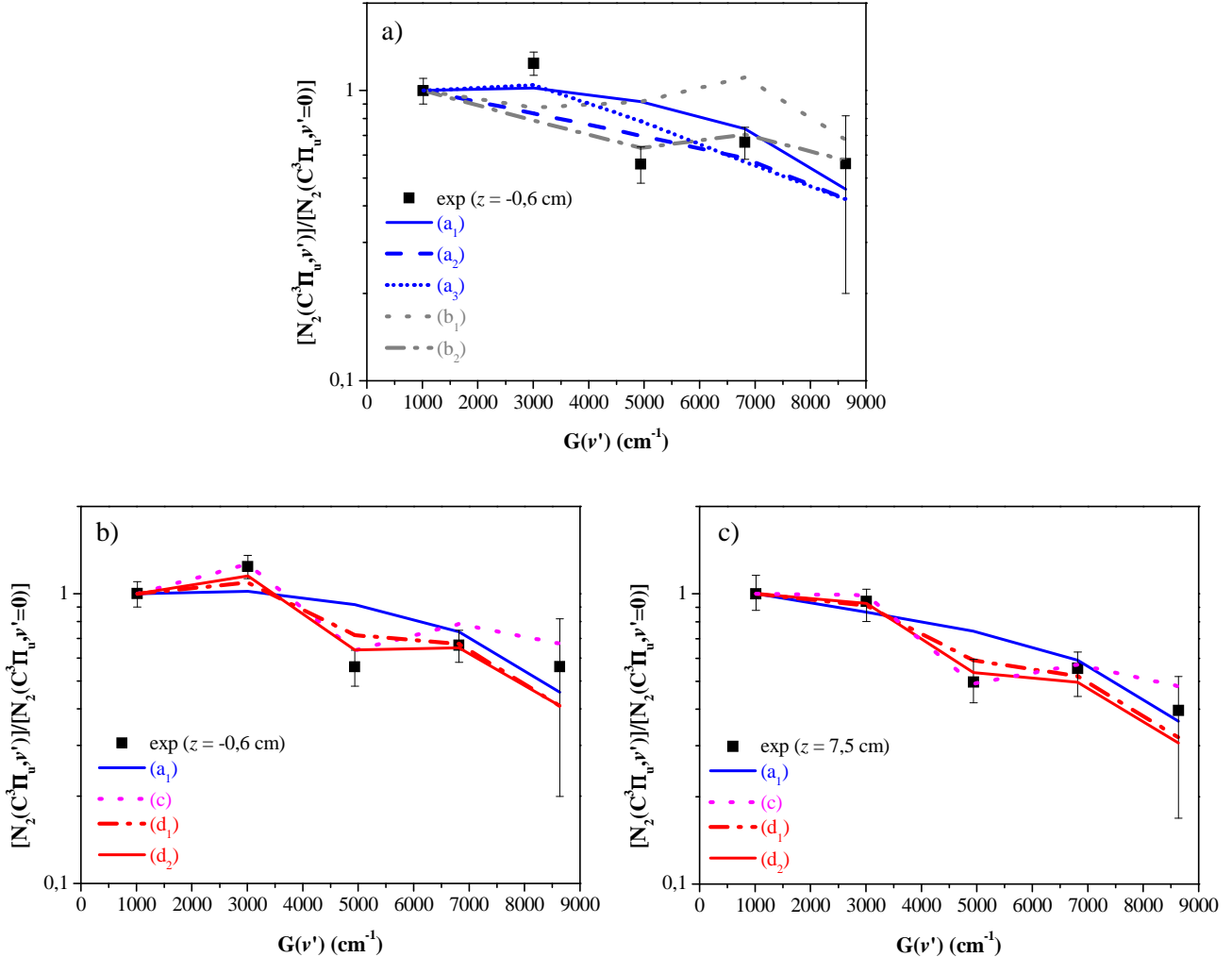


Fig. A-5.-11. : Comparaison de la FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  dans le mélange 5 %  $N_2$  - 95 % Ar avec plusieurs courbes d'interpolation à  $z = -0,6$  cm (a) et b)) et à c)  $z = 7,5$  cm suivant les modèles cinétiques détaillés dans le Tab. A-5.-2..

### A-5.2.3. Contribution des mécanismes de production

La figure A-5.-12. illustre les contributions des différents mécanismes de production pour chaque niveaux  $v'$  de l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$  déduites du modèle (d<sub>2</sub>) pour  $z = -0,6$  cm dans l'azote pur a) et le mélange 5 %  $N_2$  - 95 % Ar b).

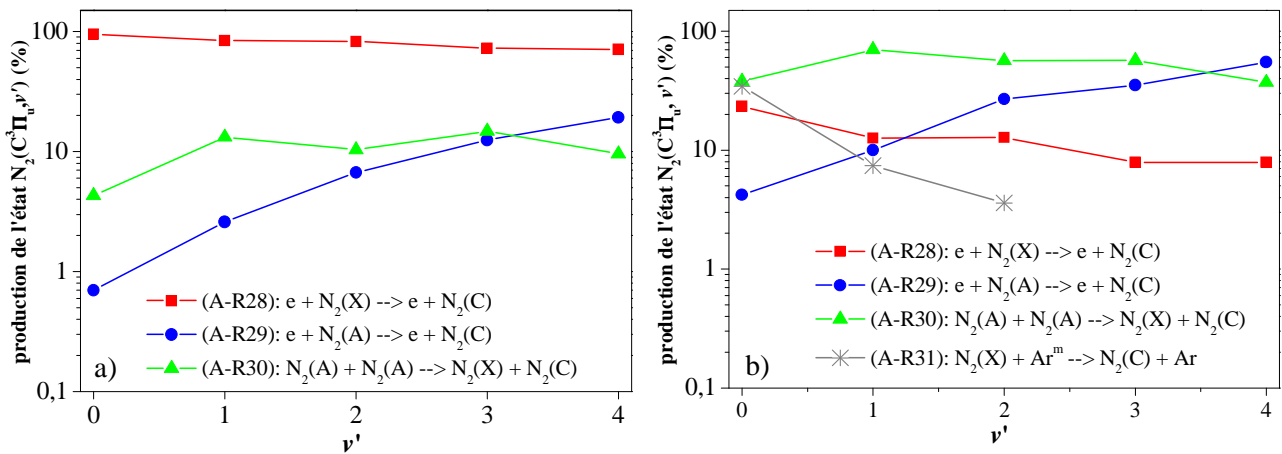


Fig. A-5.-12. : Contribution des mécanismes de production de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  dans a) l'azote pur et b) le mélange 5 %  $N_2$  - 95 % Ar à  $z = -0,6$  cm.

L'impact des mécanismes de production est différent en fonction du niveau  $v'$ . Les contributions des réactions impliquant les métastables d'azote (réactions (A-R29) et (A-R30)) augmentent avec le nombre quantique  $v'$  quelle que soit la composition du gaz. Les contributions des mécanismes de production de l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$  déduites du modèle global (cf. tableau A-5.-1.) montrent que la participation de la réaction (A-R29) est négligeable dans la décharge d'azote pur et n'excède pas 10 % dans le mélange 5 %  $N_2$  - 95 % Ar. En fait, les pourcentages des mécanismes de production obtenus par la modélisation globale ne représentent pas le poids des différents réactions de production de la molécule  $N_2(C^3\Pi_u)$  excitée dans un niveau  $v'$  considéré. La figure A-5.-12. montre clairement que la réaction (A-R29) devient significative pour le peuplement des états  $N_2(C^3\Pi_u, v' \geq 2)$ , quel que soit le mélange gazeux. Le poids de cette réaction augmente pour les mélanges à forts pourcentages d'argon et dans le cas de la décharge contenant 95 % d'argon, les états  $N_2(C^3\Pi_u, v' \geq 2)$  sont peuplés à parts égales par les réactions (A-R29) et (A-R30). Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe A-4.2.2., les coefficients de vitesse pour le processus (A-R29) ne sont pas bien connus, ce qui peut en partie expliquer les écarts observés pour ces niveaux entre les FDV expérimentale et calculée. Une étude plus approfondie et centrée sur les sections efficaces de la réaction d'impact électronique (A-R29) est nécessaire.

Une conclusion importante est que seuls les deux premiers niveaux vibrationnels de l'espèce  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  jouent un rôle dominant dans la production de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$  via les réactions (A-R29) et (A-R30). Ceci est en accord avec les travaux de Piper [Piper\_1988\_1] et d'autres auteurs (voir les références citées dans [Piper\_1988\_1]). Il est à noter que dans aucun des milieux précédemment étudiés, la FDV expérimentale de  $N_2(C^3\Pi_u)$  n'a présenté d'inversions de population aussi marquées entre les premiers niveaux. Une telle originalité de notre décharge nous offre la possibilité de réexaminer les coefficients de Piper. L'augmentation de  $T_v(A)$  change l'allure de la FDV (Fig. A-5.-11. a)). Ceci s'explique par le fait que les coefficients de Piper concernent seulement les niveaux  $w = 0$  et 1 de  $N_2(A^3\Sigma_u^+, w)$ . Par ailleurs, l'augmentation de la valeur de  $T_v(A)$  implique une diminution dans les populations des états  $N_2(A^3\Sigma_u^+, w = 0$  et 1) et, par conséquent, une diminution de la contribution du processus (A-R30). Nos résultats valident qualitativement les résultats de Piper et Nadler *et al.* [Nadler\_1985]. Ces auteurs ont conclu que l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$  est excité

vibrationnellement de manière plus importante lorsque le niveau d'excitation vibrationnelle de l'état  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  est plus faible.

Nous avons parlé de l'importance de la réaction de transfert d'énergie des métastables  $Ar^m$  dans l'excitation rotationnelle de l'état considéré. L'analyse des contributions des différentes réactions de production montre que la réaction (A-R31) est uniquement efficace pour produire  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0)$ .

Concernant la désexcitation du niveau  $v' = 2$  de l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$ , d'autres mécanismes peuvent être impliqués. Sur la base de considérations énergétiques, plusieurs états comme  $N_2(E^3\Sigma_g^+, C^3\Pi_u$  ou  $D^3\Sigma_u^+)$ , peuvent peupler  $N_2(C^3\Pi_u)$  par des processus collisionnels [Lewis\_2008, Hashimoto\_2006]. Cependant, à notre connaissance, seule la contribution de l'état métastable  $N_2(E^3\Sigma_g^+)$  dans la production de  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0$  et 1) à travers des voies collisionnelles a été mentionnée [Kurzweg\_1973].

Finalement, on confirme que l'impact électronique direct (réaction A-R28) dans le cas d'une décharge d'azote pur est le mécanisme dominant la cinétique de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Avec l'augmentation du pourcentage d'argon, la contribution de la réaction « pooling » augmente, ce qui implique une diminution de celle relative au mécanisme (A-R28). Ceci est cohérent avec le modèle global.

#### A-5.2.4. Distribution vibrationnelle calculée pour divers mélanges $N_2$ -Ar

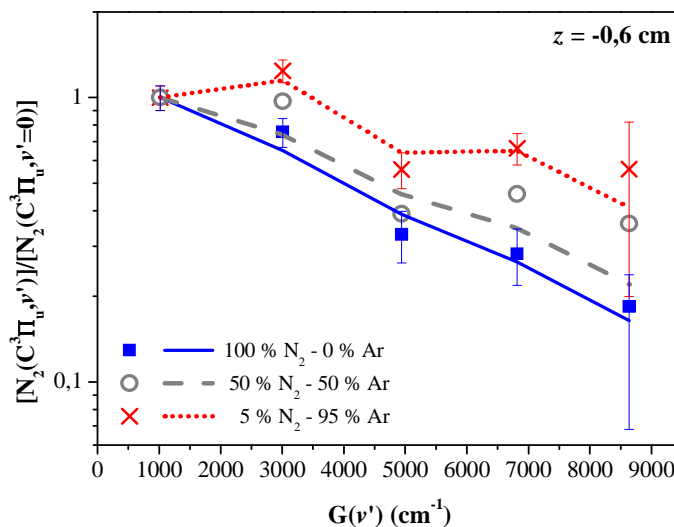


Fig. A-5.-13. : Distribution vibrationnelle calculée pour divers mélanges  $N_2$ -Ar à  $z = -0,6$  cm (lignes) comparée avec les résultats expérimentaux (symboles).

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats de la modélisation de la FDV pour plusieurs mélanges  $N_2$ -Ar. La figure A-5.-13. illustre les calculs par le modèle (d<sub>2</sub>) uniquement à  $z = -0,6$  cm. En effet, au centre de la cavité, le faible niveau de signal a rendu impossible la détermination de la FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$ . Un accord satisfaisant est obtenu principalement pour les valeurs extrêmes du pourcentage d'argon. En effet, l'inversion de population entre  $v' = 0$  et 1 qui est observée à partir de 50 % d'argon ajouté au mélange, n'est reproduite par la théorie que pour des pourcentages d'argon plus élevés ( $\geq 75$  %). Ce désaccord peut s'expliquer par le fait que la densité des molécules  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  est sous-estimée dans le modèle global. Une

amélioration significative pourrait être apportée à ce sujet en décrivant la densité électronique par une fonction de distribution en énergie plus juste. En effet, cette dernière influence fortement la production de l'azote métastable.

### ***A-5.2.5. Résumé des principaux résultats du modèle vibrationnel***

Notre modèle de la FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$  a ouvert la discussion sur les coefficients de vitesse de la réaction de « pooling ». Le modèle global a fourni des informations concernant l'importance de cette réaction dans notre décharge, particulièrement aux hauts pourcentages d'argon. Par conséquent nous avons revisité les coefficients de vitesse pour ce mécanisme disponibles actuellement dans la littérature afin de reproduire la FDV expérimentale présentant des fortes surpopulations des niveaux  $v' = 1, 3$  et  $4$  aux pourcentages d'argon importants. Dans l'azote pur, l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$  étant principalement peuplée par impact électronique direct, la sensibilité vis-à-vis des différents modèles est faible. Par contre, aux hautes pourcentages d'argon dans le mélange seule la modification des coefficients  $k_{0,0}^{v'}$  et  $k_{0,1}^{v'}$  mesurés par [Piper\_1988\_1] permet de reproduire les surpopulations observées.

L'autre paramètre d'entrée importante est la température de vibration de l'état  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ . Une valeur relativement basse, égale à 2000 K est obtenue. Ceci implique que l'excitation vibrationnelle de l'espèce  $N_2(A^3\Sigma_u^+, w)$  est faible et que seuls les niveaux  $w = 0$  et  $1$  jouent un rôle dans l'excitation par la réaction « pooling ».

L'inversion de population entre les niveaux  $v' = 0$  et  $1$  observée à partir de 50 % d'argon ajouté au mélange, n'est reproduite par la théorie que pour des pourcentages d'argon supérieurs à 75 %. Il est probable que la densité des molécules  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  est sous-estimée dans le modèle global.

Les principaux mécanismes contrôlant la production de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  sont donc ceux qui impliquent des métastables d'azote (excitation par l'impact électronique à partir de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  et le « pooling »). En plus de ceux-ci le transfert d'énergie à partir des métastables d'argon est important et conduit à une forte excitation rotationnelle de l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Notre travail a fourni des informations concernant les voies principales de production de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$  en fonction des niveaux vibrationnels.

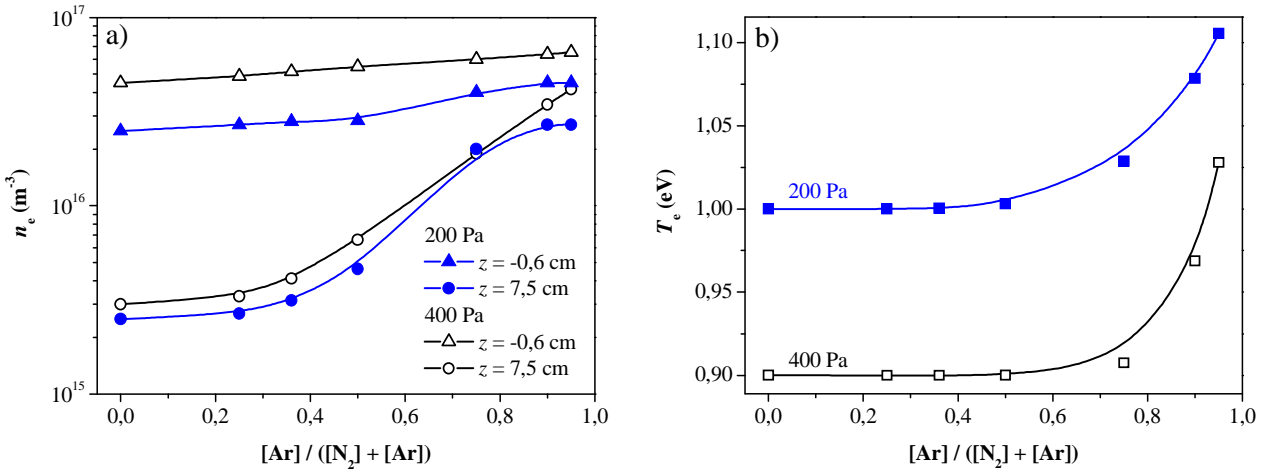
## ***A-5.3. Résultats de la modélisation cinétique pour une pression de 200 Pa***

Jusqu'à présent, nous avons présenté dans ce chapitre les résultats des modèles à 400 Pa. Néanmoins, les principaux résultats expérimentaux à la pression totale de 200 Pa ont été présentés en regard de ceux obtenus à 400 Pa. De plus, les paramètres d'entrée et la description des modélisations peuvent être trouvés dans le chapitre A-4. (cf. le tableau A-4.-2.). Afin de valider les deux modèles en fonction de la pression totale, nous allons décrire dans ce paragraphe les résultats des modélisations globales des espèces  $N_2(B^3\Pi_g)$

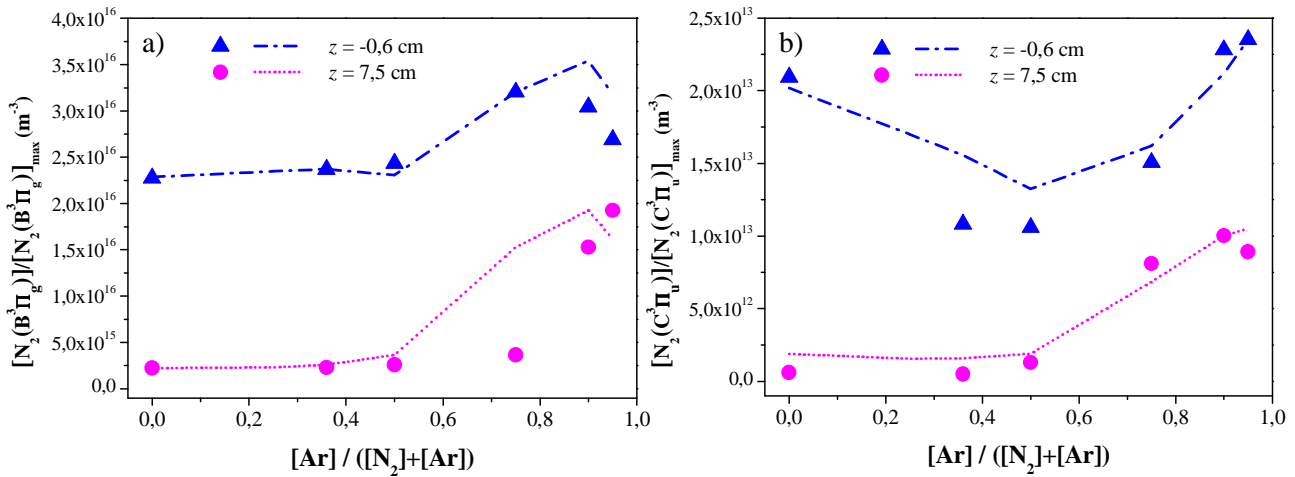


et  $N_2(C^3\Pi_u)$  et de la FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, \nu')$  obtenus à la pression de 200 Pa ainsi que les changements observés par rapport à 400 Pa.

En ce qui concerne les valeurs de  $n_e$  et  $T_e$  résultant de l'interpolation de l'expérience à 200 Pa par le modèle, nous illustrons leur comparaison aux deux pressions sur la figure A-5.-14.. Globalement, l'évolution croissante avec le pourcentage d'argon est présente à 200 Pa, par contre, les valeurs de  $T_e$  sont plus élevées tandis que celles de  $n_e$  diminuent (voir aussi Tab. A-4.-2.). Ces changements avec la pression sont en accord avec les travaux précédents, comme cela a été décrit dans le chapitre A-4..



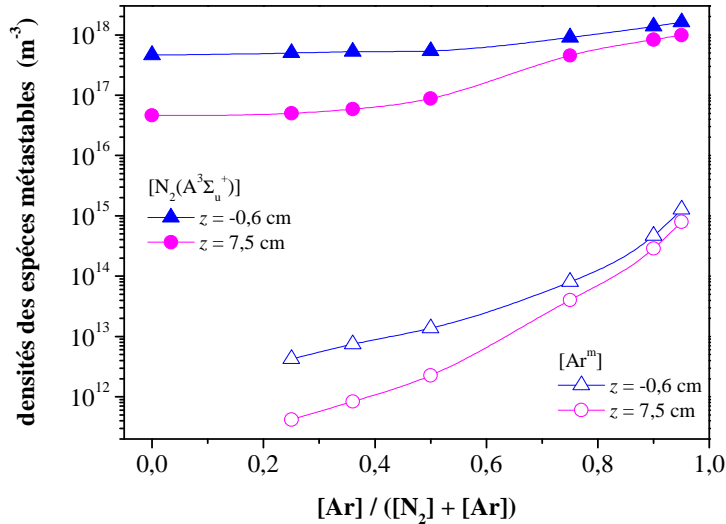
**Fig. A-5.-14. :** Dépendance des paramètres a)  $n_e$  (aux positions  $z = -0,6$  et  $7,5$  cm) et b)  $T_e$  (pour toutes les valeurs de  $z$ ) vis-à-vis du pourcentage d'argon dans le mélange et de la pression totale. Les symboles correspondent aux points de calculs théoriques et les lignes sont les courbes d'interpolation.



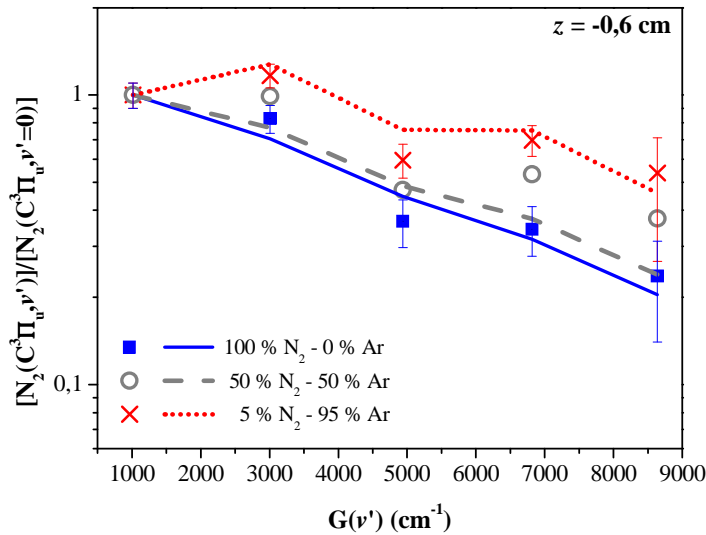
**Fig. A-5.-15. :** Les résultats de la modélisation des états  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$  à 200 Pa pour les deux positions caractéristiques ( $z = -0,6$  et  $7,5$  cm). Les points expérimentaux sont normalisés par rapport aux résultats théoriques du modèle.

Nous présentons sur la Fig. A-5.-15. les résultats de la modélisation pour les états  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$  en fonction du pourcentage d'argon à 200 Pa. Nous avons obtenu un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience (cf. Fig. A-5.-4. pour comparaison avec les résultats à 400 Pa).

Les métastables d'argon et d'azote sont toujours présents en quantité inchangée quelle que soit la pression étudiée. Leurs évolutions en fonction du pourcentage d'argon pour les positions  $z = -0,6$  et  $7,5$  cm à 200 Pa sont présentées sur la figure A-5.-16. (cf. Fig. A-5.-5. pour les résultats à 400 Pa).



**Fig. A-5.-16.** : Evolution des densités des espèces métastables d'azote et d'argon obtenues par la modélisation à 200 Pa pour les deux positions  $z = -0,6$  et  $7,5$  cm en fonction du pourcentage d'argon dans le mélange. Les symboles correspondent aux calculs théoriques et les lignes sont les courbes d'interpolation.



**Fig. A-5.-17.** : Distribution vibrationnelle calculée pour divers mélanges  $N_2$ -Ar à  $z = -0,6$  cm (lignes) comparées avec les données expérimentales (symboles).

Les divers schémas d'interpolations par le modèle de la FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  présentés à 400 Pa (voir Tab. A-5.-2.), sont identiques à 200 Pa. Nous sommes parvenus à reproduire la FDV expérimentale par le modèle basé sur les deux coefficients de vitesse ( $k_{w,w'}^{v'}$ ) de Piper modifiés pour la réaction de « pooling », (A-R30) et  $T_v(A) = 2000$  K, comme dans la condition de pression précédente. Les résultats sont illustrés sur la figure A-5.-17. dans le cas de la position  $z = -0,6$  cm en fonction du pourcentage d'argon.

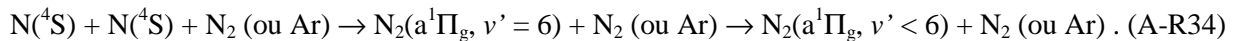
Comme la variation de la pression n'est pas importante, il est logique de ne pas observer de différences marquées. De même, les contributions des mécanismes de production pour les états triplets considérés sont globalement identiques à celles observées à 400 Pa (*cf.* Fig. A-5.-7.). Ainsi, on peut conclure, que dans les mélanges N<sub>2</sub>-Ar, la principale voie de production de l'état N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, ν') est la réaction de « pooling » dans le domaine de pression étudié.

### A-5.4. Considérations cinétiques concernant l'état N<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>)

Dans le paragraphe A-3. parmi les autres résultats expérimentaux, nous avons présenté les évolutions de l'intensité relative, la température de rotation et la FDV de l'espèce N<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>) en fonction du pourcentage d'argon dans le mélange. Nous rappelons que l'intensité augmente avec le pourcentage d'argon (voir Fig. A.-3.-5.) et également la température rotationnelle (voir Fig. A.-3.-9.). Pour la FDV de cet état, nous avons observé des surpopulations des niveaux de 2 à 4 dans les mélanges N<sub>2</sub>-Ar et la température de vibration ne pouvait être déduite que dans l'azote pur.

L'état singulet métastable, N<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>), n'est pas inclut dans nos modélisations cinétiques. Plusieurs effets peuvent conduire à une cinétique complexe pour cette espèce [Veis\_1993\_1, Eslami\_2005]. Afin de construire un modèle qui rende compte correctement de la cinétique de cet état, une étude plus poussée serait nécessaire. Néanmoins, l'augmentation du pourcentage d'argon implique une augmentation de l'intensité de l'émission du système LBH (paragraphe A-3.2.2.) et des surpopulations dans la FDV de l'état N<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>) (paragraphe A-3.4.2.). Dans ce paragraphe, nous allons examiner la cinétique de cet état afin d'explicitier ces résultats expérimentaux.

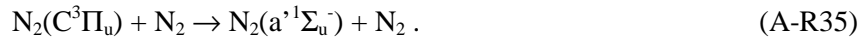
Nos résultats montrent donc que l'addition d'argon renforce le taux de production de l'état singulet N<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>) (Fig. A-3.-5. a)). Le modèle développé prouve l'existence de densités importantes de métastables d'argon dans notre décharge. En conséquence, il pourrait résulter un transfert d'excitation entre les métastables Ar<sup>m</sup> et l'état fondamental de l'azote produisant l'état singulet suivant un processus similaire à celui produisant l'état N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) (réaction (A-R12)). Mais, la formation de l'état singulet à partir des atomes Ar<sup>m</sup> n'est pas compatible avec la conservation du spin et n'a jamais été observée expérimentalement [Winicur\_1974]. Une voie de production efficace, incluant des niveaux prédissociés de la molécule N<sub>2</sub> peut être la réaction suivante :



La constante de vitesse est la même quel que soit le partenaire (N<sub>2</sub> ou Ar) et est égale à  $4,13 \times 10^{-35} e^{(500/T_g(K))} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  [Henriques\_2002\_1]. On rappelle que le taux de dissociation a été fixé à 0,1 % dans notre modèle global et que il n'y a pas d'influence majeure de ce taux sur la cinétique des états N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) et N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>). Cependant, il est possible que les atomes d'azote jouent un rôle plus important dans la production de l'espèce N<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>) via la réaction (A-R34) pour laquelle le taux de production est fonction de la densité atomique au carré. Ainsi, si on considère que le taux de dissociation augmente d'un facteur 2 lorsque le pourcentage d'argon varie de 0 à 95 %, comme le montrent les travaux de [Henriques\_2002\_2], en ajoutant l'argon dans les mêmes proportions pour une pression similaire à celle de nos expériences, la

production de l'état  $N_2(a^1\Pi_g)$  par la réaction (A-R32) augmente d'un facteur 4. Cette valeur est en accord avec les mesures de la densité relative présentées sur la Fig. A-3.-5. a). La mesure des concentrations des atomes  $N(^4S)$  dans notre décharge permettrait d'approfondir cette hypothèse. Un autre facteur influençant la production de l'état  $N_2(a^1\Pi_g)$  est l'augmentation de densité des électrons avec la fraction d'argon dans le mélange (Fig. A-5.-14.) via la réaction d'impact électronique direct (A-R1) avec  $Y = N_2(a^1\Pi_g)$  [Kimura\_1994].

Le deuxième effet résultant de l'augmentation du pourcentage d'argon est la surpopulation des niveaux  $v' = 2 - 4$  dans la FDV de l'espèce  $N_2(a^1\Pi_g)$ . Cette fonction a été précédemment étudiée dans des décharges azotées (DC [Magne\_1991], pulsée [Veis\_1993\_2] et microonde [Eslami\_2005]) et dans l'atmosphère de la Terre [Cartwright\_1978, Eastes\_2000]. Dans le cas d'une décharge à la fréquence de 433 MHz et une pression de 440 Pa, la FDV de l'espèce  $N_2(a^1\Pi_g)$  déterminée expérimentalement suit la loi de Boltzmann avec une température de vibration égale à 10000 K. A l'inverse, sous l'atmosphère terrestre, la FDV présente des surpopulations des niveaux  $v' = 2 - 3$ . Dans tous les cas, la population vibrationnelle du singulet est fortement influencée par la réaction d'impact direct avec les électrons ainsi que par l'ensemble des processus collisionnels et radiatifs entre les espèces  $N_2(a^1\Pi_g)$ ,  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ ,  $N_2(w^1\Delta_u)$  et  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  [Veis\_1993, Eslami\_2005]. L'origine de surpopulations observées dans l'atmosphère de la Terre est associée également à cet effet [Cartwright\_1978, Eastes\_2000]. Par ailleurs, compte tenu de l'augmentation significative de la population relative de l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$  avec le pourcentage d'argon (figures A-3.-3. b), A-3.-4. b) et A-3.-5. a)), une autre voie possible par laquelle la FDV de l'espèce  $N_2(a^1\Pi_g)$  peut être influencée est les transitions entre les états  $N_2(a^1\Pi_g)$  et  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$  très proches en énergie qui suivent la réaction (A-R35) :



Elle est caractérisée par une constante de vitesse d'environ  $10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [Henriques\_2002\_1].

Les considérations cinétiques regroupées dans ce paragraphe ne peuvent pas être confirmées sans un modèle cinétique approfondi de l'espèce  $N_2(a^1\Pi_g)$ . Il est également essentiel de prendre en compte les états  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$  et  $N_2(w^1\Delta_u)$ , couplés avec l'état  $N_2(a^1\Pi_g)$  [Veis\_1993\_1]. De ce fait il serait nécessaire d'utiliser un dispositif spectroscopie permettant de travailler à plus haute résolution afin d'étudier le système Ogawa-Tanaka-Wilkinson-Mulliken (noté OTWM) relatif à l'état  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$  émettant dans le même domaine que le système LBH (voir l'Annexe III). Il est à noter que l'augmentation de l'intensité de l'émission provenant du système OTWM quand de l'argon est ajouté dans une décharge d'azote, a déjà été observé [Piper\_1987, Casassa\_1979, Ogawa\_1960]. Néanmoins, notre calcul du système LBH montre un accord très satisfaisant entre les spectres théoriques et expérimentaux, allant dans le sens, qu'aucune transition provenant du système OTWM n'est observable dans notre cas.

### **A-5.5. Considérations cinétiques concernant les atomes excités : $N(3s^2P)$**

Nous rappelons que nos expériences ont également apporté l'information sur les atomes  $N(3s^2P)$ . L'intensité relative à cette espèce a augmenté avec le pourcentage d'argon dans le mélange (cf. Fig. A-3.-5. a)).

Un processus important de production de cette espèce est la réaction de transfert d'excitation des métastables d'argon :



Ce mécanisme a été étudié par Piper *et al.* [Piper\_1980] qui ont reporté une constante de vitesse élevée ( $9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Selon Masoud *et al.* [Masoud\_2005], les atomes d'argon dans leurs états métastables, notamment l'état  $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$  qui a une énergie de 11,72 eV, peuvent peupler l'état  $\text{N}(3p \ ^2\text{S})$  (11,60 eV) à partir de l'état fondamental suivant la réaction :



Ce processus est ensuite suivi par une désexcitation radiative (A-R38) ou collisionnelle avec des atomes d'argon (A-R39), pour peupler  $\text{N}(3s \ ^2\text{P})$  :



Les réactions impliquant les métastables d'argon peuvent être responsables de l'augmentation de l'intensité de l'espèce  $\text{N}(3s \ ^2\text{P})$  avec le pourcentage d'argon (Fig. A-3-.5. a)).

### A-5.6. Considérations cinétiques concernant l'état $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$

L'étude de l'espèce  $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$  dans le cadre de ce travail concernait l'intensité relative et les températures caractéristiques. Au regard des valeurs des températures de rotation et vibration de l'état  $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$  élevées (*cf.* paragraphe A-3.3.2.),  $T_r(\text{NO}_\gamma) = 1700 \pm 500 \text{ K}$  et  $T_v(\text{NO}_\gamma) = 5000 \pm 1000 \text{ K}$ , les possibles schémas cinétiques pouvant expliquer de tels effets thermiques vont être examinés ci-dessous. On rappelle que ces températures restent constantes quel que soit le pourcentage d'argon dans le mélange alors que l'intensité de l'émission relative à l'espèce  $\text{NO}_\gamma$  augmente (Fig. A-3-.5. b)).

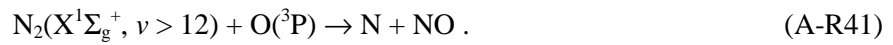
Tout d'abord, il n'y a aucun état électronique de NO proche de la résonance énergétique avec les métastables d'argon (c'est-à-dire avec des énergies comprises entre 11,50 et 11,80 eV). Donc la production de l'état  $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$  ne peut pas se réaliser suivant un transfert d'excitation entre l'état fondamental  $\text{NO}(X^2\Pi)$  et les métastables d'argon et une telle réaction n'a jamais été observée [Prince\_1964]. Par contre, d'après l'étude de De Benedictis *et al.* des collisions avec les métastables d'azote selon la réaction (A-R40) peuvent induire une excitation rotationnelle importante se traduisant par une température rotationnelle de  $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$  plus haute que celle du gaz [De Benedictis\_1997]. A l'inverse, l'excitation de l'état  $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$  exclusivement par des électrons implique une température de rotation proche de celle du gaz. Ainsi, dans notre décharge, on peut considérer comme un des mécanismes dominant la production de l'état  $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$  la réaction suivante :



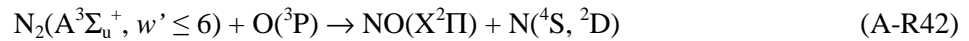
Comme nous l'avons vu précédemment, les métastables d'azote sont très peuplés dans nos conditions et leur concentration augmente avec le pourcentage d'argon (Fig- A-5.-5. et Fig. A-5.-16). Cette réaction peut donc également expliquer l'augmentation de l'intensité du système  $\text{NO}_\gamma$  observée avec le pourcentage d'argon.

Selon les travaux de groupe de Bari [De Benedictis\_1997, Dilecce\_1999], lorsque la réaction (A-R40) domine, la distribution rotationnelle de l'espèce  $\text{NO}_\gamma$  n'est reproduite qu'en supposant un modèle à deux températures. Dans notre cas, la basse résolution du spectromètre VUV ( $\Delta\lambda = 0,6$  nm) en comparaison de celle de ces auteurs ( $\Delta\lambda = 0,032$  nm) [De Benedictis\_1997], explique le fait qu'une seule température rotationnelle permet de synthétiser les émissions de l'état considéré. Néanmoins, les effets thermiques induits par la réaction (A-R40) peuvent expliquer les écarts significatifs observés entre les spectres calculés et expérimentaux (voir Fig. A-3.-11.).

Par rapport aux travaux de [Gordiets\_1995], une des réactions les plus importantes produisant la molécule NO est :



Dans notre cas, les atomes  $\text{O}(\text{P})$  peuvent provenir d'impuretés dans notre système. La désactivation électronique de l'état  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  par collision avec les atomes d'oxygène est efficace aux pressions modérées (267 Pa) [Thomas\_1996]. Ces auteurs ont montré que le produit de la réaction :

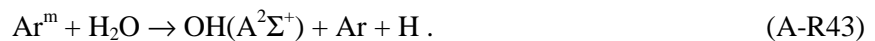


peut induire une excitation préférentielle pour certains niveaux vibrationnels de  $\text{NO}(\text{X}^2\Pi)$ . De plus, Piper *et al.* ont étudié le transfert d'énergie vibrationnelle à partir de  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  vers l'état fondamental  $\text{NO}(\text{X}^2\Pi)$  (réaction (A-R40)) et prévoient une distribution vibrationnelle fortement dépendante de l'espèce  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ . Ces dernières considérations peuvent expliquer la valeur élevée de  $T_v(\text{NO}_\gamma)$  obtenue.

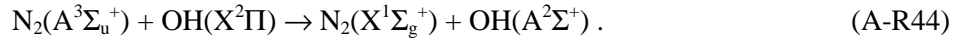
### A-5.7. Considérations cinétiques concernant l'état $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$

L'étude de l'émission provenant du système  $\text{OH}^*$  a permis d'obtenir l'intensité et les températures caractéristiques en fonction du pourcentage d'argon. L'évolution de l'intensité a montré la même tendance que  $\text{NO}_\gamma$  et les systèmes d'azote étudiés, une augmentation avec l'ajout d'argon (Fig. A-3.-5. b)). Les températures de rotation et vibration sont aussi élevées que dans le cas du système  $\text{NO}_\gamma$ , avec des valeurs respectivement de  $1100 \pm 100$  K et  $5000 \pm 1000$  K et constantes quel que soit le pourcentage d'argon (*cf.* paragraphe A-3.3.2.). Nous allons résumer ci-dessous les possibles causes qui pourraient expliquer les évolutions observées.

L'excitation dissociative de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  par les métastables des atomes des gaz rares, en particulier ceux de l'argon, est bien connue [Prince\_1964, Tabayashi\_1988, Clyne\_1969]. Ce mécanisme produit des molécules  $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$  avec un excès d'énergie d'environ 2,41 eV suivant :

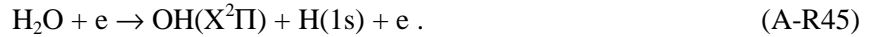


Une autre possibilité de production des espèces  $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$  est selon la réaction impliquant les métastables d'azote [Dilecce\_2001] :



Les coefficients de vitesse pour les processus (A-R43) et (A-R44) sont similaires avec une valeur de l'ordre de  $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (pris respectivement de [Dilecce\_2001] et [Artamonova\_2008]). L'augmentation de l'intensité de l'émetteur  $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$  en fonction du pourcentage d'argon (Fig. A-3.-5. b)) est due à l'augmentation des densités des espèces  $\text{Ar}^m$  et  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ .

Comme il a été dit précédemment, le système de  $\text{OH}^*$  n'est pas observé dans la décharge d'azote pur. Cette information implique que, soit l'humidité provient de la bouteille d'argon, soit la dissociation de l'eau dans l'azote pur est trop faible en l'absence des métastables d'argon (c'est-à-dire sans la réaction (A-R43)). L'espèce ( $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ ) n'étant pas produite, la réaction (A-R44) ne peut se faire. Il faudrait étudier les processus liés à la dissociation de l'eau pour pouvoir conclure sur ce sujet. Par ailleurs, la dissociation de l'eau par l'impact direct des électrons peut également avoir lieu dans nos conditions et produire les états fondamentaux des espèces H et OH [Dutuit\_1985]. Ce processus qui requiert un minimum d'énergie de 5,12 eV, est le suivant :



En plus de la réaction (A-R43), les métastables d'argon peuvent également réagir avec les molécules  $\text{H}_2\text{O}$  pour produire l'état fondamental de la molécule OH :



Selon [Balamuta\_1982], la réaction entre les espèces  $\text{Ar}^m$  et  $\text{H}_2\text{O}$  produit 26 % de molécules OH dans l'état  $\text{X}^2\Pi$  (réaction (A-R46)) et 28 % dans l'état  $\text{A}^2\Sigma^+$  (réaction (A-R43)).

On peut également comparer l'efficacité de la dissociation de l'eau par l'impact électronique direct (réaction (A-R45)) et celle due aux métastables d'argon (réaction (A-R46)) pour produire  $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ . Les sections efficaces pour produire  $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$  par impact électronique à partir des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  peuvent être trouvées dans [McConkey\_2008]. Sur la base de ces données et en considérant des température et densité des électrons respectivement de 1 eV et  $10^{17} \text{ m}^{-3}$  en accord avec les résultats de notre modèle, le taux de production de l'état fondamental de OH par le processus (A-R45) est d'environ  $0,06 \text{ s}^{-1}$ . La constante de vitesse de la réaction (A-R46) est  $4,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Artamonova\_2008]. Si on suppose une concentration des métastables d'argon d'environ  $10^{15} \text{ m}^{-3}$  déduite de nos simulations, on obtient un taux de production de l'état  $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$  par la réaction (A-R46) égal à  $0,45 \text{ s}^{-1}$ . Celui-ci est 7,5 fois plus grand que la contribution de la réaction (A-R45). La dissociation de l'eau est donc plus favorable suivant la réaction (A-R46) impliquant les métastables d'argon. En conséquence, dans l'azote pur, la dissociation est très probablement moins efficace, ce qui explique l'absence du système d'émission de l'espèce  $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$  pour ces conditions. De plus, en ajoutant de l'argon, la densité des espèces  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  augmente et le mécanisme (A-R44) devient plus efficace que dans l'azote pur. La conclusion de ces considérations est que l'humidité a pour origine une fuite indépendante de la composition du mélange dans notre système.

Concernant, les valeurs élevées de la température de rotation de l'espèce  $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ , il est probable que la distribution rotationnelle de l'état  $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$  soit perturbée par la réaction de transfert d'excitation entre les espèces  $\text{Ar}^m$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (réaction (A-R43)), qui pourrait induire une forte excitation rotationnelle comme celle observée pour l'espèce  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$  [Krištof\_2008]. Par ailleurs, la simulation du spectre expérimental de l'émetteur  $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$  avec deux températures, dont une proche de la température du gaz, a été reportée dans des plasmas de mélanges  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$  [Annušová\_2013, Artamonova\_2009] (voir aussi Annexe V). Dans le cas

présent, du fait d'une faible résolution, la simulation des spectres d'émission de l'état  $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$  avec une seule  $T_i(\text{OH}^*)$  est satisfaisante. Des expériences à plus haute résolution et en simulant les émissions avec une ou deux températures de rotation, pourraient permettre de mieux comprendre les effets thermiques de la réaction (A-R43).



# **A-6.**

## ***Conclusion***

---

*Nous présentons ici la conclusion pour la partie A concernant l'étude spectroscopique de la cinétique d'une décharge RF dans le mélange N<sub>2</sub>-Ar. En plus de la récapitulation des résultats principaux, nous proposons des perspectives pour approfondir l'étude de ce sujet.*

La partie A a été consacrée à l'étude du comportement d'une décharge RF excitée à 27 MHz par une cavité hélicoïdale originale dans des mélanges N<sub>2</sub>-Ar aux pressions modérées (400 et 200 Pa) et à faible puissance (28 W).

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude par spectroscopie optique d'émission résolue spatialement dans la région spectrale de l'UV jusqu'au proche IR (135 – 950 nm). Le sujet principal de cette étude concerne l'effet de la concentration d'argon sur les densités et températures caractéristiques (températures du gaz, de rotation et vibration) des espèces principales détectées (espèces azotées : N<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>), N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>), N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) et N(3s <sup>2</sup>P) et espèces provenant des impuretés : OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) et NO(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>)). Les densités et températures ont été déterminées pour différents pourcentages d'argon dans le mélange gazeux (% Ar : 0 – 95 %) et différentes positions *z* le long de l'axe de la cavité. En ce qui concerne la détermination des températures caractéristiques, la technique de simulation des spectres théoriques a été utilisée. Par ailleurs nous avons montré que la température du gaz était constante le long de l'axe de la décharge et égale à 430 ± 50 K pour toutes nos conditions étudiées. Les densités des espèces étudiées augmentent avec l'ajout d'argon. Cette augmentation est plus prononcée pour les positions autour du centre de la cavité. Ce contraste spatial se réduit en augmentant le montant d'argon dans le mélange gazeux.

Une deuxième partie de l'étude présentée a porté sur la détermination et l'exploitation des fonctions de distribution vibrationnelles des espèces N<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>, *v*' = 0 - 4) et N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, *v*' = 0 - 4) en fonction du pourcentage d'argon et de la position *z* le long de la décharge. Les températures de vibration de ces espèces ne peuvent être déterminées que dans le cas d'une décharge d'azote pur. Dans les mélanges N<sub>2</sub>-Ar, des surpopulations des niveaux *v*' = 2 – 4 de l'espèce N<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>, *v*') et des niveaux *v*' = 1, 3 et 4 de l'espèce N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, *v*') apparaissent progressivement avec l'augmentation du pourcentage d'argon.

Dans un troisième temps, nous avons développé des modèles cinétiques afin d'analyser nos résultats expérimentaux. Un premier modèle global concernant les évolutions des espèces N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) et N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>), et basé sur le bilan de leurs mécanismes de production et destruction a été établi. Le système d'équations différentielles couplées pour les molécules d'azotes excitées et les atomes Ar(<sup>3</sup>P<sub>0,2</sub>) est résolu numériquement. Ce modèle global a ensuite été couplé avec un deuxième modèle décrivant la modélisation de la fonction de distribution vibrationnelle de l'état N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, *v*' = 0 - 4). Les paramètres d'entrée du modèle global ont été la température du gaz, les température et densité des électrons, les températures de vibration des états N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) et N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) et le taux de dissociation. La solution du modèle a fourni les évolutions des populations des états excités N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>), N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>), N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) et des métastables d'argon, ainsi que celles des température et densité des électrons en fonction de la concentration d'argon et de la position axiale *z*. Les hypothèses qui expliquent les évolutions observées expérimentalement des espèces N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) et N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) sont discutées. Ce travail montre d'une façon claire et cohérente les rôles de chaque vecteur d'énergie (électrons et espèces métastables N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) et Ar(<sup>3</sup>P<sub>0,2</sub>)) dans la cinétique des émetteurs principaux. Les effets les plus importants dus à la présence de l'argon sont les suivants: (i) les changements dans la fonction de distribution en énergie des électrons avec une augmentation de la densité et la température et (ii) l'efficacité des processus impliquant les métastables d'azote et d'argon. Ces derniers processus sont principalement responsables de l'augmentation des densités des espèces N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) et N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) avec l'ajout d'argon dans le mélange. L'évolution des espèces métastables est un résultat particulièrement intéressant du modèle car il aide à comprendre les changements qui se produisent dans les taux des différents processus de production des états émetteurs étudiés.

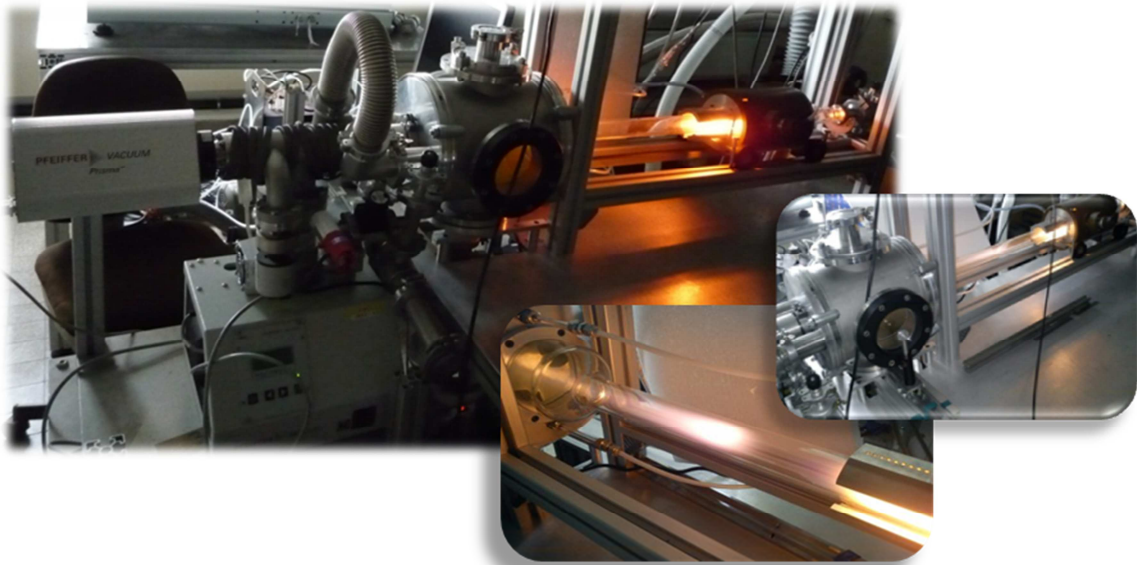
Le modèle complémentaire portant sur les niveaux de vibration de l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$  a permis d'ajuster les paramètres d'entrées du modèle global, comme la température de vibration de l'état  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ . L'analyse de la fonction de distribution vibrationnelle de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$  confirme également l'importance des espèces métastables dans la cinétique de notre décharge. En effet, le phénomène de fortes surpopulations s'explique par une augmentation des termes de production liés à la réaction de « pooling » impliquant deux molécules  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  particulièrement efficace et prononcée dans notre décharge. En effet, nous montrons, que cette réaction est responsable pour moitié de la production des espèces  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Cette spécificité permet de revisiter les coefficients de vitesse pour la réaction de « pooling ». Ainsi, notre analyse montre clairement que le modèle des facteurs de Franck-Condon ne permettant pas de reproduire les résultats expérimentaux est incorrect. Seule la modification des coefficients déterminés expérimentalement par Piper [Piper\_1988\_1] dans la limite de l'incertitude de 30 % donné par l'auteur permet de reproduire la structure de la fonction de distribution vibrationnelle observée expérimentalement.

Ce travail à la fois expérimental et théorique a permis de mieux comprendre le milieu original créé par la source hélicoïdale. Cette source n'avait jamais été analysée de façon aussi exhaustive, aboutissant à une caractérisation complète de la cinétique du milieu plasma. Ces travaux confirment la présence des métastables en quantité importante qui contribuent à l'excitation des espèces dans la décharge. Par ailleurs, cette étude est également importante en termes de recherche fondamentale et complète les travaux sur les décharges dans les mélanges  $N_2$ -Ar à pression modérée qui sont peu étudiées jusqu'à présent.

Les études futures sur cette décharge pourront viser à compléter les modèles cinétiques en fournissant plus de données expérimentales, en particulier sur l'état  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  et les densité et température des électrons. Par ailleurs, la validation de nos modèles à basse pression est également nécessaire.

## Partie B

*Diagnostics par spectroscopie optique d'émission,  
spectrométrie de masse et étude cinétique  
de la post-décharge microonde des mélanges  $N_2-O_2$   
formée dans un réacteur de dépôt de couches minces organosiliciées.*



# ***B-1.***

## ***Définition de la problématique***

---

*Ce chapitre introduit le sujet de la partie B de ce mémoire, les études expérimentale et théorique conjointes des milieux plasmas liés à la post-décharge de plasmas  $N_2-O_2$  (pourcentage d'oxygène inférieur à 25%). Après l'introduction du cadre général du sujet, la problématique des dépôts des couches minces organosiliciées est introduite afin de mieux situer le contexte de ce travail qui constitue une des premières étapes dans la modélisation des milieux réactifs permettant la polymérisation plasma. Les caractéristiques des post-décharges d'azote en écoulement sont ensuite exposées, ainsi qu'une revue de celles liées aux plasmas dans des mélanges  $N_2-O_2$  en regard des travaux issus de la littérature actuelle. Ce chapitre introductif se termine par la présentation des objectifs de cette partie.*

### ***B-1.1. Introduction***

La partie B de cette thèse concerne les études expérimentale et théorique de la post-décharge lointaine des mélanges  $N_2-O_2$  formée en aval d'une décharge  $N_2-O_2$  (pourcentage d'oxygène inférieur à 25 %) aux pressions de quelques centaines de Pa. Il s'agit de fournir les éléments d'analyse valorisables tant pour la recherche fondamentale, du point de vue de la compréhension des mécanismes élémentaires, que pour le contrôle des procédés liés aux modifications de surfaces (traitement, dépôt) assistées par plasma. En effet, la post-décharge étudiée dans le cadre de cette thèse se forme dans un réacteur permettant la réalisation de dépôts des couches minces de type silicone. Les mélanges réactionnels utilisés pour ce type d'application au sein de l'IEMN s'appuient sur les décharges dans  $N_2$ , produisant une post-décharge réagissant avec  $O_2$  et un précurseur organosilicié, dans le cas présent, le 1.1.3.3.-TétraMethylDiSilOxane, TMDSO. L'introduction du TMDSO conduit à un mélange ternaire de cinétique beaucoup plus complexe et peu étudié. Dans ce contexte, il est tout d'abord nécessaire de maîtriser et comprendre le plasma dans les mélanges  $N_2-O_2$  et donc de suivre la cinétique des espèces (azote et oxydes d'azote). De plus, les études par spectroscopie optique d'émission comparées, dans une géométrie donnée, de la post-décharge formée en aval d'une décharge  $N_2-O_2$  et de celle d'une décharge d'azote pur à laquelle est ajouté de l'oxygène, doivent nous donner la possibilité d'analyse des cinétiques différentes sur la base de chimies semblables. Les mêmes espèces sont en effet créées mais leurs proportions et les voies de formations sont différentes. On peut donc penser que, pour ces différentes situations, les interactions entre les espèces du milieu gazeux et, *in fine*, le substrat pendant le procédé de dépôt ou de modification de surface ne seront pas les mêmes et influenceront grandement les propriétés finales du matériau (*cf.* également le paragraphe B-1.2.). L'étude présentée dans cette partie s'intègre dans cette problématique et comporte une composante expérimentale qui vise à fournir, en entrée, les données expérimentales (densités, température du gaz) pour alimenter un modèle réaliste. Le modèle cinétique développé contient un nombre de réactions limité basé sur les mécanismes principaux de production et destruction des espèces étudiées contenant les éléments N et O. Il consiste en une approche temporelle 0D, de la simulation de l'écoulement par le logiciel COMSOL Multiphysics® de notre système permettant de définir la relation entre la position spatiale dans le système et l'échelle de temps des phénomènes.

Avant de voir en détail l'organisation de cette partie du mémoire, il convient de décrire plus précisément les aspects liés aux dépôts.

### ***B-1.2. Dépôts de couches minces organosiliciées***

La microtechnologie connaît un regain depuis quelques décennies dans la perspective du développement de la nanotechnologie. Nous sommes en effet témoins d'une augmentation progressive des recherches dans la miniaturisation des dispositifs électroniques et des systèmes de contrôle, non seulement pour faciliter notre quotidien, mais également afin de révolutionner de nombreux domaines comme les applications médicales, les télécommunications, l'informatique, etc. Les technologies des MEMS (MicoElectroMechanical Systems)

et des Bio-MEMS (Biomedical-MicroElectroMechanical Systems) sont rapidement devenues un champ technologique essentiel [Grayson\_2004]. Les matériaux de type SiOCH sont très couramment utilisés pour la conception de MEMS et l'utilisation des milieux plasma est très prometteuse comme méthode pour les traitements et gravure de ces matériaux [Vlachopoulou\_2013] mais aussi pour la fabrication des circuits microfluidiques pour les Bio-MEMS [Abbas\_2009\_1, Abbas\_2009\_2, Abbas\_2009\_3, Abou Rich\_2008, Abou Rich\_2010]. La liaison entre notre recherche et la problématique des couches minces organosiliciées a déjà été abordée dans le paragraphe B-1.1.. Il s'agit de permettre l'implication et le développement des plasmas dans de nouveaux secteurs de la micro-fabrication pour les MEMS. Les post-décharges N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> peuvent assurer toutes les exigences posées pour la fabrication des MEMS et Bio-MEMS, faciliter et perfectionner ces procédés innovants et en même temps les rendre plus économiques [Abbas\_2009\_3]. Notre travail rejoint le peu d'études concernant la compréhension de tels milieux avec la perspective de bien maîtriser le contrôle de la fabrication des composants du type Bio-MEMS.

Un plasma N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> est capable de décomposer des précurseurs et donc de permettre le dépôt [Abou Rich\_2008]. Pour exemple, le travail de Callebert *et al.* fournit les détails sur les mécanismes réactionnels pour la décomposition du monomère TMDSO dans le cas de systèmes binaire N<sub>2</sub> en décharge (notée D) et TMDSO en post-décharge lointaine (notée PDL et qui sera définie dans le paragraphe suivant) et ternaire D(N<sub>2</sub>)-PDL(O<sub>2</sub>-TMDSO) [Callebert\_1994]. Les conditions de débits de gaz typiques sont : 1800 sccm de N<sub>2</sub>, entre 0 et 200 sccm de O<sub>2</sub> et entre 5 et 25 sccm de TMDSO. Les auteurs ont montré que ce sont tout d'abord les atomes N(<sup>4</sup>S) qui permettent le fractionnement primaire du TMDSO dans tous les cas. Ce processus est suivi par les interactions des radicaux formés avec les métastables N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) et les atomes N(<sup>4</sup>S). La présence de O<sub>2</sub> dans le mélange conduit à l'augmentation de la vitesse de dépôt et au changement sensible de la structure des films, indiquant un rôle majeur des espèces oxygénées dans la cinétique. Le milieu est enrichi par les particules réactives, principalement des molécules NO et des atomes O(<sup>3</sup>P), qui s'ajoutent dans le schéma cinétique de la décomposition du précurseur, et modifient voir se substituent aux espèces liées à l'azote pur. Jusqu'à présent, aucune étude n'a permis de quantifier les rôles des différentes espèces. La cinétique d'un plasma N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> est assez complexe en elle-même et nécessite une étude en amont.

Le procédé de polymérisation du TMDSO est difficile à évaluer car les différentes espèces ne participent pas de la même manière à la décomposition du précurseur. La décomposition partielle du TMDSO peut être suivie par spectroscopie optique d'émission et l'apparition des bandes spectrales des molécules NO, OH, NH et CH atteste de cette décomposition [Supiot\_1993\_2]. Cette méthode peut ainsi constituer une voie pour l'étude du système ternaire. Cela peut induire des différences dans le taux et les proportions de la décomposition or une connaissance de ces facteurs est cruciale car ils définissent la croissance des films. L'échelle de temps, c'est-à-dire le temps de contact du précurseur avec les espèces réactives du milieu plasma, est également importante pour maîtriser la nature des couches homogènes. Les différents pourcentages des gaz introduits impliquent une variation de la nature et des densités locales des espèces actives ce qui peut encore jouer sur les facteurs de décomposition du précurseur, et notamment avancer ou ralentir le processus de dépôt. Par contre, l'étude de la cinétique ne doit pas se limiter au niveau temporel, mais doit évoluer vers une vraie simulation du procédé pour l'optimiser. L'introduction du

précurseur et sa conversion en matière déposée sont fortement reliées à l'écoulement des gaz dans le système. Une simulation de la manière donc se fait l'écoulement, en visualisant les zones des convections et diffusions dans le réacteur doit permettre de prédire les zones critiques pendant un dépôt. Ces analyses peuvent aider à mieux comprendre les mécanismes et interactions entre le milieu plasma et la surface du substrat lors du dépôt.

Nous allons présenter dans un premier temps quelques éléments liés à la génération et l'étude de plasma de post-décharge dans  $N_2$ , puis dans les mélanges  $N_2 - O_2$ .

### B-1.3. Post-décharges d'azote en écoulement

L'observation spatiale d'un plasma d'azote en écoulement fonctionnant dans certaines conditions, généralement des pressions comprises entre 500 et 2000 Pa et des puissances de quelques centaines de watt, montre une répartition non homogène des émissions, visualisée sur la figure B-1.-3.. On distingue cinq zones [Supiot\_1993\_1, Foissac\_2000\_2] :

- Décharge (D) : source lumineuse de forte intensité ;
- espace sombre : zone à faible niveau de signal ;
- zone d'Ionisation Secondaire (IS) : émission de couleur rose ;
- zone intermédiaire : mélange des émissions rose pâle et jaune ;
- zone de la Post-Décharge Lointaine (PDL) : émission de couleur jaune.

La zone avant la PDL peut être définie également comme la zone d'une proche post-décharge, englobant l'espace sombre, l'IS et la zone intermédiaire.

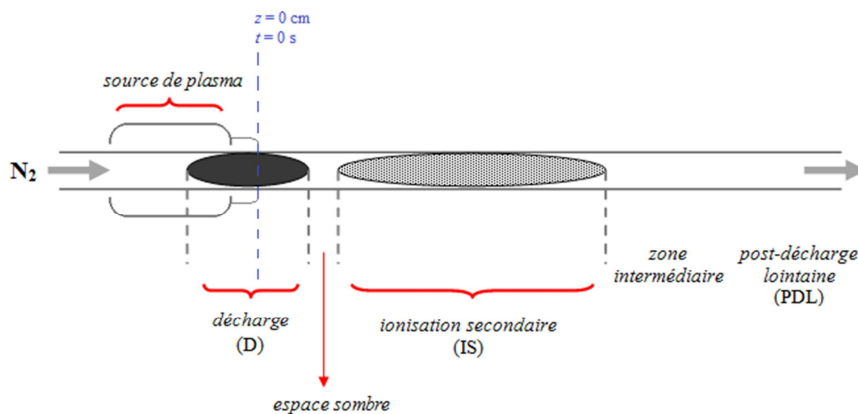


Fig. B-1.-1. : Représentation schématique de l'inhomogénéité longitudinale des émissions dans un plasma d'azote.

Pour la description des émissions le long du tube à décharge il peut être plus pratique d'utiliser le temps ( $t$ ) au lieu de la distance ( $z$ ). Ces deux grandeurs sont reliées par la relation :

$$z = v_g t . \tag{B-1}$$



où  $v_g$  est la vitesse moyenne du gaz (azote) dépendant de la pression du gaz  $p$  et de son débit  $Q$ . La vitesse  $v_g$  rapportée à 300 K peut être exprimée comme :

$$v_g^{300} = \frac{Q}{S} = \frac{Q_0 p_0}{p S}, \quad (\text{B-2})$$

où  $Q_0$  est le débit du gaz ramené à la pression atmosphérique  $p_0$  et  $S$  la section du tube à décharge.

Le plasma est généré dans la zone de transfert de puissance du coupleur microonde et la queue de la décharge peut être repérée par la position  $z = 0$  cm correspondant au temps  $t = 0$  s (voir la Fig. B-1.-1.). Depuis cette position apparaît un espace sombre (jusqu'à environ 3 ms) qui se caractérise par une chute de l'intensité des émissions. Comme mentionné précédemment, sous certaines conditions, les intensités des émissions ré-augmentent et on observe une forte émission de couleur rose appelée : l'ionisation secondaire<sup>4</sup>. Ce terme français trouve son origine dans le fait que le gaz se ré-ionise spontanément hors champ électrique et les électrons ont des énergies insuffisantes pour entretenir l'ionisation ou exciter de façon importante.

Cette zone de la post-décharge est très sensible aux impuretés et à la désorption des parois. Généralement elle n'apparaît que dans une post-décharge d'azote pur [Supiot\_1993\_1] ou dans les mélanges d'azote et de gaz rares [Sá\_1997, Krčma\_2009]. La position du maximum d'émission est dépendante des conditions expérimentales (pression et débit du gaz, puissance, fréquence d'excitation, ...). Cette position se situe autour de 6 – 8 ms alors que la fin de l'IS se trouve autour de 20 ms. Par ailleurs, l'IS se caractérise par les émissions conjointes des systèmes  $1^+$  et  $2^+$  de  $N_2$  et  $1^-$  de l'ion  $N_2^+$ . Au-delà de cette zone, on trouve la zone de la post-décharge lointaine<sup>5</sup> qui se forme indépendamment de l'IS. La PDL est caractérisée par la présence des atomes d'azote en quantité importante. C'est une des raisons pour laquelle ce milieu est particulièrement utilisé pour les différents processus de traitement de surfaces. Théoriquement, il est possible également d'utiliser l'IS à cette fin, mais au contraire de la PDL, elle nécessite une excellente pureté ce qui peut être problématique dans le cas d'applications industrielles. De plus, la température du gaz est plus élevée dans l'IS ( $T_g \sim 500$  K) qu'en PDL (quasiment la température ambiante) et la cinétique de l'IS est nettement plus complexe faisant intervenir des espèces vibrationnellement très excitées,  $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$  principalement, et des électrons. Ces vecteurs d'énergie, pouvant être plus agressifs vis-à-vis des surfaces en regard, ne sont pas forcément adaptés aux procédés envisagés. Par ailleurs, l'IS se caractérise par une même quantité d'atomes d'azote que la PDL, les densités associées étant dans la gamme  $10^{20} - 10^{21} \text{ m}^{-3}$  [Mazouffre\_2001]. Les valeurs de densité peuvent varier selon les conditions de pression, de puissance et de fréquence [Mérel\_1998].

De nombreux travaux antérieurs ont porté sur l'étude des post-décharges d'azote. L'IS se distingue de la PDL par une cinétique plus complexe qui n'est toujours pas parfaitement comprise. Le lecteur est invité à consulter des travaux impliquant l'équipe de l'IEMN [Supiot\_1995, Foissac\_2000\_1, Sadeghi\_2001] et des équipes portugaises [Sá\_1997, Guerra\_2004], pour plus de détails relatifs à ce milieu. Nous allons nous concentrer dans le prochain paragraphe sur les études concernant la post-décharge lointaine dans le mélange  $N_2-O_2$ .

<sup>4</sup> termes anglais : « short-lived afterglow », « short-duration afterglow » ou « pink afterglow » à cause de sa couleur

<sup>5</sup> termes anglais : « long-lived afterglow », « late afterglow » ou « Lewis-Rayleigh afterglow »

### **B-1.4. Plasma des mélanges $N_2-O_2$**

La thématique des post-décharges dans les mélanges  $N_2-O_2$  a été considérablement traitée pour diverses raisons. Les études géophysiques ont été un moteur pour soutenir la recherche sur des décharges dans l'air au travers de la production de données expérimentales pour alimenter la construction de modèles pour des problèmes liés à la chimie de la haute atmosphère [Peterson\_2009, Pavlov\_2011] et à la réentrée d'objets depuis l'espace [Kosygi\_1992, Dilecce\_1999, Marinov\_2012]. Par ailleurs, du point de vue des applications industrielles, les post-décharges en général sont des milieux particulièrement adaptés pour la réalisation des nombreuses applications dans le domaine des traitements de surfaces nécessitant une température du gaz peu élevée ( $\sim 300 - 400$  K), des particules énergétiques (atomes, espèces vibrationnellement excitées, espèces métastables) et un milieu homogène. Ensuite, la cinétique complexe des post-décharges  $N_2-O_2$  les rend également intéressantes pour la recherche fondamentale. Ces milieux permettent d'observer et d'analyser de nombreux processus collisionnels qui gouvernent les productions et destructions des espèces en absence d'électrons. L'utilisation de mélange  $N_2-O_2$  comme gaz plasmagène permet un grand nombre d'applications industrielles. On peut mentionner la stérilisation par plasma et autres applications biomédicales [Philipe\_2002, Boudam\_2010, Moisan\_2013, Levif\_2014, Chichti\_2013, Duday\_2013], le nettoyage et la dépollution [Iwasaki\_2007], la gravure des polymères [Lin\_1988], la croissance de films minces [Barnes\_2004] ou le traitement des surfaces [Abou Riche\_2010, Quédé\_2009].

Ce qui touche la recherche fondamentale, nombre de travaux théoriques et expérimentaux existent concernant les post-décharges lointaines de  $N_2-O_2$  dans le domaine de pressions inférieures à 1000 Pa. Les travaux théoriques sont des modèles cinétiques globaux prenant en compte un grand nombre de mécanismes afin de simuler les évolutions temporelles et spatiales des espèces dans leurs états fondamental et excités. Il s'agit des espèces moléculaires (azote, oxydes d'azote, ozone) et atomiques (atomes d'azote et d'oxygène). Les très nombreux travaux des équipes portugaises [Guerra\_2004, Pintassilgo\_2005, Loureiro\_2011, Kutasi\_2007] détaillent des schémas des réactions de la post-décharge lointaine du mélange  $N_2-O_2$ . Une grande part de ces études est consacrée à la modélisation dans le but de caractériser et optimiser le procédé de la stérilisation par plasmas. Ces auteurs ont travaillé sur une décharge microonde aux fréquences 2450 et 915 MHz et des pressions comprises entre 133 et 1333 Pa [Pintassilgo\_2005, Kutasi\_2006, Pintassilgo\_2007, Kutasi\_2007\_1]. Ces modèles sont complétés avec un modèle hydrodynamique 3D pour illustrer les profils des densités dans le réacteur de stérilisation. Gordiets *et al.* ont comparé les résultats de la modélisation avec l'expérience dans une décharge DC en écoulement [Gordiets\_1993, Nahorny\_1995]. Ils ont étudié la cinétique des atomes d'azote et d'oxygène et des molécules NO aux pressions de centaines de Pa. L'équipe de Ricard *et al.* se consacre sur l'étude expérimentale, par titrage NO notamment, des décharges RF et microonde couplée avec des considérations cinétiques ou un simple modèle de la cinétique [Boudam\_2007, Ricard\_2001, Ricard\_2010, Bernardelli\_2011, Kang\_2012, Ricard\_2013]. Ces études s'intéressent principalement aux concentrations des atomes d'azote et d'oxygène, aux distributions vibrationnelles des espèces, aux changements dans les propriétés de la PDL dans un mélange  $N_2-O_2$  et aux processus principaux de la PDL. Cartry et Cernogora ont utilisé les méthodes de la spectroscopie optique d'émission et absorption dans l'UV lointain pour l'étude d'une décharge pulsée aux pressions 66 – 266 Pa afin de suivre les évolutions temporelles des espèces  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$ ,  $NO(A^3\Sigma)$ ,  $NO(B^2\Pi)$ ,  $N(^4S)$  et

O(<sup>3</sup>P) [Cartry\_1999]. Ces auteurs ont également développé un modèle cinétique permettant de déterminer la concentration absolue de l'état NO(X<sup>2</sup>Π) et d'étudier la densité de la molécule métastable N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>).

On peut citer également, parmi les articles importants, les travaux d'un groupe tchèque de Kudrle, concernant une décharge microonde excitée par une cavité surfatron entre 200 et 1100 Pa [Vašina\_2004]. Dans cet article, une étude expérimentale par titrage NO qui fournit les concentrations absolues des atomes d'azote et d'oxygène est exposée. Par ailleurs, Mrázková *et al.* étudie l'effet de l'addition de O<sub>2</sub> en décharge et en post-décharge sur la dissociation de l'azote [Mrázková\_2009]. Une augmentation des concentrations des atomes d'azote est obtenue en ajoutant O<sub>2</sub> en post-décharge à l'inverse de l'addition de O<sub>2</sub> en décharge. Ce fait n'a pas pu être expliqué par le modèle développé. Processus en surface ont également été étudiés expérimentalement, en particulier la production d'oxydes d'azote par recombinaison N+O [Pejaković\_2008].

### B-1.5. Conclusion partielle

Malgré le fait que nous avons à disposition un grand nombre d'articles sur le sujet des post-décharges N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, les connaissances sur ces milieux à fort potentiel mais complexes sont loin d'être complètes. On constate surtout un manque concernant des travaux expérimentaux offrant la possibilité de valider les résultats des modélisations. De plus, il peut être nécessaire de développer des modèles avec un nombre restreint de réactions pour rendre leur interprétation plus aisée et également des modèles couplant cinétique et transport. Par ailleurs, comme ces milieux plasma impliqués industriels, il est nécessaire d'établir une liaison claire entre les conditions d'excitation du plasma et la chimie résultante.

Ainsi, à l'issue de cet état de l'art relatif aux décharges et post-décharges créées dans les mélanges N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, nous avons défini les objectifs suivants :

(i) Etude expérimentale de la PDL d'un plasma N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (pourcentage d'oxygène inférieur à 25 %) et d'un plasma N<sub>2</sub> avec ajout de O<sub>2</sub> (mêmes proportions). Nous avons utilisé les méthodes de la spectroscopie optique d'émission pour suivre les concentrations relatives des principaux émetteurs (N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>), NO(B<sup>2</sup>Π), NO(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) et NO<sub>2</sub>( $\tilde{A}^2B_2$ )) et la spectrométrie de masse pour les atomes d'azote dans l'état fondamental (N(<sup>4</sup>S)) et détecter les éventuelles autres espèces à longue durée de vie (O(<sup>3</sup>P), NO(X<sup>2</sup>Π) et NO<sub>2</sub>( $\tilde{X}^1A_1$ )).

(ii) Etude par la modélisation cinétique temporelle 0D pour rendre compte de la cinétique des espèces principales dans leurs états fondamental ou excités, présents dans la post-décharge (notamment : N(<sup>4</sup>S), O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>), O(<sup>3</sup>P), NO(X<sup>2</sup>Π), NO<sub>2</sub>( $\tilde{X}^1A_1$ ), O<sub>3</sub>( $\tilde{X}^1A_1$ ) et N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν)). Un modèle stationnaire a été utilisé afin de pouvoir comparer les évolutions des densités des espèces émettrices, NO(B<sup>2</sup>Π) et NO<sub>2</sub>( $\tilde{A}^2B_2$ ), caractéristiques des équilibres du milieu réactif local, avec les données expérimentales correspondantes, et ainsi d'affiner le modèle temporel.

Les chapitres à venir s'attacheront, tout d'abord, à décrire les différents aspects liés aux dispositifs expérimentaux, notamment la géométrie du réacteur et ses conditions de fonctionnement, et aux méthodes des diagnostics employés (spectroscopie optique d'émission et spectrométrie de masse) et de calcul d'établissement du lien position-temps par la simulation de l'écoulement. Ensuite, les résultats provenant des

mesures spectroscopiques en émission de l'UV jusqu'au proche IR et de spectrométrie de masse sont présentés en fonction du débit de O<sub>2</sub> ajouté, paramètre majeur de l'étude. Répondant aux deux situations expérimentales, les résultats des calculs sont présentés et discutés.

Les résultats préliminaires concernant cette partie ont été présentés oralement lors des « Journées UGéPE Nord Pas-de-Calais » en mai 2012 et juin 2013.

# **B-2.**

## ***Source et moyens d'étude***

---

*Nous présentons dans ce chapitre les dispositifs expérimentaux mis en œuvre afin de réaliser l'étude de la post-décharge de plasmas microonde entretenus dans les mélanges  $N_2-O_2$  qui fait l'objet de la partie B. Les conditions d'études et le schéma de la manipulation sont présentés. Des détails sur les dispositifs expérimentaux sont ensuite donnés. Dans les paragraphes suivants, les dispositifs de diagnostic, le spectromètre de masse et les dispositifs spectroscopiques, seront décrits. Enfin, nous présentons les principales espèces détectées dans les milieux sondés par les méthodes de spectroscopies optiques d'émission et spectrométrie de masse.*

## ***B-2.1. Conditions expérimentales***

La décharge et la post-décharge créées par une cavité microonde (433 MHz) ont été étudiées dans des mélanges N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. L'oxygène a été introduit à partir de deux points d'injection, soit dans la zone en amont de la décharge soit dans la zone de la post-décharge lointaine. Le débit d'azote, noté Q(N<sub>2</sub>), a été maintenu constant à 1500 sccm tandis que les débits d'oxygène injecté en décharge et post-décharge varient respectivement de Q(O<sub>2</sub>)<sub>D</sub> = 0 – 500 sccm et Q(O<sub>2</sub>)<sub>PDL</sub> = 0 – 200 sccm. Ces valeurs correspondent respectivement aux pourcentages suivants : 0 – 25 % et 0 – 11,8 %. Pour des pourcentages d'oxygène ajouté suffisamment faibles ( $0 \leq Q(O_2)_{D/PDL} \text{ (sccm)} \leq \sim 20$ ) la pression totale,  $p_T$ , ne change pas et est égale à 440 Pa. Au dessus de  $\sim 20$  sccm, la valeur de  $p_T$  augmente légèrement et vaut la somme des pressions partielles d'azote et d'oxygène ( $p_T = 500$  Pa à Q(O<sub>2</sub>)<sub>D</sub> = 500 sccm et  $p_T = 460$  Pa à Q(O<sub>2</sub>)<sub>PDL</sub> = 200 sccm). La puissance utile, donc transférée au plasma,  $P_u$ , a été fixée à 250 W.

## ***B-2.2. Dispositifs expérimentaux***

### ***B-2.2.1. Schéma et description de la manipulation***

La figure B-2.-1. montre le schéma de la manipulation permettant la création du plasma en écoulement ainsi qu'une photo pour mieux situer les éléments composant le dispositif. Le montage est constitué d'une cavité coaxiale comme source de plasma (voir paragraphe B-2.2.2.), d'un tube à décharge, d'un réacteur de dépôt (voir paragraphe B-2.2.3.) ainsi que d'un système de pompage. Une partie de la manipulation constitue la connexion entre le spectromètre de masse et le réacteur de dépôt. Cette connexion, marquée sur le schéma comme chambre intermédiaire, sera détaillée dans le paragraphe B-2.5.2.. Les dispositifs spectroscopiques et de spectrométrie de masse feront l'objet respectivement des paragraphes B-2.3. et B-2.5..

Nous pouvons définir trois zones de pressions dans l'ensemble du dispositif,  $p_1$ ,  $p_2$  et  $p_3$ . L'ensemble constitué du tube à décharge et du réacteur de dépôt est à la pression  $p_1$ . Cette pression correspond donc à la pression totale  $p_T$  du mélange gazeux qui est une caractéristique des conditions expérimentales (déjà introduite dans le paragraphe B-2.1.). Cette pression est maintenue par une pompe à palette ( $35 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) équipée d'un Roots Alcatel ( $280 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ). L'installation du spectromètre de masse a nécessité la mise en place d'un pompage différentiel ainsi une pression  $p_2 \sim 1$  Pa est maintenue grâce à une pompe à palette au niveau de la chambre intermédiaire. Enfin, la pression  $p_3$  est la pression sous laquelle l'équipement de spectrométrie de masse fonctionne. Cette pression est égale à  $p_3 \sim 10^{-4}$  Pa grâce à un système de pompage de marque Pfeiffer (TSU 071 E) constitué de pompes à membrane et turbomoléculaire. Plus d'informations sur l'installation de la chambre intermédiaire et sur l'extraction des ions du plasma seront données dans le paragraphe B-2.5.2.. Par ailleurs, pour mesurer  $p_1$  et  $p_3$  nous utilisons respectivement une jauge de type Pirani (Edwards PRH 10) et une jauge de type Pirani combinée avec une jauge à ionisation à cathode froide (Pfeiffer PKR 261). Pour mesurer  $p_2$  des jauges de types Pirani et Baratron, respectivement Edwards PRH 10 et MKS 12, ont été utilisées.

Le mélange des gaz  $N_2$ - $O_2$  (pureté : 99,999 % pour l'azote et l'oxygène) est injecté perpendiculairement au tube à décharge. Par ailleurs, l'oxygène peut être injecté en aval de la décharge dans la zone de PDL par des injecteurs circulaires en verre ou en inox (voir paragraphe B-2.2.4.). Les débits d'azote et d'oxygène sont contrôlés par les régulateurs de débit massiques de type MKS et TYLAN. Afin de pouvoir faire varier la proportion d'oxygène dans le mélange gazeux de 0 à 25 %, nous avons eu à disposition des régulateurs pouvant injecter au maximum 10, 20, 200 et 500 sccm de  $O_2$ .

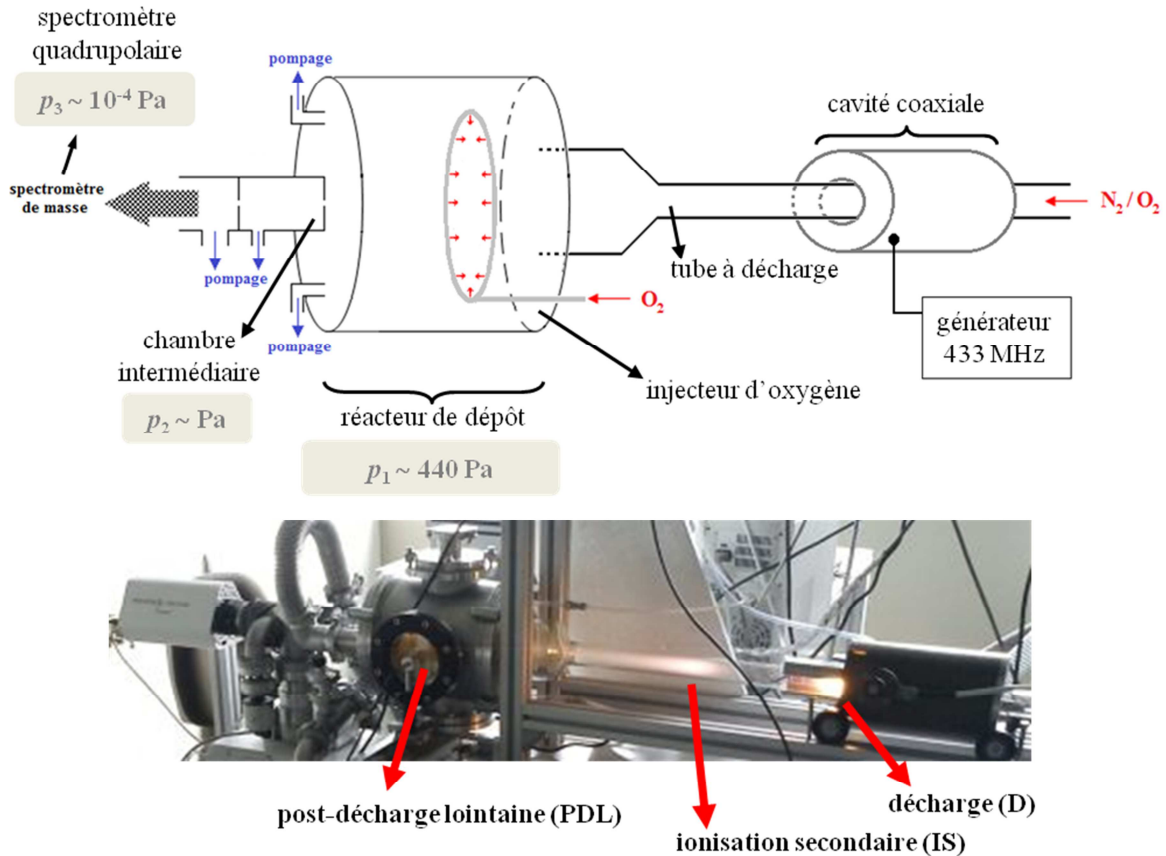


Fig. B-2.-1. : Schéma et photo de la manipulation.

Un tube à décharge en pyrex et constitué de deux parties de différents diamètres a été utilisé. La longueur de la partie du tube de diamètre interne 3,8 cm est de 80 cm. Vers la connexion avec le réacteur de dépôt, le diamètre interne du tube augmente progressivement de 3,8 jusqu'à 10 cm et ce sur une longueur de 10 cm. Cette forme finale ressemblant à une cloche a été imaginée afin d'assurer une transition progressive de l'écoulement entre l'entrée et le centre du réacteur.

### B-2.2.2. Source de plasma

La source de plasma est une cavité microonde coaxiale résonante conçue par Christian Dupret au sein du laboratoire GÉPIFRÉM [Dupret\_1993]. Le schéma de cette source est illustré sur la figure B-2.-2.. La cavité est constituée d'un tube extérieur en laiton (longueur de 23 cm) et d'un manchon métallique comme

conducteur interne (longueur de 19,5 cm). Le générateur est connecté à la cavité avec un câble coaxiale par une prise de type N. La cavité est excitée par couplage capacitif qui permet d'obtenir un champ électromagnétique intense au niveau du gap, région de 2,5 cm de long entre la paroi intérieure et le conducteur interne. L'endroit d'injection de la puissance satisfait la condition de résonance pour  $\lambda/4$ , qui correspond à la fréquence de 433 MHz. L'accord de la cavité est assuré par réglage du condensateur  $C_0$  et grâce à un boîtier interne au générateur. La mesure des puissances incidente et réfléchie permet de déterminer la puissance utile  $P_u$ , employée pour générer le plasma. Un flux d'air comprimé est injecté à l'intérieur de la cavité au niveau du gap pour éviter la fusion du tube aux hautes puissances.

Un cache métallique ou piège à onde fixé sur la face avant de la cavité permet d'assurer une meilleure propagation de l'onde. Cette pièce d'une longueur de 11 cm est percée de 18 trous de diamètre 0,3 cm, permettant la fixation de la fibre optique afin d'étudier les émissions de la zone de décharge. La distance entre les trous est de 0,5 cm.

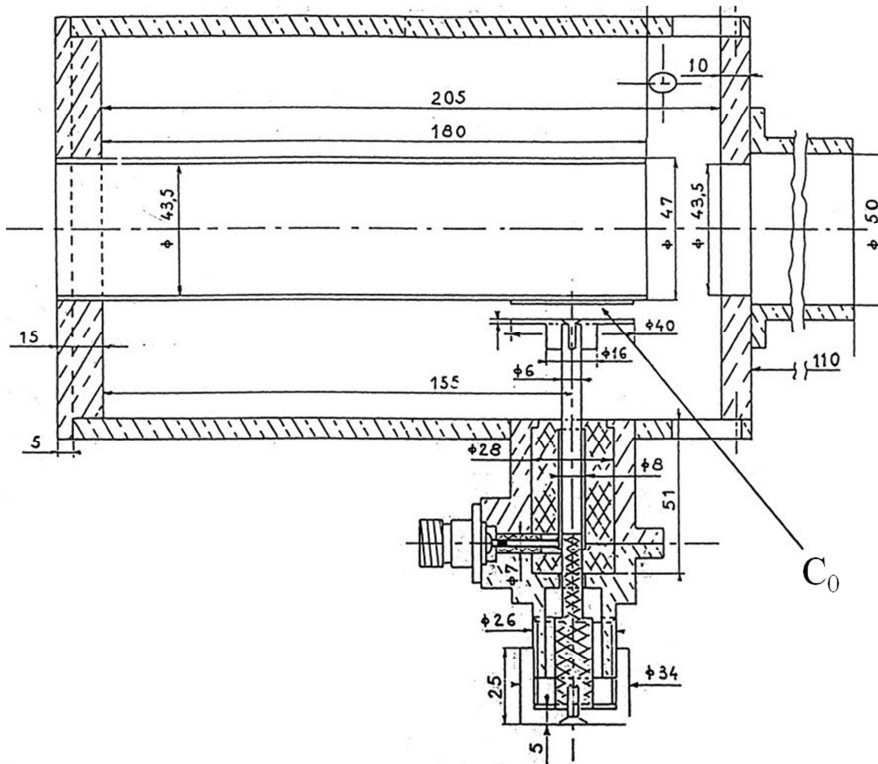


Fig. B-2.-2. : Schéma de la cavité microonde.

### B-2.2.3. Réacteur de dépôt

La PDL se forme principalement dans la partie cylindrique (un diamètre intérieur de 21 cm et une longueur de 24 cm) et en inox de notre réacteur comme le montre la figure B-2.-3.. Les parois intérieures ont été doublées par une feuille d'aluminium permettant une recombinaison moins importante des atomes d'azote. La mise en œuvre du diagnostic spectroscopique a nécessité le sablage de la surface de la paroi en



regard du flux axial, afin de réduire les réflexions provenant des zones en amont (IS et D). Le pompage du système est symétrique afin d'en limiter les perturbations sur l'écoulement.

Deux injecteurs circulaires de gaz, illustrés sur la figure B-2.-4., l'un en verre et l'autre en inox, de diamètres respectifs de 17 et 6,9 cm, ont été placés aux distances respectives de 1,2 et 6,5 cm de la face du réacteur située juste en aval de IS. De plus, ces injecteurs sont centrés sur l'axe du réacteur. Les tubes qui forment les injecteurs en verre et en inox ont des diamètres internes de 0,4 cm. L'oxygène circule respectivement pour l'injecteur en verre et en métal à travers 39 et 24 trous de diamètres 0,1 cm percés autour des périmètres et espacés respectivement de  $\sim 0,1$  et 0,9 cm. Dans ce travail, nous montrons des résultats en utilisant les deux injecteurs. Celui en verre, ayant un diamètre plus important, devrait permettre la diffusion des gaz plutôt vers les parois, par contre le second injecteur de diamètre nettement plus faible, devrait assurer un flux beaucoup plus centré au milieu du réacteur. Néanmoins, les différents positionnements par rapport à la paroi interne du réacteur dus à des contraintes techniques rendent impossible à vérifier cet effet. La coupe transversale du réacteur présentée par la figure B-2.-3. illustre les positions des deux injecteurs.

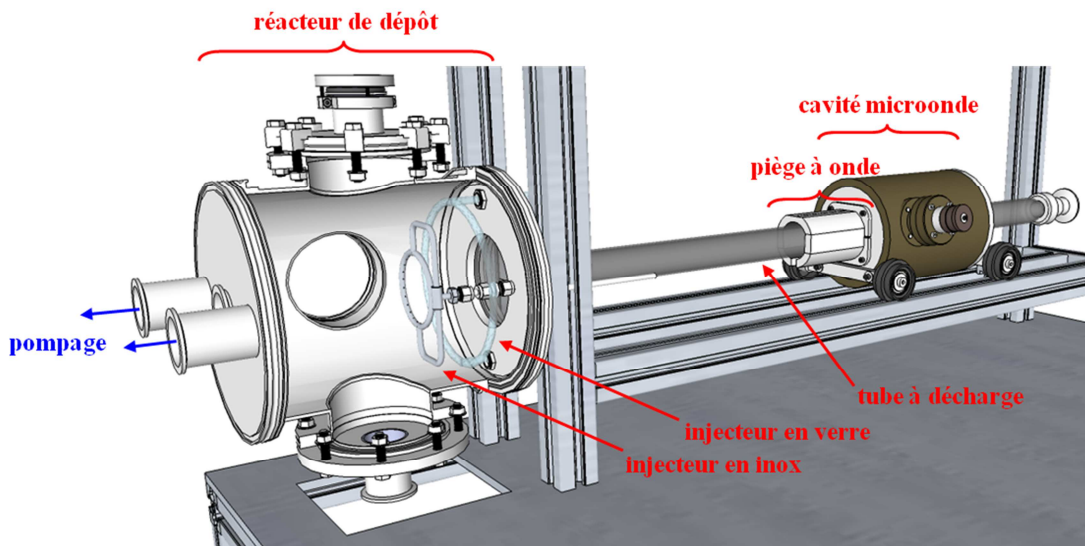


Fig. B-2.-3. : Illustration du réacteur de dépôt en 3D.

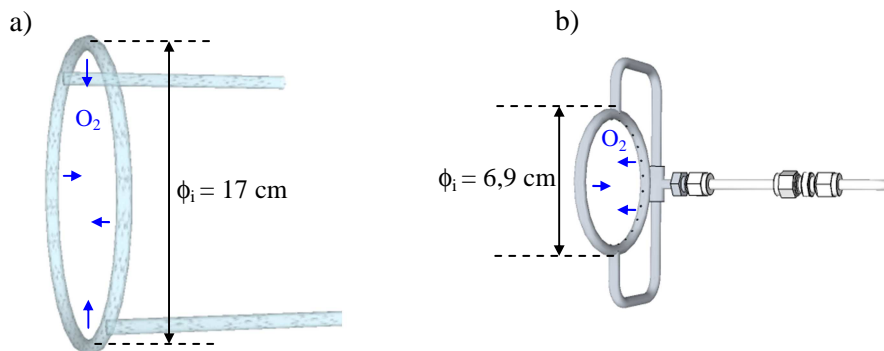


Fig. B-2.-4. : Schémas des injecteurs de l'oxygène situés dans le réacteur de dépôt : a) injecteur en verre de diamètre interne de 0,4 cm avec 39 trous autour de sa circonférence, b) injecteur en inox de diamètre interne de 0,4 cm et 25 trous autour de sa circonférence.

Comme nous l'avons déjà indiqué dans l'introduction, ce réacteur a été construit dans le but de permettre des dépôts assistés par plasma froids. Dans ce cas, en plus de l'oxygène, un précurseur, notamment le TMDSO, principalement utilisé dans ce genre de configuration [Supiot\_2006] pourra être injecté dans le mélange. Le choix du matériau de l'injecteur (verre ou inox) peut être important par rapport à la conductivité thermique du précurseur liquide. Cependant, pour l'ajout d'oxygène seul, ce facteur est insignifiant. On peut également noter que l'injecteur en inox permet un flux de gaz dirigé vers le milieu du système, c'est-à-dire à l'endroit où seraient situés les substrats conduisant probablement à des dépôts plus homogènes. De plus, la géométrie de pompage permet de ne pas modifier trop fortement la symétrie du flux axial.

### B-2.3. Dispositifs spectroscopiques

#### B-2.3.1. Spectromètres optiques utilisés

Trois dispositifs ont été utilisés afin de réaliser le diagnostic spectroscopique : Jobin Yvon HR 460, Jobin Yvon TRIAX 550 et Ocean Optics HR4000CG. Les principes de leur fonctionnement sont illustrés par les schémas de la figure B-2.-5..

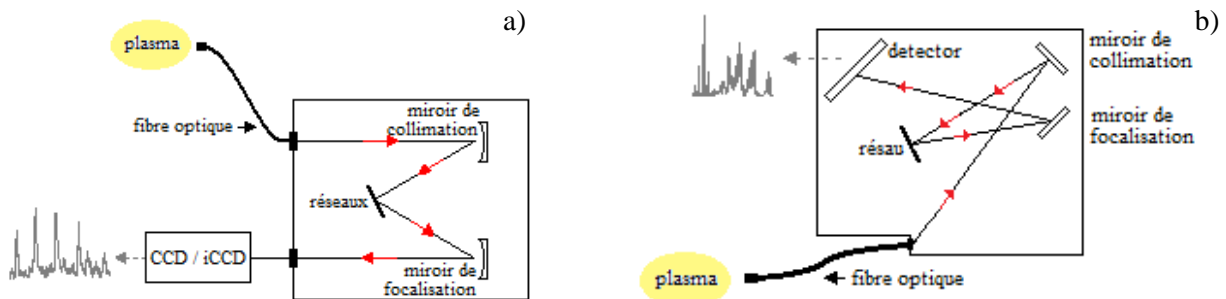


Fig. B-2.-5. : Principe des dispositifs spectroscopiques a) HR 460 et TRIAX 550 de Jobin Yvon et b) Ocean Optics HR4000CG.

Les deux dispositifs du constructeur Jobin Yvon ont la configuration Czerny-Turner (Fig. B-2.-5. a) et b)) avec une sélection motorisée des longueurs d'onde. Le dispositif HR 460 est équipé d'une caméra CCD refroidie par l'azote liquide. La distance focale est de 460 mm et les éléments diffractifs sont deux réseaux blazés à 500 (600 traits / mm) et 250 nm (2400 traits / mm). Le premier permet d'enregistrer les spectres dans le domaine spectral de 300 à 850 nm avec une résolution limite  $\Delta\lambda = 0,2$  nm à 770 nm. Avec le réseau de 2400 traits / mm, on peut avoir une résolution plus élevée (par exemple  $\Delta\lambda = 0,06$  nm à 337 nm). Le dispositif TRIAX 550 est équipé d'une camera intensifiée Andor iStar DH720 et sa distance focale est de 550 mm. Ce monochromateur contient deux réseaux blazés de 1200 et 1800 traits / mm, efficaces dans des plages de longueurs d'onde respectivement de 400 à 1300 nm et de 190 à 700 nm. Les résolutions spectrales limites données par le constructeur sont respectivement de 0,016 et 0,024 nm.

Le spectromètre d'Ocean Optics dispose d'un réseau composite, c'est-à-dire un réseau avec des régions de différents angles blazés qui permet d'obtenir une diffraction avec une bonne efficacité sur une plus large gamme de longueurs d'onde que pour des réseaux traditionnels, notamment entre 200 - 1050 nm. Les autres avantages de travailler avec ce dispositif sont un faible encombrement et la possibilité d'enregistrer rapidement et en une fois l'ensemble de la large plage spectrale. Par contre, le réseau utilisé de 300 traits / mm et la distance focale de 101 mm ne permettent pas d'avoir une très bonne résolution. En effet, une résolution limite de  $\Delta\lambda = 0,75$  nm à 546 nm est mesurée grâce à une lampe à mercure. Le détecteur utilisé est une CCD linéaire de 3648 pixels.

La réponse spectrale de l'appareil HR 460 dans le cas du réseau à 600 traits / mm déterminée grâce à un plasma d'argon pur est présenté par la figure B-2.-6. [Foissac\_2014].

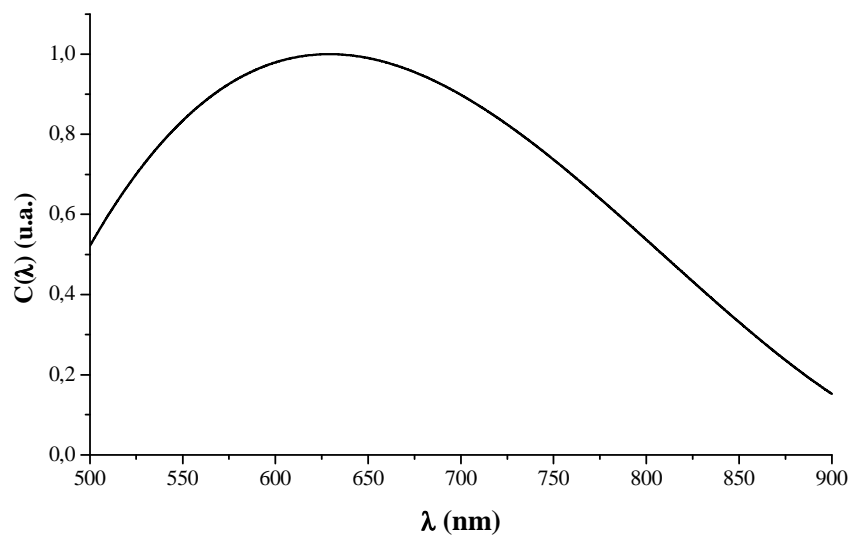


Fig. B-2.-6. : Réponse spectrale du dispositif Jobin Yvon HR 460.

Pour le dispositif TRIAX 550 on peut assumer une réponse spectrale constante car l'enregistrement des spectres est réalisé sur une étroite plage de longueurs d'onde ( $\sim 25$  nm) sur un seul domaine. En ce qui concerne le spectromètre d'Ocean Optics, la réponse spectrale pour cet appareil a été déterminée dans le cadre de cette thèse et sera présentée dans le paragraphe suivant.

### ***B-2.3.2. Mise en œuvre des spectromètres***

#### **B-2.3.2. a) Détection des signaux des post-décharge et décharge**

La figure B-2.-7. présente le schéma de la manipulation montrant les positions  $z$  de la fibre optique repérées par rapport à la fin du piège à onde. Les différentes positions d'étude sont le gap (position de D correspondant à l'endroit où est injecté la puissance au gaz), les 2<sup>ème</sup> et 9<sup>ème</sup> trous du piège à onde (positions de D), les trois positions le long du tube à décharge relatives aux maximum (position 1) et minimum (position 2) d'émission de l'IS dans le cas d'une décharge d'azote pur et à l'extrémité évasée du tube juste en

amont de la partie métallique du réacteur (position 3), et la position au milieu du réacteur de dépôt c'est-à-dire la post-décharge lointaine (position de la PDL).

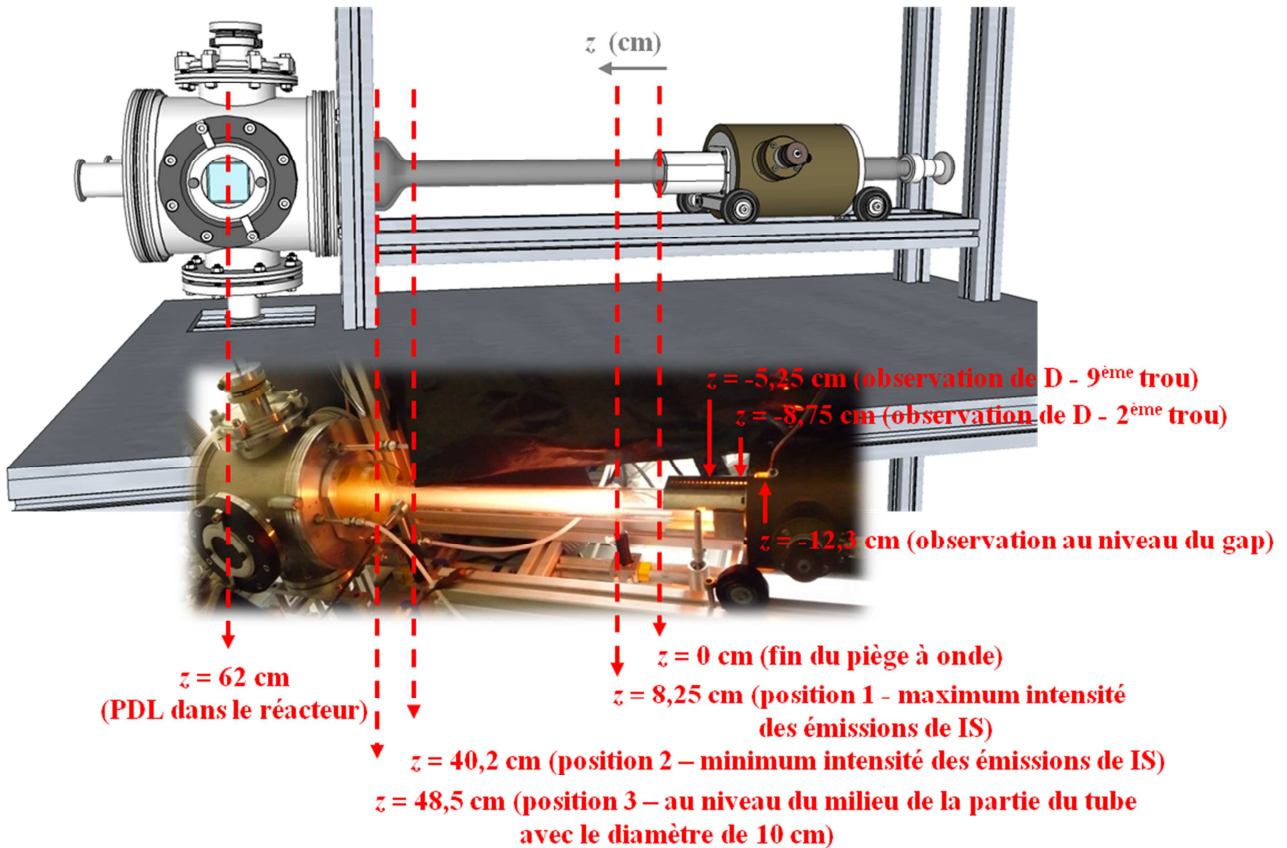


Fig. B-2.-7. : Illustration des régions diagnostiquées par spectroscopie optique d'émission.

Le volume d'intégration des émissions recueillies par la fibre optique peut être décrit comme un cône tronqué qui n'est pas le même pour toutes les positions étudiées. Dans le réacteur ce cône tronqué a les diamètres de 0,32 cm (juste en sortie du support de la fibre optique) et 6,4 cm (à la paroi opposée du réacteur) et une hauteur de 27,4 cm. Un volume de plasma nettement plus faible est prélevé dans le cas des observations à travers le tube à décharge de 38 mm de diamètre et à travers les 2<sup>ème</sup> et 9<sup>ème</sup> trous du piège à onde. La distance entre la fibre optique et la fin de la zone de détection dans ce cas est moins importante que celle correspondant au cas de la détection de l'émission dans le réacteur. Pour les positions en décharge et au niveau du tube à décharge, le volume sondé est décrit comme un cône tronqué d'une hauteur de ~ 4 cm et des diamètres de 0,32 à 1 cm. La résolution spatiale moyenne obtenue pour les mesures spectroscopiques aux positions 1 à 3 et à la D est plus importante que celle obtenue pour le diagnostic de la PDL. Néanmoins, comme tenu de l'homogénéité de cette dernière zone, cette faible résolution spatiale n'est pas un inconvénient et permet d'assurer un niveau de signal suffisant.

Le dispositif expérimental est tel que les émissions des post-décharge et décharge se forment le long du même axe en amont des émissions relatives à la PDL. A priori, il est donc possible, en dépit du sablage de la paroi opposée à l'emplacement de la fibre optique, que des contributions parasites soient détectées en PDL. Une réduction du volume analysé dans cette zone n'est pas envisageable car il en résulterait une diminution

drastique du signal qui est déjà relativement faible. La présence des signaux parasites et la manière de s'en affranchir sont détaillés dans la partie des résultats expérimentaux (paragraphe B-3.3.).

Sur la figure B-2.-7. on peut s'apercevoir que sur la face du réacteur une fenêtre est installée afin de placer un filtre passe-haut (SCHOTT CG 400, transmission au-dessus de  $\sim 400$  nm) à l'aide duquel on peut éliminer le deuxième ordre dans les spectres. Un exemple de spectre enregistré avec et sans le filtre est montré dans le paragraphe B-2.6..

### B-2.3.2. b) Réponse spectrale du spectromètre Ocean Optics HR4000CG

La réponse spectrale du dispositif Ocean Optics HR4000CG a été déterminée à l'aide d'une lampe halogène commerciale en utilisant la loi de Planck du rayonnement du corps noir. La figure B-2.-8. illustre les courbes du corps noir, calculée à la température  $T_{CN} = 2800$  K, et d'émission de la lampe à halogène mesurées par le dispositif Ocean Optics. La réponse spectrale du dispositif est obtenue à partir des courbes précédentes. En effet l'interpolation entre 250 et 1120 nm de la courbe résultant de la division du spectre expérimental avec le spectre théorique du corps noir nous fournit la réponse spectrale. La température du filament de la lampe halogène est déduite grâce au dispositif HR 460 dont la réponse spectrale montrée sur la Fig. B-2.-6., est connue. La figure B-2-9 illustre la détermination de cette température.

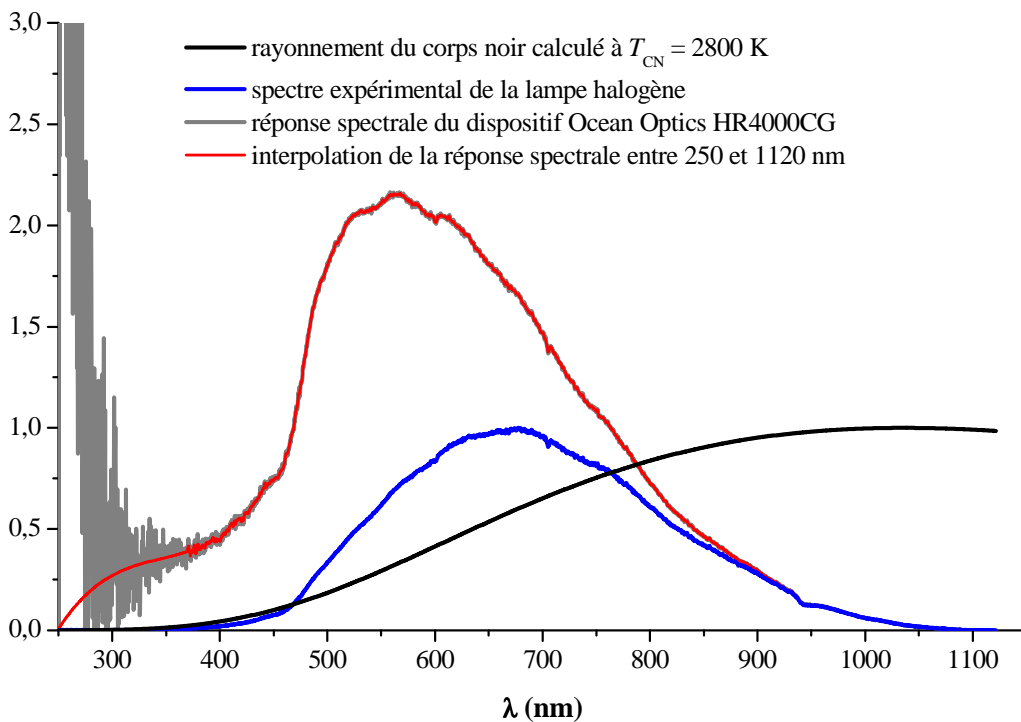


Fig. B-2.-8. : Réponse spectrale du dispositif Ocean Optics HR4000CG.

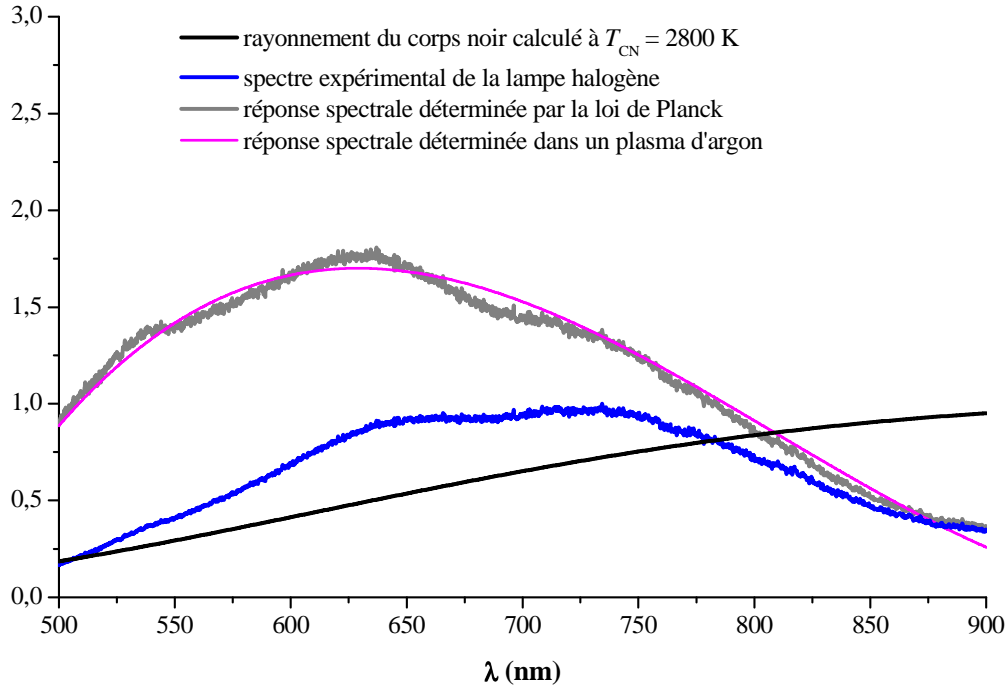


Fig. B-2.-9. : Détermination de la température de la lampe halogène à l'aide du dispositif HR 460.

### B-2.4. Simulations à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®

La géométrie du réacteur a été introduite dans un modèle multiphysique COMSOL 4.2.0. permettant de simuler l'écoulement dans le système étudié. Le calcul dans ce logiciel est basé sur les équations hydrodynamiques de Navier-Stokes. Le premier pas pour effectuer la simulation est la construction d'une maille. COMSOL® utilise la méthode des éléments finis<sup>6</sup>, où la précision de la solution est liée à la taille de la maille. Celle-ci a été choisie en tenant compte des limites du temps de calcul et des moyens des ordinateurs. La figure B-2.-10. montre la maille utilisée dans notre calcul.

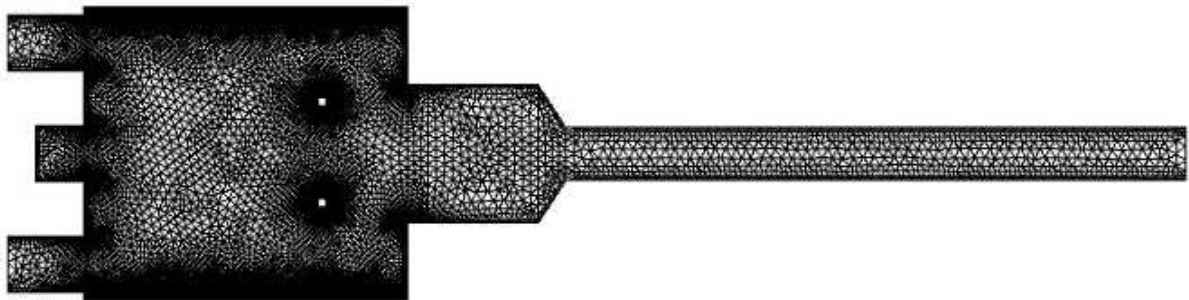
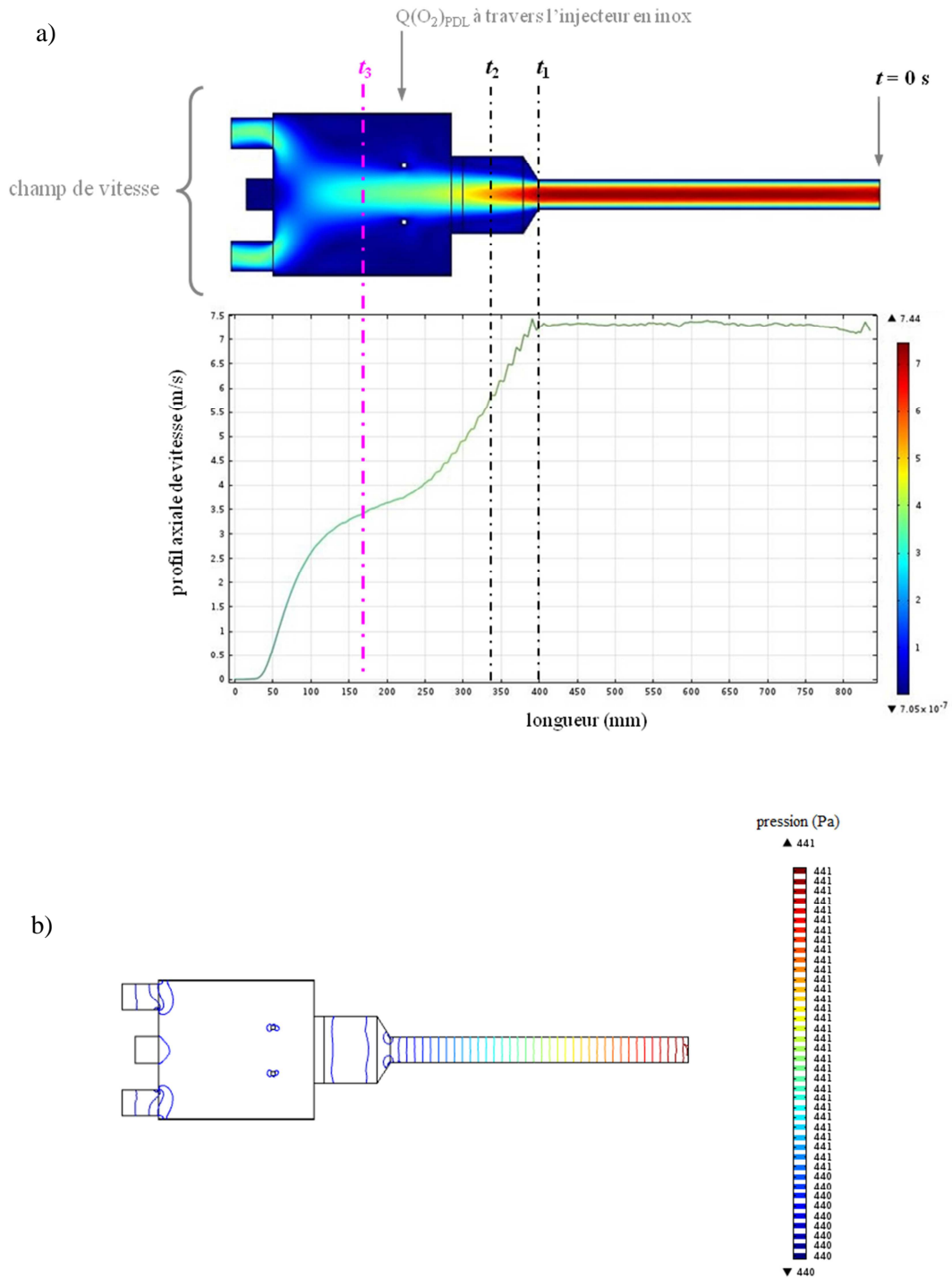


Fig. B-2.-10. : Illustration de la maille du calcul de l'écoulement dans le cas de la présence de l'injecteur en inox repéré par les deux carrés blancs.

<sup>6</sup> en anglais : FEM - Finite Element Method



**Fig. B-2-11.** : Représentation des a) champ et profil de vitesse et b) du champ de pression dans le système résultant de la simulation de l'écoulement dans l'azote pur et dans le cas de la présence de l'injecteur en inox.

L'approximation de l'écoulement dans le réacteur peut être faite en supposant un écoulement laminaire. La vitesse présente alors un profil radial de type Poiseuille, lorsque le régime est établi. Ainsi, la vitesse au centre,  $v_i$ , vaut deux fois la vitesse moyenne,  $v_g$  (définie dans le paragraphe B-1.2.). Si l'hypothèse de Poiseuille (régime laminaire établi) est parfaitement justifiée dans le cas du tube de petite section, elle constitue une approximation grossière dans les deux sections de plus grand diamètre où une structure

d'écoulement en jet apparaît. Nous maintiendrons néanmoins cette approche dans la suite du document. Le gradient de la température entre les zones D et PDL est négligé. Une représentation du profil de vitesse axial calculé à la température du gaz  $T_g = 300$  K est faite sur la figure B-2.-11. a). La figure B-2.-11. b) présente le champ de pression calculé dans le système. En revanche, une correction doit être faite en considérant un calcul à  $T_g = 400$  K afin de décrire les conditions d'écoulement en PDL de façon plus réaliste. La vitesse effective à une  $T_g$  donnée (dans notre cas :  $T_g = 400$  K), notée  $v_g^{T_g}$ , est reliée à la vitesse du gaz rapporté à 300 K par la relation suivante :

$$v_g^{T_g} = v_g^{300} \left( \frac{T_g}{300} \right). \quad (\text{B-3})$$

Chaque position spatiale peut être reliée à un temps de post-décharge repéré depuis l'extrémité du piège à onde. Le temps équivalent peut alors être estimé par tronçons à l'aide des relations suivantes pour les différentes positions d'intérêt (cf. figure B-2.-11.) : (i) en fin de la section de diamètre intérieur 38 mm ( $z_1 = 37,5$  cm), (ii) au niveau de la cloche (point milieu de la section de diamètre 10 cm,  $z_2 = 48,5$  cm), et (iii) au point d'observation dans le réacteur (position PDL,  $z_3 = 62$  cm) :

$$(i) t_1 (s) = 2 (z_1 (m) / v_1 (m/s)) (300 \text{ K} / T_g (\text{K}))$$

$$(ii) t_2 (s) = 2 (z_1 (m) / v_1 + z_2 (m) / v_2 (m/s)) (300 \text{ K} / T_g (\text{K}))$$

$$(iii) t_3 (s) = 2 (z_1 (m) / v_1 (m/s) + z_2 (m) / v_2 (m/s) + z_3 (m) / v_3 (m/s)) (300 \text{ K} / T_g (\text{K}))$$

Les vitesses « v » sont égales aux vitesses axiales moyennes sur le tronçon obtenues à partir de la simulation de l'écoulement à 300 K. Sur la base  $T_g = 300$  K, on peut extraire trois temps caractéristiques au-delà de  $t = 0$  (sortie de décharge),  $t_1 = 100$  ms (fin de section de petit diamètre,  $z_1 = 37,5$  cm),  $t_2 = 116$  ms (milieu de la transition de diamètre 10 cm,  $z_2 = 48,5$  cm) et  $t_3 = 203$  ms (position d'observation radiale des émissions de la PDL,  $z_3 = 62$  cm). Les temps  $t_1$ ,  $t_2$  et  $t_3$  deviennent respectivement égaux à 75, 100 et 152 ms à 400 K.

## B-2.5. Spectrométrie de masse

### B-2.5.1. Informations sur le spectromètre de masse

L'appareil utilisé pour le diagnostic par spectrométrie de masse est le model QME 200 de marque Pfeiffer Vacuum. Le système consiste en trois composants majeurs : une source d'ionisation permettant la production d'ions en phase gazeuse (« cross beam ion source »), un analyseur de type quadripolaire qui sépare les ions produits en fonction du rapport masse/charge (noté  $m/Z$ ) et des détecteurs (collecteur de Faraday ou channeltron). Tout d'abord le gaz à analyser est transformé dans la chambre d'ionisation en étant ionisé par les électrons émis par les deux filaments de tungstène (émission thermo-ionique). Ces deux filaments jouent le rôle de cathodes maintenues au potentiel V2. Le schéma de cette région du dispositif est illustré dans la figure B-2.-12.. Le faisceau d'électron est perpendiculaire au détecteur. Les ions positifs produits sont accélérés hors de l'espace de leur formation et après décélérés par le champ électrique appliqué



à la valeur du potentiel du champ de l'axe (V4). De cette manière, le temps de séjour des ions dans l'espace de leur formation est plus court réduisant ainsi les interactions entre eux et les neutres.

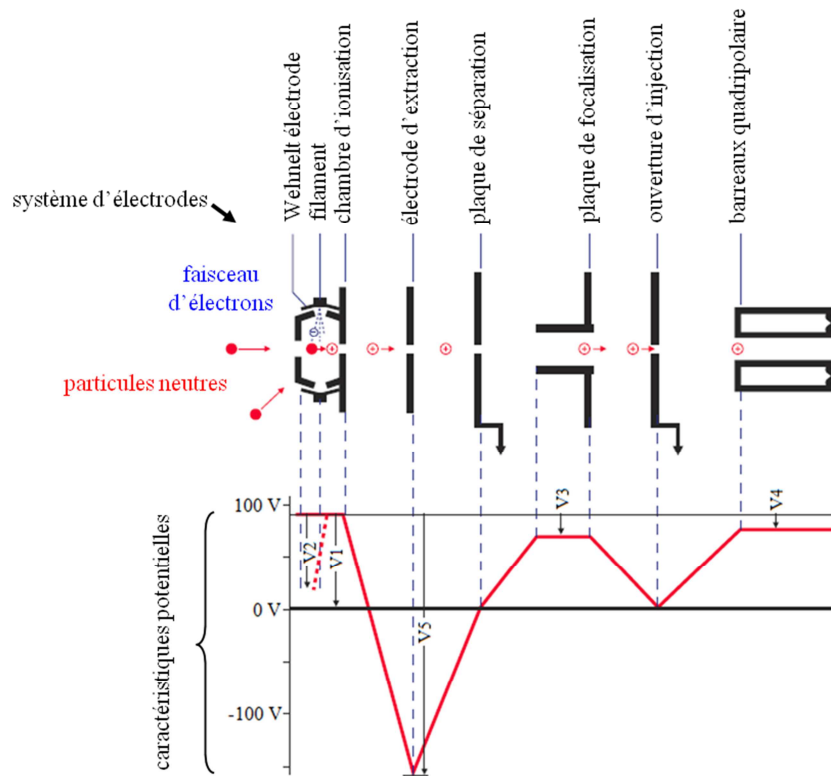


Fig. B-2.-12. : Configuration des électrodes et les potentiels caractéristiques d'une source « cross beam » [http\_4].

Comme nous avons utilisé l'oxygène, un gaz fort oxydant, les filaments de tungstène ont nécessité un dégazage régulier, c'est-à-dire le passage d'un courant d'électrons ( $I_e$ ) élevé à travers les filaments pendant quelques minutes afin de nettoyer les surfaces des couches de carbures de tungstène formées ( $WC$ ,  $W_2C$ ) et aussi d'oxydes. Ce processus est piloté par le logiciel du spectromètre. De plus, un chauffage extérieur du corps du spectromètre a été effectué, quand l'intervalle entre deux séries de mesures était long, afin d'atteindre une désorption des surfaces intérieures.

Les ions issus de la source d'ionisation sont transportés jusqu'au système de barreaux quadripolaires où ils sont séparés suivant le rapport  $m/Z$ . Cette séparation a lieu dans le champ électrique quadripolaire à haute fréquence appliqué entre les quatre électrodes. Le système est illustré sur la figure B-2.-13.. Les ions sont soumis à une tension alternative ( $V\cos(\omega t)$ ) et une tension continue ( $U$ ). Du fait de la présence du champ à haute fréquence, le trajet des ions est oscillant. Pour certaines valeurs des tensions les ions avec un rapport  $m/Z$  donné traversent le filtre, c'est-à-dire ont une trajectoire stable. Le trajet des autres ions est tel que l'amplitude de l'oscillation est trop grande. Ces espèces sont collectées par les barres du quadripôle et ne seront donc pas détectées. Le balayage du rapport  $m/Z$  est réalisé en changeant la fréquence ou, ce qui est plus pratique, la tension  $V$ . Si on fait varier le rapport des tensions continue et alternative, la résolution de masse ( $\Delta m/m$ ) est ajustable. Pour nos expériences cette résolution est de l'ordre de  $\Delta m/m \sim 0,02$ .

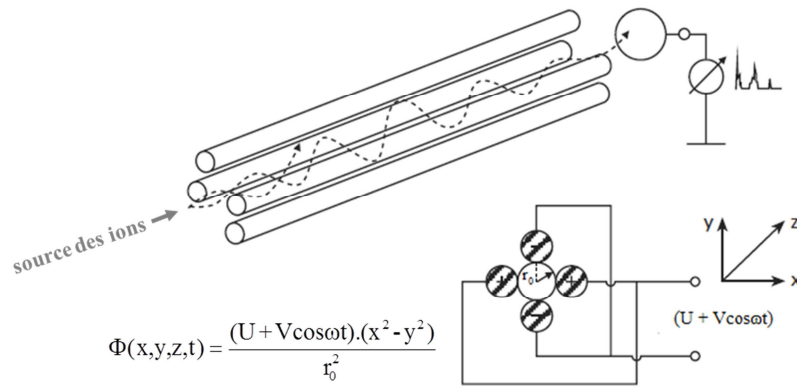


Fig. B-2.-13. : Schéma du système quadripolaire. [http\_5]

Après le filtre, les ions arrivent aux détecteurs. Le spectromètre QME 200 est équipé d'un collecteur de Faraday et d'un channeltron de type C-SEM (Continuous Secondary Electron Multiplier), schématisés sur la figure B-2.-14.. Grâce à un arrangement de C-SEM légèrement décalé de l'axe des quadripôles, les détecteurs peuvent être utilisés en parallèle avec un passage de l'un à l'autre. Le collecteur de Faraday présente les avantages d'être stable dans le temps, très résistant thermiquement et celui d'un signal indépendant de la masse. Les ions sortis du quadripôle sont neutralisés dans le collecteur de Faraday. Ce courant d'ions est converti en un signal de tension proportionnel. Une sensibilité plus importante est atteinte en utilisant le C-SEM. Dans ce cas, les ions déclenchent une avalanche d'électrons à travers les émissions des électrons secondaires qui sont ensuite multipliés le long de la dynode. Par contre la sensibilité du channeltron dépend de la masse car le coefficient pour l'émission secondaire est une fonction du rapport  $m/Z$ .

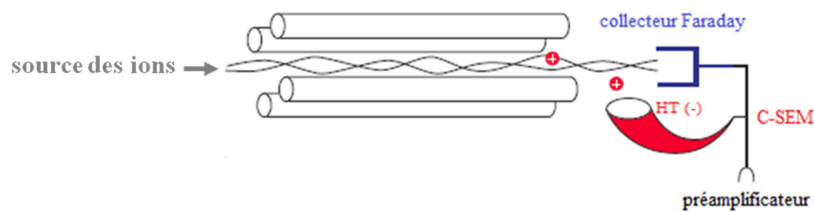


Fig. B-2.-14. : Illustration des systèmes de détection.

### B-2.5.2. Extraction des ions de la post-décharge lointaine

Comme le montre la figure B-2.-1., le spectromètre de masse a été connecté dans l'axe du dispositif plasma permettant de détecter uniquement les espèces présentes dans la PDL. L'extraction du signal provenant du réacteur de dépôt est faite à travers la chambre intermédiaire. Ces deux zones sont séparées par une pièce en aluminium percée en son milieu d'un trou. Cette chambre est pompée au moyen d'une deuxième pompe primaire créant ainsi un pompage différentiel. De cette manière, la valeur de la pression chute entre le réacteur et la chambre intermédiaire de quelques centaines à quelques Pascals. Un jet des espèces issues du réacteur plasma est ainsi formé et dirigé vers l'entrée du spectromètre de masse. La

position de la pièce de cuivre circulaire séparant la chambre intermédiaire du réacteur plasma est telle que le trou en son centre est aligné avec celui de l'entrée du spectromètre de masse. Deux pièces avec des orifices de diamètres de 250 et 500  $\mu\text{m}$  ont été utilisées. Malheureusement, l'installation de la pièce dotée de la plus petite ouverture (250  $\mu\text{m}$ ) n'a pas permis un centrage assez précis du jet entre les deux sorties de la chambre intermédiaire et aucune espèce n'a été détectée en raison de la déclinaison du jet de l'axe. Seule, la pièce avec le trou de diamètre supérieur (500  $\mu\text{m}$ ) a été utilisée. Comme nous l'avons mentionné auparavant, le dispositif du spectromètre de masse est équipé d'un système de pompage pour obtenir une pression encore plus basse dans la chambre d'ionisation du spectromètre, de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa. La réduction de la pression de quelques Pascals à ce vide poussé est nécessaire car, d'une part, l'interaction entre les espèces entrant dans l'espace d'ionisation est indésirable et, d'autre part, la limite supérieure de la valeur de pression de fonctionnement du channeltron est de  $10^{-3}$  Pa.

### B-2.5.3. Exploitation des spectres de masse

Ce paragraphe présente la méthodologie permettant de déterminer la concentration relative des atomes d'azote au moyen de la spectrométrie de masse. Nous enregistrons toujours deux spectres : l'un quand le plasma n'est pas amorcé, c'est-à-dire à  $P_u = 0$  W, et le second quand le plasma est allumé, c'est-à-dire à  $P_u > 0$  W, notés respectivement PLASMA OFF et PLASMA ON. L'exploitation des signaux est précédée par une normalisation des deux spectres (PLASMA OFF et PLASMA ON) par rapport à la masse  $m = 28$ . Cette masse, caractéristique de la molécule de l'azote, est directement proportionnelle à la pression partielle d'azote dans notre système. Comme cette pression est invariante pendant les mesures, on peut utiliser le signal de la masse  $m = 28$  comme référence. Le signal d'une masse  $m$ ,  $I_m$ , est donné par la relation suivante :

$$I_m \propto \frac{I_{\text{ON}} - I_{\text{OFF}}}{I_{\text{OFF}}} \propto [m]. \quad (\text{B-4})$$

où  $[m]$  est la concentration des espèces relatives à cette masse,  $I_{\text{ON}}$  et  $I_{\text{OFF}}$  sont les signaux lorsque le plasma est respectivement amorcé ou non.

De plus, l'intensité relative à une certaine masse,  $I_m$ , n'est pas directement proportionnelle à la concentration relative de l'espèce liée à cette masse provenant du plasma. En effet, pour obtenir cette information il ne suffit pas d'enregistrer le signal quand le plasma est allumé. Ce dernier,  $I_{\text{ON}}$ , ne comporte pas uniquement l'information sur des espèces formées dans le plasma à cause des deux processus coexistant, l'ionisation et l'ionisation dissociative détaillés dans le paragraphe suivant. Ces deux mécanismes sont responsables de l'apparition des signaux dans le spectre. La méthode d'exploitation des spectres décrite ci-dessous permet d'obtenir des informations sur les espèces formées directement dans le plasma en séparant l'ionisation de l'ionisation dissociative.

### B-2.5.4. Ionisation et ionisation dissociative

En choisissant l'énergie des électrons, soit les radicaux, soit leurs molécules parentes peuvent être ionisés. Nos principaux efforts sont de détecter les atomes d'azote et d'oxygène (avec respectivement  $m = 14$  et  $16$ ). Nous allons dans un premier temps nous concentrer sur les espèces N et leurs molécules parentes,  $N_2$ . Un facteur important afin d'obtenir une sensibilité suffisante à une masse particulière est le choix de la valeur de la tension de la cathode ( $V_2$ ) qui définit l'énergie des électrons. Pour trouver ce paramètre nous allons tout d'abord explorer les mécanismes impliqués dans l'apparition des espèces N et  $N_2$  dans le spectre de masse. Suivant leur énergie,  $E$ , les électrons émis de la cathode peuvent ioniser les atomes N et molécules  $N_2$  (si  $E > E_{\text{ionisation}}$ , où  $E_{\text{ionisation}}(N) = 14,5 \text{ eV}$  [Kim\_2002] et  $E_{\text{ionisation}}(N_2) = 15,6 \text{ eV}$  [Märk\_1975]) ou dissocier les molécules  $N_2$  (si  $E > E_{\text{ionisation dissociative}}$ , où  $E_{\text{ionisation dissociative}}(N_2) = 24 \text{ eV}$  [Rapp\_1965]). Les réactions d'ionisation de  $N_2$  et des atomes N sont les suivantes :

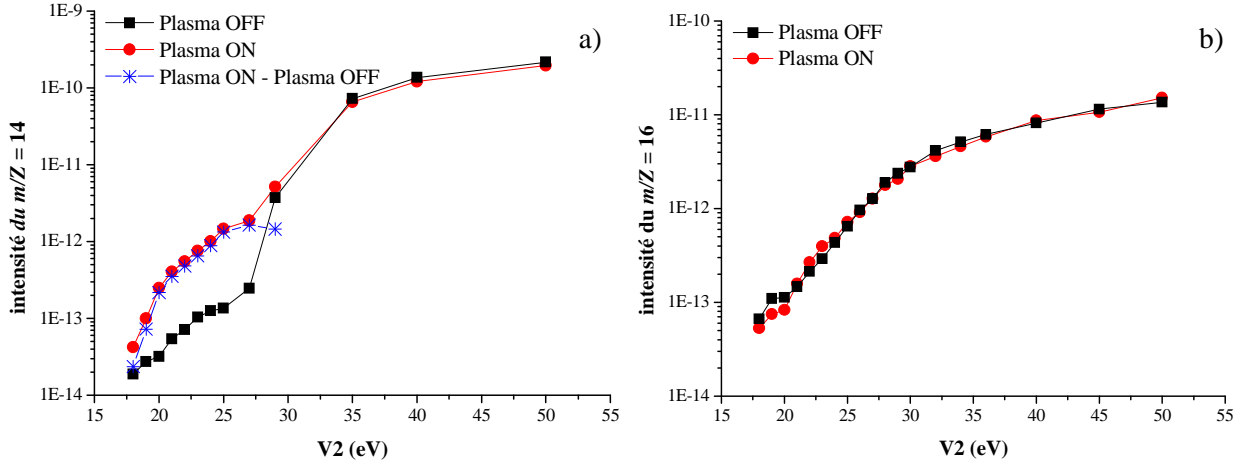


Il faut noter que l'excitation des espèces N et  $N_2$  peut également avoir lieu pour certaines énergies des électrons dans la chambre d'ionisation, mais ce sont les réactions (B-R1) à (B-R3) qui conduisent à l'apparition des ions des espèces azotées dans les spectres.

Lors de l'extraction des espèces du milieu tandis que le plasma n'est pas allumé, les ions  $N^+$  sont formés par les deux réactions (B-R2) et (B-R3). En augmentant l'énergie des électrons (en changeant le potentiel  $V_2$ ), on extrait dans un premier temps, pour la masse 14, le signal lié au processus (B-R3) dont l'énergie seuil est plus faible, puis apparaît celui provenant du processus (B-R2). Les deux signaux superposés sont dans ce cas dans un rapport constant pour une énergie donnée. La courbe correspondante est montrée sur la figure B-2.-15. a) dans le cas d'un plasma d'azote pur. En allumant le plasma, les molécules  $N_2$  se dissocient et les atomes N produits sont extraits du réacteur plasma vers la chambre d'ionisation. On observe donc une augmentation de l'intensité du signal par rapport à celui obtenu en l'absence de plasma ce qui indique la présence d'atomes d'azote dans le milieu diagnostiqué. Ainsi, en présence de plasma, le spectre obtenu est le résultat des atomes formés par les deux réactions (B-R2) et (B-R3) et la différence entre les signaux obtenus avec et sans plasma donne les valeurs correspondant aux sections efficaces relatives de la réaction (B-R3).

Le balayage de l'énergie des électrons à partir de 18 jusqu'à 50 eV nous permet de déterminer la tension  $V_2$  pour laquelle nous avons la meilleure sensibilité sur la masse 14. Pour le suivi des densités relatives des atomes d'azote dans différents mélanges  $N_2$ - $O_2$  une tension de  $V_2 = 23 \text{ eV}$  a été choisie (avec une courant des électrons de  $I_e = 0,1 \text{ mA}$ ). Cette valeur de l'énergie des électrons est encore inférieure au seuil d'énergie nécessaire pour l'ionisation dissociative, par contre, elle est supérieure au seuil d'énergie pour l'ionisation des atomes N suivant la réaction (B-R3) et permet d'obtenir une intensité suffisante pour  $m/Z = 14$ .

Sur la figure B-2.-15. b), nous montrons des courbes des intensités de la masse 16, c'est-à-dire relative aux atomes d'oxygène, en fonction de la tension de la cathode dans un plasma du mélange  $N_2$ - $O_2$ . En comparant avec la figure a) aucune différence n'est observée entre les courbes obtenues lorsque le plasma est allumé et éteint. Ainsi, les atomes d'oxygène provenant du milieu ne sont pas observables par cette méthode de diagnostic. Ce fait sera discuté dans le paragraphe suivant.



**Fig. B-2.-15.** : Signal de la masse a) 14 et b) 16 respectivement dans l'azote pur et le mélange  $N_2 - O_2$  avec  $Q(O_2)_{PDL} = 20$  sccm en fonction de la tension de la cathode (Plasma OFF = plasma éteint, Plasma ON = plasma allumé).

### B-2.5.5. Transmission en masse

L'intensité du pic,  $I_{im}$ , relatif à une particule  $i$  mesurée à une masse  $m$  peut être décrite par l'équation suivante [Douai\_2001] :

$$I_{im} \propto I_e N_{Qi} V_{Qi} \sigma_{im} \tau_m, \quad (\text{B-5})$$

où  $I_e$  est le courant des électrons,  $N_{Qi} V_{Qi}$  est le flux moléculaire dans la chambre d'ionisation,  $\sigma_{im}$  est la section efficace partielle d'ionisation et  $\tau_m$  est le coefficient de la transmission en masse du spectromètre. Ce dernier est le facteur qui caractérise le dispositif de la spectrométrie de masse de manière analogue à la courbe de réponse spectrale dans le cas du dispositif de spectroscopie optique d'émission. Afin de connaître la dépendance suivant la masse dans le cas de la transmission à travers le système quadripolaire et la sensibilité du détecteur channeltron, il est nécessaire de déterminer  $\tau_m$  pour des masses différentes. Cette constante peut être exprimée à partir de la relation (B-5). Pour des courants d'électrons et flux moléculaires donnés, indépendants du type de particule, il est possible d'évaluer de manière relative le coefficient de transmission tel que :

$$\tau_m \propto I_{im} / \sigma_{im}. \quad (\text{B-6})$$

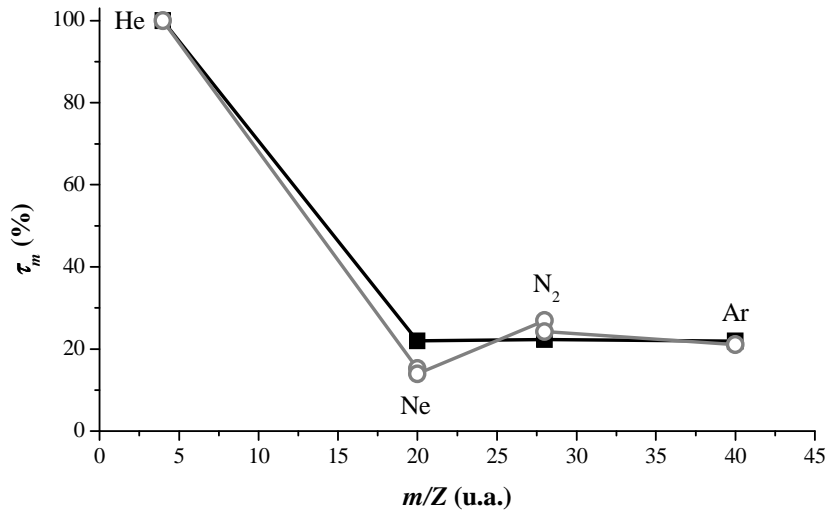
Pour notre appareillage, outre l'azote ( $m = 28$ ), les gaz rares He ( $m = 4$ ), Ne ( $m = 20$ ) et Ar ( $m = 40$ ) ont été injectés dans la chambre intermédiaire en gardant la pression  $p_2$  constante à la valeur de 3,8 Pa. La valeur de  $V_2$  a été fixée pendant toutes les mesures à 50 eV, pour toucher les seuils d'ionisation dans tous les cas. La relation (B-6) nous permet de calculer  $\tau_m$ . Nous avons extrait des spectres les intensités pour les masses considérées et utilisé les sections efficaces pour les réactions (B-R4) – (B-R6) à partir de [Rejoub\_2002], et pour la réaction (B-R7) à partir de [Freund\_1990].





La figure B-3.-16. présente les résultats obtenus. Le rapport entre les facteurs de transmission pour l'azote atomique ( $m = 14$ ) et moléculaire ( $m = 28$ ) est déterminé par extrapolation :

$$\tau_{m=28} / \tau_{m=14} = 0,5 . \quad (B-7)$$



**Fig. B-2.-16.** : Coefficients expérimentaux de transfert de masse pour He, Ne, Ar et N<sub>2</sub> normalisés par rapport à He ( $m = 4$ ) pour deux séries de mesures.

On peut noter que la transmission décroît rapidement entre les masses  $m = 4$  et 20. Par contre, le facteur de transmission entre 14 et 16 est quasiment identique ( $\tau_{m=32} / \tau_{m=16} = 0,6$ ) et donc ne peut expliquer les problèmes de détections pour l'oxygène atomique. Ceux ci doivent trouver leur origine dans des effets combinés de pertes au parois, orifice et chambre de l'ionisation. Il faut noter également que l'évolution des facteurs de transmission suivant la masse est reproductible comme le montre la figure B-2.-16..

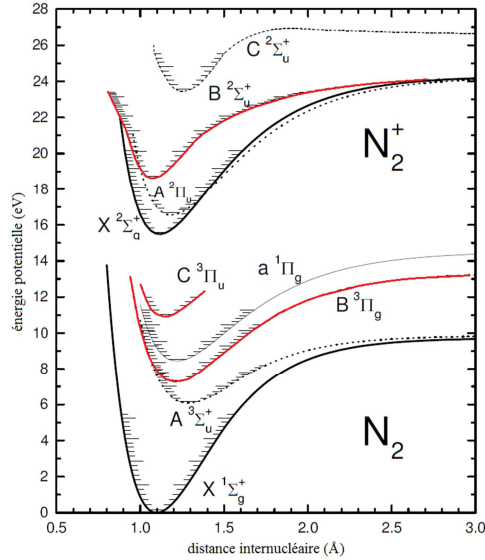
## B-2.6. Espèces détectées dans les milieux sondés

### B-2.6.1. Analyse par spectroscopie optique d'émission

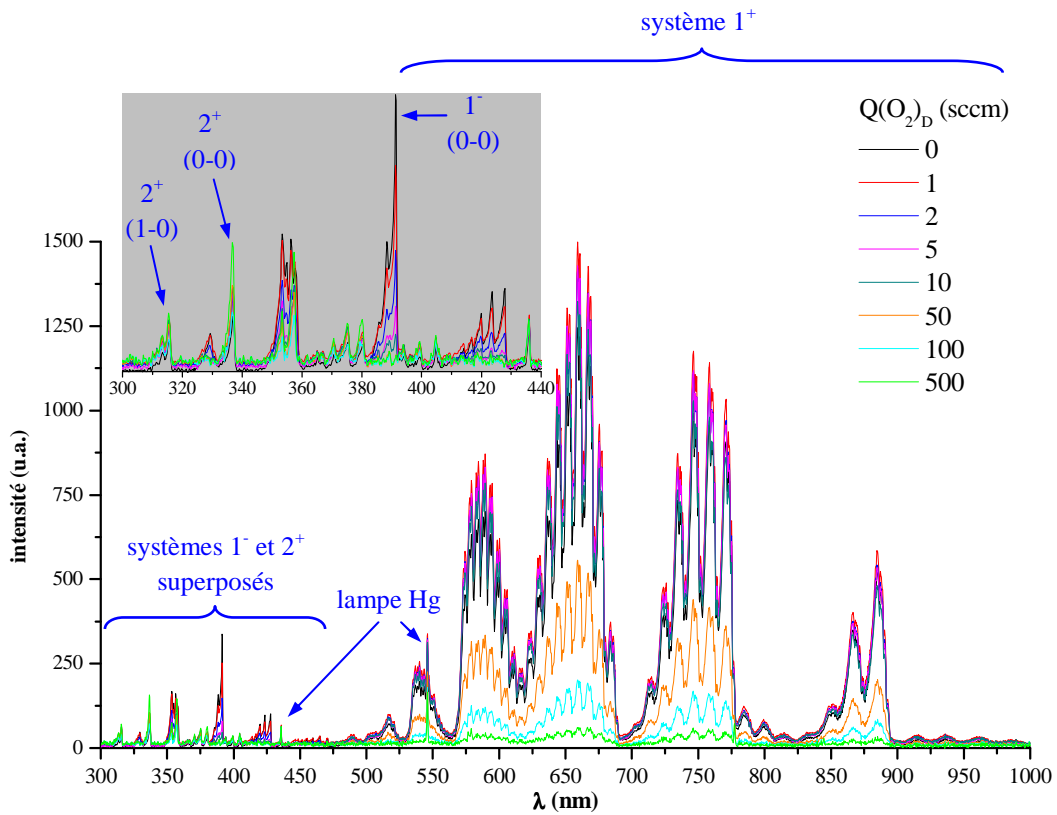
#### B-2.6.1. a) Zone de décharge

L'analyse de la décharge est effectuée en plaçant la fibre optique dans les 2<sup>ème</sup> et 9<sup>ème</sup> trous du piège à onde correspondant respectivement aux positions  $z = -8,75$  et  $-5,25$  cm et au niveau du gap à la position  $z = -12,3$  cm (la position 0 étant située à la fin de la décharge). Cette étude a été effectuée principalement à l'aide du dispositif Ocean Optics HR4000CG. Les émissions observées dans cette zone proviennent des systèmes 1<sup>+</sup> et 2<sup>+</sup> déjà introduits dans la partie précédente, et du première système négatif, noté 1', correspondant à la transition  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$  et émettant dans le domaine spectral compris entre 325 – 585 nm (cf. Annexe III). L'état excité  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  est situé à une énergie de 18,6 eV par rapport à l'état fondamental de l'azote neutre, illustré sur la figure B-2.-17. (voir également l'Annexe III).

En ajoutant de l'oxygène dans la PDL, c'est-à-dire en aval de la décharge, bien évidemment les distributions des systèmes moléculaires de cette dernière zone ne changent pas. Ce n'est pas le cas quand l'oxygène est injecté en amont de la décharge. La figure B-2.-18. présente les spectres expérimentaux dans ces conditions pour plusieurs débits d'oxygène injecté en la décharge.



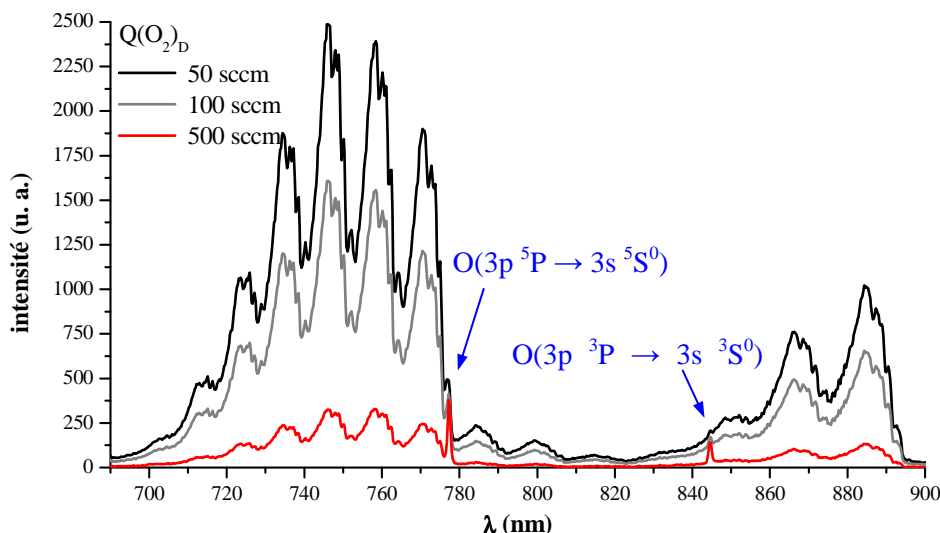
**Fig. B-2.-17.** : Courbes d'énergie potentielle simplifiées des molécules  $N_2$  et  $N_2^+$ . Les états électroniques étudiés sont marqués sur le graphe. [http\_3].



**Fig. B-2.-18.** : Spectres expérimentaux obtenus dans l'azote pur et des mélanges  $N_2 - O_2$  à la position  $z = -5,25$  cm de la décharge par le dispositif Ocean Optics HR4000CG.<sup>7</sup>

<sup>7</sup> La lampe Hg a été mise en place pour certaines expériences qui ne font pas le sujet de cette thèse.

En plus des émissions moléculaires relatives à l'azote, dans le cas de débits d'oxygène importants ajoutés en décharge nous observons pour les deux positions étudiées des raies atomiques de l'oxygène aux positions de 777,38 et 844,64 nm (correspondant respectivement aux transitions  $3p\ ^5P \rightarrow 3s\ ^5S^0$  et  $3p\ ^3P \rightarrow 3s\ ^3S^0$ ). Un exemple de ces émissions atomiques est illustré par la figure B-2.-19. présentant un spectre d'émission obtenu au niveau du 2<sup>ème</sup> trou du piège à onde. Il faut noter que ces émissions atomiques sont également visibles au niveau du gap.



**Fig. B-2.-19.** : Spectres enregistrés par le dispositif Ocean Optics HR4000CG à la position  $z = -8,75$  cm de la décharge et différents mélanges  $N_2$ - $O_2$  dans lesquels les raies relatives aux atomes d'oxygènes sont visibles.

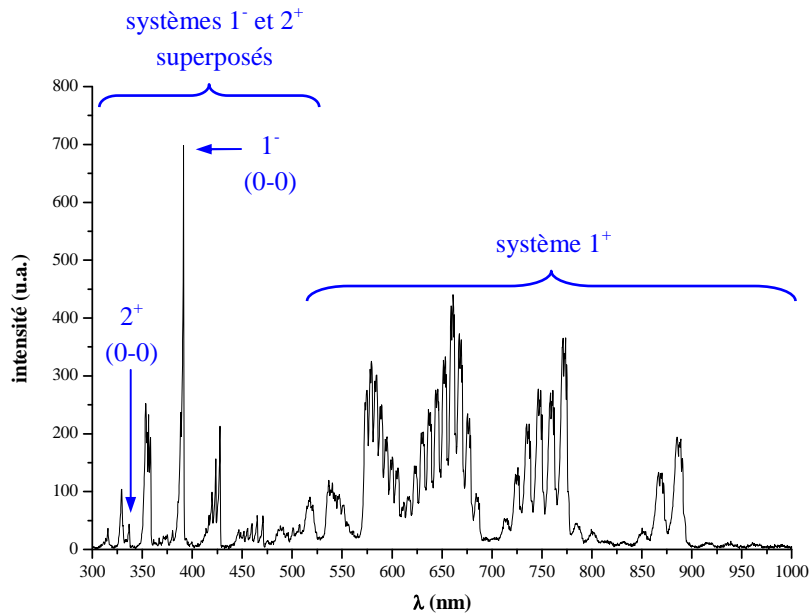
### B-2.6.1. b) Zone de proche post-décharge

Les émissions caractéristiques relatives à cette zone sont obtenues aux positions 1 à 3 correspondant respectivement à  $z = 8,25, 40,2$  et  $48,5$  cm. Les émissions de ce milieu dans le cas d'un plasma d'azote pur proviennent des systèmes  $1^+, 2^+$  et  $1^-$ . Il est à noter que dans le cas d'une décharge d'azote pur, à la position 1 on détecte l'ionisation secondaire qui est détruite lorsque l'on injecte de l'oxygène en décharge (à partir de  $Q(O_2)_D \geq 2$  sccm).

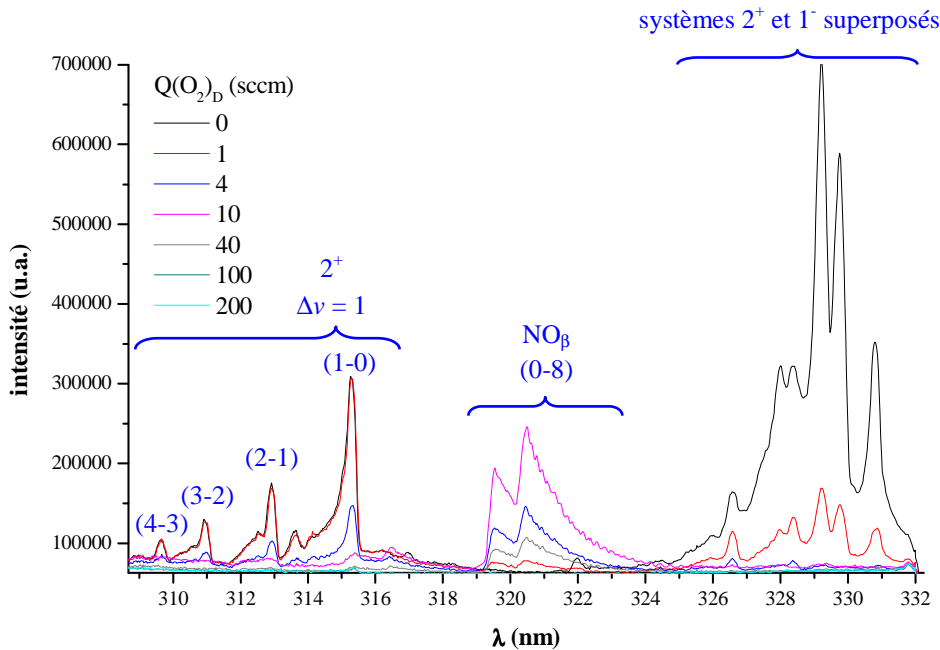
Quand de l'oxygène est ajouté dans la décharge tel que le débit  $Q(O_2)_D \leq 40$  sccm, nous détectons aux trois positions étudiées l'émission du  $NO_\beta$ . Pour les débits plus élevés d'oxygène ajoutés en décharge on observe un continuum relatif à la transition  $NO_2(\tilde{A}^2B_2 \rightarrow \tilde{X}^2A_1)$ , notée  $NO_2^*$  (les courbes d'énergie potentielle de la molécule  $NO_2$  sont données par [Varandas\_1995]). Les états supérieur et inférieur correspondant à cette transition seront notés respectivement comme  $NO_2(A)$  et  $NO_2(X)$ . Lorsque  $O_2$  est ajouté en PDL, seuls les systèmes  $1^+, 2^+$  et  $1^-$  de l'azote sont détectés aux niveaux des positions 1 et 2 et les intensités des émissions restent constantes quelle que soit la quantité d'oxygène ajoutée. Cela signifie que l'IS n'est pas affectée par l'ajout de  $O_2$  en aval. Par contre, au niveau de la partie du tube d'un diamètre plus élevé (position 3) qui se situe juste en amont du point d'injection, d'une part, les émissions de  $NO_\beta$  sont détectées et, d'autre part, les émissions des systèmes  $1^+, 2^+$  et  $1^-$  varient en fonction de la composition du mélange. Ces effets sont le résultat d'une rétrodiffusion de  $O_2$  vers l'amont de l'injecteur. Très logiquement, le continuum de  $NO_2^*$  n'est jamais visible lorsque l'on injecte  $O_2$  en PDL.



Comme nous allons le voir dans la suite, dans certaines conditions, nous obtenons une information sur le système  $\text{NO}_\gamma$ , par contre il n'est pas possible de détecter cette espèce dans la proche post-décharge car le matériau du tube à décharge, en pyrex et non quartz, ne transmet pas les émissions inférieures à 300 nm.



**Fig. B-2.-20.** : Spectre d'émission enregistré grâce au spectromètre Ocean Optics HR4000CG à la position 1 de la post-décharge dans l'azote pur.



**Fig. B-2.-21.** : Spectre d'émission détecté par l'appareil TRIAX 550 à la position 2 dans le cas de plusieurs concentrations d'oxygène dans le mélange ( $\text{O}_2$  ajouté en D).

Le dispositif Ocean Optics HR4000CG a principalement servi à suivre le plasma aux travers des positions 1 à 3. Un exemple de l'émission de l'IS à la position 1 dans l'azote pur est montré sur la Fig. B-2.-20.. Du fait de la moins bonne sensibilité du dispositif Ocean Optics HR4000CG, en particulier dans le domaine des UV, nous avons utilisé les appareils TRIAX 550 et Jobin Yvon HR 460 pour étudier l'émission

du  $\text{NO}_\beta$ . Un exemple de cette émission détectée à l'aide du dispositif TRIAX à la position 2 lorsque l'oxygène a été ajouté en décharge est présenté sur la figure B-2.-21.. La figure B-2.-22. montre des spectres enregistrés par le dispositif Jobin Yvon à la position 3 dans le cas où l'oxygène a été ajouté en PDL.

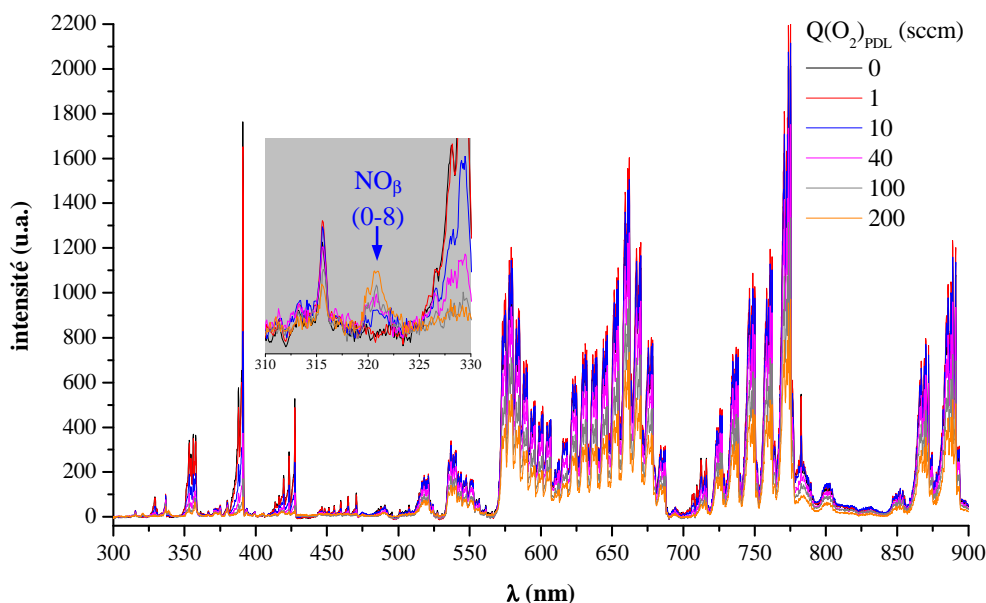


Fig. B-2.-22. : Spectres expérimentaux pris à la position 3 obtenus par le dispositif Jobin Yvon ( $\text{O}_2$  injecté en PDL).

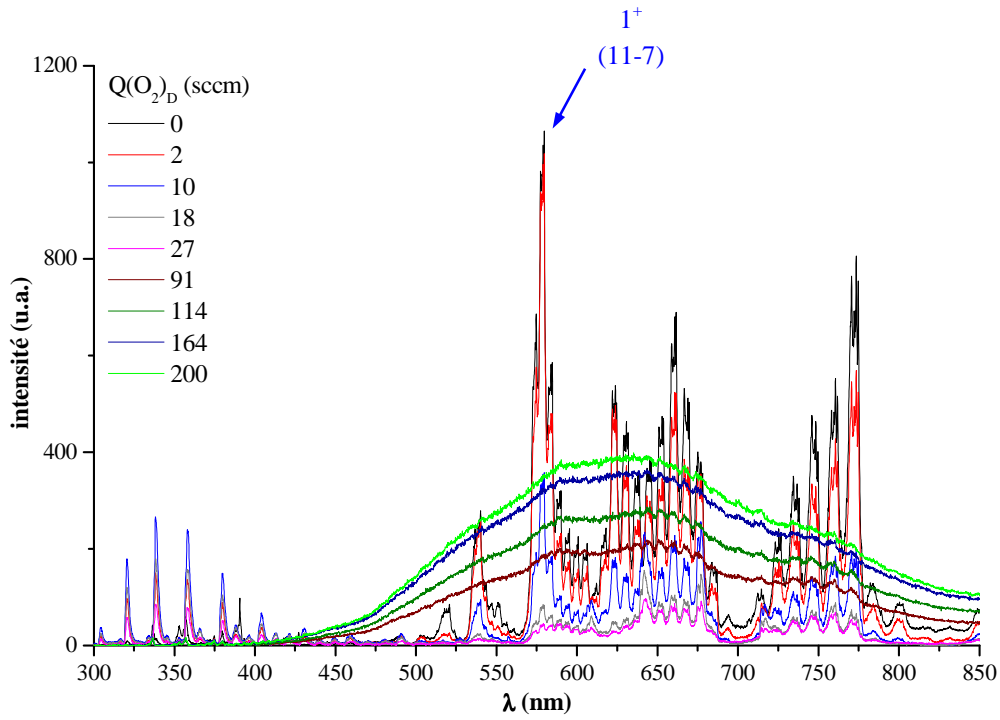
### B-2.6.1. c) Zone de post-décharge lointaine

La zone de la PDL a été principalement observée avec le dispositif Jobin Yvon. Dans le domaine de l'UV, nous avons utilisé le TRIAX 550. La PDL, dans le cas d'une décharge d'azote pur, se distingue de l'IS et de la décharge par une distribution vibrationnelle de l'espèce émettrice  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$  ne suivant pas une loi de Boltzmann. Cette distribution caractérise la présence d'atomes d'azote dans la PDL (plus de détails seront donnés dans le paragraphe B-3.3.1.). Les systèmes  $2^+$  et  $1^-$  sont également détectés dans cette zone. De plus, avec l'addition d'oxygène en décharge ou en PDL, on observe les émissions des systèmes  $\text{NO}_\beta$ ,  $\text{NO}_\gamma$  et  $\text{NO}_2^*$ .

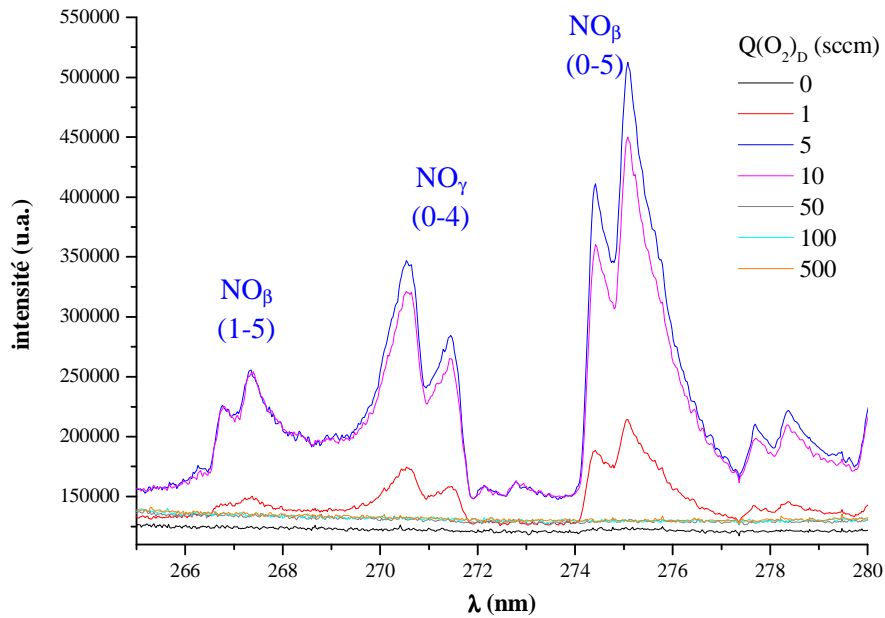
La figure B-2.-23. illustre l'effet de l'addition d'oxygène en décharge sur l'émission de la PDL (spectres enregistrés par le dispositif Jobin Yvon HR 460). On peut suivre l'apparition progressive du continuum de  $\text{NO}_2^*$  et simultanément la disparition de l'émission du  $\text{NO}_\beta$ . La figure B-2.-24. présente des spectres pris par le dispositif TRIAX en ajoutant l'oxygène en D. Les pics relatifs aux émissions de  $\text{NO}_\beta$  et  $\text{NO}_\gamma$  sont indiqués<sup>8</sup>.

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe B-2.3.2. a), nous avons pu éliminer les contributions provenant du deuxième ordre à l'aide d'un filtre qui transmet au-dessus de 400 nm. Néanmoins, comme nous voulions obtenir en même temps une information sur les systèmes  $\text{NO}_\beta$  et  $1^+$ , nous n'avons pas utilisé celui-ci dans tous les cas. Cependant, les spectres obtenus en présence du filtre nous permettent de bien identifier les bandes et les perturbations induites par le deuxième ordre dans les émissions du système  $1^+$ . Un exemple est montré sur la figure B-2.-25..

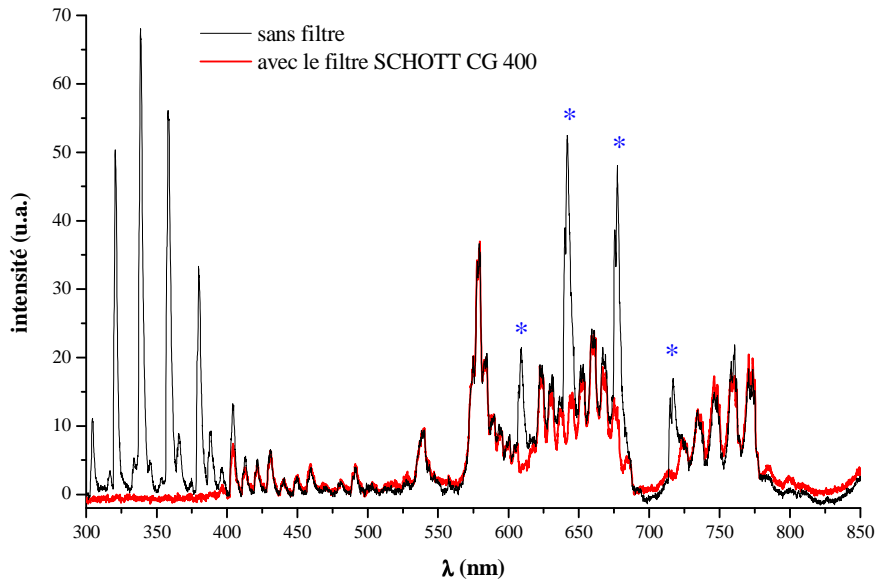
<sup>8</sup> Les courbes d'énergie potentielle de la molécule NO ont déjà été présentées dans la partie A (voir Fig. A-2.-8. b)).



**Fig. B-2.-23.** : Effet sur la PDL de l'injection d'oxygène en décharge.  
Spectres pris par le dispositif Jobin Yvon HR 460.



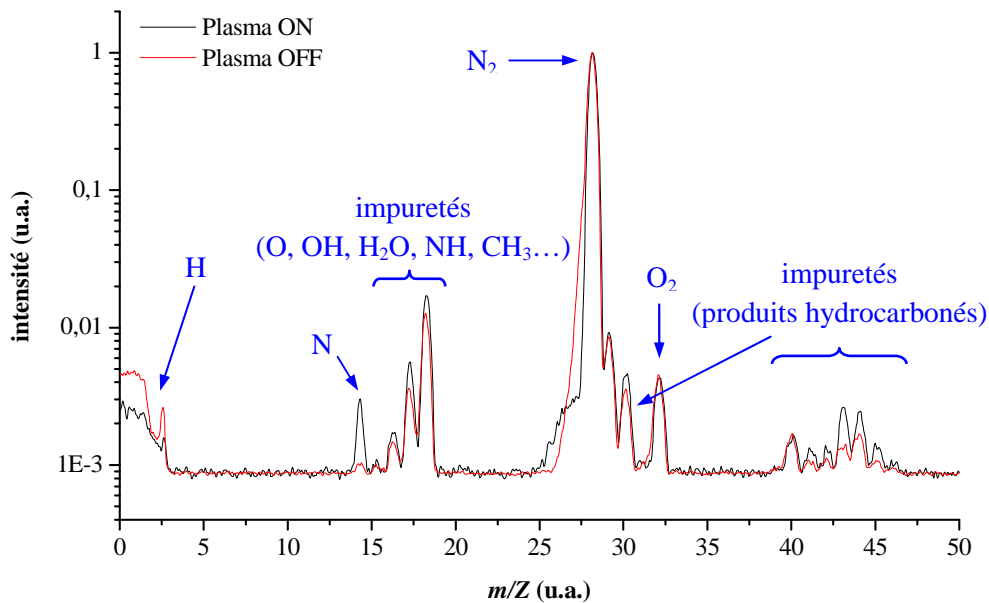
**Fig. B-2.-24.** : Spectres d'émission dans l'UV pour plusieurs débits d'oxygène ajouté en D, enregistrés à l'aide de l'appareil TRIAX 550.



**Fig. B-2.-25.** : Spectres d'émission du système  $I^+$  en présence et en absence du filtre SCHOTT CG 400 coupant les émissions en dessous de 400 nm. Les spectres sont pris par le dispositif Jobin Yvon HR 460 dans un mélange  $N_2-O_2$  avec  $Q(O_2)_D = 10$  sccm. Les pics provenant du deuxième ordre sont marqués par des astérisques.

### B-2.6.2. Analyse par spectrométrie de masse

La figure B-2.-26. présente les spectres de masse dans l'azote pur en l'absence et en présence de la décharge. Les masses intéressantes pour le sujet traité sont marquées sur le graphe. Le pic relatif aux atomes d'azote présente une variation significative. Les impuretés visibles également sur les spectres proviennent de la paroi du corps du spectromètre de masse ou de l'intérieur du réacteur de dépôt.



**Fig. B-2.-26.** : Exemple de spectres de masse dans un plasma d'azote pur (Plasma ON) et dans l'azote pur sans plasma (Plasma OFF).

# ***B-3.***

## ***Etude expérimentale***

---

*Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus par les deux méthodes de diagnostics : la spectroscopie optique d'émission et la spectrométrie de masse. Nous nous sommes principalement concentrés sur la zone de la post-décharge lointaine. Les résultats sont présentés en fonction de la quantité d'oxygène ajouté dans le mélange et du point d'injection, en amont ou en aval de la décharge. A partir des spectres d'émission, les densités relatives des espèces caractéristiques sont étudiées ainsi que la température rotationnelle et la fonction de distribution vibrationnelle de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 - 12)$ . De plus, la spectroscopie optique d'émission et la spectrométrie de masse permettent d'obtenir des informations sur la concentration relative des atomes d'azote dans l'état fondamental. Les résultats issus des deux moyens de diagnostics sont ensuite comparés.*

## B-3.1. Evolution des densités relatives

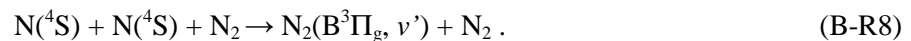
### B-3.1.1. Détermination des densités des espèces étudiées

Le tableau B-3.-1. présente l'ensemble des transitions utilisées pour déterminer les densités relatives des espèces étudiées. De façon générale, les intensités des têtes de bandes des systèmes moléculaires et des raies atomiques indiquées ont pu être utilisées car les spectres ne montraient pas de perturbations majeures. De plus, dans certains cas, les résultats déduits des intensités des pics ont été comparés à ceux obtenus avec les aires a priori plus précises.

**Tab. B-3.-1.** : Transitions utilisées pour déterminer les densités relatives.

espèces étudiées	transitions utilisées
atomes d'azote ( $N(^4S)$ )	$N_2(B^3\Pi_g, v' = 11 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 7)$ à 579 nm
$NO_\beta$	$NO(B^2\Pi, v' = 0 \rightarrow X^2\Pi, v'' = 8)$ à 320,4 nm
$NO_\gamma$	$NO(A^2\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow X^2\Pi, v'' = 4)$ à 271,7 nm
$NO_2^*$	signal émis à 700 nm
atomes d'oxygène ( $O(^5P$ et $^3P)$ )	$O(3p\ ^5P \rightarrow 3s\ ^5S^0)$ à 777,38 nm et $O(3p\ ^3P \rightarrow 3s\ ^3S^0)$ à 844,64 nm

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la concentration relative des atomes d'azote peut être obtenue à partir des spectres du  $1^+$ . En général, dans la PDL parmi les processus de production de l'état  $N_2(B^3\Pi_g)$  la réaction (B-R1) à trois corps impliquant deux atomes d'azote et le partenaire collisionnel  $N_2$ , domine :



Sur la Fig. B-2.-23., les surintensités dans le spectre du  $1^+$  causées par l'efficacité de ce mécanisme sont clairement visibles. Les niveaux  $v' = 9 - 12$  sont particulièrement touchés. Ce processus, résonant pour l'état  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 11)$ , devient alors la voie de production principale pour ce niveau. Ainsi, la concentration de cette espèce devient proportionnelle au carré de la concentration des atomes d'azote dans l'azote pur et en mélange très riches en azote et lorsque les pressions sont telles que le « quenching » de l'émetteur devient dominant, ce qui correspond à nos conditions expérimentales, ainsi on a :  $[N_2(B^3\Pi_g, v' = 11)] \propto [N(^4S)]^2$ .

Dans le cas du système  $NO_\beta$ , la transition (0-8) est choisie car elle est visible dans les spectres obtenus par les deux dispositifs (TRIAX et Jobin Yvon HR 460). Pour le système  $NO_\gamma$ , nous avons choisi une des transitions les plus intenses, la (0-4). L'évolution de l'intensité du continuum caractéristique du système  $NO_2^*$  a été étudiée aux longueurs d'onde 490, 700 et 823 nm, toutes choisies telles que l'intensité du  $1^+$  soit minimale. Les résultats étant parfaitement similaires, nous ne présentons donc que l'évolution de l'intensité à 700 nm.

### B-3.1.2. Intensité des espèces en fonction du point de l'injection d'oxygène

Sur la figure B-3.-1. nous présentons l'évolution des intensités des espèces  $\text{NO}_\beta$  et  $\text{NO}_\gamma$  ainsi que la racine carré du signal relatif à la transition  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g, v' = 11 \rightarrow \text{A}^3\Sigma_u^+, v'' = 7)$ , noté «  $I(11-7)^{1/2}$  », proportionnel à la densité des atomes  $\text{N}(^4\text{S})$ , en fonction du débit d'oxygène ajouté en décharge et en post-décharge-lointaine pour la position d'observation dans la PDL ( $z = 62 \text{ cm}$ ). La figure B-3.-2. illustre l'apparition du continuum relatif à l'espèce  $\text{NO}_2(\text{A})$  dans le cas d'ajout d'oxygène en D. Plusieurs séries de mesure ont été effectuées à des jours différents et, compte tenu du bon accord obtenu entre elles, on peut conclure que nos résultats sont reproductibles. On peut également voir qu'il n'y a pas d'effet vis-à-vis du type d'injecteurs (verre ou inox). Ces évolutions seront discutées dans le chapitre B-5. en regard des résultats de la modélisation 0D.

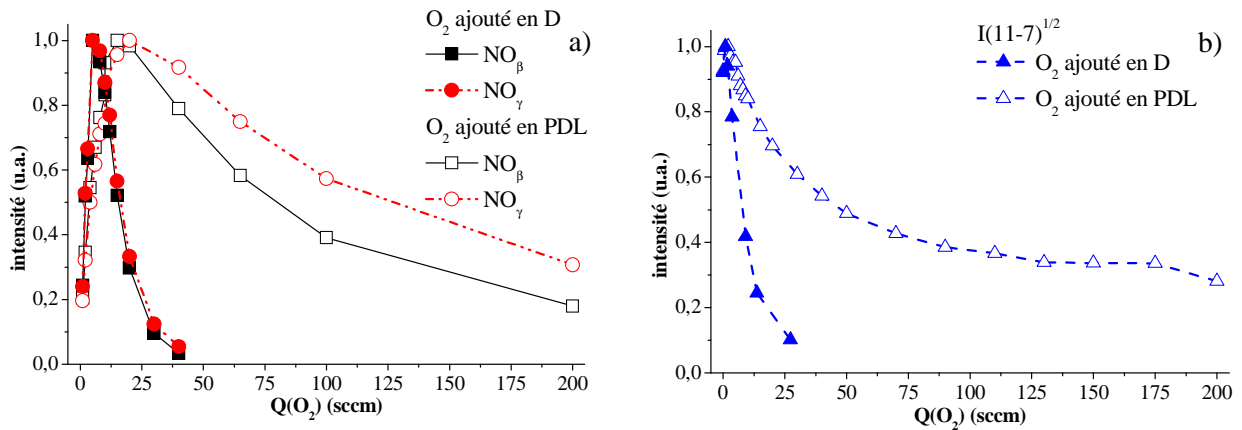


Fig. B-3.-1. : Comparaison des évolutions des intensités dans la PDL en fonction du point d'injection d'oxygène a) des molécules  $\text{NO}$  et b) des atomes d'azote.

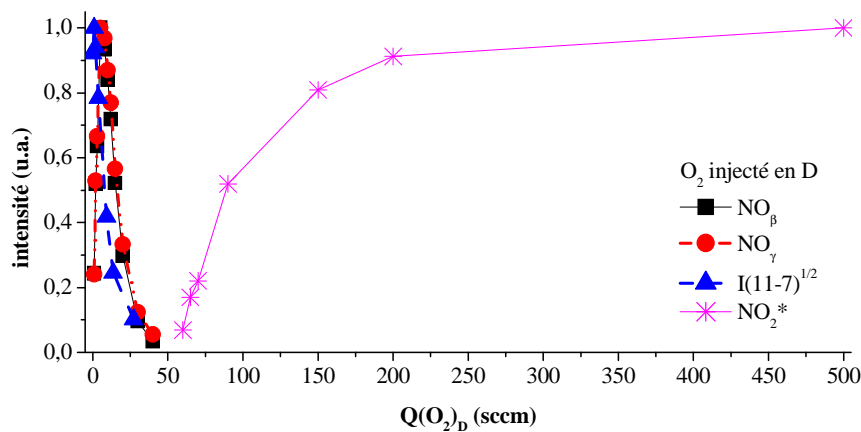
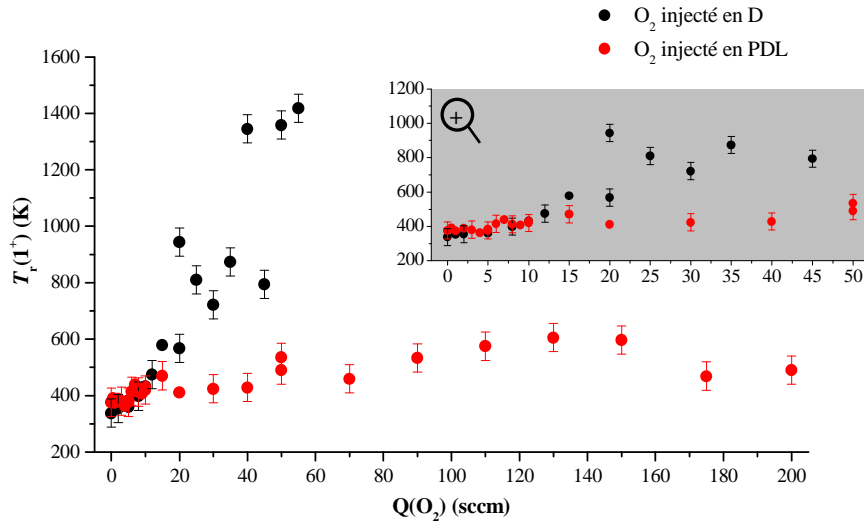


Fig. B-3.-2. : Intensité des espèces  $\text{NO}_\beta$ ,  $\text{NO}_\gamma$ ,  $\text{NO}_2^*$  et des atomes d'azote dans la PDL lorsque l'oxygène est ajouté en D.

### B-3.2. Température rotationnelle et du gaz

La détermination de la température de rotation de l'espèce  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g, T_r(1^+))$ , est utilisée pour déterminer la température du gaz,  $T_g$ , suivant la même méthodologie que celle décrite dans la partie A (paragraphe

A-3.3.1.). Nous avons donc utilisé les têtes des sous bandes de la transition  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$  et le rapport de leur intensité pour trouver  $T_r(1^+)$ . Nous avons vérifié l'accord sur quelques spectres entre la modélisation de la bande (2-0) dans son ensemble et les résultats de la méthode simplifiée.



**Fig. B-3.-3. :** Evolution des températures rotationnelles de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  dans la PDL suivant le point d'injection et la quantité d'oxygène.

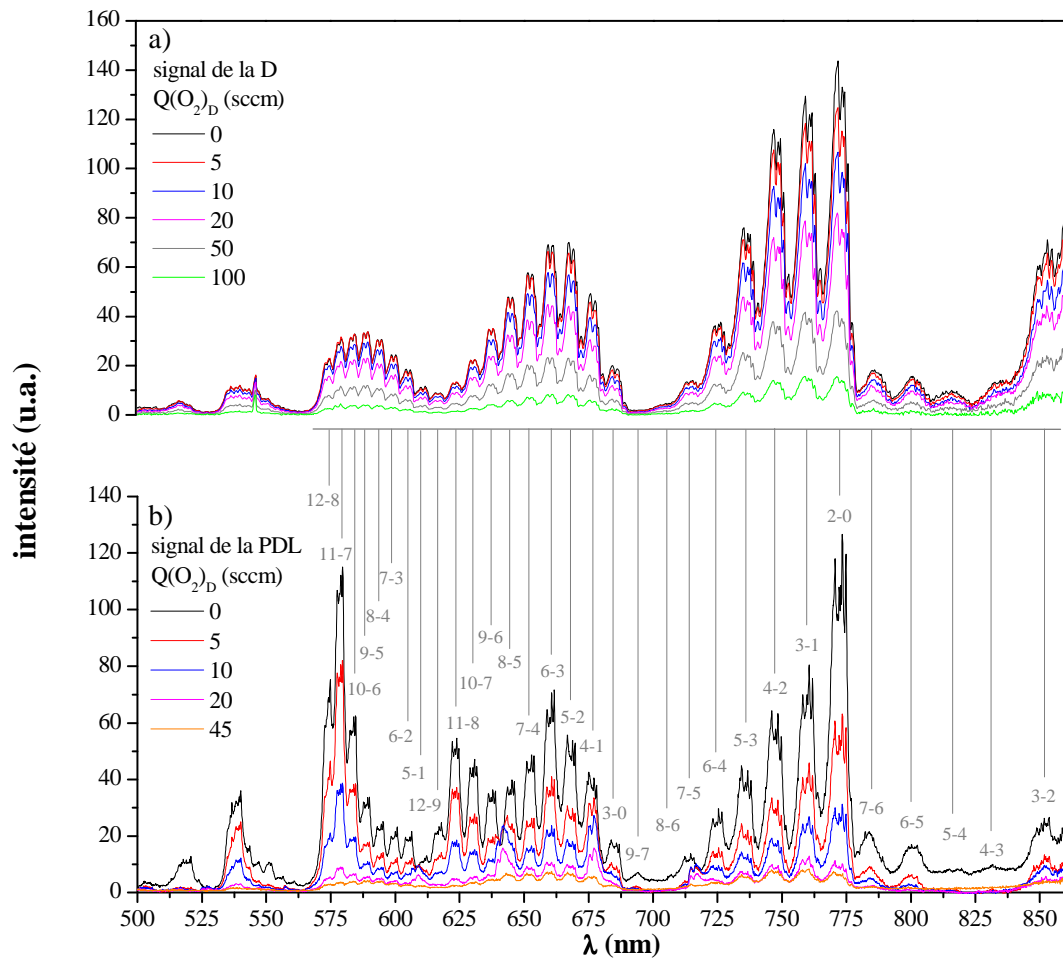
La figure B-3.-3. présente l'évolution des valeurs  $T_r(1^+)$  dans la PDL suivant le point d'injection d'oxygène et la composition du mélange gazeux obtenues avec une incertitude de  $\pm 50$  K. Suivant le point d'injection de  $O_2$ , des différents comportements sont visibles. Dans le cas où l'oxygène est ajouté en D dans des proportions inférieures à 20 sccm, la température rotationnelle de  $N_2(B^3\Pi_g)$  reste globalement constante avec une valeur moyenne de  $410 \pm 50$  K, puis avec l'ajout de  $O_2$ , les valeurs de  $T_r(1^+)$  augmentent rapidement. Pour des quantités de  $O_2$  ajoutées comprises entre 20 et 55 sccm (la valeur maximale de débit est limitée par la disparition du système  $1^+$ ) une température maximale de  $1400 \pm 50$  K est obtenue. Dans le cas où l'oxygène est ajouté en PDL, l'augmentation de la température rotationnelle de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  est faible. Jusqu'à 70 sccm une valeur moyenne de  $T_r(1^+)$  de  $420 \pm 50$  K est obtenue, puis entre 90 et 200 sccm, cette valeur moyenne vaut  $540 \pm 50$  K. Ces températures sont légèrement plus élevées que pour celles généralement observées dans une post-décharge (les  $T_r(1^+)$  sont typiquement au-dessous de 400 K [Foissac\_2000\_2]). Le signal observé dans la PDL est probablement perturbé par des réflexions provenant des zones en amont, c'est-à-dire la proche post-décharge et la décharge. De ce fait, la détermination des températures de rotation, basée sur le rapport des intensités des têtes des sous bandes, est faussée par ces signaux parasites, tout particulièrement dans le cas où l'injection de l' $O_2$  se fait dans la décharge. Dans ce cas, l'ajout d'oxygène a un effet sur la répartition des émissions de la décharge induisant des perturbations importantes, qui augmentent avec le débit de  $O_2$  sur le signal observé en PDL. Il résulte une augmentation des valeurs de la température rotationnelle et, dans ces conditions, nous ne sommes pas capables d'établir la valeur de la température du gaz. Lorsque l'oxygène est injecté en PDL, les valeurs plus élevées obtenues pour  $T_r(1^+)$  sont le résultat des signaux parasites provenant des zones en amont. La constance des températures rotationnelles est cohérente avec le fait que l'on n'observe pas de changements dans les spectres provenant de la décharge, l'IS et la post-proche décharge.



### B-3.3. Fonction de Distribution Vibratoire de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g, v')$

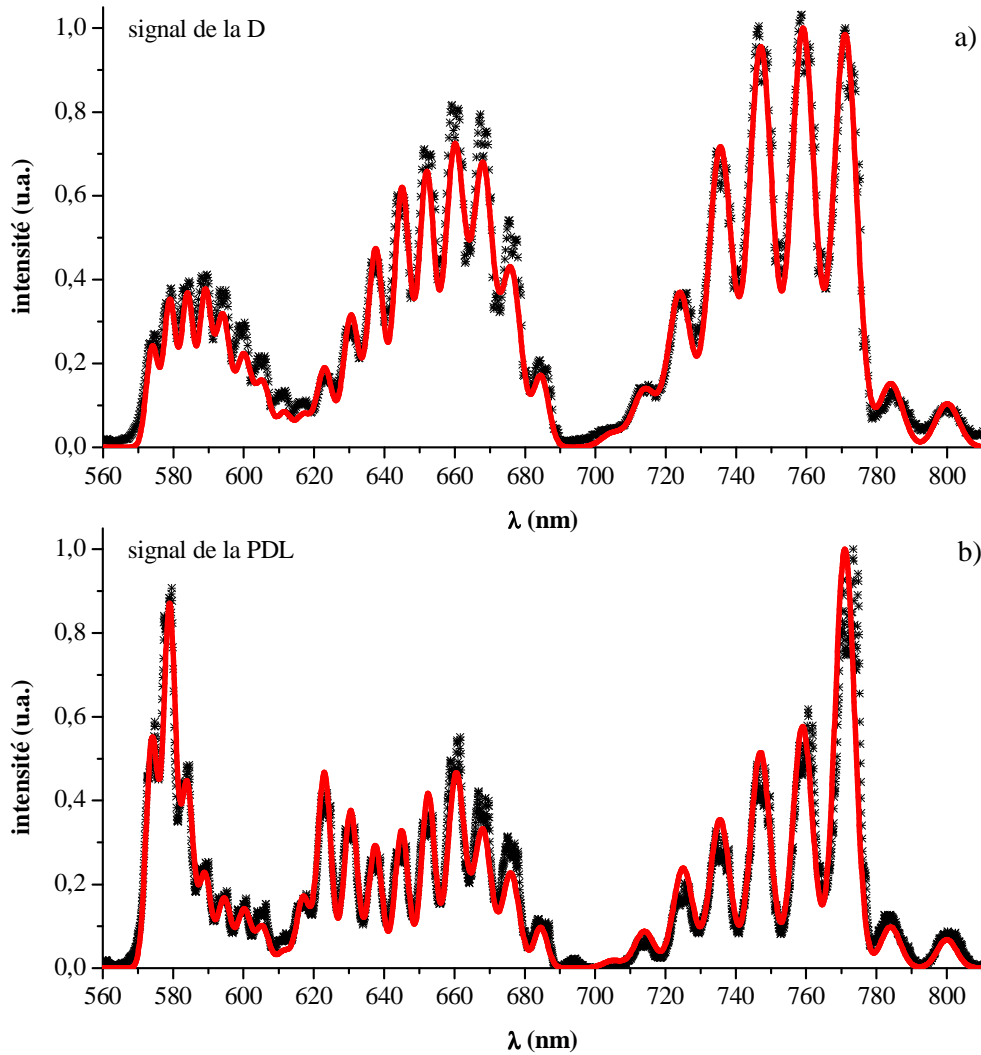
#### B-3.3.1. Détermination des populations de la molécule $N_2(B^3\Pi_g)$ dans les états $v' = 2 - 12$

Compte tenu de l'évolution des températures de rotation de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$ , l'analyse de la FDV de cette molécule est nécessaire afin de qualifier et quantifier dans quelle mesure les signaux parasites perturbent l'émission détectée dans la PDL.



**Fig. B-3.-4. :** Exemples de spectres du système  $I^+$  obtenus dans a) la D ( $z = -5,25$  cm) et b) la PDL pour plusieurs débits d'oxygène ajouté en D. Les spectres sont corrigés suivant la courbe de la réponse spectrale des appareils Ocean Optics et Jobin Yvon.

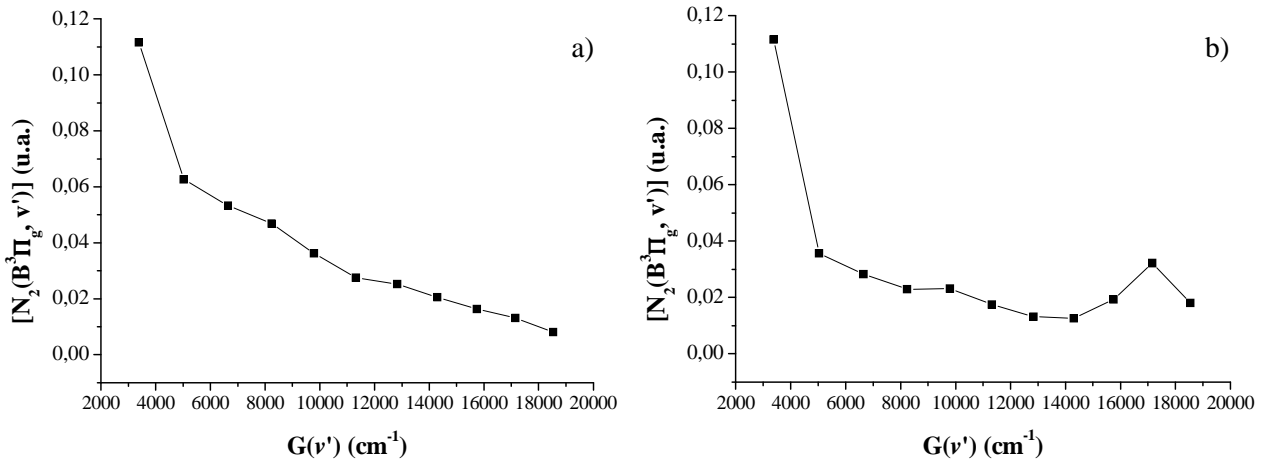
Les figures B-3.-4. a) et b) montrent des exemples de spectres de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  respectivement dans les D ( $z = -5,25$  cm, 9<sup>ème</sup> trou du piège à onde) et PDL. Compte tenu du niveau de signal nettement plus faible dans la PDL et des valeurs de  $T_r(1^+)$ , la question de la contribution issue des zones amont et particulièrement de la décharge est posée. Ainsi, nous avons choisi une méthodologie d'exploitation des données particulière décrite dans le paragraphe suivant.



**Fig. B-3-5.** : Exemples de décomposition du spectre du système  $I^+$  en a) D ( $z = -5,25$  cm,  $Q(O_2)_D = 20$  sccm) et b) PDL ( $Q(O_2)_D = 2$  sccm)

La détermination des populations de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 - 12)$  dans la D à la position  $z = -5,25$  cm et la PDL est faite à l'aide de la décomposition des différentes bandes vibrationnelles en fonctions Gaussiennes. Ces fonctions sont ensuite superposées et le spectre synthétique ainsi obtenu est comparé au spectre expérimental. Cette méthode est basée sur le fait que les spectres sont faiblement résolus. Le paramètre impactant les calculs des fonctions Gaussiennes est la largeur à mi-hauteur. La variation progressive de ce paramètre a été prise en compte pour chaque transition. La superposition des fonctions dans le domaine compris entre 550 et 900 nm permet d'obtenir un spectre synthétique calculé avec différentes populations. Ces dernières nous permettront d'établir la FDV de l'état  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 - 12)$ . Deux exemples de spectres synthétiques sont montrés sur les figures B-3.-5 a) et b) respectivement dans la D et la PDL. On peut constater un accord satisfaisant. En ajoutant l'oxygène, l'apparition du deuxième ordre provenant du système  $NO_\beta$  a conduit à la minoration du poids de certaines bandes du système  $I^+$  (voir Fig. B-2.-25.). Cependant il reste assez de bandes exploitables pour obtenir une information sur chaque niveau vibrationnel de l'émetteur.

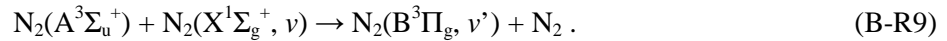
Les figures B-3.-6. a) et b) présentent les FDV obtenues correspondant aux deux exemples montrés ci-dessus.



**Fig. B-3.-6. :** FDV de l'état  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 - 12)$  en a) D ( $z = -5,25$  cm) et b) en PDL déduites respectivement des spectres montrés sur les figures B-3.-5. a) et b).

### B-3.3.2. Méthodologie

La méthode utilisée pour analyser la FDV du système  $1^+$  dans la D et la PDL se base sur l'hypothèse d'une superposition de deux signaux dans les spectres de la PDL, l'un provenant de la PDL elle-même et l'autre provenant majoritairement de la D du fait des réflexions. Cette méthode a été utilisée par Mérel *et al.* pour distinguer deux types de signaux dans un même volume sondé [Mérel\_1998]. Ces signaux sont issus de deux réactions, la réaction (B-R8) déjà introduite ci-dessus, et la réaction (B-R9) :

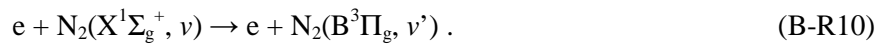


Comme nous l'avons déjà dit la réaction (B-R8) caractérise la PDL dans l'azote pur et se traduit par une forte surpopulation du niveau  $v' = 11$ . La réaction (B-R9) est caractéristique de l'IS seule dans le cas décrit par Mérel *et al.* Ainsi, le signal de l'état  $N_2(B^3\Pi_g, v')$  collecté en PDL s'exprime par la relation suivante (B-8) :

$$I(N_2(B^3\Pi_g, v')) = a_1 I(N_2(B^3\Pi_g, v'))_{R8} + b_1 I(N_2(B^3\Pi_g, v'))_{R9}. \quad (\text{B-8})$$

Les paramètres  $a_1$  et  $b_1$  sont tels que  $(a_1 + b_1) = 1$ . Les cas limites ( $a_1 = 1$  ou  $b_1 = 1$ ) renvoient aux distributions caractérisées par une seule des deux réactions. Les cas intermédiaires ( $a_1$  et  $b_1 \neq 1$ ) correspondent à une superposition des réactions et conduisent à une déformation de la FDV de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g, v')$ . Les variations des paramètres  $a_1$  et  $b_1$  peuvent être illustrées par un abaque.

La situation traitée dans le cas de notre plasma ne porte pas sur ce mélange de contribution, mais est similaire. La production des états  $N_2(B^3\Pi_g, v')$  dans la D est due, en plus de la réaction (B-R10), au processus d'excitation par impact électronique :



Ainsi le signal en PDL de l'état  $N_2(B^3\Pi_g, v')$  peut être exprimé par la relation (B-9) :

$$I(N_2(B^3\Pi_g, v')) = a_2 I(N_2(B^3\Pi_g, v'))_{R8} + b_2 I(N_2(B^3\Pi_g, v'))_{R9, R10}, \quad (B-9)$$

avec les paramètres  $a_2$  et  $b_2$  tels que  $(a_2 + b_2) = 1$ . La contribution issue des réflexions parasites de la D dans la PDL est définie comme la somme des contributions des réactions (B-R9) et (B-R10) et est quantifiée grâce au paramètre  $b_2$ .

### B-3.3.3. Comparaison des résultats des décharge et post-décharges

Les figures B-3.-7. et B-3.-8. illustrent les FDV obtenues respectivement en D à la position  $z = -5,25$  cm et en PDL pour plusieurs valeurs de débit  $Q(O_2)_D$  considérées ( $O_2$  ajouté en D). On constate une invariance de la FDV de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  en D et une distribution suivant la loi de Boltzmann. Par contre, la FDV dans la PDL évolue et présente des surpopulations pour les faibles quantités de  $O_2$  ajouté. Ces écarts à la loi de Boltzmann diminuent progressivement pour disparaître totalement lorsque le débit de  $O_2$  augmente dans le mélange. Pour les forts ajouts de  $O_2$ , la FDV obtenue présente une loi de Boltzmann semblable à celle obtenue en décharge. Le cas de  $O_2$  ajouté en PDL n'est pas montré ici mais conduit à des évolutions semblables qui sont en accord avec les évolutions des températures de rotation. Les effets sont nettement plus faibles lorsque  $O_2$  est ajouté en post décharge par rapport au cas où l'oxygène est mélangé à l'azote dans la décharge. Dans ce dernier cas, la contribution du signal de D à l'émission analysée en PDL est constante pour toutes les valeurs de  $Q(O_2)_{PDL}$  (cf. paragraphe B-2.6.1. a)).

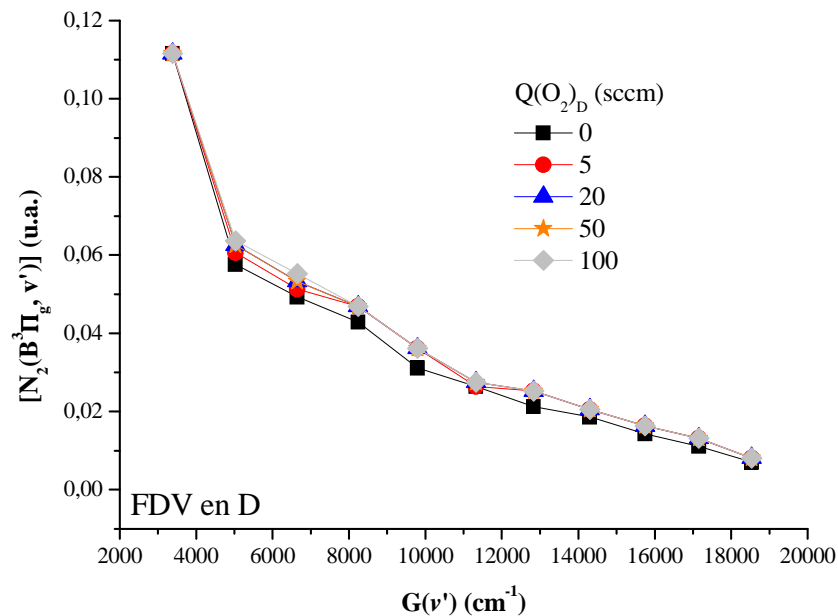


Fig. B-3.-7. : Evolution de la FDV de l'état  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 - 12)$  en D en fonction du débit d'oxygène injecté en D.

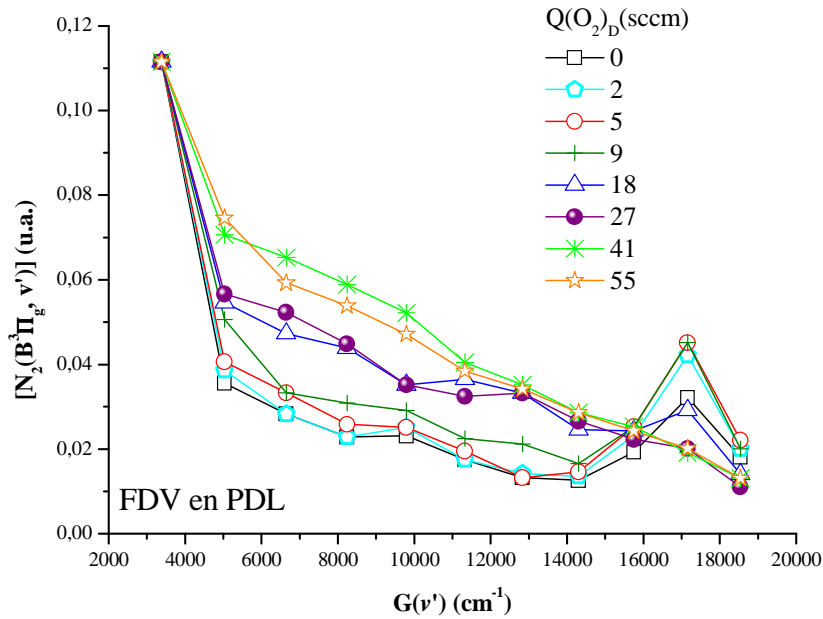


Fig. B-3.-8. : Evolution de la FDV de l'état  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 - 12)$  en PDL en fonction du débit d'oxygène injecté en D.

Par la suite, on va se limiter à l'analyse des niveaux  $v' = 7 - 12$ , car les surpopulations sont très marquées pour ces niveaux. De plus, pour plus de clarté on utilisera les nombres quantiques vibrationnels  $v'$  au lieu des termes d'énergie  $G(v')$ . La figure B-3.-9. montre la comparaison des FDV simplifiées en D et PDL pour différents débits d'oxygène ajouté dans la D. La distribution obtenue en PDL pour  $Q(O_2)_D = 41$  sccm est identique à celle de la D.

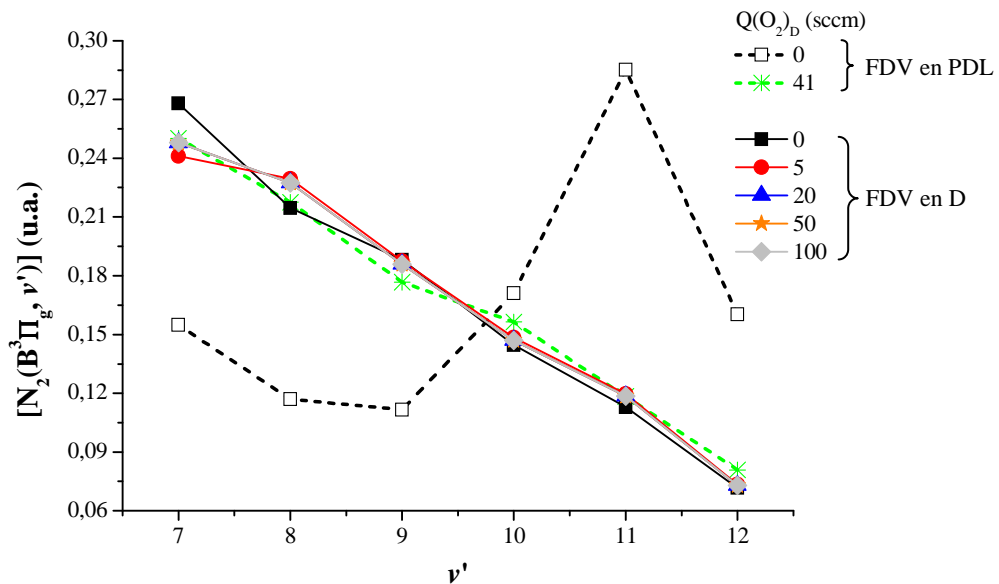


Fig. B-3.-9. : Comparaison de l'évolution des FDV des états  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 7 - 12)$  en D et PDL.

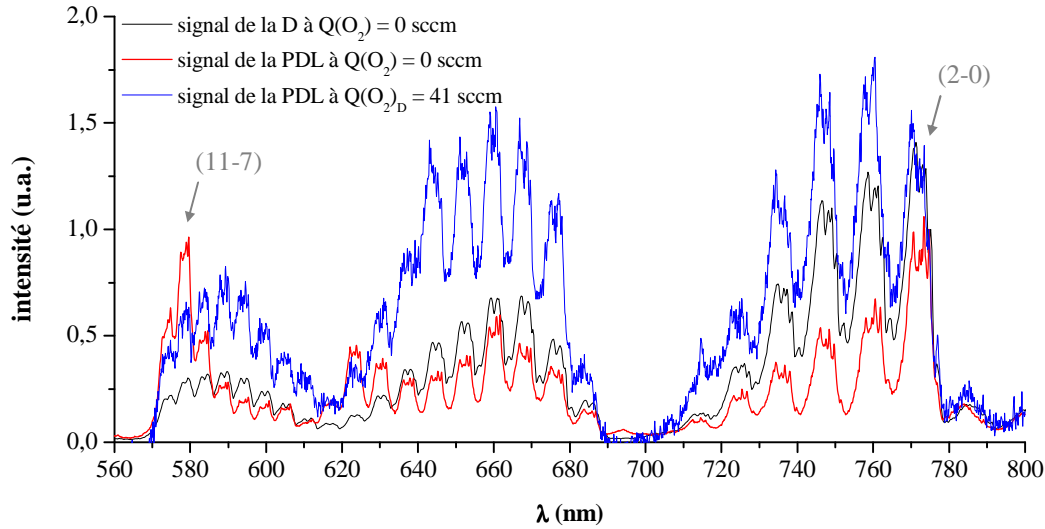


Fig. B-3.-10. : Comparaison des signaux en D ( $z = -5,25$  cm) et PDL dans une D ( $z = -5,25$  cm) et PDL d'azote pur et à  $Q(O_2)_D = 41$  sccm. Les signaux sont normalisés par rapport la tête de sous-bande de la transition (2-0) à 775,2 nm.

Sur la figure B-3.-10., nous présentons une comparaison des spectres en D et PDL pour ces conditions particulières. Les distributions vibrationnelles en D et PDL pour  $Q(O_2)_D = 41$  sccm sont similaires qui confirme que les émissions observées dans ce cas proviennent essentiellement des réflexions parasites de la D et on ne peut détecter la contribution propre à la PDL. On note les deux cas limites tels que  $Q(O_2) = 0$  sccm et  $a_2 = 1$  (contribution de la réaction (B-R8) caractérisant la formation de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  en PDL) et  $Q(O_2)_D = 41$  sccm avec  $b_2 = 1$  (contribution des réactions (B-R9) et (B-R10) qui produisent l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  dans la zone de décharge). Par la suite, il est possible de calculer la FDV en PDL à partir de la relation (B-9) uniquement en faisant varier les paramètres  $a_2$  et  $b_2$  de 0 à 1 avec  $(a_2 + b_2) = 1$  afin d'obtenir des abaques. Les données expérimentales venant de la figure B-3.-8. superposées à celles de ces abaques sont comparées sur la figure B-3.-11.

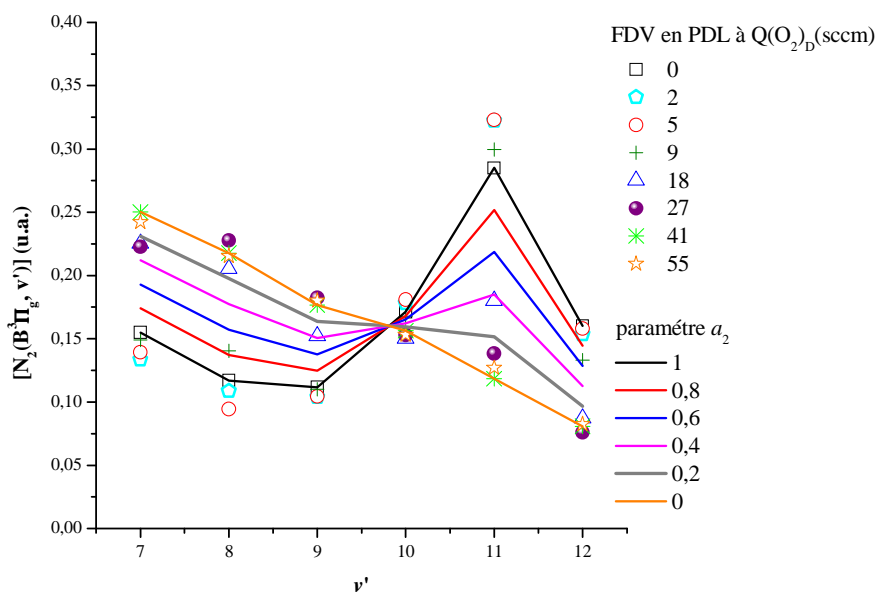


Fig. B-3.-11. : FDV pour l'état  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 7 - 12)$  en PDL pour différents débits  $Q(O_2)_D$  superposées aux abaques.

Si on trace l'évolution des paramètres  $a_2$  et  $b_2$  ainsi que celle du produit de  $a_2$  et de l'intensité de la bande 11-7, noté  $a_2 \times I(N_2(B^3\Pi_g, v'=11))_{R8}$ , on obtient la figure B-3.-12.. Les évolutions des quantités  $a_2$  et  $a_2 \times I(N_2(B^3\Pi_g, v'=11))_{R8}$  permettent de constater que la méthode est surtout utile pour les débits  $Q(O_2)_D$  compris entre 2 et 20 sccm. Pour ces débits, le produit  $a_2 \times I(N_2(B^3\Pi_g, v'=11))_{R8}$  diminue et devient quasiment nul pour 20 sccm de  $O_2$  ajouté, indiquant que la part relative aux réflexions parasites augmente progressivement pour devenir prépondérante. Dans ce domaine de débit, la méthode nous permet donc d'obtenir une information fiable sur la PDL et de s'affranchir des réflexions.

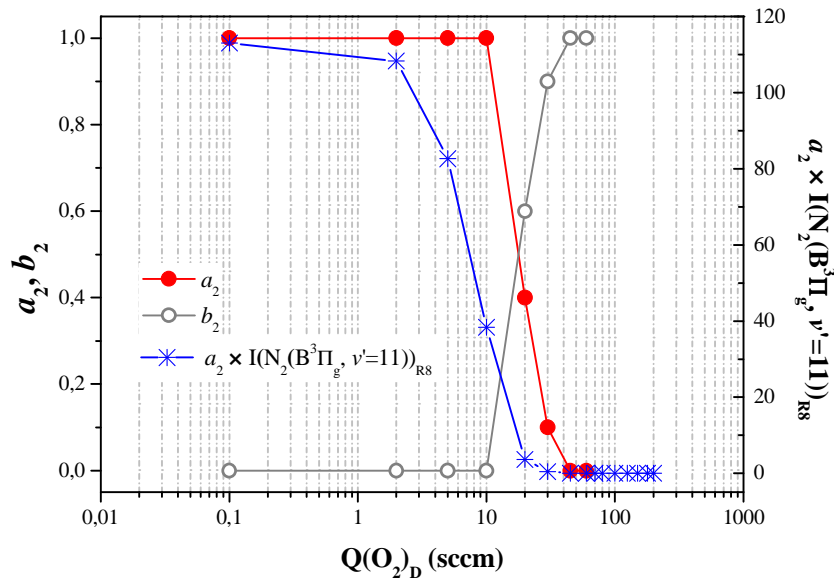


Fig. B-3.-12. : Evolution des paramètres  $a_2$ ,  $b_2$  (voir texte) et du produit «  $a_2 \times I(N_2(B^3\Pi_g, v'=11))_{R8}$  » en fonction du débit  $Q(O_2)_D$ .

La densité relative des atomes d'azote dans l'état fondamental est donc proportionnelle à la racine carrée du produit  $a_2 \times I(N_2(B^3\Pi_g, v'=11))_{R8}$ . L'évolution des concentrations atomiques ainsi déduites est présentée par la figure B-3.-13. en fonction du débit de  $O_2$  ajouté en D et PDL.

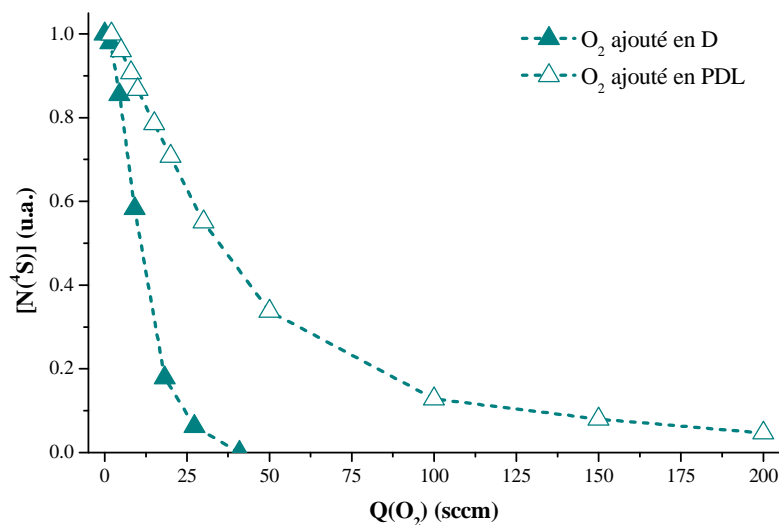


Fig. B-3.-13. : Concentrations relatives des atomes  $N^4S$  suivant le point d'injection de  $O_2$ . Les données sont normalisées par rapport à la valeur obtenue en absence d'oxygène ajouté.

## B-3.4. Résultats de la spectrométrie de masse

### B-3.4.1. Signal en fonction du mélange gazeux

La figure B-3.-14. montre des exemples des spectres de masse dans l'azote pur et le mélange N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> avec plusieurs débits d'oxygène. Le signal des atomes d'azote ( $m = 14$ ) sur la figure illustre l'évolution de leur concentration relative [N] en fonction de l'oxygène ajouté. L'exemple présente cette évolution lorsque O<sub>2</sub> est ajouté en D mais le même effet est observé en ajoutant O<sub>2</sub> en PDL. La diminution du signal provenant des atomes d'azote lorsque l'ajout de O<sub>2</sub> augmente est en accord avec les résultats obtenus par la spectroscopie optique d'émission (voir le paragraphe suivant).

En ce qui concerne les autres pics, nous n'avons observé aucune variation importante hormis le changement dans l'intensité du pic à  $m = 32$  correspondant à l'augmentation linéaire du débit  $Q(O_2)$ . On peut également noter les variations minimales des pics relatifs aux impuretés issues de la désorption des parois du corps du spectromètre de masse ou provenant directement du réacteur. Seule une information relative à la masse  $m = 14$  est exploitable.

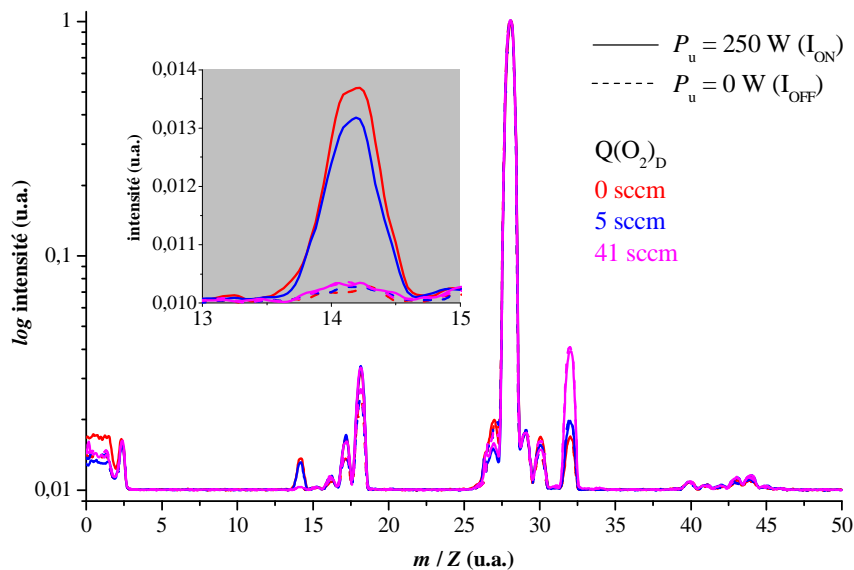


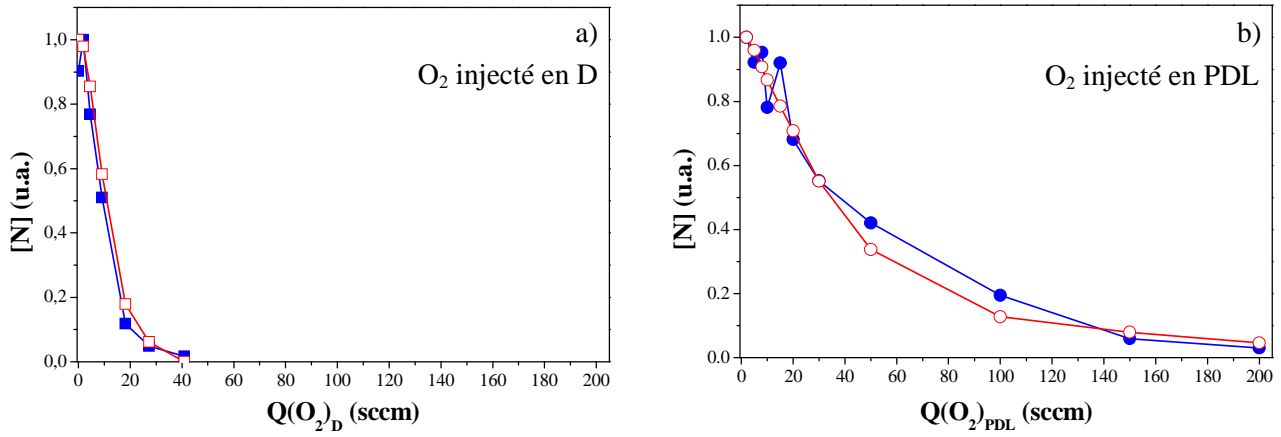
Fig. B-3.-14. : Exemple de l'évolution du signal de la masse  $m = 14$  en fonction du montant d'oxygène ajouté en D.

### B-3.4.2. Comparaison des deux méthodes de diagnostics suivant le point d'injection de l'oxygène

La figure B-3.-15. compare l'évolution des concentrations des atomes d'azote obtenus par la spectrométrie de masse et la spectroscopie optique d'émission. Les graphes a) et b) présentent les évolutions en fonction de l'oxygène ajouté respectivement en D et en PDL. Dans ce dernier cas, les atomes d'azote sont



présents plus longtemps et leur perte est plus modérée que lorsque l'oxygène est directement ajouté en décharge. Dans les deux cas, les deux méthodes de diagnostics sont en accord.



**Fig. B-3.-15. :** Comparaison des deux techniques de diagnostic. En rouge les résultats de la spectroscopie optique d'émission et en bleu ceux de la spectrométrie de masse.

# ***B-4.***

## ***Modèle cinétique 0D***

---

*Afin de rendre compte des observations expérimentales, un modèle cinétique 0D a été développé. Il permet de décrire les évolutions des principaux émetteurs de la zone de la post-décharge lointaine. Dans ce chapitre la description de cette modélisation est présentée. Deux cas sont traités suivant le point d'injection de l'oxygène. Par rapport à ces conditions les paramètres initiaux du modèle changent. Ils sont discutés ci-après ainsi que le schéma des réactions et d'autres particularités concernant la construction d'un modèle temporel.*

### B-4.1. Description générale

Le modèle développé est un modèle temporel, c'est-à-dire de dimension 0D. Comme expliqué dans l'introduction, il se limite à la description des conditions de la post-décharge. Il ne permet pas de simuler les conditions de D et nécessite donc certains paramètres d'entrée caractéristiques de cette zone, comme nous allons le voir ultérieurement. Dans le cadre de ce calcul la description temporelle de la cinétique de la PDL est réalisée en simulant le transport depuis la queue de la D jusqu'à la PDL. Il faut noter, que la cinétique de l'ionisation secondaire n'est pas prise en compte. Cette description temporelle nécessite de décrire la géométrie du réacteur suivant une échelle de temps c'est-à-dire en créant le lien entre la distance et le temps équivalent depuis la D jusqu'à la PDL. Pour plus de détails sur ce sujet, le lecteur peut se référer au paragraphe B-2.4. qui décrit la simulation de l'écoulement à l'aide du logiciel COMSOL®. Brièvement, la connaissance du profil de vitesse axiale de l'écoulement dans notre système nous permet de définir un temps caractéristique qui marque le point d'observation dans le réacteur. Deux modélisations distinctes ont été exécutées suivant le point d'injection de l'oxygène, premièrement le cas d'une D dans un mélange N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> et deuxièmement, celui d'une D dans l'azote pur avec ajout de O<sub>2</sub> en PDL. Pour ces deux cas les paramètres d'entrée sont différents (voir le paragraphe B-4.2.).

Le tableau B-4.-1. présente les réactions prises en compte dans la modélisation. A l'inverse des modèles discutés dans l'introduction, nous considérons un nombre limité d'espèces. De ce point de vue, le modèle est moins complet par rapport aux travaux de la littérature. On s'appuie principalement sur la référence [Pintassilgo\_2005]. Les espèces considérées dans le schéma réactionnel sont N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>), N(<sup>4</sup>S), O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>), O(<sup>3</sup>P), NO(X<sup>2</sup>Π), NO<sub>2</sub>(X), O<sub>3</sub>( $\tilde{X}^1A_1$ ) notée O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν). La majorité d'entre elles se trouvent dans l'état fondamental qui semble le plus susceptible d'être en quantité suffisante jusqu'à des temps très long (~ centaines de ms).

En tenant compte des réactions indiquées dans le tableau B-4.-1., nous avons assemblé un système d'équations différentielles couplées du type :

$$\frac{d[Y]}{dt} = G_Y - P_Y \quad (\text{B-10})$$

où [Y] désigne la concentrations des espèces de l'azote et des oxydes d'azote (N(<sup>4</sup>S), O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>), O(<sup>3</sup>P), NO(X<sup>2</sup>Π), NO<sub>2</sub>(X), O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν) et N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>)), G<sub>Y</sub> désigne la somme de tous les termes associés aux réactions de gains pour la concentration de l'espèce « Y », alors que P<sub>Y</sub> est associé à celui des pertes. Les densités des espèces citées sont couplées. La méthode utilisée pour le calcul est celle des éléments finis avec la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 qui est mise en œuvre à l'aide du logiciel « Scilab ». En sortie, le modèle fourni les évolutions temporelles des concentrations des espèces « Y » dans la PDL et celles en fonction du débit de O<sub>2</sub> ajouté en décharge ou en post-décharge (cf. chapitre B-5.).

Tab. B-4-1. : Réactions et coefficients de vitesse des réactions considérées dans le modèle global.

Réactions		Coefficients de vitesse (s <sup>-1</sup> , cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> , cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )	Références
(B-R8)	$N(^4S) + N(^4S) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$8,3 \times 10^{-34} \times e^{(500/T_g)}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R11)	$N(^4S) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow NO(X^2\Pi) + O(^3P)$	$1,1 \times 10^{-14} T_g \times e^{(-3150/T_g)}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R12)	$N(^4S) + NO(X^2\Pi) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v=3) + O(^3P)$	$3,4 \times 10^{-11} \times e^{(-24/T_g)}$	[Duff_1996]
(B-R13)	$O(^3P) + NO(X^2\Pi) + M \rightarrow NO_2(X) + M$ (M = N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> )	$9,0 \times 10^{-32} (300/T_g)^{-1,5}$	[Atkinson_1997]
(B-R14)	$N(^4S) + O(^3P) + N_2 \rightarrow NO(X^2\Pi) + N_2$	$1,76 \times 10^{-31} T_g^{-0,5}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R15)	$O(^3P) + O(^3P) + N_2 \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + N_2$	$2,76 \times 10^{-34} \times e^{(720/T_g)}$	[Kossyi_1992]
(B-R16)	$O(^3P) + surface \rightarrow O(^3P)(surface)$	$f(T_g, surface)$	ce travail
(B-R17)	$N(^4S) + NO_2(X) \rightarrow 2 NO(X^2\Pi)$	$2,3 \times 10^{-12}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R18)	$O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	$5,7 \times 10^{-34} (300/T_g)^{2,8}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R19)	$O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$6,4 \times 10^{-35} \times e^{(663/T_g)}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R20)	$O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P) \rightarrow O_3 + O(^3P)$	$2,1 \times 10^{-34} \times e^{(345/T_g)}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R21)	$O(^3P) + O_3 \rightarrow 2 O_2(X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g)$	$2,8 \times 10^{-11} \times e^{(-2300/T_g)}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R22)	$NO(X^2\Pi) + O_3 \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO_2(X)$	$4,3 \times 10^{-12} \times e^{(-1560/T_g)}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R23)	$O(^3P) + NO_2(X) \rightarrow NO(X^2\Pi) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$6,51 \times 10^{-12} \times e^{(998/T_g)}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R24)	$NO_2(X) + N(^4S) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$7 \times 10^{-13}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R25)	$NO_2(X) + N(^4S) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^3P) + O(^3P)$	$9,1 \times 10^{-13}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R26)	$N(^4S) + N(^4S) + M \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + M$ (M = N, O, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> )	$8,3 \times 10^{-34} \times e^{(500/T_g)}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R27)	$N(^4S) + surface \rightarrow \text{produits}$	$f(T_g, surface)$	ce travail
(B-R28)	$N_2(B^3\Pi_g) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow 2 O(^3P) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$3,1 \times 10^{-10}$	[Kossyi_1992]
(B-R29)	$N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + hv(1^+)$	$1,25 \times 10^5$	[Kossyi_1992]
(B-R30)	$N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow 2 N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$5 \times 10^{-11}$	[Kossyi_1992]
(B-R31)	$O(^3P) + NO_2(X) + M \rightarrow NO_3 + M$	$9,0 \times 10^{-32} (T_g/300)^{-2}$	[Atkinson_1997]
(B-R32)	$N(^4S)(surface) + O(^3P)(surface) + \text{parois} \rightarrow NO(X^2\Pi)$	$f(k_{27})$	[Kutasi_2007_2]
(B-R33)	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 12) + O(^3P) \rightarrow NO(X^2\Pi) + N(^4S)$	$10^{-13}$	[Nahorny_1995]
(B-R34)	$NO_2(A) \rightarrow NO_2(X) + hv(NO_2^*)$	$2,5 \times 10^4$	[Pintassilgo_2005]
(B-R35)	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O_2 \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v=0) + O_2$	$1,04 \times 10^{-11} \times e^{(-38,07 \times T_g^{-1/3}) - 107,09 \times T_g^{-2/3}}$	[Pavlov_2011]

Remarque : les coefficients de vitesse rappelés dans le texte sont notés comme «  $k_x$  » suivant la notation dans ce tableau des réactions (B-Rx).

Les coefficients indiqués dans le tableau B-4.-1. sont relativement bien établis (voir les références dans le tableau). En revanche, certains demandent à être adaptés à nos conditions et discutés en particulier ceux attachés aux réactions avec la surface (les réactions : (B-R16), (B-R27) et (B-R32)). La géométrie de notre réacteur nous amène à définir les états des parois qui donnent lieu aux recombinaisons des atomes d'azote et d'oxygène, mais aussi à la production des molécules NO. L'existence des sections du tube et du réacteur de diamètres et natures des parois différents implique des changements dans les coefficients de pertes aux parois ( $\gamma$ ). Le tableau B-4.-2. résume les valeurs de ces coefficients pour les atomes d'azote et d'oxygène, respectivement notés  $\gamma_N$  et  $\gamma_O$ , suivant la partie du dispositif expérimental considérée.

**Tab. B-4.-2. :** Résumé des coefficients de pertes aux parois pour les atomes d'azote et d'oxygène.

Partie du dispositif expérimental	Diamètre (cm)	Nature de la paroi	$\gamma_N$ (**)	$\gamma_O$ (**)
tube à décharge	3,8	pyrex	$2 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$
tube à décharge (cloche)	10	pyrex	$2 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$
réacteur de dépôt	50 (*)	aluminium	$2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$

\* voir la discussion dans le texte

\*\* [Kutasi\_2007\_2]

Les valeurs de  $\gamma$  sont sensibles à la nature de la paroi, mais dépendent aussi de la présence de l'oxygène dans le mélange. Leur valeur a été discutée par Kutasi *et al.* [Kutasi\_2007\_2]. Nous avons considéré pour nos calculs que nous étions toujours en présence de l'oxygène, c'est-à-dire la paroi couverte d'une couche d'atomes O même à  $Q(O_2)_D$  ou  $Q(O_2)_{PDL} = 0$  sccm. Cette hypothèse conduit donc à une majoration des pertes aux parois dans ce cas particulier. Les coefficients de perte sont plus importants pour O que N sur le pyrex. Le cas de l'aluminium a été discuté dans [Kutasi\_2007\_2], car la prise en compte des valeurs de Kutasi *et al.* ( $\gamma_O = 2 \times 10^{-2}$ ) ont toujours conduit à des pertes excessives aux parois des atomes N. Nous avons donc considéré une valeur  $\gamma_N = \gamma_O = 2 \times 10^{-3}$ . Par ailleurs, le calcul de l'écoulement montre que l'influence des parois dans le réacteur en aluminium peut être minimisée pour rendre compte de la cinétique dans cette zone. En effet, la structure en jet de l'écoulement implique une échelle de temps de transport plus courte sur l'axe que suivant le rayon, ce qui réduit les pertes aux parois. Une première approximation est d'augmenter artificiellement le diamètre du réacteur (passage de 25 à 50 cm).

La production des molécules NO depuis les parois est considérée dans [Kutasi\_2007\_2], supposant que la surface présente toujours une proportion d'atomes O en surface et que la réaction (B-R32) est conditionnée par la chute d'un atome N sur la surface. Ainsi, le taux de production de NO suivant ce mécanisme est proportionnel au coefficient  $k_{27}$ , à la densité [N] et à un coefficient d'efficacité de la réaction  $\tau$  compris entre 0 et 1. Ce modèle introduit donc une sensibilité concernant le taux de couverture des sites d'adsorption au travers de ce dernier coefficient qui ne décrit pas les réactions de surface. Pour fixer les idées, une valeur de  $\tau$  de 0 indique l'absence d'atome O alors qu'une valeur de 1 indique une monocouche permanente de l'oxygène sur la paroi. Nous avons considéré  $\tau = 1$  pour la première étude (post-décharge de plasma  $N_2-O_2$  (cf. le paragraphe B-5.1.) et  $\tau =$  variable pour la seconde étude (post-décharge de plasma  $N_2-O_2$  (cf. le paragraphe B-5.2.)). Ces points seront commentés dans les paragraphes correspondants.

En ce qui concerne la production des autres espèces sur les parois, la production de l'état  $\text{NO}_2(\text{X})$  a été considérée par Guaitella *et al.* [Guaitella\_2011] mais, l'efficacité de ce processus est suffisamment faible pour permettre de le négliger dans notre cas.

La réaction (B-R35) a également été introduite, car l'effet de  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, \nu \geq 13)$  sur la production de NO par réaction avec O a été évalué (réaction (B-R33)). Ces états sont en effet produits dans les décharges dans l'azote pur (*cf.* le paragraphe B-1.2.). La réaction (B-R33) nécessite ainsi de prendre en compte la relaxation de la vibration. Ce modèle demeure grossier de ce point de vue. Seul un coefficient global a été testé afin de rendre compte de cet effet quand la quantité d'oxygène dépasse le pourcent. Piper n'a pas détecté de « quenching » pour les niveaux  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, 5 \leq \nu \leq 15)$  [Piper\_1992], mais suggère son existence pour des niveaux supérieurs. Dans le cas présent, la limite  $\nu \geq 13$  associée au processus (B-R33) étant proche de  $\nu = 15$ , nous avons considéré la valeur de « quenching » sans distinction de niveau indiquée dans le tableau B-4.-1..

Concernant la réaction (B-R13), quel que soit le partenaire collisionnel M, une même valeur de  $k_{13}$  est considérée (pour  $\text{M} = \text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  les valeurs de ces coefficients donnés dans la littérature sont respectivement  $1 \times 10^{-31}$  et  $8,6 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  [Pintassilgo\_2005]).

Le mécanisme (B-R21) prend en compte deux voies de production, la formation de deux molécules  $\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-, \nu = 0)$  et la formation d'une molécule  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  et d'une molécule  $\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-, \nu = 0)$ , avec respectivement des coefficients de  $1,8 \times 10^{-11} \times e^{(-2300/Tg)}$  et  $1 \times 10^{-11} \times e^{(-2300/Tg)} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Pintassilgo\_2005].

Les réactions (B-R8) et (B-R26) ont les mêmes coefficients de vitesse car nous n'avons pas assez de données objectives pour faire la distinction dans le modèle.

## B-4.2. Paramètres d'entrée

### B-4.2.1. Paramètres d'entrée dans le cas d'une décharge $\text{N}_2\text{-O}_2$

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la D n'est pas simulée par notre modèle, cependant nous introduisons des paramètres d'entrées au temps  $t = 0$  ms qui décrit les conditions de la D dans notre expérience. Ces paramètres sont résumés dans le tableau B-4.-3.. Ils sont en accord avec les résultats des travaux précédents de Kutasi *et al.*, fondés, d'une part, sur des calculs de production d'espèces dans des décharges comparables à la notre dans les mélanges  $\text{N}_2\text{-O}_2$  et, d'autre part, avec les travaux antérieurs incluant la source de plasma utilisée dans cette étude.

Le pourcentage initial des atomes  $\text{N}(^4\text{S})$  a été balayé dans une gamme compatible avec les densités mesurées antérieurement sur ce type d'installation ( $10^{14}$  -  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) [Mazouffre\_2001]. La densité de  $\text{O}(^3\text{P})$  a été évaluée suivant deux approches voisines, (i) celle résultant des travaux de [Pintassilgo\_2005] :  $[\text{O}(^3\text{P})]_{t=0} = \alpha [\text{O}_2]_{t=0}$ ; et (ii) suivant le travail de [Boudam\_2007] :  $[\text{O}(^3\text{P})]_{t=0} = \alpha \% [\text{O}_2]_{t=0}$ . Seuls les résultats du cas (i) sont présentés, car il semble moins arbitraire à définir du fait que la pression totale n'est pas constante. Les densités initiales de  $\text{NO}(X^2\Pi)$ ,  $\text{NO}_2(\text{X})$  et  $\text{O}_3$  ont été estimées sur la base des résultats de calculs présentés dans [Pintassilgo\_2005]. L'influence de la population de  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, \nu \geq 13)$  a également été

étudiée. Les conditions initiales correspondent à des proportions maximales typiques rencontrées dans le cas de décharges similaires dans l'azote pur [Guerra\_2004]. L'état  $N_2(B^3\Pi_g)$  a été introduit afin de rendre compte d'un rôle éventuel de cette espèce dans la dissociation de  $O_2$ . Nous avons considéré l'état triplet pour les conditions initiales, lié à la seule recombinaison de  $N(^4S)$ , en dépit du fait que la réaction (B-R8) participe grandement à son excitation dans l'IS pour les temps dans le domaine 1 - 50 ms dans l'azote pur. Cette précaution vise essentiellement à estimer les ordres de grandeur de sa contribution.

Afin de rendre compte des évolutions des concentrations des espèces excitées  $NO(B^2\Pi)$  et  $NO_2(A)$ , un modèle stationnaire a été développé dans le cadre de la modélisation 0D. Les réactions utilisées sont résumées dans le tableau B-4.-4..

**Tab. B-4.-3. :** Paramètres d'entrée du modèle cinétique 0D dans le cas d'une décharge  $N_2-O_2$ .

Paramètres	Valeur initiale	Remarques
$T_g$	400 K	en réalité : $f(z)$
$[N_2]$	$f(p_T, T_g)$	$p_T = 440$ Pa
$[N(^4S)]$	% $[N_2] =$ entre 0,1 et 1 % * $[N_2]_{t=0}$	variable (adoptée : 0,35 %)
$[O_2]$	$Q(O_2) / Q(N_2) * [N_2]_{t=0}$	
$[O(^3P)]$	entre 1 et 1,5 * $[O_2]_{t=0}$	[Pintassilgo_2005], voir le texte
$[NO(X^2\Pi)]$	% $[O_2]_{t=0} = 10$ % * $[O_2]_{t=0}$	[Pintassilgo_2005], voir le texte
$[NO_2(X)]$	% $[O_2]_{t=0} = 5 \times 10^{-4}$ % * $[O_2]_{t=0}$	[Pintassilgo_2005], voir le texte
$[O_3]$	% $[O_2]_{t=0} = 5 \times 10^{-4}$ % * $[O_2]_{t=0}^2 / ([N_2]_{t=0} + [O_2]_{t=0})$	[Pintassilgo_2005], voir le texte
$[N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 13)]$	% $[N_2] =$ entre 0 et 1 % * $[N_2]_{t=0}$	[Guerra_1995]

**Tab. B-4.-4. :** Réactions prises en compte dans le modèle cinétique 0D pour le calcul des états excités  $NO(B^2\Pi)$  et  $NO_2(A)$ .

Réactions	Coefficients de vitesse ( $s^{-1}$ , $cm^3 s^{-1}$ , $cm^6 s^{-1}$ )	Références
<i>Pour l'espèce <math>NO(B^2\Pi)</math></i>		
(B-R36) $N(^4S) + O(^3P) + N_2 \rightarrow NO(B^2\Pi) + N_2$	$1/35 \times 1,76 \times 10^{-31} T_g^{-0,5}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R37) $NO(B^2\Pi) \rightarrow NO(X^2\Pi) + hv (NO_\beta)$	$10^5$	[Pintassilgo_2005]
(B-R38) $NO(B^2\Pi) + N_2 \rightarrow NO(X^2\Pi) + N_2$	$6,1 \times 10^{-13}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R39) $NO(B^2\Pi) + O_2 \rightarrow NO(X^2\Pi) + O_2$	$1,5 \times 10^{-11}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R40) $NO(B^2\Pi) + NO \rightarrow NO(X^2\Pi) + NO$	$2,0 \times 10^{-10}$	[Pintassilgo_2005]
<i>Pour l'espèce <math>NO_2(A)</math></i>		
(B-R41) $O(^3P) + NO(X^2\Pi) + N_2 \rightarrow NO_2(A) + N_2$	$3,7 \times 10^{-32}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R42) $NO_2(A) \rightarrow NO_2(X) + hv (NO_2^*)$	$2,5 \times 10^4$	[Pintassilgo_2005]
(B-R43) $NO_2(A) + N_2 \rightarrow NO_2(X) + N_2$	$6 \times 10^{-11}$	[Pintassilgo_2005]
(B-R44) $NO_2(A) + O_2 \rightarrow NO_2(X) + O_2$	$6 \times 10^{-11}$	[Pintassilgo_2005]

### B-4.2.2. Paramètres d'entrées dans le cas d'une décharge d'azote pur et une post-décharge lointaine du mélange $N_2-O_2$

Le cas de l'injection de  $O_2$  en PDL dans le cas d'une décharge d'azote pur conduit au changement des conditions initiales du modèle. A l'inverse du cas précédent, l'introduction de l'oxygène dans la PDL n'entraîne pas dans la dissociation des molécules  $O_2$  par impacts électroniques en amont du point d'observation situé dans la PDL. Les concentrations initiales des espèces  $O(^3P)$ ,  $O_3$  et de la molécule  $NO$  valent 0. L'espèce  $NO_2(X)$  n'est pas formée dans ce cas (voir la description du milieu dans le paragraphe B-2.6.1. b) et c) et les résultats expérimentaux dans le paragraphe B-3.1.2.). Les autres paramètres conservent les mêmes valeurs initiales que dans le cas précédent, comme cela est résumé dans le tableau B-4.-4..

Tab. B-4.-5. : Paramètres d'entrée du modèle cinétique 0D.

Paramètres	Valeur initiale	Remarques
$T_g$	400 K	en réalité : $f(z)$ (voir texte)
$[N_2]$	$f(p_T, T_g)$	$p_T = 440$ Pa
$[N(^4S)]$	% $[N_2] =$ entre 0,1 et 1 % * $[N_2]_{t=0}$	variable (adoptée : 0,35 %)
$[O_2]$	$Q(O_2) / Q(N_2) * [N_2]_{t=0}$	
$[O(^3P)]$	0	voir le texte
$[NO(X^2\Pi)]$	0	voir le texte
$[NO_2(X)]$	0	voir le texte
$[O_3]$	0	voir le texte
$[N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 13)]$	% $[N_2] =$ entre 0 et 1 % * $[N_2]_{t=0}$	[Guerra_1995]

Nous avons considéré que la température diminue linéairement avec la distance, donc le temps, depuis 400 K en sortie de décharge  $N_2$  et atteint 300 K en PDL au point d'observation. Ceci conduit à introduire  $O_2$  au temps de 115 ms et d'observer le signal en PDL au temps de 200 ms.



# ***B-5.***

## ***Résultats de modélisation et comparaison avec l'expérience***

---

*Ce chapitre présente les résultats de la modélisation 0D permettant de décrire les évolutions temporelles des concentrations des espèces principales du milieu réactif et en fonction du débit d'oxygène introduit dans le milieu. Ces résultats théoriques sont comparés avec ceux résultant de l'étude spectroscopique pour les deux types de post-décharges étudiées, c'est-à-dire dans les cas d'une décharge du mélange  $N_2-O_2$  et d'une décharge d'azote pur en injectant l'oxygène dans la post-décharge lointaine. Le dernier paragraphe présente les résultats de la simulation de l'écoulement sur la base des résultats de la modélisation 0D avec un schéma simplifié des réactions cinétiques.*

## B-5.1. Résultats des modélisations appliquées au cas d'une décharge $N_2-O_2$

### B-5.1.1. Evolution temporelle des concentrations des espèces

Le modèle 0D permet de suivre les évolutions temporelles des concentrations des espèces introduites pour les temps compris entre  $4 \times 10^{-4}$  et 220 ms. La figure B-5.-1. montre l'évolution de la densité des atomes d'azote avec le temps pour quelques valeurs de débit (0, 2, 20 et 200 sccm) d'oxygène injecté en D. Un agrandissement permet de mieux visualiser la position où ont lieu les changements les plus importantes. On constate l'apparition de deux régimes, l'un caractéristique des temps courts (inférieur à la ms), l'autre des temps longs. La première période est liée à la consommation partielle ou complète des atomes d'azote par les réactions avec  $O_2$  et les sous-produits, comme NO et O. Les pertes aux parois interviennent pour les temps plus longs. Ces deux régimes sont également fonction du débit d'oxygène ajouté. Pour les faibles débits seules les pertes aux parois interviennent, à l'inverse pour les débits importants où ce sont les pertes collisionnelles qui ont principalement lieu. L'étude plus approfondie suivant la composition du gaz plasmagène fait l'objet du paragraphe suivant.

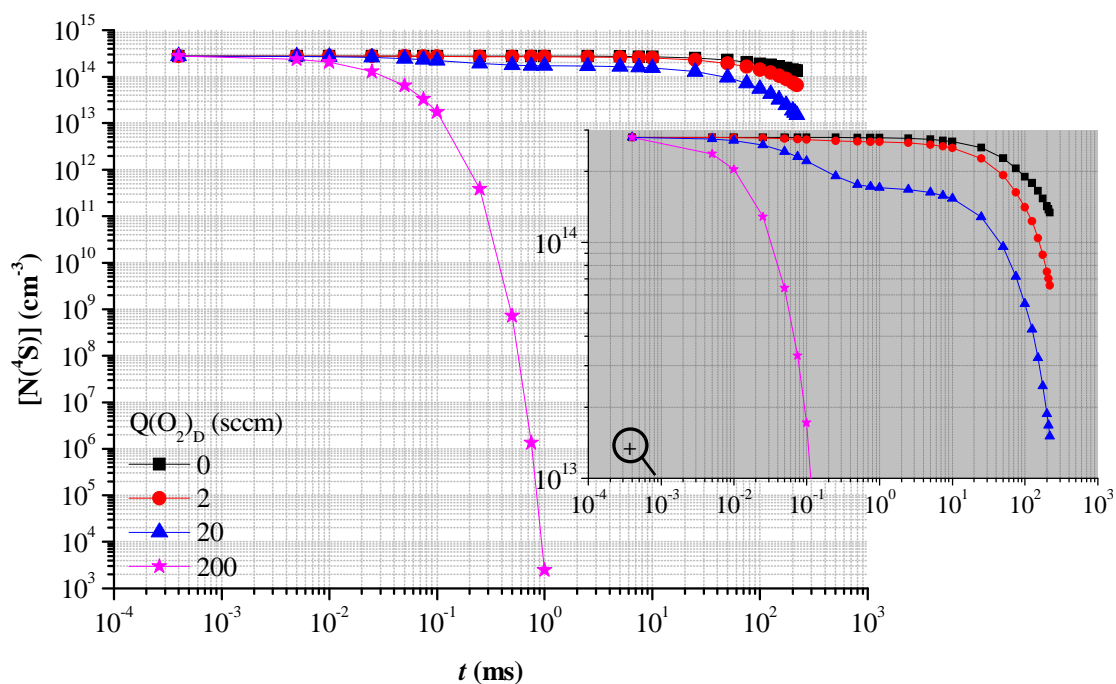


Fig. B-5.-1. : Evolution temporelle de la concentration des atomes  $N(4S)$  dans le cas d'une décharge  $N_2-O_2$ .

La figure B-5.-2. illustre l'évolution temporelle de la concentration des molécules  $O_2$ . On peut constater, que la consommation de l'oxygène est très faible et apparaît pour des temps correspondant à la post-décharge lointaine (entre 100 et 200 ms). La densité des atomes d'oxygène en fonction du temps est illustrée par la figure B-5.-3.. Celle-ci présente une évolution similaire à celle des molécules  $O_2$ , c'est-à-dire, quasiment invariante jusqu'à des temps de 10 – 100 ms suivant le débit d' $O_2$  ajouté, puis diminue, indiquant que la

consommation des atomes  $O(^3P)$  devient significative. On peut noter une légère augmentation dans le cas du plus faible débit, les processus de gain (réactions (B-R11) et (B-R12)) étant dominants. Cette consommation est plus marquée pour les décharges à forts débits  $Q(O_2)_D$  et semble liée principalement à la conversion des atomes d'oxygène en molécules  $NO(X^2\Pi)$ ,  $NO_2(X)$ .

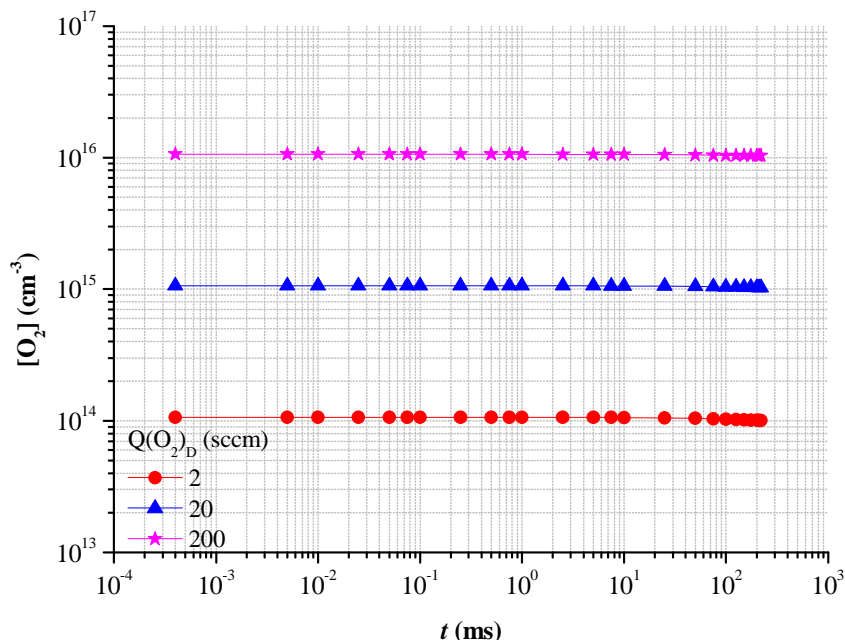


Fig. B-5.-2. : Evolution temporelle de la concentration des molécules  $O_2$  dans le cas d'une décharge  $N_2-O_2$ .

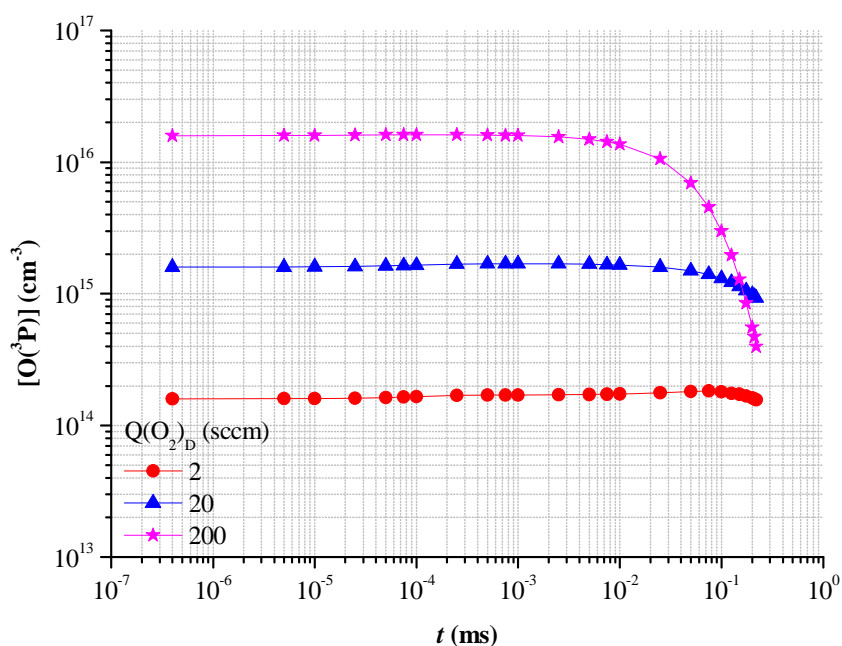


Fig. B-5.-3. : Evolution temporelle de la concentration des atomes  $O(^3P)$  dans le cas d'une décharge  $N_2-O_2$ .

L'évolution de la densité de la molécule  $NO(X^2\Pi)$ , illustrée par la figure B-5.-4., montre une chute brutale pour des temps de quelques ms de deux ou trois décades respectivement pour des débits de  $O_2$  ajoutés de 2 et 20 sccm, qui peut être attribuée à la consommation de l'espèce par les atomes d'azote, réaction (B-R12) (voir Fig. B-5.-1.). Pour des mélanges avec une forte teneur en oxygène, la diminution de la

concentration de  $\text{NO}(\text{X}^2\Pi)$  est faible et se situe à des temps similaires, les atomes  $\text{N}(\text{4S})$ , responsable de celle-ci étant consommés plus rapidement.

La figure B-5.-5. présente l'évolution temporelle de la densité de la molécule  $\text{NO}_2(\text{X})$ . Les évolutions des densités des molécules  $\text{NO}(\text{X}^2\Pi)$ ,  $\text{NO}_2(\text{X})$  sont parfaitement parallèles, quel que soit le débit de  $\text{O}_2$  ajouté, indiquant qu'une relation simple, qui reste à éclaircir, existe probablement entre les deux espèces. Les différences qui apparaissent pour les premiers instants résultent de l'ajustement des processus aux conditions initiales imposées au modèle et montrent la forte dépendance de la densité de  $\text{NO}_2(\text{X})$  vis-à-vis des équilibres locaux.

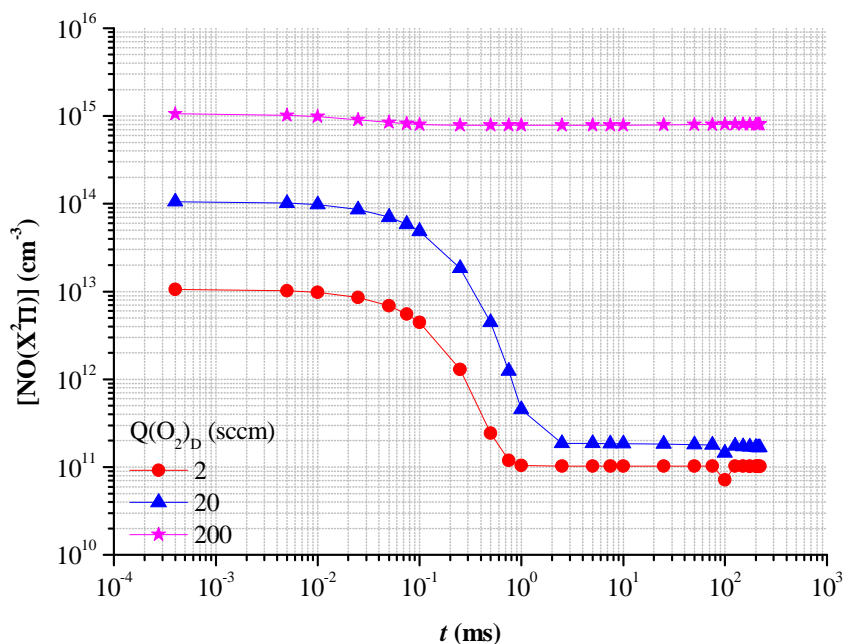


Fig. B-5.-4. : Evolution temporelle de la concentration des molécules  $\text{NO}(\text{X}^2\Pi)$  dans le cas d'une décharge  $\text{N}_2\text{-O}_2$ .

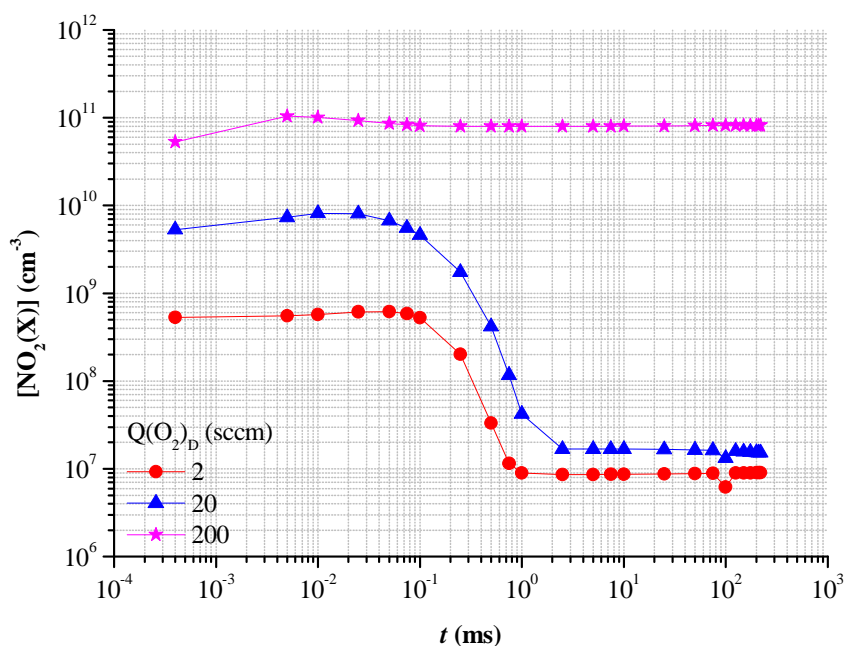


Fig. B-5.-5. : Evolution temporelle de la concentration des molécules  $\text{NO}_2(\text{X})$  dans le cas d'une décharge  $\text{N}_2\text{-O}_2$ .

L'évolution temporelle de la densité d'ozone, visible sur la figure B-5.-6., est très différente de celle des autres espèces. L'ozone est produit de façon constante durant le transport. Sa concentration présente un maximum apparaissant plus rapidement en augmentant le débit de l'oxygène (~ 5 ms pour  $Q(O_2)_D = 200$  sccm et ~ 40 ms pour  $Q(O_2)_D = 20$  sccm). La décroissance de la densité d'ozone au-delà de ce maximum semble principalement liée à celle des atomes d'oxygène, responsable de la production de l'ozone en réagissant avec  $O_2$  aux fortes valeurs de  $Q(O_2)_D$  (réactions (B-R18) et (B-R19)).

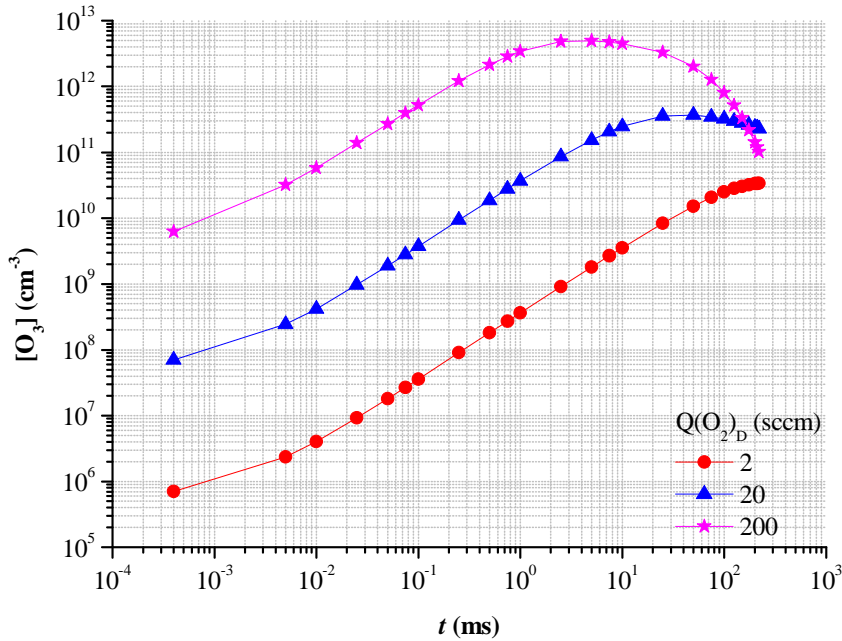


Fig. B-5.-6. : Evolution temporelle de la concentration des molécules  $O_3$  dans le cas d'une décharge  $N_2-O_2$ .

Les évolutions temporelles des densités des espèces  $N(^4S)$ ,  $O_2$ ,  $O(^3P)$ ,  $NO(X^2\Pi)$ ,  $NO_2(X)$  et  $O_3$ , montrées ci-dessus, indiquent une cinétique quasi-stationnaire pour les espèces  $NO(X^2\Pi)$ ,  $NO_2(X)$  pour des temps supérieurs à 10 ms. On peut donc considérer qu'il n'y a plus d'espèces conduisant ni à leur production et ni à leur destruction ou que leur concentration dépendra directement de la densité locale au travers de processus en équilibre impliquant les autres espèces  $N(^4S)$ ,  $O_2$ ,  $O(^3P)$  et  $O_3$ , qui elles ne sont pas stationnaires. De plus, ce suivi temporel, basé sur un modèle cinétique simple, permet de juger des évolutions éventuelles des schémas réactifs avec le temps lié à l'écoulement. Il suffit alors de considérer un instant donné pour rendre compte des mesures effectuées dans certaines positions (cf. Fig. B-2.-7.). Cette comparaison est rendue possible par la prise en compte de la cinétique des états émetteurs (cf. Table B-4.-4.), dont nous avons enregistré le signal. Rappelons que la cinétique relative à l'ionisation secondaire, intervenant à l'échelle de temps de la ms, n'a pas été introduite dans le modèle. Seule l'influence de la molécule  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ , importante dans ce milieu, a été évaluée.

### **B-5.1.2. Evolution des concentrations en fonction du débit d'oxygène injecté en décharge**

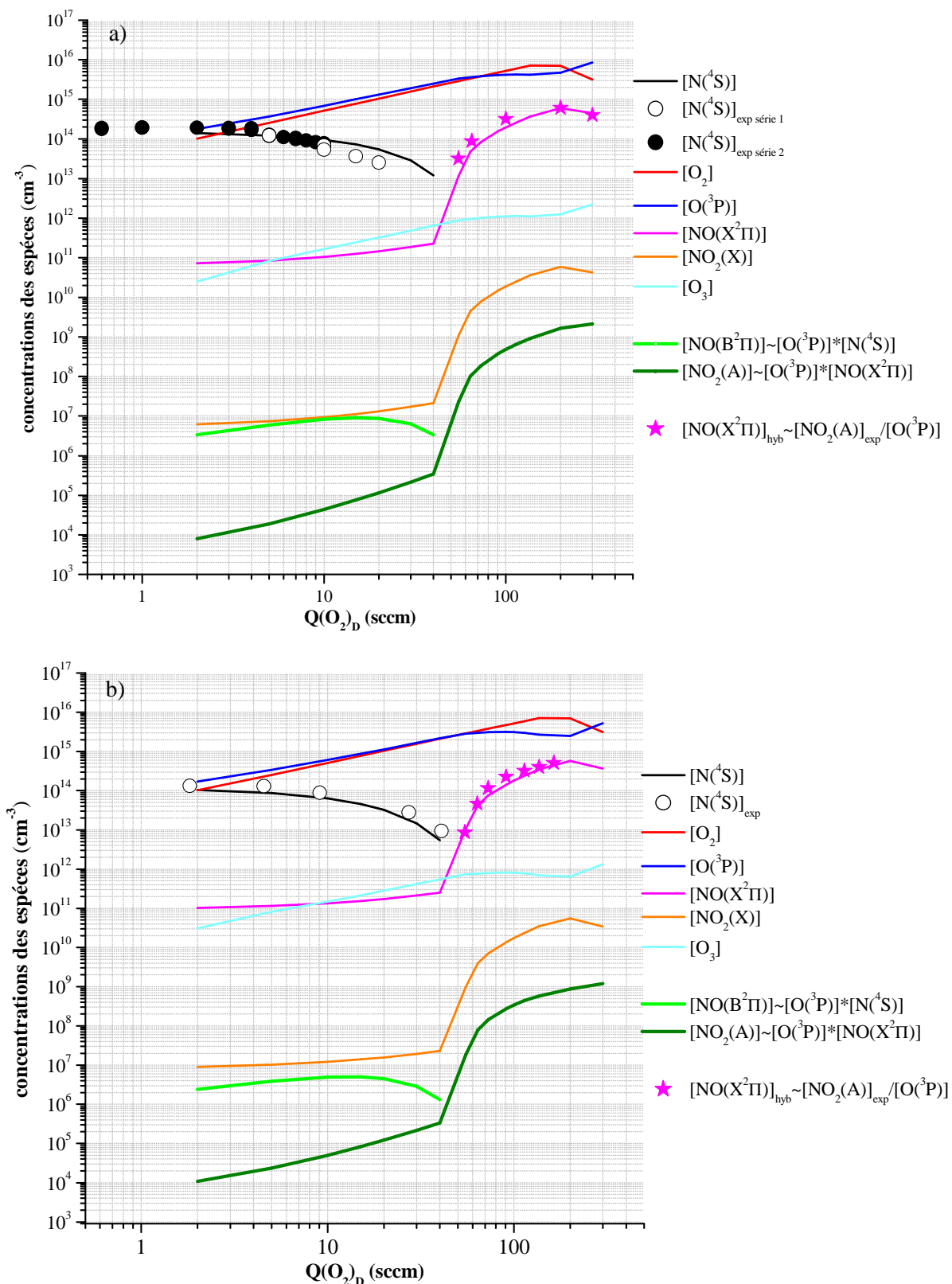
Les résultats des calculs ont été confrontés à ceux de l'expérience pour des temps correspondant à deux positions spatiales particulières, l'une correspondant à la fin de la section de diamètre 10 cm (position  $z = 48,5$  cm,  $t_2 = 100$  ms), et l'autre dans l'axe de visée dans le réacteur de dépôt (position  $z = 62$  cm,  $t_3 = 152$  ms). Les figures B-5.-7. a) et b) présentent respectivement les évolutions des différentes espèces à ces positions d'observations en fonction du débit d'oxygène injecté en D. En plus des courbes concernant les espèces dans l'état fondamental de  $N(^4S)$ ,  $O_2$ ,  $O(^3P)$ ,  $NO(X^2\Pi)$ ,  $NO_2(X)$  et  $O_3$ , les évolutions des densités des états émetteurs,  $NO(B^2\Pi)$  et  $NO_2(A)$  ont été calculées sur la base des réactions résumées dans le tableau B-4.-4.. Les données expérimentales sur les atomes  $N(^4S)$  sont normalisées par rapport à la concentration résultant du calcul dans le cas d'une décharge d'azote pur. De plus, nous pouvons fournir, dans un schéma hybride, les données sur la densité de l'espèce  $NO(X^2\Pi)$  recalculée sur la base des données expérimentales de l'état  $NO_2(A)$  normalisées et des densités calculées des atomes  $O(^3P)$ . Cette densité de  $NO(X^2\Pi)$  peut s'écrire :

$$[NO(X^2\Pi)]_{\text{hyb}} = [NO_2(A)]_{\text{exp}} (k_{37} + k_{38} [N_2] + k_{39} [O_2] + k_{40} [N_2]) / [O(^3P)]_{\text{mod}} \quad (\text{B-10})$$

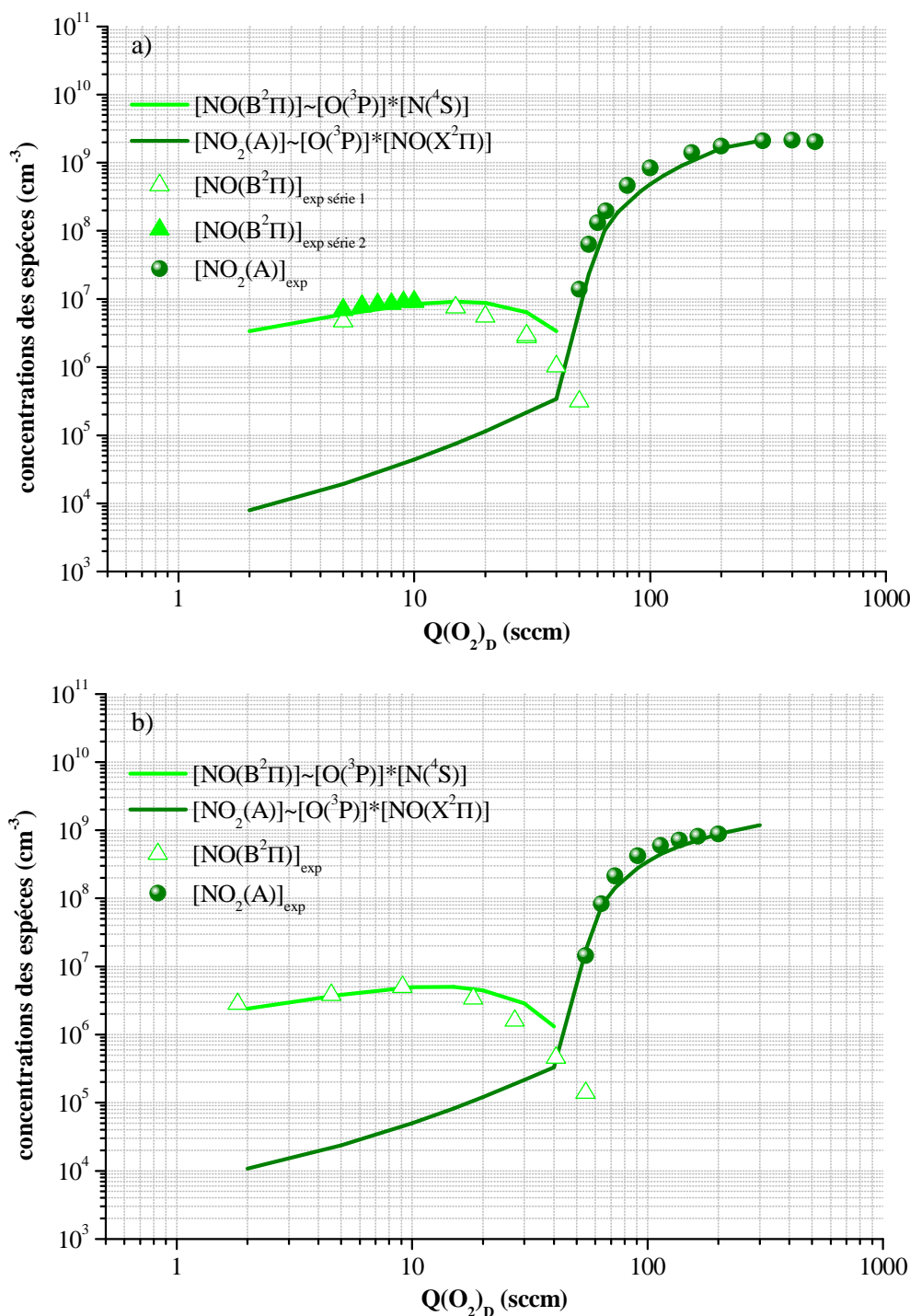
Ceci permet de reboucler sur l'allure et le positionnement relatif. Cette opération constitue une manière récursive de confirmer les résultats du modèle cinétique temporel.

Au regard des réactions introduites, les résultats nous suggèrent que les évolutions des états émetteurs sont affectées principalement par les espèces  $O(^3P)$ ,  $N(^4S)$  et  $NO(X^2\Pi)$ .

Tout d'abord, les évolutions des densités des espèces pour les deux positions d'observations sont similaires. Ce fait est cohérent avec le fait que les positions considérées, donc les temps associés, sont proches l'une de l'autre et que la cinétique du milieu en PDL est peu différente. On peut noter l'existence d'une valeur de débit d'oxygène de l'ordre de  $Q(O_2)_D \sim 40$  sccm pour laquelle, d'une part, les espèces  $N(^4S)$ ,  $NO(B^2\Pi)$  disparaissent et, d'autre part, les concentrations des espèces  $NO(X^2\Pi)$ ,  $NO_2(X)$  et  $NO_2(A)$  augmentent fortement alors que jusqu'à ce point leur croissance était faible. Ce point remarquable et déjà rencontré dans la littérature, permettant en particulier des opérations de dosage des atomes  $N(^4S)$  par ajout de  $NO(X^2\Pi)$  dans une PDL d'un plasma d'azote [Ricard\_2001]. Ainsi, l'observation de cette courbe montre que les densités de  $N(^4S)$  et de  $NO(X^2\Pi)$  tendent l'une vers l'autre autour de cette valeur de  $Q(O_2)_D$ , limite au-delà de laquelle les premiers disparaissent. Ceci implique la conversion progressive des atomes d'azote sous forme de  $NO(X^2\Pi)$ , qui augmente donc la consommation de  $N(^4S)$  par la production de  $O(^3P)$  suivant les processus (B-R11 et B-R12). Après la disparition des atomes  $N(^4S)$ , les atomes d'oxygène réagissent avec les molécules  $NO(X^2\Pi)$  et commencent à produire  $NO_2(A)$  suivant le processus (B-R41). De plus, les atomes  $O(^3P)$  contribuent également à la formation de l'ozone. L'accord entre la théorie et l'expérience est tout à fait satisfaisant dans le cas des atomes d'azote pour les deux positions d'observation. De même, les données recalculées pour l'espèce  $NO(X^2\Pi)$  coïncident parfaitement avec celles calculées par le modèle théorique.



**Fig. B-5-7.** : Evolutions des concentrations des différentes espèces aux positions d'observations a)  $z = 48,5$  cm ( $t_2 = 100$  ms) et b)  $z = 62$  cm (PDL,  $t_3 = 152$  ms) en fonction du débit  $Q(O_2)_D$  injecté en décharge. Les symboles  $\circ$  et  $\bullet$  correspondent aux données expérimentales et les étoiles illustrent la concentration des molécules  $NO(X^2II)$  recalculée à partir des données expérimentales sur  $NO_2(A)$  et théoriques sur  $O(^2P)$ . Les lignes vertes présentent les concentrations des molécules  $NO(B^2II)$  et  $NO_2(A)$  déduites du modèle stationnaire.



**Fig. B-5.-8.** : Evolutions des concentrations des états émetteurs,  $NO(B^2\Pi)$  et  $NO_2(A)$ , comparées avec les résultats expérimentaux provenant des positions a)  $z = 48,5$  cm (position 3,  $t_2 = 100$  ms) et b)  $z = 62$  cm (PDL,  $t_3 = 152$  ms).

Les évolutions des états émetteurs  $NO(B^2\Pi)$  et  $NO_2(A)$  comparées avec celles déduites des résultats expérimentaux sont présentées sur les figures B-5.-8 a) et b) respectivement pour les positions correspondant à 100 et 152 ms. Les données expérimentales sont normalisées par rapport à leur valeur maximale donnée par le calcul sur la base du modèle stationnaire (tableau B-4.-4.). Un accord très satisfaisant entre les résultats des calculs et les points liés à l'expérience est obtenu pour les deux positions et espèces étudiées. Le calage de la concentration de la molécule  $NO_2(A)$  constitue un critère d'accord juste compte tenu de sa forte



sensibilité par rapport au débit de O<sub>2</sub>. Néanmoins, l'accord pour les valeurs de Q(O<sub>2</sub>)<sub>D</sub> supérieures à 200 sccm n'a pas été parfaitement validé par la prise en compte de débits très supérieurs. D'autres réactions mettant en jeu les différents oxydes d'azote telles que :



devraient être prises en compte [Kossyi\_1992, Atkinson\_1997].

Par ailleurs, l'accord entre les mesures expérimentales et les calculs théoriques pour la concentration de l'espèce NO(B<sup>2</sup>Π) peut être amélioré si l'on admet que les atomes d'azote et d'oxygène peuvent agir comme partenaire pour la désexcitation collisionnelle de cet oxyde d'azote. Ce processus a déjà été envisagé par Campbell et Neal [Campbell\_1972]. La table B-5.-1. indique les valeurs considérées dans notre modèle pour obtenir un meilleur accord. Les figures B-5.-9. a) et b) montrent les résultats de cette prise en compte respectivement aux positions  $z = 48,5 \text{ cm}$  ( $t_2 = 100 \text{ ms}$ ) et b)  $z_3 = 62 \text{ cm}$  (PDL,  $t_3 = 152 \text{ ms}$ ).

**Tab. B-5.-1. :** Réactions prises en compte dans le modèle cinétique stationnaire pour le « quenching » de la molécule NO(B<sup>2</sup>Π).

Réactions	Coefficients de vitesse (s <sup>-1</sup> , cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> , cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )	Références
(B-R46) NO(B <sup>2</sup> Π) + N( <sup>4</sup> S) → N <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , ν) + O( <sup>3</sup> P)	1,5×10 <sup>-11</sup>	ce travail
(B-R47) NO(B <sup>2</sup> Π) + O( <sup>3</sup> P) → NO(X <sup>2</sup> Π) + O( <sup>3</sup> P)	2,0×10 <sup>-10</sup>	ce travail

On constate une amélioration significative des accords entre les courbes expérimentale et théorique relatives à NO(B<sup>2</sup>Π) en fonction du débit de O<sub>2</sub> ajouté en D. Ce résultat constitue une validation explicite du schéma de « quenching » de cet émetteur. Plus globalement, nous ne constatons donc que les calculs relatifs à la post-décharge du plasma N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> modélisée à partir un schéma d'entrée moyen de distribution des densités d'espèces en sortie de plasma, issu des calculs de Pintassilgo *et al.* [Pintassilgo\_2005], conduisent à une reproduction satisfaisante des variations mesurées sur les densités des atomes N(<sup>4</sup>S) et des émetteurs densités des NO(B<sup>2</sup>Π) et NO<sub>2</sub>(A). Il faut remarquer que les positionnements corrects de ces courbes ont été possibles par le choix d'une densité des atomes N(<sup>4</sup>S) égale à 0,35 % de celle de N<sub>2</sub> avec une température de gaz constante et égale à 400 K. Cette valeur de densité est inférieure de prêt d'un facteur 5 à 10 à celle mesurée en TALIF sur ce même système [Mazouffre\_2001]. Ceci constitue un point à éclaircir et requerra une exploration des conditions initiales afin de tester les possibilités de prendre en compte ce résultat expérimental et renforcera la robustesse de ce modèle.

L'influence des processus de réaction de N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν) avec O(<sup>3</sup>P) conduisant à la production de N(<sup>4</sup>S) et NO(X<sup>2</sup>Π) (réaction (B-R33)) et à la relaxation vibrationnelle de N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν) (réaction (B-R35)) sur l'allure des courbes a été étudiée. Le résultat non représenté indique que ces deux réactions conduisent à une surpopulation de NO(X<sup>2</sup>Π) pour les débits de O<sub>2</sub> inférieurs (donc de NO<sub>2</sub>(X)) inférieur d'un facteur 6). Cet effet dure tant que N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν) n'est pas détruit par O(<sup>3</sup>P). Notons que l'état N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν) est le plus peuplé dans la situation de l'IS (*cf.* paragraphe B-1.3.), qui disparaît par l'ajout de trace de O<sub>2</sub>.

On peut extraire de ces résultats une information sur les mécanismes dominants finalement considérés dans ce modèle dans différentes conditions au travers du tableau B-5.-2. rassemblant les différents

taux de réactions. Nous considérons, pour cause de simplification, le seul cas du point d'observation ( $t_3 = 150$  ms) dans le cas de deux valeurs de débit de  $O_2$ , 30 et 100 sccm.

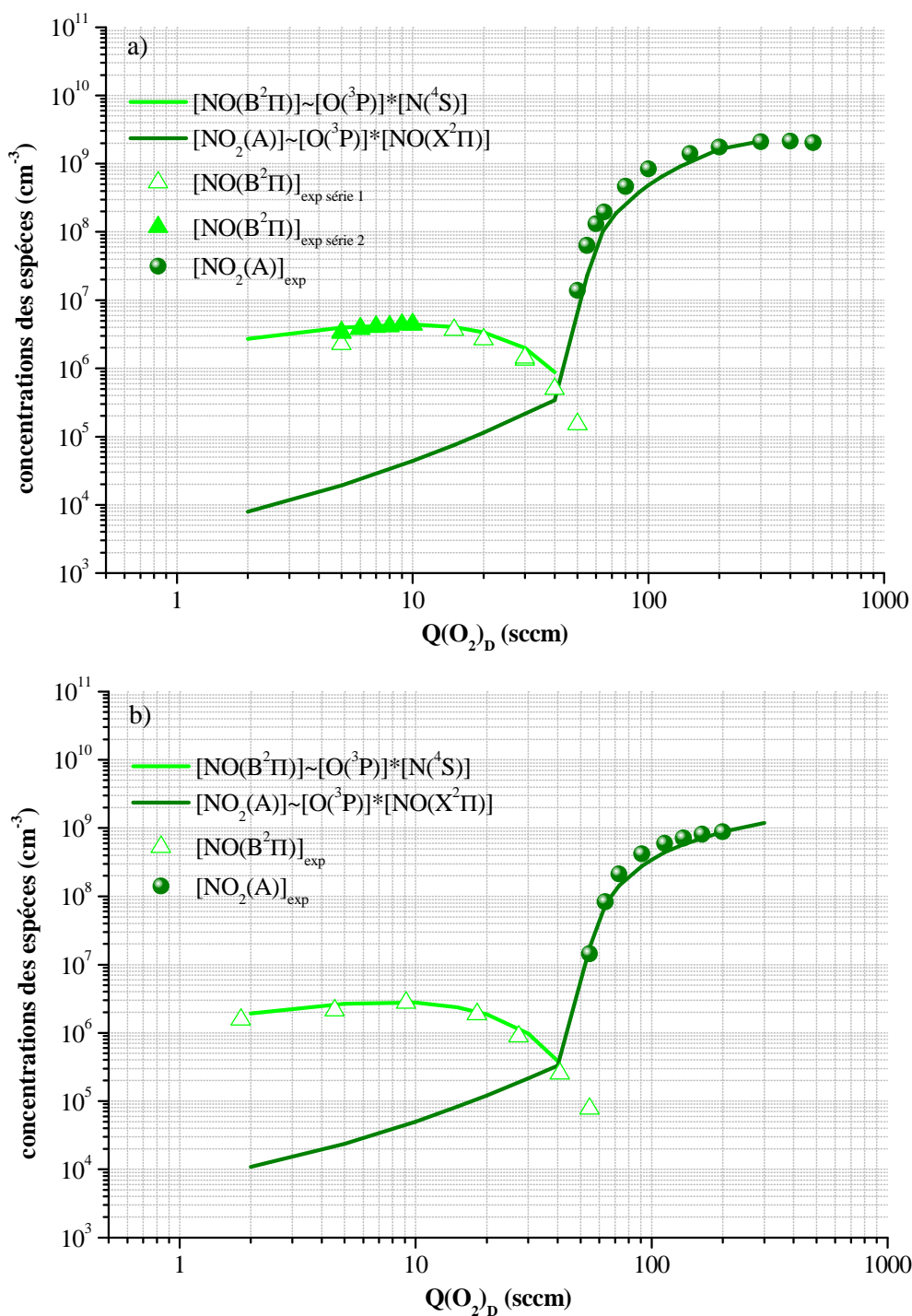


Fig. B-5.-9. : Evolutions des concentrations des états émetteurs,  $NO(B^2II)$  et  $NO_2(A)$ , comparées avec les résultats expérimentaux provenant des positions a)  $z = 48,5$  cm (position 3,  $t_2 = 100$  ms) et b)  $z = 62$  cm (PDL,  $t_3 = 152$  ms) dans le cas où les mécanismes (B-R45) et (B-R46) sont intégrés dans le modèle (voir le texte).

**Tab. B-5.-2. :** Taux de réactions extraits du modèle global pour le point d'observation  $t_3 = 150$  ms, dans le cas de deux valeurs de débit de  $O_2$  injecté en décharge,  $Q(O_2)_D = 30$  et  $100$  sccm.

Réactions	Taux de réaction ( $s^{-1}$ ) ( $Q(O_2)_D = 30$ sccm)	Taux de réaction ( $s^{-1}$ ) ( $Q(O_2)_D = 100$ sccm)
(B-R11) $N(^4S) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow NO(X^2\Pi) + O(^3P)$	$3,9 \times 10^{13}$	-
(B-R12) $N(^4S) + NO(X^2\Pi) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v=3) + O(^3P)$	$1,0 \times 10^{14}$	-
(B-R13) $O(^3P) + NO(X^2\Pi) + M \rightarrow NO_2(X) + M$ ( $M = N_2, O_2$ )	$4,0 \times 10^{12}$	$6,6 \times 10^{15}$
(B-R14) $N(^4S) + O(^3P) + N_2 \rightarrow NO(X^2\Pi) + N_2$	$1,7 \times 10^{13}$	-
(B-R15) $O(^3P) + O(^3P) + N_2 \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + N_2$	$1,3 \times 10^{13}$	$9,9 \times 10^{16}$
(B-R16) $O(^3P) + surface \rightarrow O(^3P)(surface)$	$1,3 \times 10^{16}$	$2,5 \times 10^{16}$
(B-R17) $N(^4S) + NO_2(X) \rightarrow 2 NO(X^2\Pi)$	$6,6 \times 10^8$	-
(B-R18) $O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	$5,3 \times 10^{13}$	$3,3 \times 10^{14}$
(B-R19) $O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$4,3 \times 10^{11}$	$9,0 \times 10^{12}$
(B-R20) $O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P) \rightarrow O_3 + O(^3P)$	$2,1 \times 10^{12}$	$2,5 \times 10^{13}$
(B-R21) $O(^3P) + O_3 \rightarrow 2 O_2(X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g)$	$6,1 \times 10^{13}$	$2,2 \times 10^{14}$
(B-R22) $NO(X^2\Pi) + O_3 \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO_2(X)$	$7,6 \times 10^9$	$1,7 \times 10^{13}$
(B-R23) $O(^3P) + NO_2(X) \rightarrow NO(X^2\Pi) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$2,5 \times 10^{12}$	$4,3 \times 10^{15}$
(B-R24) $NO_2(X) + N(^4S) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$2,0 \times 10^8$	-
(B-R25) $NO_2(X) + N(^4S) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^3P) + O(^3P)$	$2,6 \times 10^{13}$	-
(B-R26) $N(^4S) + N(^4S) + M \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + M$ ( $M = N, O, N_2, O_2$ )	$6,0 \times 10^{13}$	-
(B-R27) $N(^4S) + surface \rightarrow produits$	$2,8 \times 10^{13}$	-
(B-R31) $O(^3P) + NO_2(X) + M \rightarrow NO_3 + M$	$1,3 \times 10^8$	$2,8 \times 10^{13}$
(B-R32) $N(^4S)(surface) + O(^3P)(surface) + parois \rightarrow NO(X^2\Sigma^+)$	$6,0 \times 10^{13}$	-

Une analyse du tableau B-5.-2. révèle que les cinétiques relatives à ces deux conditions sont très différentes et peuvent faire l'objet de deux schémas réactionnels distincts. Le premier cas conduit à un nombre plus grand de réactions, les processus de surface pouvant jouer un rôle non négligeable, notamment pour la production de  $NO(X^2\Pi)$  qui est significative au voisinage des parois du réacteur en PDL.

Voyons à présent le deuxième cas expérimental traité dans cette partie, celui de la post-décharge du même plasma  $N_2$  que celui considéré dans ce paragraphe afin de modéliser la cinétique du milieu résultant de l'ajout de  $O_2$  dans le réacteur en PDL. Une remarque importante est également que la cinétique est régie dans les deux cas par les réactions (B-R13) et (B-R23) qui s'équilibrent, ce qui explique la situation de stationnarité observée lors de l'étude temporelle de la cinétique des deux espèces  $NO(X^2\Pi)$  (Fig. B-5.-4.) et  $NO_2(X)$  (Fig. B-5.-5.) et le parallélisme de leur courbe en fonction du débit de  $Q(O_2)_D$  (Fig. B-5.-7.). Il est donc possible d'écrire la relation :

$$k_{13} [O(^3P)][NO(X^2\Pi)][M=N_2] \sim k_{23} [O(^3P)][NO_2(X)] \quad (B-11)$$

d'où :

$$[\text{NO}(\text{X}^2\Pi)] / [\text{NO}_2(\text{X})] \sim k_{13} / k_{23} \sim 10^4 \quad (\text{B-12})$$

Ce rapport est vérifiable sur la figure B-5.-7.. L'intérêt de cette relation est que l'on peut réduire ainsi le modèle à l'étude de la seule espèce  $\text{NO}(\text{X}^2\Pi)$ , ce qui est un point essentiel pour l'introduction d'un modèle couplant écoulement et cinétique. On peut aussi remarquer que les réactions (B-R18) et (B-R21), de production et destruction de l'ozone  $\text{O}_3$  sont les principales contributions dans les deux situations. On peut donc considérer que la densité de  $\text{O}_3$  s'équilibre selon

$$k_{18} [\text{O}(\text{P})][\text{O}_2][\text{M}=\text{N}_2] \sim k_{21} [\text{O}][\text{O}_3] \quad (\text{B-13})$$

d'où :

$$[\text{O}_3] / [\text{O}_2] \sim k_{21} / k_{18} [\text{M}=\text{N}_2] \sim 2 \times 10^{-4} \quad (\text{B-14})$$

La figure B-5.-7. confirme approximativement l'ordre de grandeur de ce rapport calculé pour nos conditions de pression et de température, pour le domaine  $Q(\text{O}_2)_D \leq 100$  sccm, extérieur au domaine où la cinétique ne dépend plus que de ces deux réactions. On constate encore que cette relation peut-être une possibilité du modèle cinétique.

## ***B-5.2. Résultats du calcul du cas d'une décharge d'azote pur et une post-décharge lointaine du mélange $\text{N}_2\text{-O}_2$***

### ***B-5.2.1. Evolution temporelle des concentrations des espèces***

Ce paragraphe présente les évolutions temporelles des densités des différentes espèces après introduction de  $\text{O}_2$  en PDL du plasma d'azote. Cette introduction, faite à un temps de post-décharge de 115 ms, implique donc un début de réaction à compter de cet instant. Le milieu réactionnel est donc situé dans le réacteur de dépôt. La figure B-5.-10. présente l'évolution temporelle des concentrations des atomes  $\text{N}(\text{S})$  pour plusieurs débits  $Q(\text{O}_2)_{\text{PDL}}$ . Nous pouvons constater une diminution globale de  $[\text{N}(\text{S})]$  en présence et en l'absence de  $\text{O}_2$ . Ceci indique une consommation qui est essentiellement liée aux effets de la paroi en aluminium sur les atomes  $\text{N}(\text{S})$ , les pertes en volume jouant un rôle mineur. L'augmentation du débit de  $\text{O}_2$  implique des phénomènes de pertes supplémentaires induisant une décroissance plus forte, d'une décade pour 200 sccm de  $\text{O}_2$  ajouté.

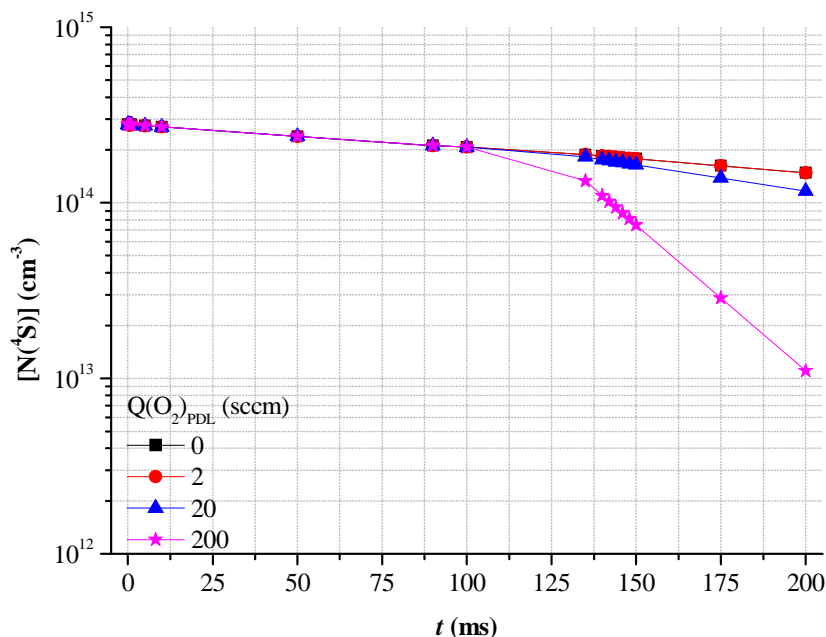


Fig. B-5.-10. : Evolution temporelle de la concentration des atomes  $N(^4S)$  pour différents débits d'oxygène ajouté en PDL.

On a pris en compte la présence de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$  en PDL afin de voir son évolution. La Figure B-5.-11. montre l'évolution temporelle de la densité de l'état  $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu \geq 13)$  qui est similaire à celle de la densité atomique  $N(^4S)$  pour les différents débits considérés.

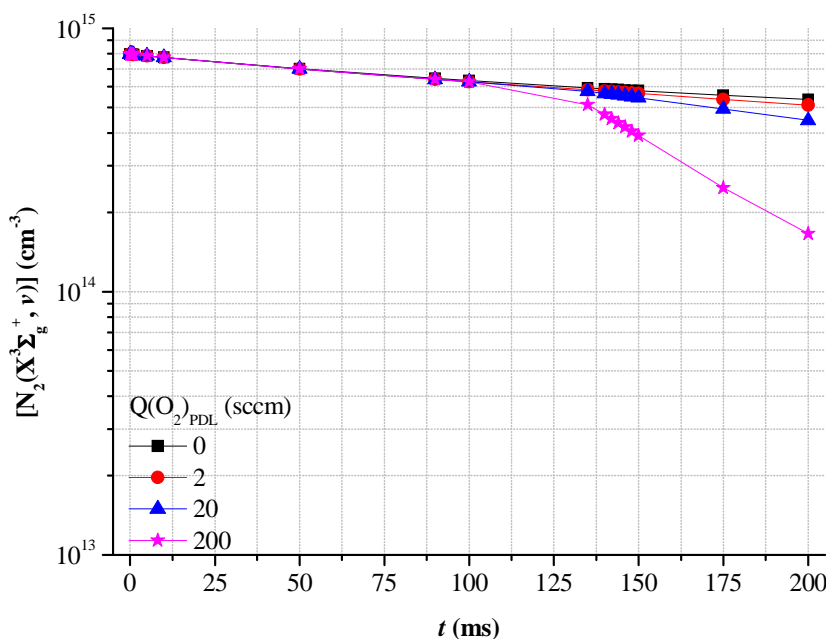


Fig. B-5.-11. : Evolution temporelle de la concentration des espèces  $N_2(X^3\Sigma_g^+, \nu \geq 13)$  pour différents débits d'oxygène ajouté en PDL.

L'évolution temporelle de la densité de  $O_2$  n'est pas représentée. En effet, l'absence de consommation détectable de cette espèce conduit à des densités constantes pour un débit donné. La figure B-5.-12. montre l'évolution des concentrations des atomes d'oxygène avec le temps. La densité de ces atomes est dépendante directement de la cinétique de décomposition partielle de  $O_2$ . La densité de  $O(^3P)$  augmente lorsque le temps augmente. Cette évolution est identique pour les faibles quantités de  $O_2$  ajoutés. Pour un débit de  $O_2$  de 200 sccm, l'évolution de la densité atomique reste identique à celle obtenue pour les faibles débits pour les temps inférieurs à 150 ms, au-delà, la densité décroît. Ceci s'explique par le fait que la production de O par le processus (B-R11) devient moins importante puis disparaît, du fait de la destruction de  $N(^4S)$ , au-delà de ce temps pour ce débit fort, laissant la place à la consommation de O par  $O_2$  et NO, notamment. On constate que les densités d'atomes O sont environ deux décades inférieures au cas de la post-décharge du plasma  $N_2/O_2$  pour des temps de 150 ms (cf. Figure B-5.-3.). Les deux densités deviennent comparables pour le débit de 200 sccm.

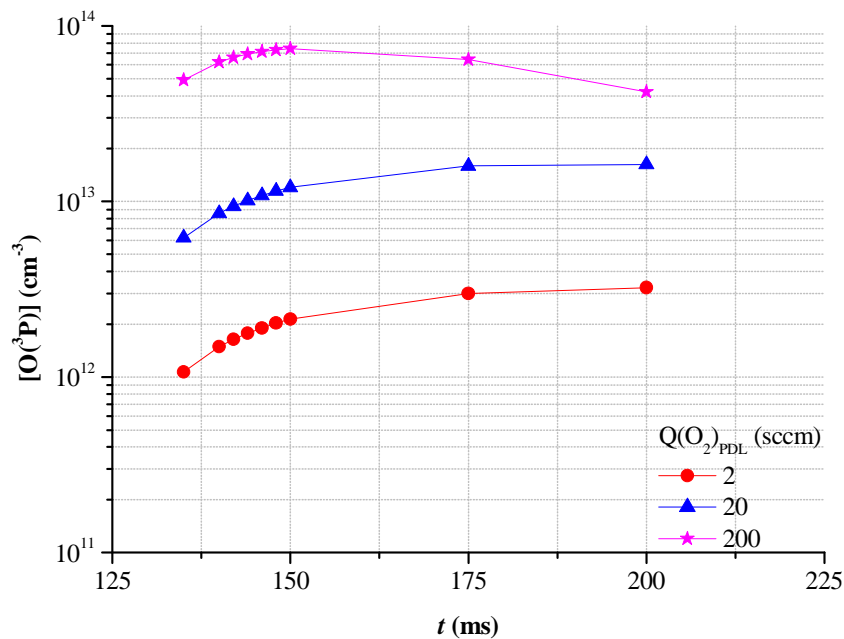


Fig. B-5.-12. : Evolution temporelle de la concentration des atomes  $O(^3P)$  pour différents débits d'oxygène ajouté en PDL.

Dans le cas de l'espèce NO dans son état fondamental, les évolutions temporelles de la concentration, montrées sur la figure B-5.-13., sont parallèles quel que soit le débit considéré. De plus, les valeurs de densité pour  $Q(O_2)_{PDL} \geq 20$  sccm sont dans le rapport de celles des débits de  $O_2$ . La différence observée pour la valeur de 2 sccm peut être attribuée à l'influence de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ , non encore détruit dans ce cas, qui induit une production plus importante par la réaction avec O (réaction (B-R33)). La production de NO dans la post-décharge du plasma  $N_2-O_2$  pour des temps à partir de 150 ms (Figure B-5.-4.) est comparable à celle obtenue pour les débits faibles à modérés de  $O_2$  ajouté en PDL. Pour une valeur de  $Q(O_2)_{PDL}$  de 200 sccm, la densité de  $NO(X^2\Pi)$  calculée est de trois ordres de grandeur inférieure à celle obtenue dans la post-décharge d'un plasma  $N_2-O_2$  contenant la même quantité d' $O_2$  ( $O_2$  en D :  $10^{15}$   $cm^{-3}$ ,  $O_2$  en PDL :  $10^{12}$   $cm^{-3}$ ).

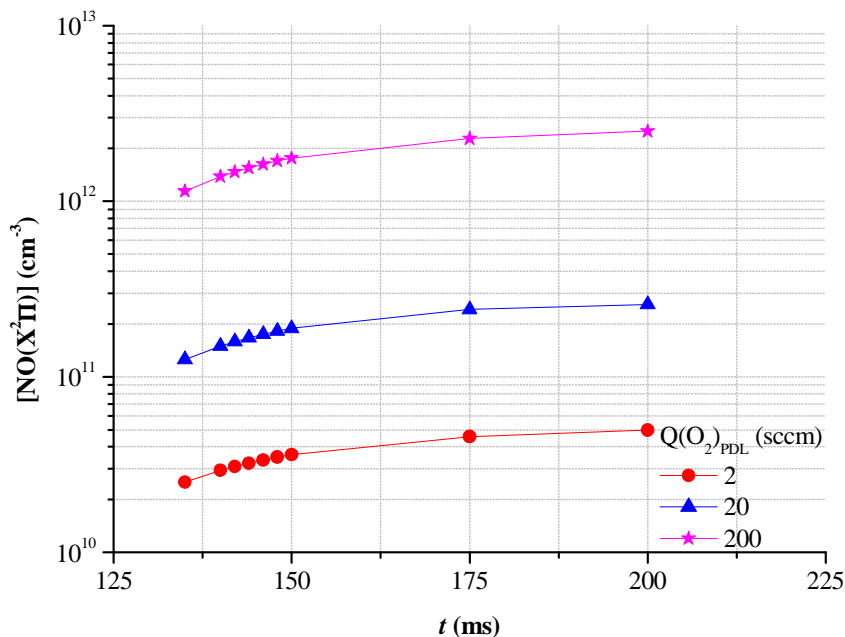


Fig. B-5.-13. : Evolution temporelle de la concentration des atomes  $\text{NO}(X^2\Pi)$  pour différents débits d'oxygène ajouté en PDL.

La figure B-5.-14. présente l'évolution temporelle de la densité de  $\text{NO}_2(X)$ . Comme dans le cas de la décharge  $\text{N}_2\text{-O}_2$ , les densités de cette espèce suivent globalement les mêmes changements d'échelle et de tendance que ceux observés pour  $\text{NO}(X^2\Pi)$  sur la figure B-5-13. Ceci est bien sûr à relier à la proportionnalité (relation (B-12), paragraphe B-5.2)) mentionnée entre ces deux espèces.

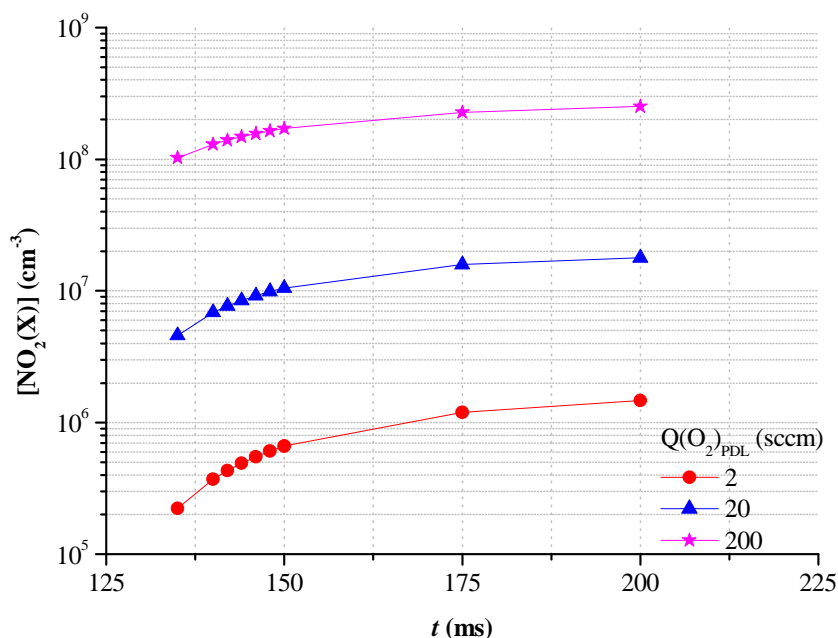


Fig. B-5.-14. : Evolution temporelle de la concentration des atomes  $\text{NO}_2(X)$  pour différents débits d'oxygène ajouté en PDL.

L'évolution temporelle de la densité de l'ozone suit, dans une certaine mesure, celle de l'oxygène. On peut donc penser que les processus majeurs, de (B-R18) à (B-R20), restent les mêmes dans l'intervalle de

temps considéré. Une comparaison avec les résultats obtenus en post-décharge du plasma  $N_2-O_2$  conduit à deux remarques : (i) on observe une allure grossièrement similaire, présentant des maxima décalés en changeant le débit  $Q(O_2)_{PDL}$ , mais un premier maximum apparaissant à l'échelle de quelques dizaines de ms (temps de contact) contre 10 ms ; (ii) les densités sont inférieures d'environ deux décades et la dynamique de variation des courbes est fortement réduite (variation d'un facteur 1 à 10 au lieu d'un facteur 1000 - 10000) quand  $O_2$  est introduit en PDL.

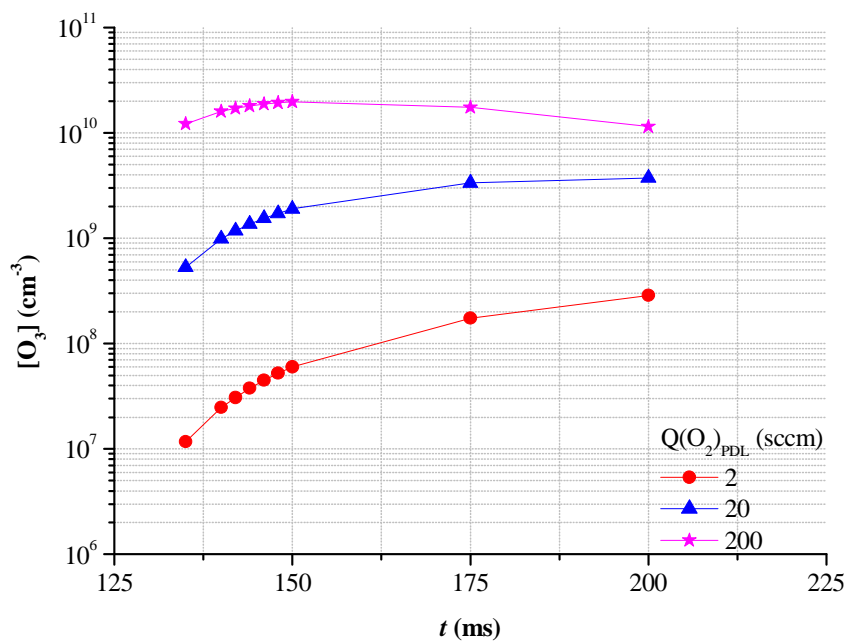


Fig. B-5.-15. : Evolution temporelle de la concentration des molécules  $O_3$  pour différents débits d'oxygène ajouté en PDL.

### B-5.2.2. Evolution des concentrations en fonction du débit d'oxygène injecté en post-décharge lointaine

Les évolutions des densités des espèces de l'azote et des oxydes d'azotes en fonction du débit d'oxygène injecté en PDL sont présentées sur la figure B-5.-16. La concentration des atomes  $N(^4S)$  est comparée avec les données expérimentales et un accord satisfaisant est obtenu. A l'inverse de l'évolution obtenue dans le cas d'une décharge  $N_2-O_2$ , aucune rupture n'est visible dans le cas présent et la densité atomique diminue progressivement lorsque le débit de  $O_2$  augmente. Ceci montre clairement le changement dans la cinétique.

La figure B-5.-17. montre la comparaison des données expérimentales et théoriques relative à l'état  $NO(B^2\Pi)$ . Nous constatons encore une fois un accord très satisfaisant entre nos données expérimentales et celles provenant du modèle cinétique qui intègre un coefficient  $\tau$  d'efficacité de production de  $NO(X^2\Pi)$  par recombinaison ( $N + O$ ) aux parois ayant une valeur de 0,1. Celle-ci permet de rendre compte de la croissance marquée jusqu'au maximum de  $[NO(B^2\Pi)]$  avec l'ajout de  $O_2$ .

L'évolution de l'espèce  $NO_2(A)$  est également ajoutée. Comme nous l'avons discuté dans le chapitre B-3., le continuum d'émission de  $NO_2^*$  n'apparaît que dans le cas où l'oxygène est ajouté en D. Il est



probable que nous nous situons dans un domaine de débits de  $O_2$  pour lequel cette espèce n'est pas formée en concentration suffisante pour être détectable.

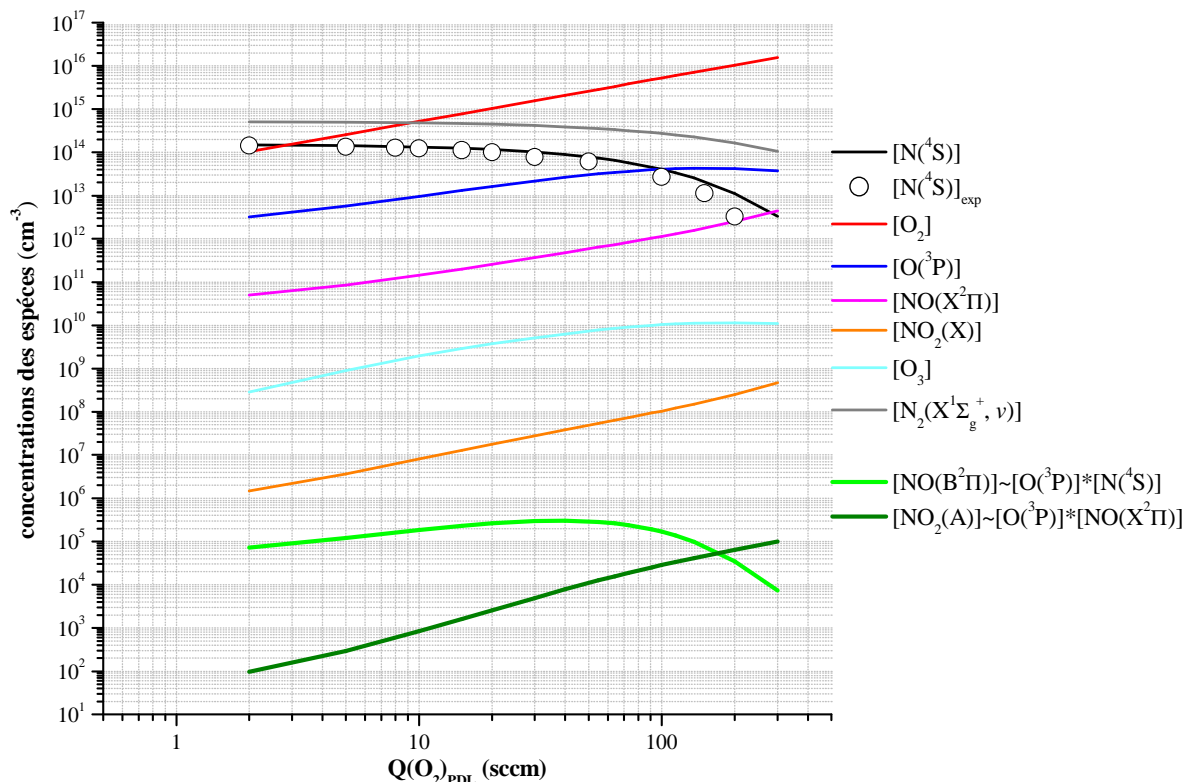


Fig. B-5.-16. : Evolutions des concentrations des différentes espèces aux positions d'observations  $z = 62$  cm (PDL,  $t_3 = 200$  ms) en fonction des débits  $Q(O_2)_{PDL}$  injectés en post-décharge-lointaine. Les symboles  $\circ$  correspondent aux données expérimentales. Les lignes vertes présentent les concentrations des molécules  $NO(B^2\Pi)$  et  $NO_2(A)$  obtenues par le modèle stationnaire.

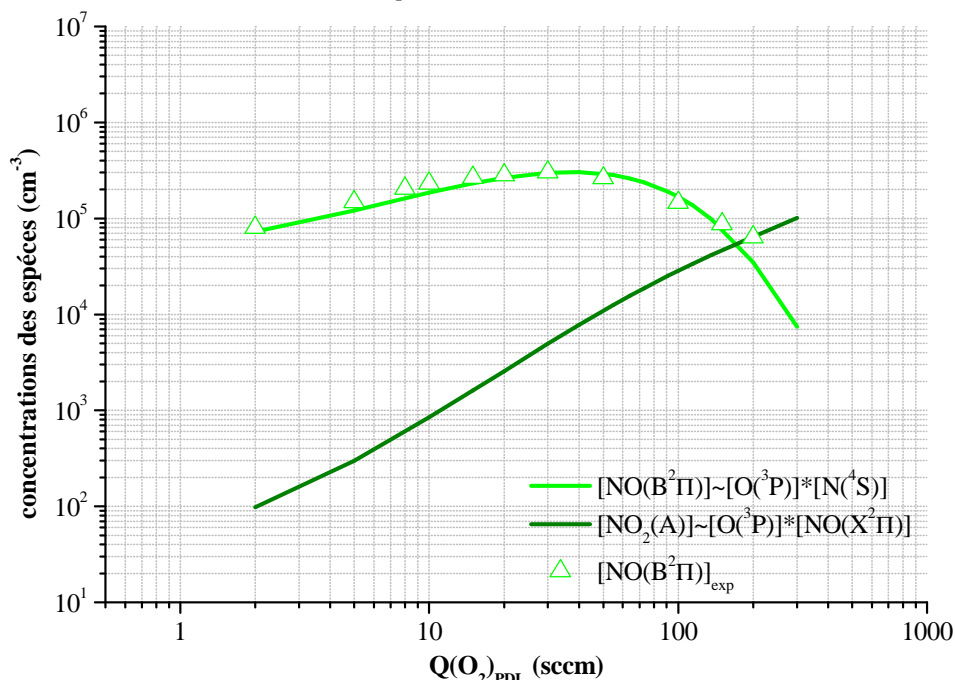


Fig. B-5.-17. : Evolutions des concentrations des états émetteurs,  $NO(B^2\Pi)$  et  $NO_2(A)$ , comparées avec les résultats expérimentaux observés à la position  $z = 62$  cm (PDL,  $t_3 = 200$  ms) dans le schéma cinétique stationnaire de  $NO(B^2\Pi)$  intégrant les mécanismes (B-R45) et (B-R46).

Nous constatons encore un fois que l'accord est satisfaisant entre nos données expérimentales et celles provenant du modèle cinétique, la relation temps – espace demeurant encore imprécise du fait de la configuration d'introduction de O<sub>2</sub> en PDL dans le réacteur. Seule la prise en compte de l'écoulement et d'un schéma cinétique globalement validé (résultats issus des deux cas étudiés) permettra de traiter plus en détail le comportement spatio-temporel du système. Ces résultats constituant à nos yeux un point de départ acceptable, nous avons procédé aux premiers essais de simulation dans cette dernière approche, à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®.

### ***B-5.3. Modélisation de la cinétique à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®***

#### ***B-5.3.1. Espèces et schéma réduit des réactions***

Le modèle intègre la prise en compte de l'écoulement dépendant du régime d'écoulement et des géométries. Ce point a été introduit antérieurement (*cf.* paragraphe B-2.4.). Seul le cas de la post-décharge de plasma N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> a pu être abordé récemment dans le cadre de ce travail, de même que seule la présence du petit injecteur métallique est considérée pour des raisons de réduction des détails de la grille. Nous allons nous concentrer ci-dessous sur les espèces et réactions effectivement introduites pour la simulation.

Nous avons considéré N(<sup>4</sup>S), O<sub>2</sub>, O(<sup>3</sup>P), NO(X<sup>2</sup>Π), NO<sub>2</sub>(X) et O<sub>3</sub> pour les espèces dans l'état fondamental et NO(B<sup>2</sup>Π) et NO<sub>2</sub>(A) pour les espèces excitées. Les valeurs initiales de leurs concentrations sont celles données pour le modèle cinétique 0D à Q(O<sub>2</sub>)<sub>D</sub> = 30 sccm relatif à la post-décharge de plasma N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> précédemment exploité. Ces densités sont rassemblées dans le tableau B-5.-3. et exprimées en « mole m<sup>-3</sup> » pour les besoins du code. Nous avons introduit des valeurs typiques de coefficients de diffusion des espèces dans l'azote à cette pression en fonction de leur taille.

**Tab. B-5.-3. : Données cinétiques d'entrée du code de simulation.**

Espèces	Densités d'entrée c <sub>i0</sub> (mol m <sup>-3</sup> )	Coefficient de diffusion D <sub>i</sub> (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
N <sub>2</sub>	1,32×10 <sup>-01</sup>	-
N( <sup>4</sup> S)	4,63×10 <sup>-04</sup>	5×10 <sup>-03</sup>
O <sub>2</sub>	2,21×10 <sup>-03</sup>	5×10 <sup>-03</sup>
O( <sup>3</sup> P)	2,21×10 <sup>-03</sup>	8×10 <sup>-03</sup>
NO(X <sup>2</sup> Π)	2,21×10 <sup>-04</sup>	5×10 <sup>-03</sup>
NO <sub>2</sub> (A)	1,10×10 <sup>-08</sup>	2×10 <sup>-03</sup>
O <sub>3</sub>	1,81×10 <sup>-10</sup>	2×10 <sup>-03</sup>
NO(B <sup>2</sup> Π)	0,00	2×10 <sup>-03</sup>
NO <sub>2</sub> (A)	0,00	2×10 <sup>-03</sup>

A ce stade du développement les équations concernant le « quenching » de NO(B<sup>2</sup>Π) par les atomes O(<sup>3</sup>P) et N(<sup>4</sup>S) n'ont pas été introduites. Les pertes aux parois des atomes d'azote et d'oxygène sont négligées dans les sections en verre de petit et moyen diamètres. Le logiciel résout le système d'équations couplées de conservation de la densité ( $c_i = [Y_i]$ , densité de l'espèce  $Y_i$ ) :

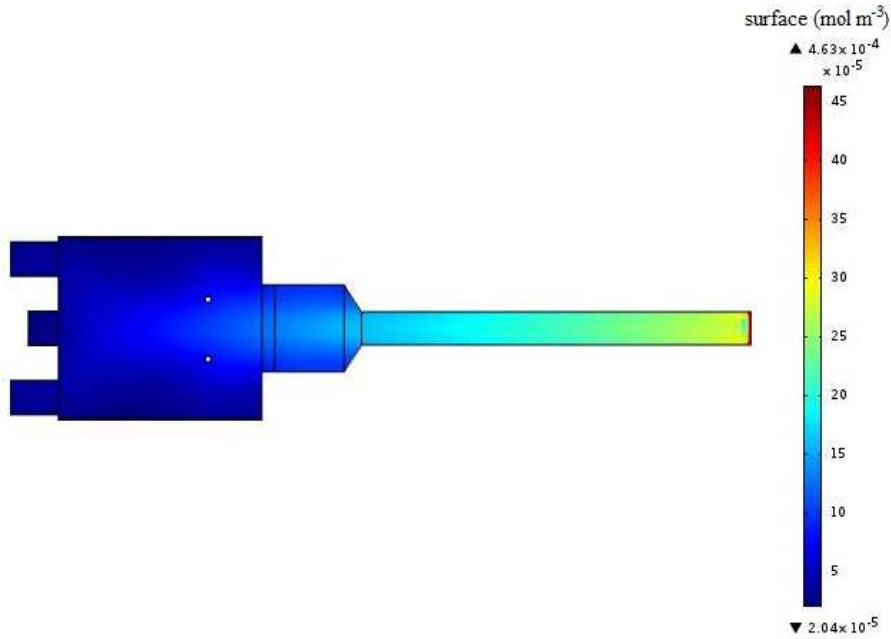
$$\bar{\nabla}(-D_i \bar{\nabla} c_i) + \bar{u} \cdot \bar{\nabla} c_i = G_i - P_i \quad (\text{B-15})$$

où  $D_i$  est le coefficient de diffusion de l'espèce correspondante dans l'azote. Les termes  $G_i$  et  $P_i$ , de gains et de pertes associées à l'espèce  $i$  sont les mêmes que ceux introduits par l'équation (B-10) (cf. paragraphe B-4.1.). Pour des raisons de convergence des calculs, les coefficients des réactions (B-R13) et (B-R41) ont été divisés par deux. Ces réactions semblent, pour une raison encore inconnue, avoir un impact majeur sur la stabilité du code. Cet aménagement introduit une légère distorsion du modèle, mais ne change pas profondément la physico-chimie du milieu. Ce point reste à améliorer, par exemple, en adaptant des stratégies de maillage de la grille et de résolution du système d'équations.

### B-5.3.2. Résultats

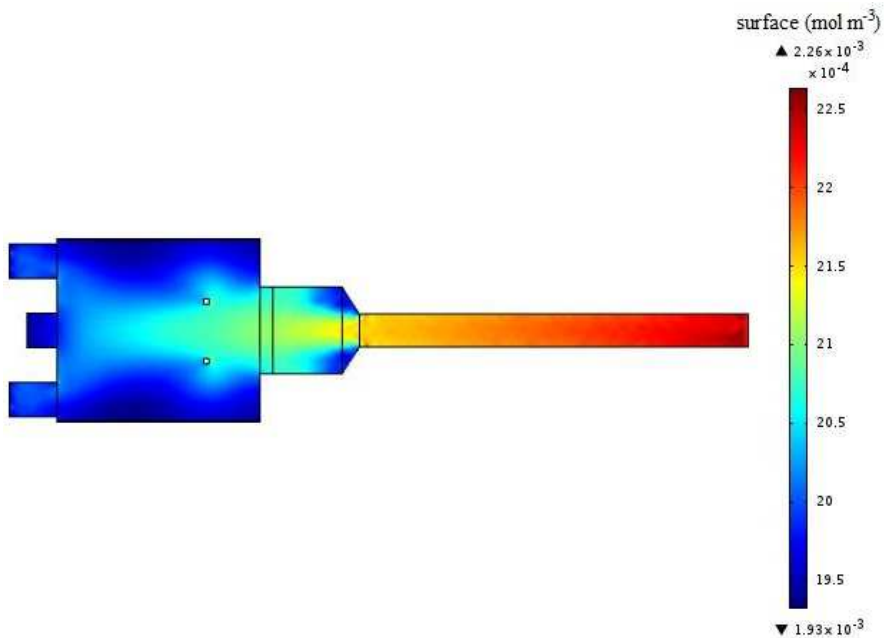
Les résultats de simulation sont exprimés sous forme d'une surface en nuance de couleurs indiquant les niveaux d'une variable sur l'intervalle de ses variations. Les figures B-5.-18. à -25. fournissent respectivement les résultats pour les espèces N(<sup>4</sup>S), O<sub>2</sub>, O(<sup>3</sup>P), NO(X<sup>2</sup>Π), NO(B<sup>2</sup>Π), NO<sub>2</sub>(X), NO<sub>2</sub>(A) et O<sub>3</sub> dans le cas de O<sub>2</sub> injecté en décharge avec  $Q(\text{O}_2)_D = 30$  sccm. De façon générale, les premiers instants du nouveau mélange dans le tube conduisent à une légère instabilité pouvant conduire à des valeurs légèrement négatives. Ceci n'altère pas la validité des résultats et résulte de la variation trop brutale, à l'échelle du pas de calcul, de la grandeur considérée.

N(<sup>4</sup>S) : on constate une décroissance à forte pente dans les premiers instants qui laisse la place à une tendance plus lente jusque dans le réacteur de grande section. Une décroissance d'un facteur 3 - 4 est observée entre l'entrée et la zone d'observation en PDL (portion centrale du réacteur de grande section). Ce résultat est compatible avec la consommation observée dans le modèle 0D. La répartition demeure relativement diffuse dans le réacteur.



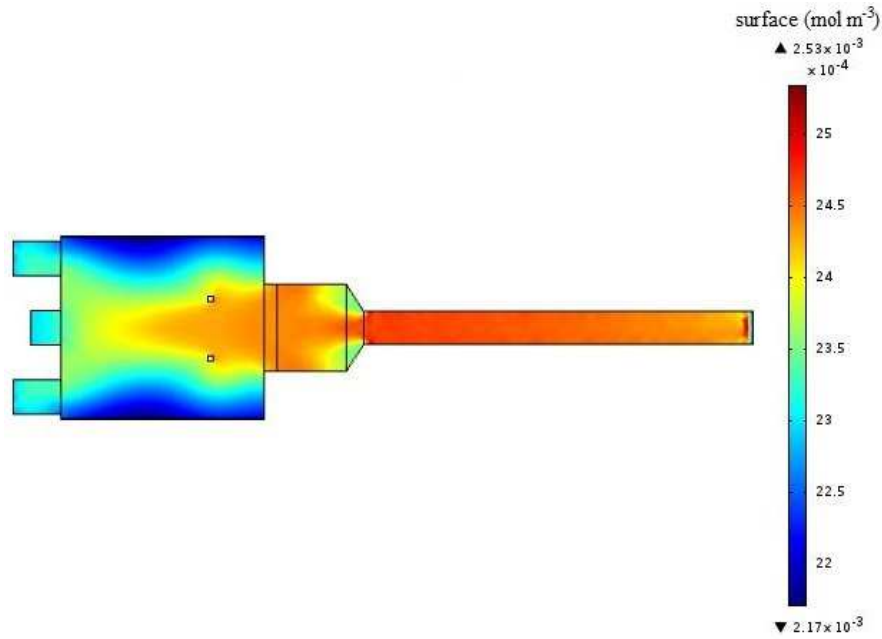
**Fig. B-5.-18.** : Surface représentant la répartition de densité de l'espèce  $N^4S$  depuis l'injection en sortie de décharge (extrémité droite) jusqu'à la sortie en aval (à gauche de la figure).

$O_2$  : La distribution relative à  $O_2$  est compatible avec une faible diminution de la densité. On observe de faibles, mais visibles, gradients liés à la limitation de la diffusion de l'espèce vers les zones de faible vitesse d'écoulement.



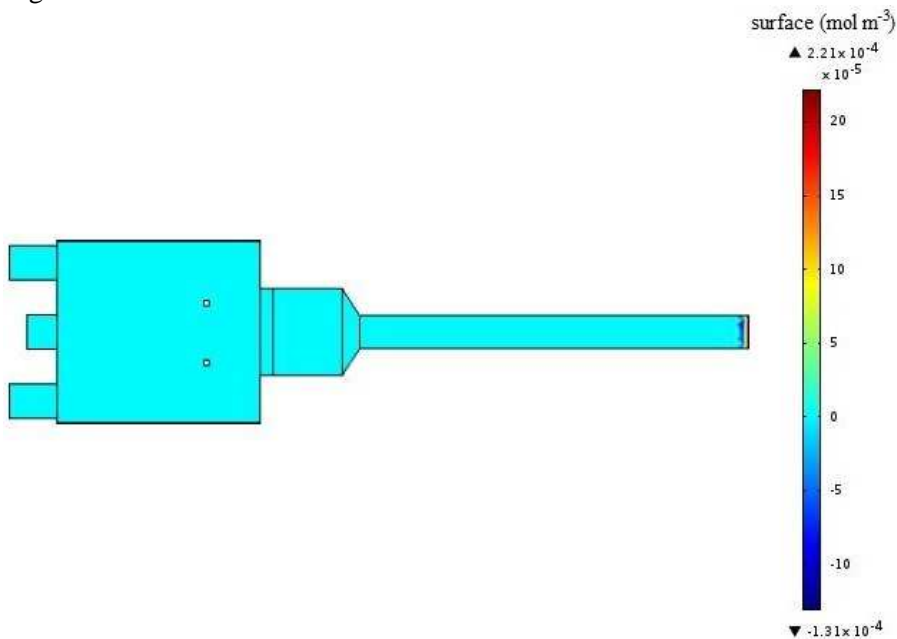
**Fig. B-5.-19.** : Surface représentant la répartition de densité de l'espèce  $O_2$  depuis l'injection en sortie de décharge (extrémité droite) jusqu'à la sortie en aval (à gauche de la figure).

$O^3P$  : La distribution des atomes semble assez liée à celle de  $O_2$ , même si les parois apportent une contribution nouvelle. La densité atomique subit des variations relativement faibles sur l'axe, mais très marquées au voisinage des parois latérales du réacteur de grande section.



**Fig. B-5.-20.** : Surface représentant la répartition de densité de l'espèce  $O(^3P)$  depuis l'injection en sortie de décharge (extrémité droite) jusqu'à la sortie en aval (à gauche de la figure).

$NO(X^2\Pi)$  : La densité de  $NO(X^2\Pi)$  est relativement faible et stationnaire après une chute très marquée immédiatement après l'entrée du mélange dans le tube. Ce résultat représente qualitativement de façon fidèle les résultats obtenus à partir de la simulation 0D. La production aux parois métalliques de cette espèce n'est pas visible sur la figure.



**Fig. B-5.-21.** : Surface représentant la répartition de densité de l'espèce  $NO(X^2\Pi)$  depuis l'injection en sortie de décharge (extrémité droite) jusqu'à la sortie en aval (à gauche de la figure).

NO(B<sup>2</sup>Π) : Le résultat contraste avec le précédent et montre la forte dépendance de la cinétique de cette espèce vis-à-vis des atomes d'azote comme l'indique la décroissance depuis la queue de décharge qui est assez marquée (un facteur 3).

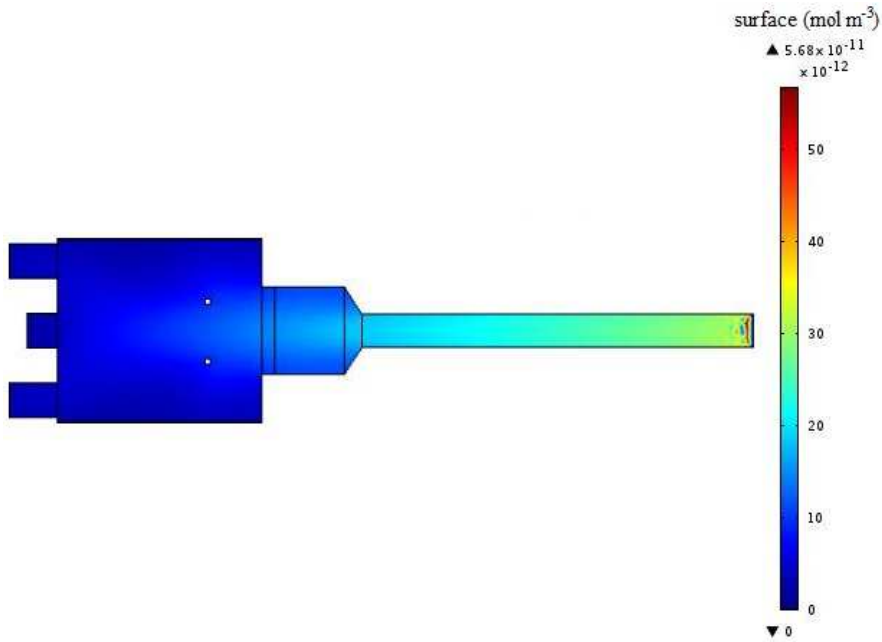


Fig. B-5.-22. : Surface représentant la répartition de densité de l'espèce NO(B<sup>2</sup>Π) depuis l'injection en sortie de décharge (extrémité droite) jusqu'à la sortie en aval (à gauche de la figure).

NO<sub>2</sub>(X) : La figure B-5.-23. montre la constance de la densité de l'espèce sur l'axe du flux, après une brusque diminution, ce que nous a bien montré le modèle cinétique 0D . En revanche, la simulation 2D met bien en évidence la production de l'espèce dans la grande section lorsqu'on s'éloigne de l'axe central de l'écoulement, ce qui conduit à une augmentation du temps de post-décharge et induit des schémas réactionnels plus complexes.

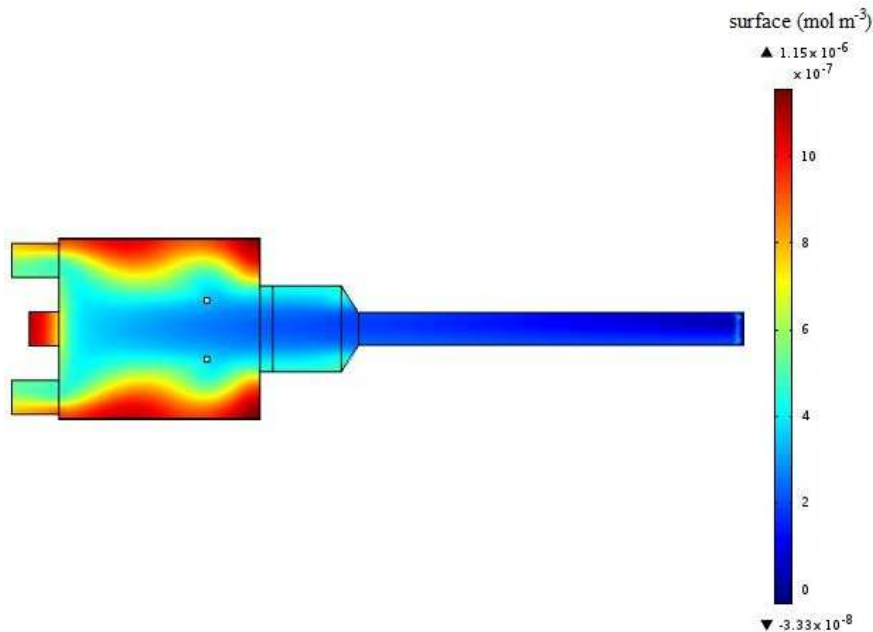
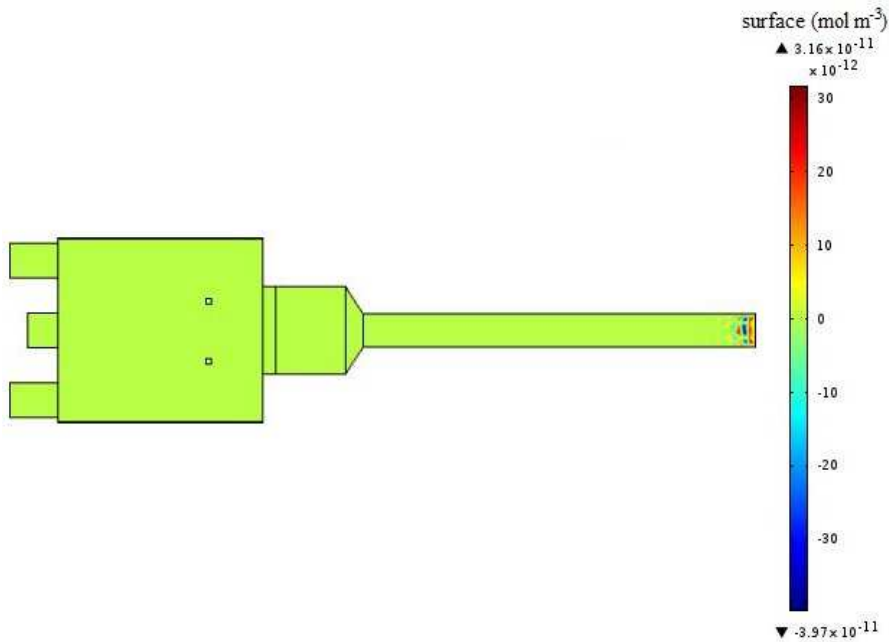


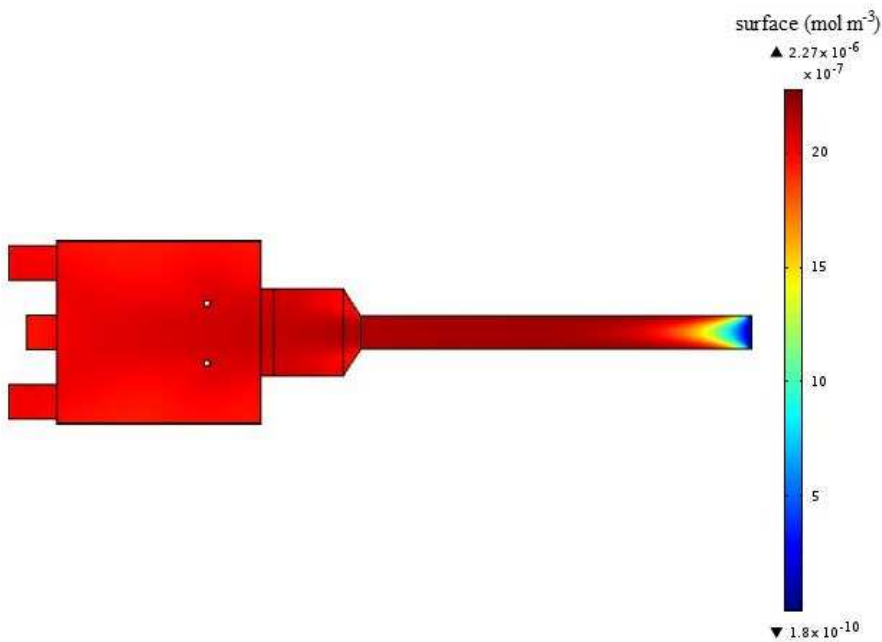
Fig. B-5.-23. : Surface représentant la répartition de densité de l'espèce NO<sub>2</sub>(X) depuis l'injection en sortie de décharge (extrémité droite) jusqu'à la sortie en aval (à gauche de la figure).

NO<sub>2</sub>(A) : Cet émetteur montre une répartition pratiquement constante et très faible dans tout le réacteur. Ce résultat est compatible avec l'absence de détection de son signal par l'expérience, comme l'avait montré le modèle 0D.



**Fig. B-5.-24.** : Surface représentant la répartition de densité de l'espèce NO<sub>2</sub>(A) depuis l'injection en sortie de décharge (extrémité droite) jusqu'à la sortie en aval (à gauche de la figure).

O<sub>3</sub> : L'ozone est régulièrement formé (augmentation d'environ 3 décades) depuis la fin de décharge et conduit à une distribution relativement homogène dans le réacteur. On note le passage par un maximum avant l'entrée dans le réacteur de grande section, ce que prédisait également le modèle 0D. Encore une fois, nous retrouvons donc une bonne cohérence des résultats.



**Fig. B-5.-25.** : Surface représentant la répartition de densité de l'espèce O<sub>3</sub> depuis l'injection en sortie de décharge (extrémité droite) jusqu'à la sortie en aval (à gauche de la figure).

Nous pouvons donc conclure que les premiers résultats de cette simulation sont encourageants, même s'il demeure un certain nombre d'affinements à réaliser pour proposer une représentation encore plus fidèle. Nous avons pu retrouver le cœur des tendances prédites par le modèle cinétique 0D. Cet outil est donc prometteur pour comprendre les échelles de temps de la cinétique du système  $N(^4S) - O_2$  dans le cas de l'ajout de  $O_2$  en PDL.



# ***B-6.***

## ***Conclusion***

---

*Nous présentons ici la conclusion pour la partie B concernant l'étude par spectroscopie optique d'émission et spectrométrie de masse de la cinétique des décharges et post-décharges dans le mélange N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. De la récapitulation des résultats principaux, nous proposons des perspectives pour la continuation dans l'étude de ce sujet.*

La partie B a été consacrée à l'étude des décharge et post-décharge en écoulement des mélanges  $N_2-O_2$  excitées à 433 MHz avec une puissance utile de 250 W. La pression et le débit d'azote valent respectivement 440 Pa et 1500 sccm. L'oxygène a été injecté soit en décharge (débit entre 0 et 500 sccm), soit en post-décharge lointaine (débit entre 0 et 200 sccm). La position de l'ajout d'oxygène a constitué le facteur essentiel influençant le milieu étudié, la zone de la post-décharge lointaine formée dans le réacteur de couches minces organosiliciées.

Dans un premier temps, nous avons effectué le diagnostic expérimental de la post-décharge lointaine au moyen de la spectroscopie optique d'émission et de la spectrométrie de masse. Ces techniques nous ont permis de sonder les atomes d'azote dans l'état fondamental,  $N(^4S)$ , présents dans la post-décharge lointaine. De plus, les états excités de l'azote et des oxydes d'azote produits dans les décharge et post-décharges ont été étudiés par la spectroscopie optique d'émission. Les évolutions des principaux systèmes d'émission dans la zone de la PDL provenant des molécules  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $NO(B^2\Pi)$ ,  $NO(A^2\Sigma^+)$  ont été présentés en fonction à la fois du débit et du lieu d'injection (en décharge ou en post-décharge-lointaine) de l'oxygène. De plus, dans le cas de  $O_2$  injecté en décharge, nous avons observé et quantifié suivant le débit de  $O_2$  ajouté l'émission du continuum de la molécule  $NO_2(\tilde{A}^2B_2)$ .

Dans un deuxième temps, afin de connaître celle du gaz, la température rotationnelle de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  a été déterminée. Nous avons observé une augmentation des valeurs de cette quantité avec le débit d'oxygène ajouté en décharge et en post décharge, respectivement de 410 jusqu'à  $1400 \pm 50$  K et de 420 jusqu'à  $540 \pm 50$  K. Ces variations démontrent la présence de perturbations du signal observé dans la post-décharge lointaine provenant de l'émission parasite de la décharge et empêchent de déterminer la température du gaz tout particulièrement dans le cas où  $O_2$  est ajouté en amont de la décharge. Néanmoins, il est possible de déterminer la densité atomique en quantifiant le poids du signal d'émission parasite à l'aide de l'étude de la fonction de distribution vibrationnelle de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 - 12)$ . Une méthodologie basée sur l'hypothèse d'une superposition de deux signaux, chacun relatif à des mécanismes de production des états  $N_2(B^3\Pi_g, v')$  caractéristiques des zones de décharge (impact électronique direct) et de post-décharge lointaine (recombinaison atomique à trois corps) permet de s'affranchir des émissions issues des zones amont de celle étudiée. La comparaison des résultats relatifs à la concentration des espèces  $N(^4S)$  obtenus par les deux techniques de diagnostics montre un très bon accord.

Ensuite, sur la base des résultats expérimentaux, un modèle cinétique temporel 0D a permis de rendre compte des évolutions dans le temps des densités des espèces  $N(^4S)$ ,  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ ,  $O(^3P)$ ,  $NO(X^2\Pi)$ ,  $NO_2(X)$ ,  $O_3(\tilde{X}^1A_1)$ , et secondairement de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ . Le couplage avec un modèle stationnaire impliquant certaines de ces espèces a conduit au calcul théorique des concentrations des espèces  $NO(B^2\Pi)$  et  $NO_2(\tilde{A}^2B_2)$ . Les résultats sont exprimés en fonction du débit de l'oxygène ajouté en décharge et en post-décharge lointaine. Les deux points d'introduction de  $O_2$  ont ainsi offert la possibilité de l'étude des mêmes espèces, mais dans des proportions différentes et gouvernées par des schémas cinétiques légèrement différents. Un accord tout à fait satisfaisant entre l'expérience et la modélisation a été obtenu, en dépit du caractère grossier du modèle quant aux conditions initiales, fondées sur des données de la littérature et appliquées à divers densités. Finalement, nous avons éclairé les relations indiquant les fortes liaisons entre les espèces atomiques  $N(^4S)$ ,  $O(^3P)$  et moléculaires  $NO$ ,  $NO_2$  et  $O_3$ , ce qui a permis de dégager les processus majeurs nous permettant d'entreprendre un travail de simulation spatio-temporel du milieu réactif dans la géométrie complexe du réacteur.

Dans ce but, nous avons effectué la simulation de l'écoulement dans notre système à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>. Les premiers essais de calcul, moyennant des approximations raisonnables sur un jeu de constante réactionnel (division par un facteur deux) liée à la réaction de  $O(^3P)$  et  $NO(X^2\Pi)$ , ont fourni des résultats très proches, tant qualitativement que quantitativement, de ceux fournis par le modèle cinétique OD. Ce résultat récent, mais significatif, permet d'envisager l'extension de l'étude au cas de l'ajout de  $O_2$  à la post-décharge du plasma d'azote, cas non traité dans ce travail, mais qui constitue une étape importante pour aborder la simulation d'un réacteur de dépôt. Etant donné que le diagnostic d'un tel milieu complexe est essentiel pour le contrôle du procédé, nous pouvons constater que nous avons réussi à fournir des éléments de compréhension sur la cinétique de la post-décharge du plasma  $N_2-O_2$  permettant le passage vers une étude dans le mélange ternaire de  $N_2-O_2-TMDSO$  dans une prochaine étape. Ce travail de modélisation, couplé au diagnostic expérimental du milieu de croissance des dépôts des couches minces organosilicés dans les plasmas  $N_2-O_2$  permettra de mettre en place un travail de référence pour la simulation de ce milieu d'intérêt, pour la fabrication, à l'IEMN, de MEMS et BioMEMS. Au-delà de la thématique des dépôts, la mise au point d'un outil de simulation fidèle des post-décharges de plasmas  $N_2-O_2$  alimentant des réacteurs de traitement de surface, de décontamination est d'un grand attrait pour connaître les répartitions d'espèces aux voisinage des surfaces.



# Conclusion générale et perspectives

Cette thèse a porté sur le diagnostic à la fois expérimental et théorique des plasmas « froids » en écoulement des mélanges azotés aux pressions modérées. Deux études originales ont été réalisées et détaillées dans les parties A et B de ce manuscrit. L'une a trait aux plasmas  $N_2$ -Ar, l'autre aux post-décharges de plasmas  $N_2$  avec ou sans  $O_2$ . Elles peuvent être considérées très actuelles et intéressantes d'un point de vue des applications industrielles, mais également de la recherche fondamentale. Ces deux thématiques ont un point commun, car en général, peu d'études sont consacrées au diagnostic théorique mis en parallèle systématiquement avec un travail expérimental, ce qui constitue une originalité de notre étude. Elle permet d'apporter des réponses aussi exactes et pertinentes que possible, car seule la comparaison avec l'expérience apporte une validation de la théorie.

La partie A a été consacrée à une décharge RF excitée par une cavité hélicoïdale dans le mélange  $N_2$ -Ar. La source d'excitation, un coupleur original conçu par l'équipe du laboratoire IEMN, permet de travailler dans un large domaine de fréquences et de réaliser une analyse spatiale le long de la cavité. Il est difficile d'étudier l'effet du changement de fréquence d'excitation, paramètre influençant la production d'espèces actives, tout en maintenant les autres paramètres plasma inchangés. Dans ce cadre, nous avons effectué tout d'abord le diagnostic par spectroscopie optique d'émission de l'UV à proche IR de la décharge excitée à la fréquence de 27 MHz et à pression modérée (200 – 400 Pa) en étudiant les espèces émettrices d'azote et celles provenant d'impuretés. Les évolutions des densités relatives, des températures caractéristiques ainsi que des surpopulations observées dans les fonctions de distributions vibrationnelles ont été obtenues par cette technique en fonction de la position le long de l'axe de la cavité et également de la composition du mélange gazeux. Ces résultats témoignent d'une forte influence du pourcentage d'argon sur la cinétique du milieu. Afin de quantifier ces variations, un modèle cinétique global sur les deux principaux émetteurs,  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$ , a été développé et couplé avec la modélisation de la fonction de distribution vibrationnelle de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$ . Nous avons réussi à reproduire de manière satisfaisante les résultats expérimentaux qui permettent d'obtenir des informations précieuses, d'une part, sur la cinétique d'un plasma dans les mélanges  $N_2$ -Ar et, d'autre part, sur le coupleur original utilisé. Tout d'abord, dans un tel milieu, le couplage entre les cinétiques des électrons et des particules lourdes, ici les espèces métastables de l'azote et de l'argon, joue un rôle essentiel. Comme cela est confirmé par nos modèles cinétiques, les métastables de l'azote,  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , à travers la réaction « pooling » impliquant deux molécules  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , sont les principales espèces conduisant à la production de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  pour les mélanges gazeux à forts pourcentages d'argon. L'importance de la cinétique des métastables induit des inversions de populations, particulièrement prononcées et encore jamais reportées dans la littérature, dans la fonction de distribution vibrationnelle de l'état émetteur. Ceci est la conséquence du caractère unique de notre milieu du fait de son mode d'excitation original. Ces conditions spécifiques nous ont permis de revisiter les coefficients de vitesse associés à la réaction de « pooling ».

Il serait nécessaire d'étendre les prochaines études sur ce coupleur original et de valider les modèles cinétiques dans le domaine des basses pressions (quelques Pa ou dizaines de Pa). Dans ces conditions, les processus collisionnels sont plus faibles voire inexistant, néanmoins des études préliminaires dans l'argon pur ont montré que les métastables de l'argon participaient à la cinétique du milieu. L'étude de la décharge dans les mélanges  $N_2$ -Ar dans ces conditions de basses pressions pourrait apporter de nouveaux éléments de discussion sur les processus impliquant des métastables  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ . Par ailleurs, on envisage le passage vers

d'autres fréquences d'excitation afin d'approfondir la caractérisation de cette source et d'étudier plus amplement l'influence de la fréquence d'excitation sur le milieu généré.

La partie B s'inscrit dans la problématique générale des dépôts de couches minces organosiliciés nécessitant l'étude des décharges microonde et post-décharges lointaines des mélanges  $N_2-O_2$ . Hormis leur apport général à la thématique des traitements de surface, il y a actuellement, au sein du laboratoire IEMN, un intérêt croissant à utiliser les milieux plasmas impliquant des mélanges gazeux  $N_2-O_2$ -TMDSO (précurseur 1.1.3.3.-TétraMethylDiSilOxane) pour, entre autres, la fabrication des MEMS et BioMEMS (MicroElectroMechanical Systems et Bio-MicroElectroMechanical Systems). Sur la base des propriétés favorables (dépôt homogène, bonne biocompatibilité) de ces composants microélectroniques résultant du processus de polymérisation assistée par plasma, on peut constater que cette effort a un fort potentiel de devenir un état de l'art technologique. Afin d'optimiser la maîtrise des procédés, la compréhension de la décomposition du monomère et de l'interaction plasma – surface sont une nécessité. Dans ce contexte, nous avons réalisé une étude de la cinétique de la post-décharge lointaine dans les mélanges  $N_2-O_2$  formée dans un réacteur de dépôts. Cette étude représente une étape primordiale avant l'ajout du TMDSO au milieu réactionnel et permet d'apporter des éléments de compréhension sur la cinétique complexe de ce mélange binaire. Un modèle cinétique temporelle OD a été développé afin de suivre les espèces dans l'état fondamental couplé avec un modèle stationnaire décrivant les principales espèces émettrices dans la post-décharge lointaine. La base expérimentale, sur laquelle s'appuient nos résultats théoriques, a été obtenue en employant la spectroscopie optique d'émission et la spectrométrie de masse. Les données expérimentales sur les espèces  $NO(B^2\Pi)$  et  $NO_2(\tilde{A}^2B_2)$  qui sont les principaux émetteurs de la post-décharge lointaine, et sur les atomes d'azote,  $N(^4S)$ , ont permis de valider le modèle. La modélisation fournit les évolutions temporelles et, à un temps donné, celles liées à la variation de la quantité d'oxygène ajouté dans le mélange. L'injection de  $O_2$  s'effectue soit dans la décharge, soit dans la post-décharge lointaine. En conséquence, deux cinétiques différentes, impliquant les mêmes espèces mais dans des proportions autres, sont à considérer. Le lieu de l'injection de  $O_2$  est crucial vis-à-vis de la décomposition du précurseur TMDSO, problème qui sera étudié suite à ce travail. De plus, la modélisation cinétique a été soutenue par la simulation de l'écoulement dans le réacteur. Nous avons réussi à reproduire clairement, de façon spatio-temporelle, les réactions principales impliquées dans la cinétique du milieu tout en identifiant les zones critiques de convection et diffusion dues à la géométrie de notre réacteur. Ces résultats caractérisant la manière dont l'écoulement s'effectue et les schémas cinétiques résultant de l'injection de  $O_2$  constituent une avancée importante étape avant le passage à un mélange ternaire.

Parmi les travaux en perspective, nous envisageons donc l'injection du précurseur TMDSO dans la post-décharge lointaine, soit en parallèle avec l'oxygène, soit en introduisant le TMDSO dans la post-décharge lointaine d'une décharge  $N_2-O_2$ . Ces études, s'appuyant sur la base de mesures spectroscopiques, spectrométriques et de la modélisation spatio-temporelle de la cinétique sur une base simplifiée, permettront la recherche de la maîtrise des procédés plasmas dans ces mélanges afin d'améliorer leur performance et leur potentiel industriel. Sur la base des résultats pertinents concernant le mélange ternaire  $N_2-O_2$ -TMDSO, il sera également possible de changer la nature du gaz vecteur et/ou du précurseur pour élargir le champ applicatif des procédés utilisant les plasmas froids.

# Annexes

# ***Annexe I***

## ***Rappels théoriques de spectroscopie moléculaire***

---

*La spectroscopie optique d'émission moléculaire est la principale technique mise en œuvre pour obtenir les résultats expérimentaux présentés dans ce travail. Nous allons ci-dessous rappeler brièvement les connaissances théoriques nécessaires à l'interprétation des spectres d'émission des molécules diatomiques. Les notions introduites dans cette annexe ont fait l'objet de nombreux ouvrages. Nous pouvons notamment citer comme référence l'ouvrage de G. Herzberg [Herzberg\_1950].*



## I – 1. Structures rotationnelle et vibrationnelle

Contrairement à la spectroscopie atomique, dans le cas de la spectroscopie moléculaire les niveaux électroniques sont dégénérés en niveaux vibrationnels eux-mêmes dégénérés en niveaux rotationnels. En considérant l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire l'hypothèse que les électrons se déplacent autour d'un noyau immobile, on peut séparer chaque degré de liberté et les problèmes électroniques et nucléaires peuvent être résolus indépendamment l'un de l'autre.

L'énergie  $G(\nu)$  d'un niveau vibrationnel ou terme spectral vibrationnel s'exprime en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) et est donnée par la relation suivante :

$$G(\nu) = \omega_e(\nu + 1/2) - \omega_e x_e(\nu + 1/2)^2 + \omega_e y_e(\nu + 1/2)^3 + \dots, \quad (\text{I-1})$$

où  $\nu$  est le nombre quantique de vibration,  $\omega_e$  est le nombre d'onde de vibration associé à l'oscillateur harmonique des molécules et  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ , ... sont les facteurs liés à l'anharmonicité de la vibration. L'énergie  $F(J)$  d'un niveau rotationnel est donnée par :

$$F(J) = B_\nu J(J + 1) - D_\nu J^2(J + 1)^2 + H_\nu J^3(J + 1)^3 + \dots, \quad (\text{I-2})$$

où  $J$  est le nombre quantique de rotation et  $B_\nu$ ,  $D_\nu$ ,  $H_\nu$ , ... sont les constantes rotationnelles dépendantes du nombre quantique de vibration. Ces termes énergétiques associés aux mouvements du noyau ont été explicités en considérant (i) le caractère anharmonique du mouvement vibrationnel (la dissociation des molécules est possible aux grandes distances internucléaires); (ii) la distorsion centrifuge pendant le mouvement rotationnel. Les niveaux d'énergie sont quantifiés en fonction des nombres quantiques  $\nu$  et  $J$ .

L'énergie interne totale de la molécule située dans un état  $m$  peut être écrite :

$$E_m = T_e + G(\nu) + F(J), \quad (\text{I-3})$$

où  $T_e$  désigne l'énergie électronique d'un niveau moléculaire (exprimée en nombre d'onde). Enfin pour une transition électronique donnée, la fréquence des raies ro-vibrationnelles s'exprime à l'aide des termes d'énergie définis ci-dessus comme :

$$\nu(\nu' \nu'' J' J'') = (T_e' - T_e'') + (G'(\nu') - G''(\nu'')) + (F'(J') - F''(J'')), \quad (\text{I-4})$$

où « ' » et « '' » désignent respectivement les nombres quantiques des niveaux d'énergie supérieure et inférieure.

## I – 2. Structure électronique

La classification des niveaux électroniques est analogue à celle des atomes. Les électrons effectuent un mouvement de précession autour de l'axe internucléaire représenté par le moment orbital électronique  $\vec{L}$ . Le nombre quantique magnétique  $M_L$  prend les valeurs :

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, -L. \quad (\text{I-5})$$

Le nombre quantique  $\Lambda$  associé à la projection du moment orbital électronique sur l'axe internucléaire  $\vec{\Lambda}$  permet de classifier les états électroniques des molécules diatomiques. Le nombre  $\Lambda$  prend les valeurs :

$$\Lambda = |M_L| = 0, 1, 2, \dots, L, \quad (\text{I-6})$$

qui correspondent aux orbitales moléculaires :  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$ ,  $\Gamma$ , ... . Les états  $\Sigma$  sont non dégénérés tandis que les états  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$ ,  $\Gamma$ , ... sont doublement dégénérés à cause des deux valeurs possibles de  $M_L = +\Lambda$  et  $-\Lambda$ .

Les spins de chaque électron se couplent pour donner le moment de spin électronique résultant, noté  $\vec{S}$ , auquel le nombre quantique  $S$  est associé. La projection de  $\vec{S}$  sur l'axe internucléaire, notée  $\Sigma$ , est quantifiée telle que :

$$\Sigma = M_S = S, S - 1, S - 2, \dots, -S . \quad (\text{I-7})$$

Le nombre quantique  $\Sigma$  peut avoir  $(2S + 1)$  valeurs de projections du spin qui représentent la multiplicité de l'état (singlet, doublet, ...). Pour les états  $\Sigma$  ( $\Lambda = 0$ ) la projection de  $\vec{S}$  n'est pas définie car il n'y a pas d'influence du champ électrostatique, dans lequel les électrons sont en mouvement, sur le spin.

Les vecteurs  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  se couplent pour former le moment électronique total, noté  $\vec{\Omega}$ . Le nombre quantique associé à ce dernier moment est défini par la somme des nombres quantiques  $\Lambda$  et  $\Sigma$  :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| . \quad (\text{I-8})$$

### I – 3. Nomenclature des états électroniques moléculaires

Les termes moléculaires sont repérés suivant la notation générale :

$$n^{2S+1} \Lambda_{u/g}^{+/-} .^9 \quad (\text{I-9})$$

Le premier terme, «  $n$  », désigne le nombre quantique principal. Si il s'agit de l'état fondamental, on utilise la lettre X, tandis que pour les états supérieurs les lettres A, B, C, ... (l'ordre alphabétique correspondant à des énergies croissantes) sont utilisées. Dans le cas où la multiplicité de l'état considéré est différente de celle de l'état fondamental, on utilise les lettres minuscules a, b, c, ... . La valeur du nombre quantique  $\Lambda$  est indiquée par les lettres grecques :  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$ ,  $\Gamma$ , ... . Les indices g (en allemand : « gerade ») et u (en allemand : « ungerade ») dénotent respectivement la symétrie ou l'antisymétrie de la fonction d'onde des électrons par rapport au centre de symétrie de molécule (applique aux molécules homonucléaires). Les indices + / - désignent respectivement la symétrie ou l'antisymétrie par rapport au plan traversant de l'axe internucléaire.

Dans le cas de l'azote la notation ne correspond pas tout à fait à celle décrite ci-dessus. En effet, le premier métastable de l'azote est désigné par « A » alors qu'il devrait être noté par « a ». A l'époque l'origine des transitions a été mal interprétée [Foissac\_2000\_2].

### I – 4. Classification de Hund

Les moments cinétiques angulaires (le moment orbital électronique,  $\vec{L}$ , le moment de spin électronique,  $\vec{S}$  et le moment cinétique de rotation des noyaux, noté  $\vec{R}$ ) peuvent se coupler de différentes façons pour former le moment cinétique total, noté  $\vec{J}$ . Ces différents cas de couplage ont été classifiés par Hund. Leur importance est primordiale dans la simulation des spectres théoriques intervenant également dans les règles de sélection des transitions. Les cas (a) et (b) de Hund les plus souvent rencontrés sont illustrés sur la figure I-1..

<sup>9</sup> pour certains états le nombre  $\Omega$  est également ajouté et on obtient :  $n^{2S+1} \Lambda_{\Omega u/g}^{+/-}$

Le cas (a) est adapté aux molécules qui tournent lentement. Ceci implique que le couplage entre les noyaux et les électrons est faible. Par contre, les moments orbital et du spin sont fortement couplés par le champ électrostatique des noyaux. La projection du moment cinétique total sur l'axe internucléaire, donc le nombre quantique  $J$ , peut prendre les valeurs suivantes :

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (\text{II-10})$$

Le cas (b) de Hund se réfère au cas, lorsque le couplage spin-orbite est faible. Dans ce cas le spin n'est pas couplé avec le vecteur  $\vec{L}$ , mais avec le vecteur  $\vec{R}$ . Le champ magnétique associé peut être tellement faible que son action sur le spin devient négligeable devant l'effet de la rotation. Dans ce cas les niveaux rotationnels sont caractérisés par les vecteurs  $\vec{N}$  et  $\vec{J}$  respectivement définis par :

$$\vec{N} = \vec{L} + \vec{R}, \quad (\text{II-11})$$

avec les valeurs de  $N : 0, 1, 2, \dots$  et

$$\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}, \quad (\text{II-12})$$

avec les valeurs de  $J : N - S, \dots, N + S$  [Foissac\_2000\_2].

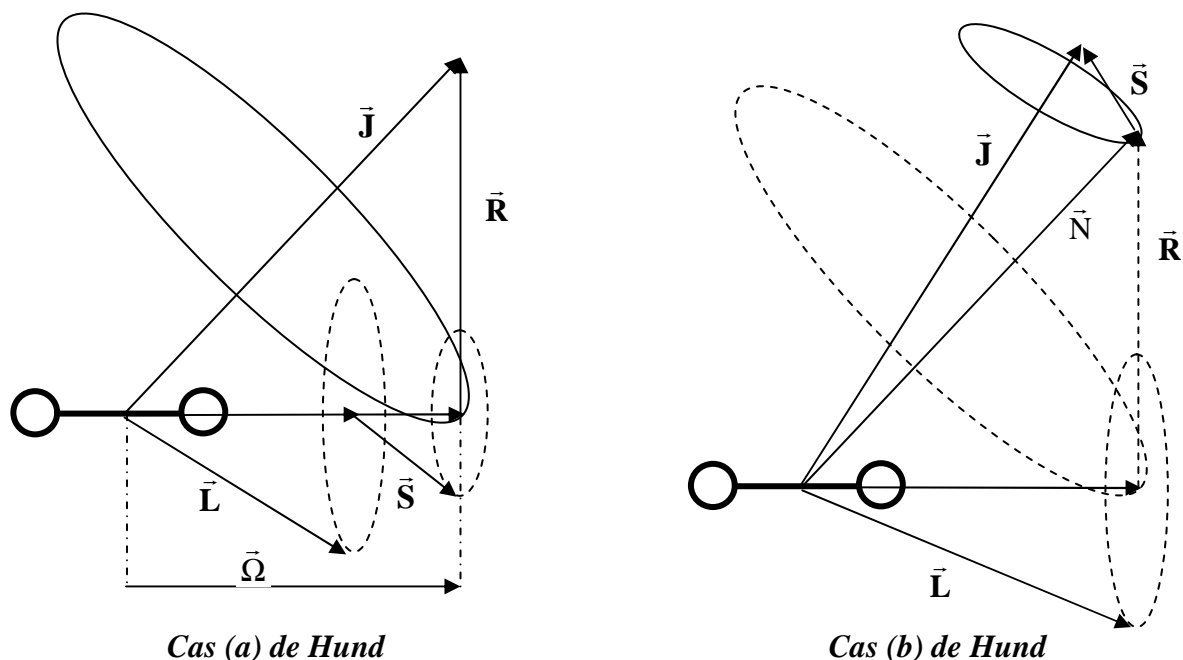


Fig. I-1. : Illustration des cas de couplage spin-orbite de Hund [Foissac\_2000\_2].

Les deux cas de Hund sont des cas extrêmes. En effet, il est possible que les états rotationnels de basse énergie d'une molécule dans un état vibrationnel soient décrits par le cas (a) de Hund, tandis que les états rotationnels d'énergie plus haute appartiennent au cas (b) du Hund. On parle dans ce cas de intermédiaire (a) – (b) [Foissac\_2000\_2].

### I – 5. Règles de sélection

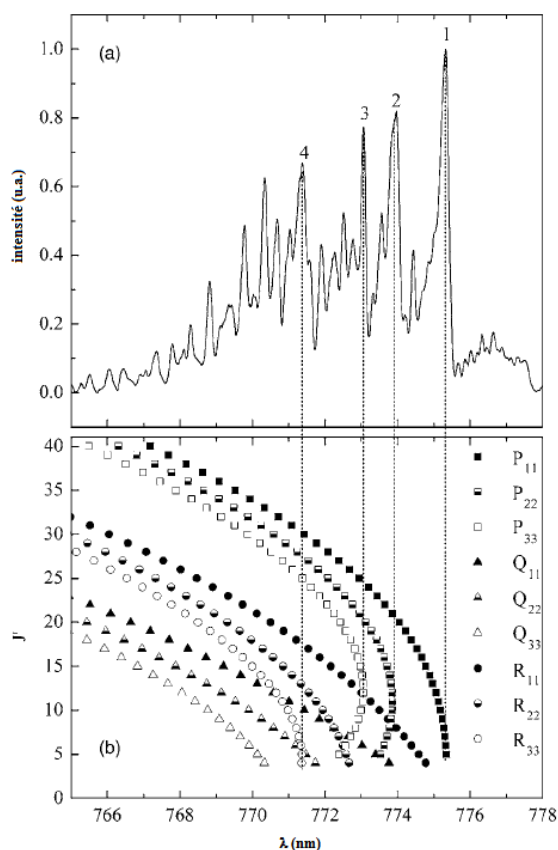
Le tableau I-1. résume les règles générales des transitions entre deux états électroniques pour les deux cas de Hund.

**Tab. I-1.** : Règles de sélection pour les différents nombres quantiques [Foissac\_2000\_2].

	Cas (a) de Hund	Cas (b) de Hund
$\Delta J$	$0, \pm 1$ ; restrictions: $J = 0 \not\leftrightarrow J = 0$ et $\Delta J = 0$ pour $\Delta \Omega = 0$	$0, \pm 1$ ; restrictions: $J = 0 \leftrightarrow J = 0$
$\Delta \Lambda$	$0, \pm 1$ ; $\Sigma^+ \not\leftrightarrow \Sigma^-$	$0, \pm 1$ ; $\Sigma^+ \not\leftrightarrow \Sigma^-$
$\Delta S$	0	0
$\Delta \Sigma$	0	non défini
$\Delta \Omega$	$0, \pm 1$	non défini
$\Delta N$	non défini	$0, \pm 1$ ; $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ interdite pour $\Delta N = 0$

## I – 6. Spectre moléculaire

Un spectre moléculaire est plus complexe par rapport à un spectre atomique. Les spectres moléculaires sont constitués de bandes ro-vibrationnelles correspondant à des transitions entre états électroniques permis par les règles de sélections (Tab. I-1.).



**Fig. I-2.** : Spectre d'émission de la bande (2-0) du premier système positif de l'azote et le diagramme de Fortrat correspondant [Biloiu\_2007].

Une transition vibrationnelle telle que  $\nu' \rightarrow \nu''$  définit une bande ro-vibrationnelle (on rappelle que les indices « ' » et « '' » notent respectivement les états vibrationnels d'énergie supérieure et inférieure). Une bande vibrationnelle se définit telle que:  $\Delta \nu = \nu' - \nu''$ . L'ensemble des bandes avec une même valeur de  $\Delta \nu$  forment une séquence. Le regroupement de toutes les séquences vibrationnelles possibles pour une transition électronique donnée constitue le spectre. Pour une valeur de  $\Delta \nu$  seules trois types de variations du nombre

quantique rotationnel,  $\Delta J$ , sont possibles et définissent les branches : P, Q, R respectivement pour  $\Delta J = -1, 0, +1$ . Le tracé de l'énergie des photons émis en fonction du niveau vibrationnel supérieur ( $J'$ ) est parabolique et définit le diagramme de Fortrat. Un exemple est illustré sur la figure I-2. dans le cas du premier système positif de l'azote (transition :  $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$ ). La répartition des raies rotationnelles n'est pas régulière, par contre, la longueur d'onde du photon émis passe par un minimum. L'origine d'une bande correspond à la longueur d'onde de la transition entre  $J' = 0$  et  $J'' = 0$ . Les bandes vibrationnelles se caractérisent souvent par une tête de bande qui a une intensité supérieure par rapport au reste de la structure rotationnelle du spectre dans le cas où les raies rotationnelles ne sont pas résolues. Par rapport à cette tête de bande, le spectre peut être dégradé vers l'UV ou vers l'IR.

# ***Annexe II***

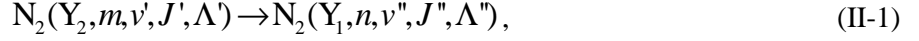
## ***Relation entre l'intensité lumineuse émise par le plasma et les densité et température caractéristiques des espèces***

---

*Nous explicitons la relation entre l'intensité émise par le plasma détectée par spectroscopie optique d'émission et les densités et les températures caractéristiques des espèces ainsi sondées.*

L'intensité lumineuse d'une raie atomique ou moléculaire est proportionnelle à la densité relative de l'état émetteur. Ainsi la spectroscopie optique d'émission est utilisée pour le dosage des espèces présentes dans le milieu émetteur.

Pour rester dans le cadre de notre étude, nous nous limitons au cas d'une transition d'émission moléculaire entre deux états de la molécule d'azote. On peut noter cette transition comme :



où  $N_2(Y_2)$  est un état électronique d'énergie supérieure à l'état électronique  $N_2(Y_1)$  de la molécule d'azote ;  $m$  et  $n$  sont les nombres quantiques principaux ;  $v'$  et  $v''$  les nombres quantiques de vibration ;  $J'$  et  $J''$  les nombres quantique de rotation et enfin  $\Lambda'$  et  $\Lambda''$  les nombres quantiques axiaux. L'intensité émise par le plasma, notée  $I_{v' \rightarrow v''}$ , lors de la désexcitation radiative de l'état électronique  $N_2(Y_2)$  vers  $N_2(Y_1)$  peut s'exprimer comme [Herzberg\_1950] :

$$I_{v' \rightarrow v''} = C h \nu_{v' \rightarrow v''} [N_2(Y_2, v')] A_{v' J' v'' J''}, \quad (\text{II-2})$$

où  $C$  est une constante géométrique dépendant du volume émissif et de la réponse du système de détection,  $h \nu_{v' \rightarrow v''}$  est l'énergie du photon émis et  $[N_2(Y_2, v')]$  la densité de l'état électronique supérieur c'est-à-dire le nombre de molécules par unité de volume dans l'état  $N_2(Y_2, v')$ . Le facteur  $A_{v' J' v'' J''}$  figurant dans l'expression (II-2) est la probabilité de transition, appelée coefficient d'Einstein d'émission spontanée, donné par la relation suivante [Herzberg\_1950] :

$$A_{v' J' v'' J''} = \frac{64 \pi^4 \nu_{v' \rightarrow v''}^3}{3 h c^3 g_m (2J'+1)} S_{n v'' J'' \Lambda''}^{m v' J' \Lambda'}, \quad (\text{II-3})$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière et  $g_m$  le poids statistique du niveau  $N_2(Y_2, v')$ . Le dernier terme peut être décomposé en deux termes, l'un de rotation, l'autre de vibration :

$$S_{n v'' J'' \Lambda''}^{m v' J' \Lambda'} = S_{J'' \Lambda''}^{J' \Lambda'} \times p_{v'' v'}, \quad (\text{II-4})$$

où  $S_{J'' \Lambda''}^{J' \Lambda'}$  est le facteur de Hönl-London tandis que le terme  $p_{v'' v'}$  s'exprime comme le produit de deux facteurs :

$$p_{v'' v'} = q_{v'' v'} \sum_{ij} |R_{ij}|^2. \quad (\text{II-5})$$

Le terme  $q_{v'' v'}$  est le facteur de Franck-Condon, qui dépend de la transition vibrationnelle et la quantité  $\sum_{ij} |R_{ij}|^2$  dépend de la transition électronique [Coitout\_1993].

La connaissance de la répartition des intensités entre les différentes raies ro-vibrationnelles permet de déduire des fonctions de distributions relatives aux différents degrés de liberté des particules. Sur cette base et en supposant l'équilibre thermique achevé, la loi de Boltzmann permet de connaître la population des niveaux excités et de définir les températures caractéristiques,  $T_c$  associées. En considérant deux niveaux  $n$  et  $m$  respectivement, de poids statistiques  $g_n$  et  $g_m$  et d'énergies internes  $E_n$  et  $E_m$ , on peut exprimer un rapport des populations  $N_n$  et  $N_m$  :

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} e^{\frac{-(E_m - E_n)}{kT_c}}. \quad (\text{II-6})$$

Ainsi pour chaque degré de liberté une température caractéristique (électronique, vibrationnelle, rotationnelle) est définie [Foissac\_2000\_2].

# ***Annexe III***

## ***Etats électroniques de l'azote moléculaire***

---

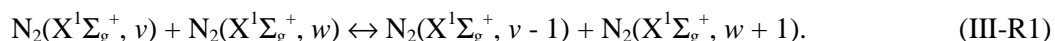
*Le sujet principal de cette thèse étant l'étude d'un plasma dans l'azote et les mélanges azotés, nous résumons ci-dessous les informations essentielles sur les états électroniques de l'azote moléculaire et les systèmes spectroscopiques d'émission associés.*



L'azote est l'une des molécules diatomiques les plus étudiées par spectroscopie. Ses constantes moléculaires et spectroscopiques, états énergétiques et transitions sont détaillés dans les travaux de Gilmore [Gilmore\_1965] et Lofthus et Krupenie [Lofthus\_1977] ainsi que plus récemment retravaillés par l'équipe de Gilmore *et al.* disponible également sur internet [Gilmore\_1992].

La Fig. III-1. présente les courbes d'énergie potentielles des états de la molécule neutre  $N_2$  et ses ions  $N_2^+$  et  $N_2^-$  en fonction de la distance internucléaire et la Fig. III-2. résume ensemble des systèmes spectroscopiques de  $N_2$ .

L'état fondamental de la molécule d'azote neutre est noté comme  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ . Dans l'état vibrationnel de plus basse énergie,  $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu = 0)$ , la molécule  $N_2$  a une distance internucléaire égale à 0,10976 nm. L'état fondamental a presque 45 niveaux vibrationnels dont tous sauf le niveau  $\nu = 0$  sont métastables avec une longue durée de la vie de l'ordre de  $\sim 10$  ms [Delcroix\_1982]. Généralement, la distribution vibrationnelle de la molécule  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  présente une répartition des populations particulière, appelée le plateau de Treanor, qui se caractérise par des populations quasi constantes pour certains niveaux. Cet écart à une distribution décrite par la loi de Boltzmann trouve son origine dans la réaction de transferts vibrationnels (échanges V-V) :



La position du plateau de Treanor dépend des conditions expérimentales, mais en général, il apparait autour des niveaux  $\nu = 10 - 20$ . L'anharmonicité des oscillations vibrationnelles de la molécule (notamment la diminution des distances entre les niveaux vibrationnels avec l'augmentation du nombre quantique  $\nu$ ) assure l'efficacité de cette réaction pour les hauts niveaux, ce qui permet d'avoir une molécule  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  très excitée vibrationnellement. Une distribution telle que celle explicitée ci-dessus ne peut pas se produire pour les autres états électroniques de  $N_2$  à cause des propriétés de courbes d'énergies potentielles (voir Fig. III-1.) et éventuellement des processus résonnants entre états (par exemple entre  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  et  $N_2(B^3\Pi_g)$ ).

L'état métastable  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  est l'état excité de plus basse énergie potentielle avec une durée de vie autour de 2s [Gilmore\_1992]. A partir du niveau  $\nu = 7$ , cet état est résonnant avec la molécule  $N_2(B^3\Pi_g)$  impliquant que les populations des états  $N_2(A^3\Sigma_u^+, \nu \geq 7)$  sont négligeables. Il peut se désexciter à travers la transition  $N_2(A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$ , c'est-à-dire le système de Vegard-Kaplan (entre 125 – 530 nm). Cette émission est faible à cause de la nature interdite de la transition (état triplet vers état singulet). Néanmoins, cette émission est détectable dans l'aurore terrestre où la faible densité du plasma ne conduit pas au « quenching » de l'état  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ .

L'émetteur principal de l'azote dans le domaine de l'UV lointain (100 – 260 nm) est le système de Lyman-Birge-Hopfield (noté LBH) avec la transition :  $N_2(a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$  (voir Fig. III-2.). L'état excité  $N_2(a^1\Pi_g)$  a une longue durée de vie radiative,  $\sim 50 \mu\text{s}$  [Gilmore\_1992], donc il est un état métastable. Il est sensible au « quenching » dont le taux augmente avec les niveaux vibrationnels mais, à partir des états singulets voisins,  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$  et  $N_2(w^1\Delta_u)$ , et  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ , le repeuplement peut se faire (*cf.* Fig. III-1. et 2.).

Les émetteurs les plus importants et le plus souvent analysés d'un plasma d'azote sont les états triplets :  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Ils émettent respectivement dans les domaines spectraux 480 - 2500 nm et 270 – 550 nm et donnent lieu aux systèmes d'émissions des premier ( $1^+$ ) et second ( $2^+$ ) systèmes positifs, correspondant aux transitions :  $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$  et  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$  visibles sur la Fig. III-2. L'état  $N_2(C^3\Pi_u)$  a une durée de vie faible ( $\sim 37$  ns) par rapport à celle de l'état  $N_2(B^3\Pi_g)$  ( $\sim 10 \mu\text{s}$ ) [Gilmore\_1992].

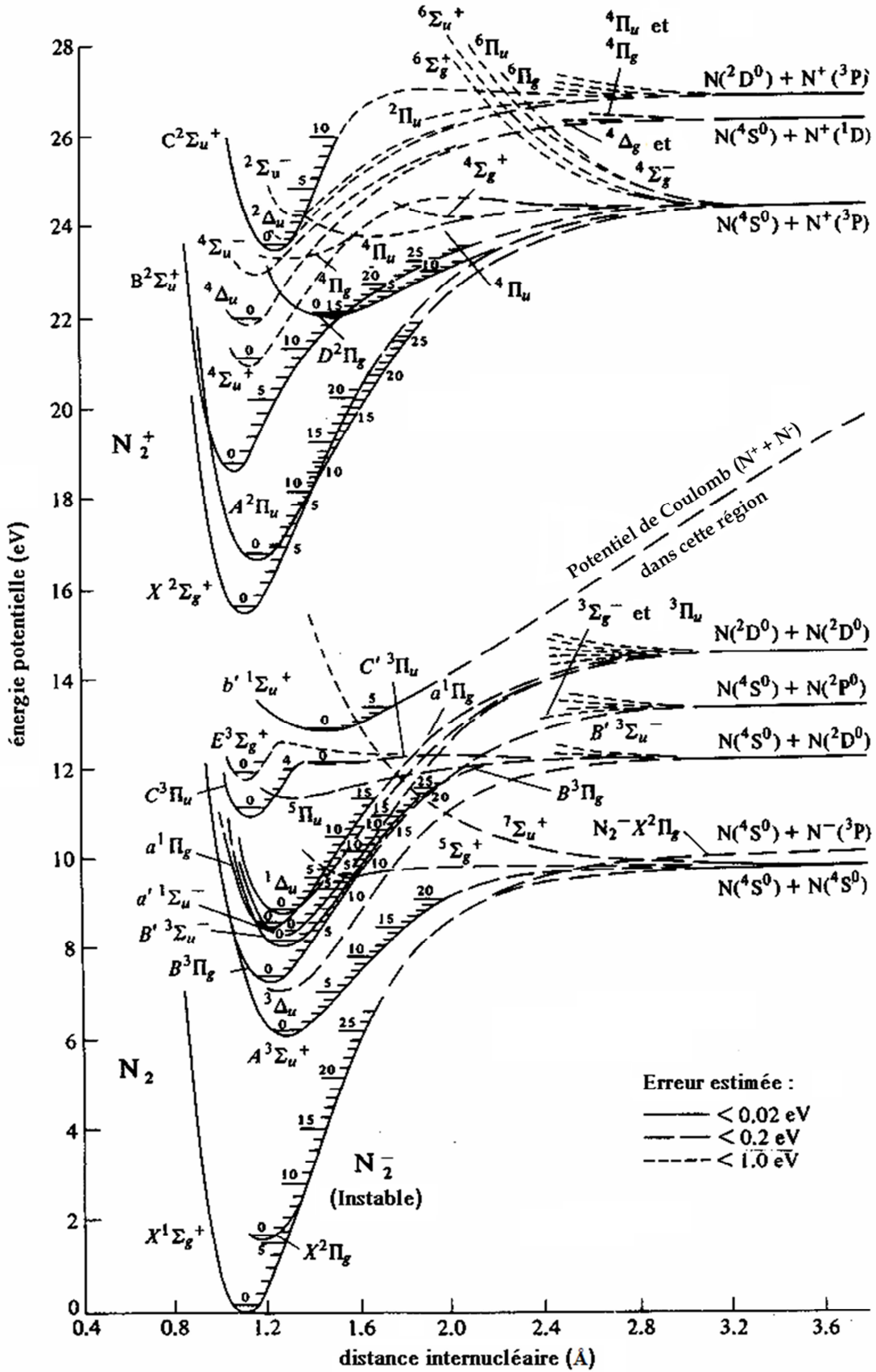


Fig. III-1. : Courbe d'énergie potentielle de la molécule  $N_2$  et des ions,  $N_2^+$ ,  $N_2^-$  [Gilmore\_1965].

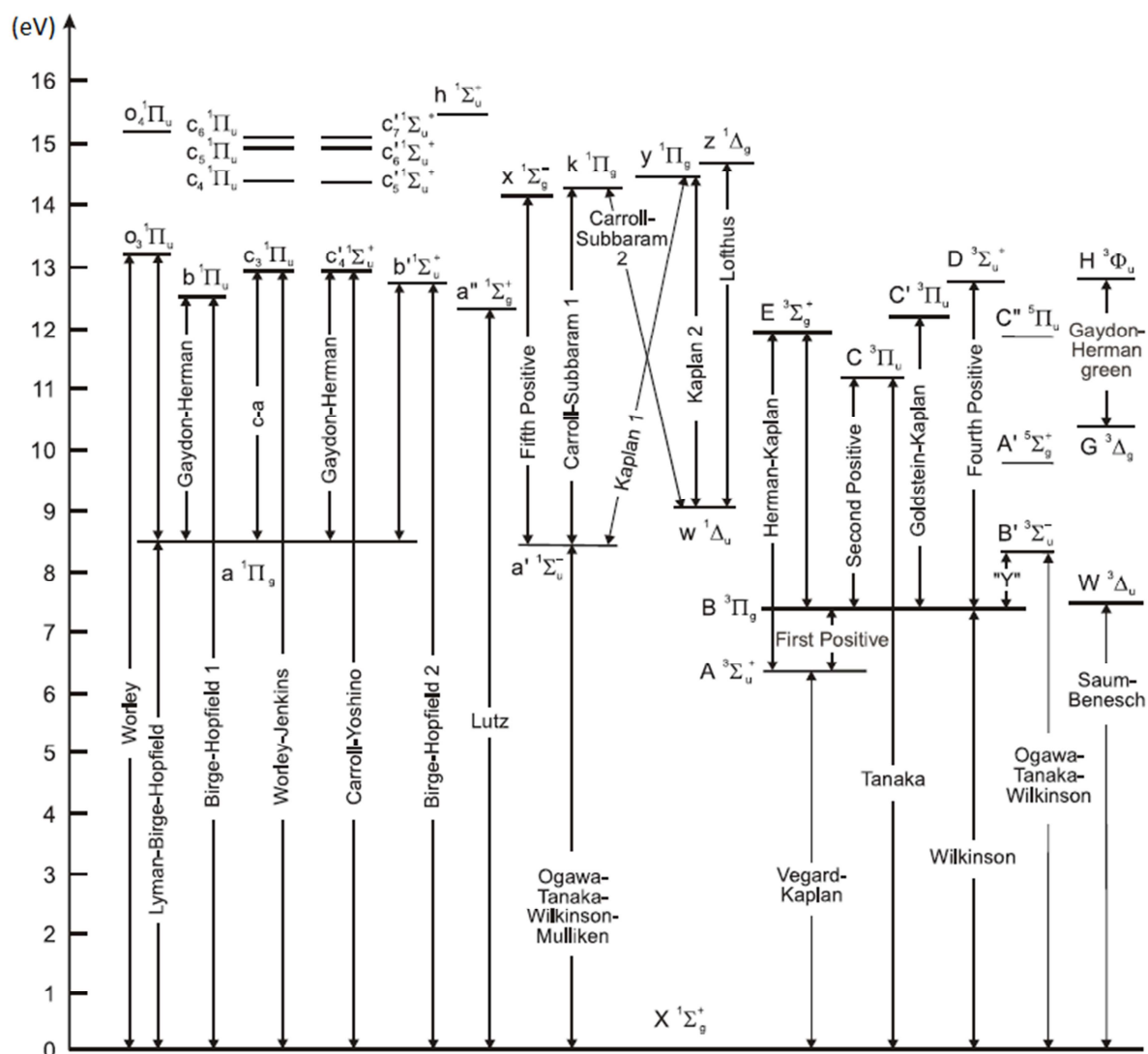


Fig. III-2. : Diagramme d'énergie des états électroniques de la molécule d'azote avec les systèmes spectroscopiques indiqués. [Jašák\_2008].

# *Annexe IV*

## *Programmes de calculs des spectres théoriques utilisés dans le cadre de cette thèse*

---

*Les informations principales relatives aux programmes de calculs des spectres moléculaires, développés au sein du laboratoire IEMN UMR 8520 sont présentées. Les simulations des spectres des premier et deuxième systèmes positifs et du système de Lyman-Birge-Hopfield sont utilisées pour estimer les températures de rotation et vibration des espèces émettrices avec des incertitudes typiques respectivement de  $\pm 50$  et  $\pm 1000$  K. Comme il a été mentionné précédemment, dans le cadre de cette thèse nous avons également utilisé un logiciel commercial « Lifbase » pour déterminer les températures caractéristiques pour les états excités  $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$  et  $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ . Le lecteur peut trouver dans [Luque\_1999] les informations concernant les transitions spectrales et la construction des spectres théoriques de ces espèces.*

### IV-1. Procédé de simulation

La simulation des spectres théoriques des molécules diatomiques est basée sur la description conventionnelle des spectres, notamment sur l'étude de la structure fine des raies de rotation. En général, le calcul de chacune des transitions ro-vibrationnelles est réalisé suivant plusieurs étapes : (i) calcul des énergies (c'est-à-dire les fréquences ou longueurs d'onde) des niveaux rotationnels pour les niveaux  $v'$  et  $v''$  de la transition électronique considérée ; (ii) calcul des intensités des différentes raies ; (iii) reconstitution du spectre en tenant compte de la résolution spectrale du système de détection. Dans notre cas, ces étapes sont assurées par deux programmes de calculs en langage Turbo Pascal.

Le premier programme détermine les constantes vibrationnelles des états électroniques supérieur et inférieur de la transition donnée nécessaire pour calculer les énergies des différents niveaux ro-vibrationnels. Ces dernières sont calculées dans un second programme qui assure également la convolution avec la fonction d'appareil du système de détection.

Le logiciel permet de simuler le spectre dans un domaine de longueur d'onde choisi avec une résolution et un choix de fonction d'appareil multiple : bâton, c'est-à-dire sans élargissement, triangulaire, Gaussienne ou Lorentzienne. Dans notre cas, un profil Gaussienne est utilisé. Les autres paramètres d'entrée sont le pas de calcul, la température de rotation et les populations relatives de l'état vibrationnel supérieur,  $v'$  dans le cas d'un spectre d'émission. Ces populations permettent de déterminer la température vibrationnelle en supposant une distribution de Boltzmann. Enfin les spectres théoriques ainsi calculés sont comparés avec les spectres expérimentaux.

### IV-2. Calcul du premier système positif, $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$

Les états électroniques supérieur et inférieur sont caractérisés respectivement par le cas intermédiaire de Hund et le cas (b) de Hund. Les états triplets se composent de trois sous-bandes rotationnelles. Dans chacune de ces sous-bandes il y a 9 branches, ce qui donne 27 branches au total pour l'ensemble de la transition ro-vibronique illustrée sur la figure IV-1.. Pour chacun de ces deux états, les énergies rotationnelles sont calculées à partir des éléments de la matrice de l'opérateur Hamiltonien et les constantes vibrationnelles données par [Roux\_1983]. De plus, les facteurs de Hönl-London des raies, c'est-à-dire les probabilités d'émission, ainsi que les constantes de couplage spin-orbite sont donnés par Kovács [Kovács\_1969]. Enfin, les coefficients d'Einstein relatifs aux bandes vibrationnelles ont été déterminés par Piper *et al.* [Piper\_1989\_2].

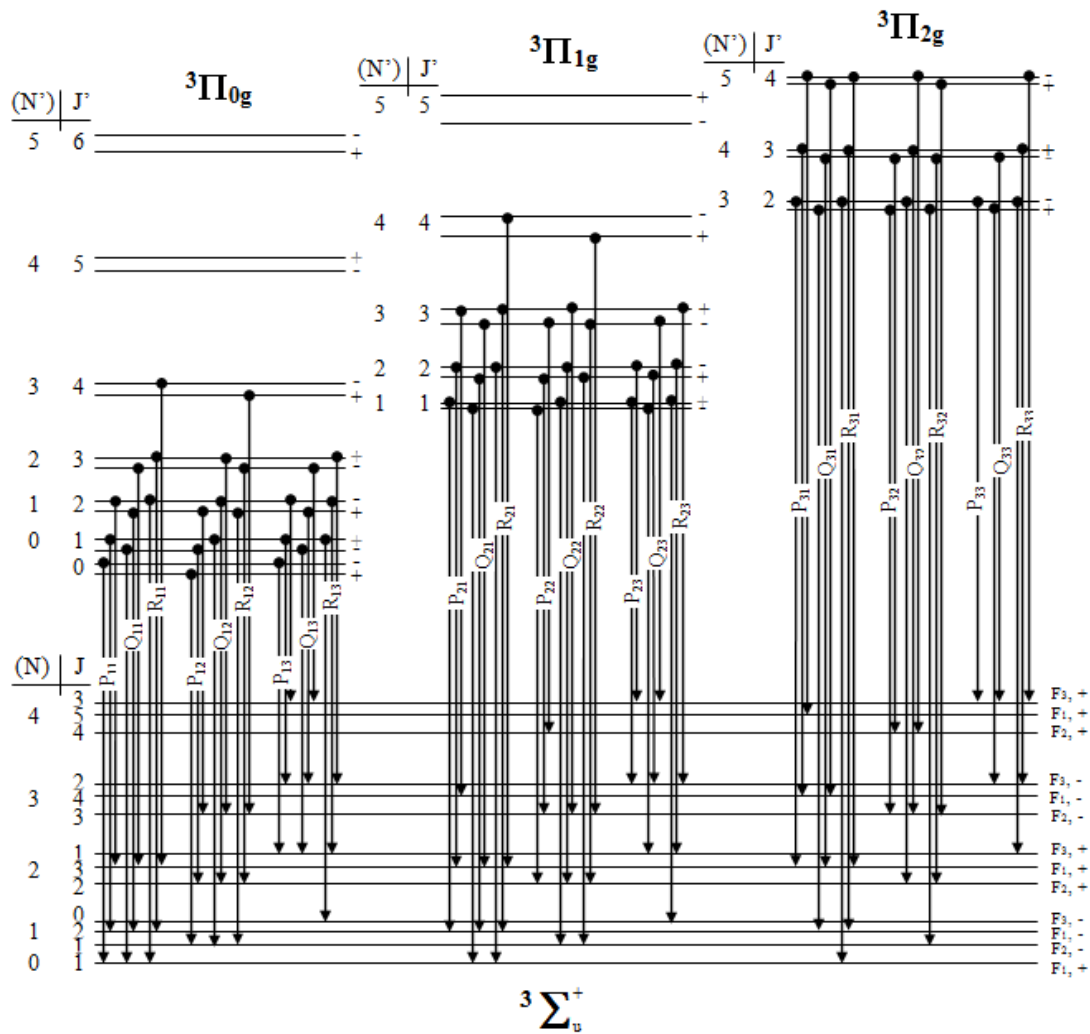


Fig. IV-1. : Illustration schématique de la structure rotationnelle de la transition  $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$  [Foissac\_2000\_2].

#### IV-2. Calcul du deuxième système positif, $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$

Les états de la transition sont triplets,  $^3\Pi$ , et appartiennent au cas (a) de Hund pour les niveaux rotationnels bas et au cas (b) de Hund pour les niveaux élevés. On distingue donc trois sous-bandes principales et dans chaque sous-bande deux branches P et R fortes et pour une des sous-bandes une branche Q faible. La structure rotationnelle de cette transition est illustrée sur la figure IV-2.. Comme dans le cas du système du premier positif, on calcule l'énergie des niveaux rotationnels avec les éléments de la matrice de l'opérateur Hamiltonien. Les constantes spectroscopiques et les constantes de couplage spin-orbite sont respectivement données par [Roux\_1993] et [Kovács\_1969]. Les facteurs de Hönl-London sont calculés à l'aide des formules de [Kovács\_1969] et les probabilités des transitions de [Lofthus\_1977].

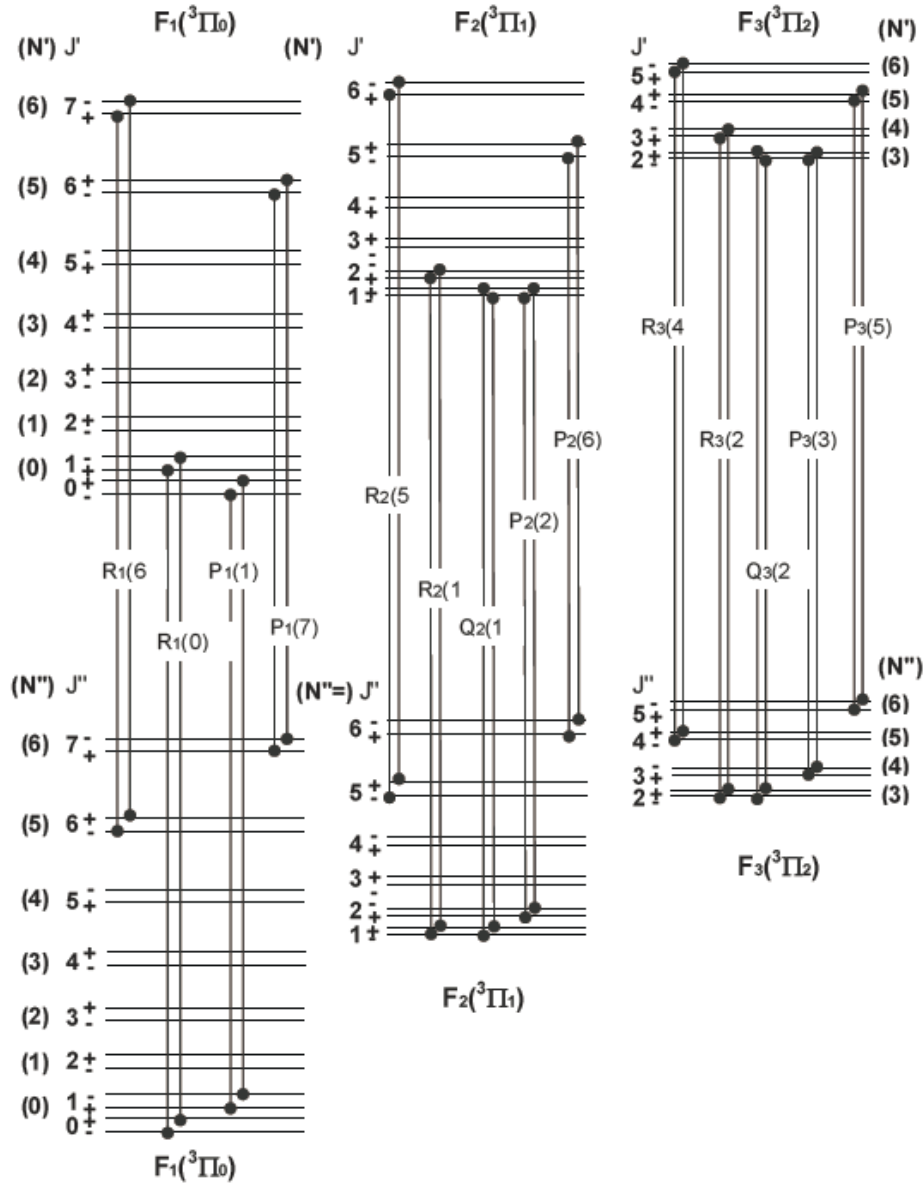


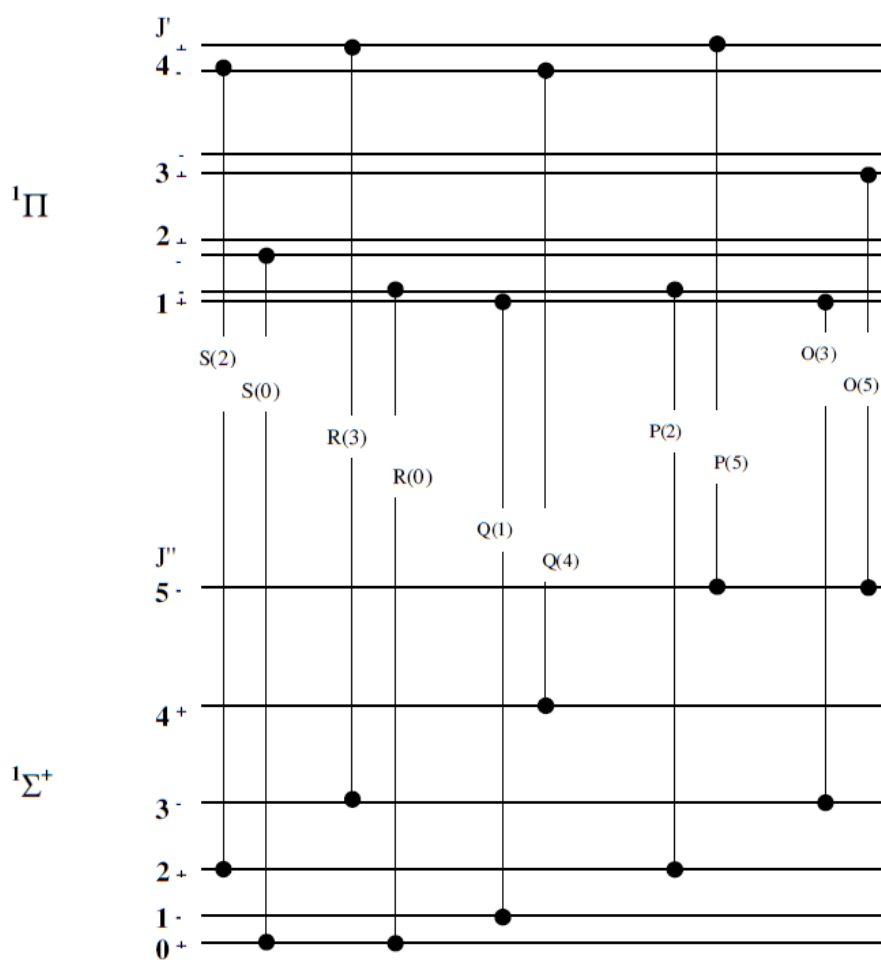
Fig. IV-2. : Illustration schématique de la structure rotationnelle de la transition  $N_2(C^3\Pi_u \leftrightarrow B^3\Pi_g)$  [Eslami\_2005].

### IV-3. Calcul du système de Lyman-Birge-Hopfield, $N_2(a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$

Cette transition est interdite. En conséquence il ne peut exister que les transitions des moments quadripolaires électriques et dipolaires magnétiques. Cinq branches apparaissent : les branches P, Q et R correspondant aux contributions des moments quadripolaires électriques et dipolaires magnétiques et les branches O et S correspondant à des transitions quadripolaires pures. La figure IV-3. présente la représentation schématique de cette transitions. Les facteurs de Hönl London issus du travail de [Chiu\_1965] sont reportés dans le tableau IV-1. Les probabilités des transitions sont prises de [Shemansky\_1969] et les constantes spectroscopiques de [Trickl\_1995].

Tab. IV-1. : Facteurs de Hönl-London [Chiu\_1965].

Branche	transitions	
	quadripolaires électriques	dipolaires magnétiques
O(J)	$Q^2 4J(J-2)/3(2J-1)$	-
P(J)	$Q^2 2(J+1)/3$	$D^2(J-1)$
Q(J)	$Q^2 2(2J+1)/[(2J-1)(2J+3)]$	$D^2(2J+1)$
R(J)	$Q^2 2J/3$	$D^2(J+1)$
S(J)	$Q^2 4(J+1)(J+3)/3(2J+3)$	-

Fig. IV-3. : Illustration schématique de la structure rotationnelle de la transition  $N_2(a^1\Pi_g \leftrightarrow X^1\Sigma_g^+)$  [Eslami\_2005].



# *Annexe V*

## ***Analyse complémentaire : diagnostic spectroscopique de la décharge radiofréquence excitée par la cavité hélicoïdale dans les mélanges Ar-H<sub>2</sub>O***

---

*Les pages suivantes contiennent la contribution écrite de la conférence internationale XXXI. ICPIG en langue anglaise. Le sujet était le diagnostic spectroscopique d'une décharge RF excitée à 27 MHz par la cavité hélicoïdale, c'est-à-dire par la même source que celle utilisée pour générer le plasma étudié dans la partie A de cette thèse. Ainsi ce travail présente une analyse complémentaire sur cette thématique, permettant de confirmer le fonctionnement et les caractéristiques de la source dans un autre mélange que N<sub>2</sub>-Ar. Plus particulièrement, une décharge Ar-H<sub>2</sub>O a été analysée à pressions basse et modérée. L'étude porte sur la distribution rotationnelle de l'espèce OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>). Les changements observés en fonction de la pression totale sont discutés vis-à-vis des considérations cinétiques.*

## Rotational temperatures in RF plasma of Ar-H<sub>2</sub>O mixtures at low and moderated pressure

A. Anušová<sup>1,2</sup>, J. Krištof<sup>1</sup>, C. Foissac<sup>2</sup>, P. Veis<sup>1</sup> and P. Supiot<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Experimental Physics, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Comenius University, Mlynská dolina F2, 84248 Bratislava, Slovak Republic

<sup>2</sup> Institute of Electronics, Microelectronics and Nanotechnology (IEMN) UMR-CNRS 8520, Lille I University, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

An Ar-H<sub>2</sub>O discharge with Ar content from 0 to 95 % at 67 and 266 Pa have been studied by optical emission spectroscopy. The plasma was excited at 27 MHz by a helical cavity with a power set at 30 W. The rotational temperatures of N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) and OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) emitters were determined through spectral simulations. For added Ar percentages smaller than 95 %, the rotational temperature of N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) state was shown to be constant and equal to the gas temperature with a value of 450 ± 50 K. The effect of energy transfer from argon metastables is probably weak considering the results on the rotational temperature of N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) at 95 % Ar / 5 % H<sub>2</sub>O. The experimental OH spectra could be fitted only with a two temperatures model; T<sub>1</sub> = 450 K for both pressures and T<sub>2</sub> = 15000 K with a contribution of 22 and 32 % for 266 and 67 Pa, respectively, as result of the excitation mechanisms involving electron impact collision with water.

### 1. Introduction

Study of pure water vapor plasma and plasma in the mixture Ar-H<sub>2</sub>O offers an insight into complex plasma-chemical processes. This medium is often studied in order to gain information on sterilization, etching and deposition techniques, e.g. [1]. Moreover, this medium is source of hydrogen, oxygen, and high concentration of reactive particles, e.g. OH radical.

In this work optical emission spectroscopy is carried out to study N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) and OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) states. The rotational temperature of N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) is determined, as well as the gas temperature. Moreover, we provide analyze regarding the rotational excitation of the OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> → X<sup>2</sup>Π). It is a popular point of interest in studies on water discharges as this molecular system not always undergoes a simple production manner [2]. The analysis was carried on as function of mixture composition at both low and moderate pressures.

### 2. Experiment

The Fig. 1 presents the experimental setup. The Ar-H<sub>2</sub>O plasma is excited at total pressures of 67 and 266 Pa by a helical cavity [3] with an excitation frequency of 27 MHz and power fixed to 30 W. The Ar content in the mixture ranges from 0 to 95 %, while the gas velocity is kept constant and close to 0.9 m s<sup>-1</sup> at total flow-rates of 8 sccm (67 Pa) and 34 sccm (266 Pa). The water vapor is introduced into the discharge from a distilled water container sustained at low pressure (~ 2 kPa). The plasma is maintained in a

fused silica tube (inner diameter: 18 mm) and the gas is pumped with help of a scroll pump (Edwards).

In this paper we present the results concerning emissions integrated along the helical device axis and collected with a lens. The emission signal is recorded with Andor Mechelle ME5000 spectrometer coupled with Andor iStar intensified camera through a quartz optic fiber in the wavelength range from 250 to 950 nm.

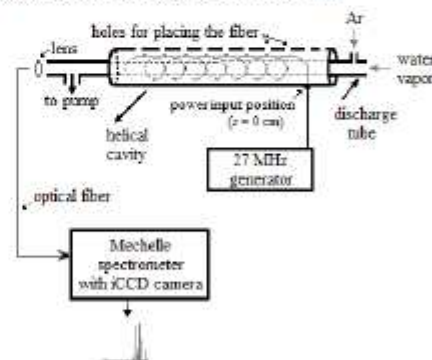


Fig. 1 Experimental setup

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Observed emissions in the plasma

The Fig. 2 illustrates an example of the recorded molecular emission systems, i.e. OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> → X<sup>2</sup>Π) and the second (2<sup>+</sup>) positive system (N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> → B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) obtained at 67 Pa. Since nitrogen was present as impurity, this allowed us to obtain information on the gas temperature.

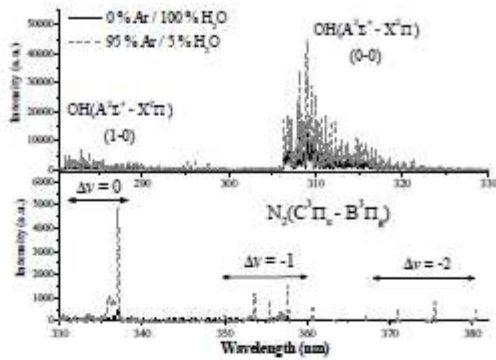
31<sup>st</sup> ICPIG, July 14-19, 2013, Granada, Spain

Fig.2 Example of measured spectrum at 67 Pa

### 3.2. Rotational temperature of $N_2(C^3\Pi_u)$ state

Rotational temperature of the  $N_2(C^3\Pi_u)$  specie ( $T_{rot}(2^+)$ ) was determined by help of spectral simulation. We compared experimental and theoretical spectra of the  $N_2(C^3\Pi_u, v_1=0 \rightarrow B^3\Pi_g, v_2=0)$  and  $N_2(C^3\Pi_u, v_1=0 \rightarrow B^3\Pi_g, v_2=2)$  transitions located at 337.0 and 380.4 nm, by assuming Gaussian profile with FWHM 0.1 nm [4]. From 90 % Ar the 0-0 vibrational transition of the  $N_2(C^3\Pi_u)$  state overlapped with parasitic emission from NH specie. Therefore the 0-2 transition has been used to obtain information on  $T_{rot}(2^+)$  in the case of 90 and 95 % Ar content. An example of the spectral calculation in pure water vapor plasma at 67 Pa is depicted on Fig.3.

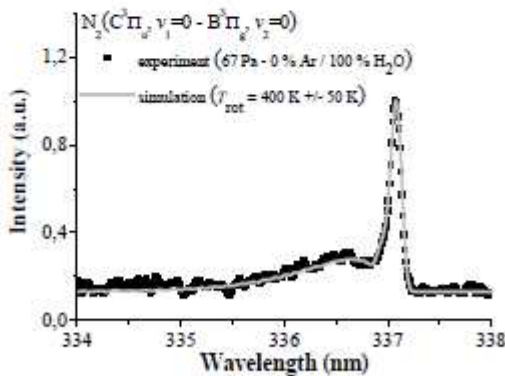
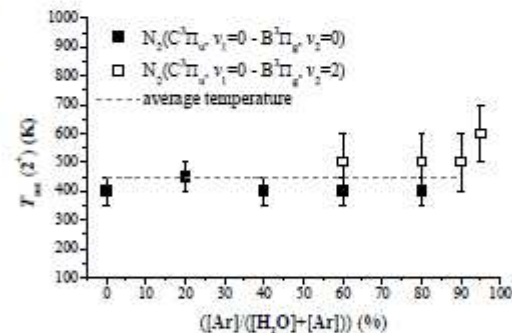
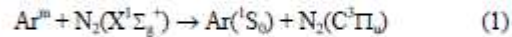


Fig.3 Example of experimental and theoretical spectra

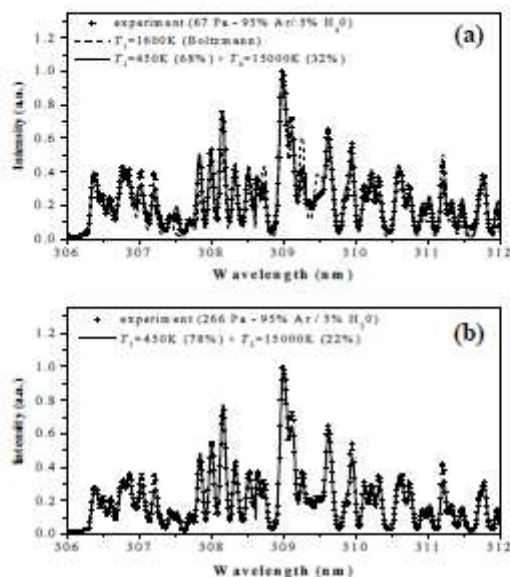
The resulted temperatures at 67 Pa are illustrated on Fig.4 as function of Ar concentration. One can see, that we obtained within the given uncertainty constant values of  $T_{rot}(2^+)$  between 0 and 90 % Ar contents. These relatively low values indicate rotational – translational equilibrium between the neutral gas molecules and  $N_2(C^3\Pi_u)$  species. Due to this fact we can consider the average rotational temperature of  $2^+$  to be equal to the gas temperature ( $T_g$ ) with a value of  $450 \pm 50$  K. At 266 Pa the level of emission from  $2^+$  was not high enough to be interpreted. According to previous results under similar discharge conditions [5] no pressure dependence of  $T_g$  was observed. Therefore we assume the same value of gas temperature at 266 Pa as it was determined at low pressure.

Taking into account the uncertainties on measurements, it is difficult to conclude about a significant increase of  $T_{rot}(2^+)$  at 95 % Ar. Nevertheless, our results suggest, that argon metastable atoms ( $Ar^m$ ) have minor role in the kinetic of  $N_2(C^3\Pi_u)$  state, which implies in our conditions, a poor effect of the familiar energy transfer reaction [4]:

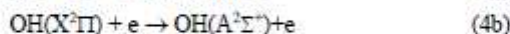
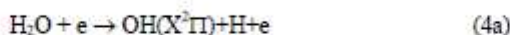
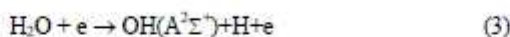
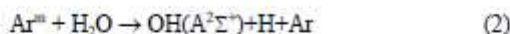
Fig.4 Rotational temperature of the  $N_2(C^3\Pi_u)$  specie as function of Ar content at 67 Pa

### 3.3. Rotational temperature of $OH(A^2\Sigma^+)$ state

In the case of the OH system, to determine the rotational temperature from  $OH(A^2\Sigma^+, w_1=0 \rightarrow X^2\Pi, w_2=0)$  emissions we used Libbase program [6] with an input value of FWHM equal to 0.08 nm. First of all, note, that the Ar content has no markable effect on the rotational distribution of the  $OH(A^2\Sigma^+)$  state.

31<sup>st</sup> ICPIG, July 14-19, 2013, Granada, SpainFig.5 Modeling the rotational distribution of OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>)

The Fig.5 presents two examples of spectral simulation in a mixture of 95% Ar / 5% H<sub>2</sub>O, both at 67 Pa (a) and 266 Pa (b). One can see on Fig.5 (a) at 67 Pa, that with a one temperature model we cannot reproduce the experimental spectra (see  $T_1 = 1600$  K). The best fit was obtained considering different contributions of two rotational temperatures (see  $T_1$  and  $T_2$  on (a)). The rotational distribution contributes to 68 % to the first temperature component, which is equal to  $T_g$  and to 32 % to the high temperature one ( $T_2 = 15000$  K). As depicted on Fig.5 (b), the contributions change (78 % to  $T_1 = T_g$  and 22 % to  $T_2 = 15000$  K) at moderated pressure. This phenomenon is attributed to different mechanisms of production. The origin of the OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) formation could be attributed to the following reactions [7]:



The minimum energy needed for dissociation of a water molecule through reaction (4) is 5.1 eV, while 9.15 eV is necessary for the mechanism (3). We conclude from our results that the reaction (2)

has not considerable contribution because of the independence, stated before, of the rotational distribution on Ar content, which expectedly should induce an increase of the Ar metastable concentration. Consequently the processes (3) and (4) compete in our discharge conditions. In general, the temperature of electrons increases with decreasing the pressure and excitation becomes more significant. Indeed, regarding to the energies for H<sub>2</sub>O dissociation, the depletion of high electron energy tail (9-11 eV) occurs to the benefit of the low energy (5-6 eV) population when passing from low pressure (67 Pa) to high pressure (266 Pa). Additionally, the electron concentration increases as well with increasing pressure and promotes the process (4). These trends should lead to an enhancement of the process (4) with respect to the process (3) and explains the observed changes in OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) rotational excitation.

#### 4. Conclusion

This work dealt with spectroscopic analysis of an Ar-H<sub>2</sub>O plasma excited at 27 MHz by a helical cavity at a power of 30 W. The study was focused on the rotational temperature evolutions of the N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) and OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) states. Therefore N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) → B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) and OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) → X<sup>2</sup>Π) molecular systems were studied at low and moderated pressures in mixtures of 0 – 95 % Ar in water vapor plasma. The rotational temperature of the N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) state allowed to estimate the gas temperature with a value of 450 ± 50 K for 0 – 90 % Ar and both pressures. According to results in a mixture containing 95 % Ar we concluded that the energy transfer reaction from Ar metastables has probably minor importance under the studied conditions. Moreover the Ar metastables have no effect on the rotational distribution of the OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) state. The simulation with a two temperatures model was able to reproduce the experiment for all discharge conditions. The lower temperature is equal to the value of the gas temperature, the second is more important (15000 K with a contribution of 22 and 32 % for 266 and 67 Pa, respectively). The main mechanisms of the OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) production were shown to be dissociation of a water molecule via a single electron-impact or a two-step electronic process. The last process becomes more important at moderate pressure, as a consequence the rotational excitation decrease in relation with decreasing of electron temperature with pressure increase.

31<sup>st</sup> ICPIG, July 14-19, 2013, Granada, Spain

**Acknowledgement.** This work was partially funded by the Scientific Grant Agency of the Slovak Republic (VEGA) under the contract No. 1/1157/11. AA would like to thank the French Government for funding research fellowship.

#### 5. References

- [1] Fumagalli F, Kylián O, Amato L, Hanuš J and Rossi F (2012) *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 135203
- [2] Kregar Z, Krstulović N, Vukelić N G and Milošević S (2009) *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 145201
- [3] Foissac C, Dupret C and Supiot P (2009) *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 015206
- [4] Foissac C, Krištof J, Anušová A, Martišovič V, Veis P and Supiot P (2010) *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 055006
- [5] Foissac C, Krištof J, Anušová A, Veis P and Supiot P (2012) *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 055021
- [6] Luque J and Crosley D R (1998) *LIFBASE: Database and spectral simulation Program (version 1.2)*, SRI International Report MP 98-021.
- [7] Artamonova E, Artamonova T, Beliaeva A, Khodorkovskii M, Melnikov A, Michael D, Milenin V, Murashov S, Rakcheeva L, Timofeev N and Zissis G (2009) *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 175204

# Références

- [Abbas\_2009\_1] A. Abbas, P. Supiot, V. Mille, D. Guillochon, B. Bocquet, *Journal of Micromechanics and Microengineering* (2009) 19, 045022
- [Abbas\_2009\_2] A. Abbas, A. Treizebre, P. Supiot, N.-E. Bourzgua, D. Guillochon, D. Vercaigne - Marko, B. Bocquet, *Biosensors and Bioelectronics* (2009) 25, 154–160
- [Abbas\_2009\_3] A. Abbas, Thèse (2009) Université Lille 1
- [Abbas\_2012] A. Abbas, D. Guillochon, B. Bocquet, P. Supiot, Method for making microchannels on a substrate, and substrate including such microchannels, US 13/202,951, 02-23-2012  
(<http://www.google.com/patents/US20120043649> ; disponible en mai 2014)
- [Abou Rich\_2008] S. Abou Riche, Thèse (2008) Université Lille 1
- [Abou Rich\_2010] S. Abou Rich, V. Mille, C. Vivien, S. Godey, P. Supiot, *Plasma Process. Polym.* (2010) 7, 775–784
- [Agarwal\_2013] K. Agarwal, R. Shivpuri, J. Vincent, E. Rolinski, G. Sharp, *Journal of Materials Processing Technology* (2013) 213, 864 - 876
- [Ambrico\_2005] P. F. Ambrico, R. Bektursonova, G. Dilecce, S. De Benedictis, *Plasma Sources Sci. Technol.* (2005) 14, 676
- [Annušová\_2012\_1] A. Annušová, C. Foissac, J. Krištof, P. Veis, P. Supiot, *Plasma Sources Sci. Technol.* (2012) 21, 055022
- [Annušová\_2012\_2] A. Annušová, C. Foissac, J. Krištof, P. Veis, P. Supiot, ESCAMPIG XXI, Viana do Castelo, Portugal (10.-14.7.2012), Conference Proceedings P.1.1.10
- [Annušová\_2013] A. Annušová, J. Krištof, C. Foissac, P. Veis, P. Supiot, 31st International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG) Granada, Spain (14.-19.07.2013), Proceedings PS1-036
- [Antonov\_1989] E. E. Antonov, V. Popovich, *Opt. Spectrosc.* (1989) 67, 172
- [Artamonova\_2008] E. Artamonova, T. Artamonova, A. Beliaeva, D. Gorbov, M. Khodorkovskii, A. Melnikov, D. Michael, V. Milenin, S. Murashov, L. Rakcheeva, N. Timofeev, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2008) 41, 155206
- [Artamonova\_2009] E. Artamonova, T. Artamonova, A. Beliaeva, M. Khodorkovskii, A. Melnikov, D. Michael, V. Milenin, S. Murashov, L. Rakcheeva, N. Timofeev, G. Zissis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2009) 42, 175204
- [Atkinson\_1997] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi, J. Troe, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (1997) 26, 1329-1499
- [Augustyniak\_1994] E. Augustyniak, J. Borysow, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1994) 28, 55
- [Balamuta\_1982] J. Balamuta, M. F. Golde, *J. Chem. Phys.* (1982) 76, 2430–40
- [Barnes\_2004] T. M. Barnes, J. Leaf, S. Hand, C. Fry, C. A. Wolden, *J. Appl. Phys.* (2004) 96, 12, 7036
- [Behringer\_1999] K. Behringer, U. Fantz, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1994) 27, 2128
- [Bernardelli\_2011] E. A. Bernardelli, A. Ricard, T. Belmonte, *Plasma Sources Sci. Technol.* (2011) 20, 025012

- [Biloiu\_2007] C. Biloiu, X. Sun, Z. Harvey, E. Scime, J. Appl. Phys. (2007) 101, 073303
- [Blois\_1998] D. Blois, C. Foissac, P. Supiot, M. Barj, A. Chapput, O. Dessaux, P. Goudmand, C.R. Acad. Sci. Paris (1988) t. 326, Série II b, p. 441-448
- [Bogaerts\_1997] A. Bogaerts, R. D. Guenard, B. W. Smith, J. D. Winefordner, W. W. Harrison, R. Gijbels, Spectrochim. Acta (1997) B, 52, 219
- [Borah\_2008] S. M. Borah, H. Bailung, A. R. Pal, J. Chutia, J. Phys. D: Appl. Phys. (2008) 41, 195205
- [Boudam\_2007] M. K. Boudam, B. Saoudi, M. Moisan, A. Ricard, J. Phys. D: Appl. Phys. (2007) 40, 1694–1711
- [Boudam\_2010] M. K. Boudam, M. Moisan, J. Phys. D: Appl. Phys. (2010) 43, 295202
- [Brunin\_1976] A. N. Brunin, V. A. Danilychev, V. A. Dolgikh, O. M. Kerimov, A. N. Lobanov, Sov. J. Quantum Electron. (1976) 6, 1275
- [Callebert\_1994] F. Callebert, P. Supiot, K. Asfardjani, O. Dessaux, P. Coudmand, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, Journal of Applied Polymer Science (1994) 52, 1595-1606
- [Campbell\_1972] I. M. Campbell, S. B. Neal, Faraday Discuss. Chem. Soc., The Royal Society of Chemistry (1972) 53, 72-81
- [Cartry\_1999] G. Cartry, L. Magne, G. Cernogora, J. Phys. D: Appl. Phys. (1999) 32, 1894-1907
- [Cartwright\_1977] D.C. Cartwright, S. Trajmar, A. Chutjian, W. Williams, Physical Review A (1977) 16, 3, 1041
- [Cartwright\_1978] D. C. Cartwright, J. Geophys. Res. (1978) 83, 517–31
- [Casassa\_1979] M. P. Casassa, M. F. Golde, Chem. Phys. Letters (1979) 60, 281
- [Cernogora\_1980] G. Cernogora, N. Sadeghi, Chem. Phys. Lett. (1980) 74, 417
- [Cernogora\_1981] G. Cernogora, L. Hochard, M. Touzeau, C. M. Ferreira, J. Phys. B: At. Mol. Phys. (1981) 14 2977
- [Champain\_1997] H. Champain, D. Djermoune, G. Hartmann, 23rd ICPIG (Toulouse, France) Contributed Papers (1997) IV, IV-94
- [Chichti\_2013] E. Chichti, G. Henrion, F. Cleymand, M. Jamshidian, M. Linder, E. Arab-Tehrany, Plasma Process. Polym. (2013) 10, 535–543
- [Chiu\_1965] Y. N. Chiu, J. Chem. Phys. (1965) 42, 2671
- [Chung\_2011] T. H. Chung, Y. W. Lee, H. M. Joh, M. A. Song, AIP ADVANCES (2011) 1, 032136
- [Clarenbach\_2003] B. Clarenbach, B. Lorenz, M. Krämer, N. Sadeghi, Plasma Sources Sci. Technol. (2003) 12 345
- [Clyne\_1969] M. A. A. Clyne, J. A. Coxon, D. W. Setser, D. H. Stedman, Trans. Faraday Soc. (1969) 65, 1177–87
- [Coitout\_1993] H. Coitout, Thèse (1993) Université Paris-Sud, Orsay
- [Cramarossa\_1974] F. Cramarossa, G. Ferraro, E. Molinari, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer (1974) 14, 419
- [Curtins\_1987] H. Curtins, N. Wyrsh, M. Favre, A. V. Shah, Plasma Chemistry and Plasma Processing (1987) 7, 3, 267



- [Czerwiec\_2004] T. Czerwiec, D. B. Graves, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2004) 37, 2827
- [Dai\_2011] Z.-L. Dai, G. Yue, Y.-N. Wang, *Current Applied Physics* (2011) 11, 121-125
- [De Benedictis\_1995] S. De Benedictis, G. Dilecce, *Chem. Phys.* (1995) 192, 149
- [De Benedictis\_1997] S. De Benedictis, G. Dilecce, M. Šimek, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1997) 30, 2887-94
- [Delcroix\_1982] J. L. Delcroix. Propriétés physico-chimiques des gaz simples (5-azote). (1982) LPGP, Université Paris-Sud
- [Derouard\_1980] J. Derouard, T. D. Nguyen, N. Sadeghi, *J. Chem. Phys* (1980) 72, 12
- [Dieke\_1959] G. H. Dieke, D. F. Heath, Johns Hopkins spectroscopic Report no 17 (1959) (Baltimore, MD: The Johns Hopkins University)
- [Dilecce\_1999] G. Dilecce, S. De Benedictis, *Plasma Sources Sci. Technol.* (1999) 8, 266-78
- [Dilecce\_2001] G. Dilecce, M. Šimek, S. De Benedictis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2001) 34, 1799-806
- [Dilecce\_2006] G. Dilecce, P. F. Ambrico, S. De Benedictis, *Chem. Phys. Lett.* (2006) 431 241-6
- [Donnelly\_2013] V. M. Donnelly, A. Kornblit, *Journal of Vacuum Science & Technology* (2013) A 31, 050825
- [Douai\_2001] D. Douai, Thèse (2002) Ruhr-Universität Bochum
- [Duday\_2013] D. Duday, F. Clément, E. Lecoq, C. Penny, J.-N. Audinot, T. Belmonte, K. Kutasi, H.-M. Cauchie, P. Choquet, *Plasma Process. Polym.* (2013) 10, 864-879
- [Duff\_1996] J. W. Duff, R. D. Sharma, *Geophysical Research Letters* (1996) 23, 20, 2777-2780
- [Dupret\_1993] C. Dupret, Thèse (1993) Université Lille 1, No 130
- [Dupret\_2001] C. Dupret, C. Foissac, P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand, 4th Int. Workshop: Microwave Discharges: Fundamentals and Applications (Zvenigorod, Russia) Proceedings ed Yu A Lebedev (Moscow: Yanus-K) (2001) 99-108
- [Dutuit\_1985] O. Dutuit, A. Tabche-Fouhaile, I. Nenner, H. Frohlich, P. M. Guyon, *J. Chem. Phys.* (1985) 83, 584-96
- [Eastes\_2000] R. W. Eastes, *Phys. Chem. Earth C* (2000) 25, 523-7
- [Eslami\_2005] E. Eslami, Thèse (2005) Université Joseph Fourier Grenoble
- [Essakhi\_2011] A. Essakhi, B. Mutel, P. Supiot, A. Löfberg, S. Paul, V. Le Courtois, V. Meille, I. Pitault, E. Bordes-Richard, *Polymer Engineering & Science* (2011) 51, 5, 940-947
- [Ferreira\_2003] C. M. Ferreira, E. Tatarova, V. Guerra, B. F. Gordiets, J. Henriques, F. M. Dias, M. Pinheiro, *IEEE Trans. Plasma Sci.* (2003) 31, 4, 645
- [Finger\_1992] F. Finger, U. Kroll, V. Viret, A. Shah, W. Beyer, X. M. Tang, J. Weber, A. Howling, Ch. Hollenstein, *Journal of Applied Physics* (1992) 71, 5665
- [Foissac\_2000\_1] C. Foissac, A. Campargue, A. Kachanov, P. Supiot, G. Weirauch, N. Sadeghi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2000) 33, 2434-2441

- [Foissac\_2000\_2] C. Foissac, Thèse (2000) Université Lille 1, No 2877
- [Foissac\_2009] C. Foissac, C. Dupret, P. Supiot, J. Phys. D: Appl. Phys. (2009) 42, 015206
- [Foissac\_2010] C. Foissac, J. Krištof, A. Annušová, V. Martišovič, P. Veis, P. Supiot, Plasma Sources Sci. Technol. (2010) 19, 055006
- [Foissac\_2012\_1] C. Foissac, J. Krištof, A. Annušová, P. Veis, P. Supiot, Plasma Sources Sci. Technol. (2012) 21, 055021
- [Foissac\_2012\_2] C. Foissac, J. Krištof, A. Annušová, P. Veis, P. Supiot, ESCAMPIG XXI, Viana do Castelo, Portugal (10.-14.7.2012), Conference Proceedings P.1.1.9
- [Foissac\_2014] C. Foissac, communication personnelle
- [Freund\_1990] R. S. Freund, R. C. Wetzell, R. J. Shul, PHYSICAL REVIEW A (1990) 41, 11, 5861
- [Fridman\_2008] A. Fridman, Plasma Chemistry, (2008) Cambridge University Press
- [Gilmore\_1965] F. R. Gilmore, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. (1965) 5, 369-390
- [Gilmore\_1992] F. R. Gilmore, R. R. Laher, P. J. Espy, J. Phys. Chem. Ref. Data (1992) 21 1005, (<http://spider.ipac.caltech.edu/~laher/fluordir/fluorindex.html>; disponible en avril 2014)
- [Golde\_1973] M. F. Golde, B. A. Thrush, Rep. Prog. Phys. (1973) 36, 1285-1364
- [Goldstein\_1978] R. A. Goldstein, M. A. Huerta, J. C. Nearing, Phys. Fluids (1978) 22, 231-9
- [Gordiets\_1993] B. Gordiets, A. Ricard, Plasma Sources Sci. Technol. (1993) 2, 158-163
- [Gordiets\_1995] B. F. Gordiets, C. M. Ferreira, V. L. Guerra, J. Loureiro, J. Nahorny, D. Pagnon, M. Touzeau, M. Vialle IEEE Trans. Plasma Sci. (1995) 23, 750-67
- [Gordillo-Vázquez\_2001] F. J. Gordillo-Vázquez, C. Gómez-Aleixandre, J. M. Albella, Plasma Sources Sci. Technol. (2001) 10, 99-116
- [Grayson\_2004] A. C. R. Grayson, R. S. Shawgo, A. M. Johnson, N. T. Flynn, Y. Li, M. J. Cima, R. Langer, Proc. IEEE (2004) 92, 6
- [Guaitella\_2011] O. Guaitella, M. Hübner, D. Marinov, V. Guerra, C. D. Pintassilgo, S. Welzel, J. Röpcke, A. Rousseau, Contrib. Plasma Phys. (2011) 51, 2-3, 176 - 181
- [Guerra\_1995] V. Guerra, J. Loureiro, Journal of Physics D: Applied Physics (1995) 28, 1903
- [Guerra\_2004] V. Guerra, P. A. Sá, J. Loureiro, J., Eur. Phys. J. Appl. Phys. (2004) 28, 125-152
- [Hashimoto\_2006] T. Hashimoto, H. Kanamori, J. Mol. Spectrosc. (2006) 235, 104
- [Hauser\_2011] J. Hauser, S. A. Esenwein, P. Awakowicz, H. U. Steinau, M. Köller, H. Halfmann, Biomed Instrum Technol. (2011) 45(1), 75-9
- [Henriques\_2002\_1] J. Henriques, E. Tatarova, V. Guerra, C. M. Ferreira, J. Appl. Phys. (2002) 91, 9, 5622
- [Henriques\_2002\_2] J. Henriques, E. Tatarova, F. M. Dias, C. M. Ferreira, J. Appl. Phys. (2002) 91, 9, 5632
- [Henriques\_2003] J. Henriques, E. Tatarova, V. Guerra, C. M. Ferreira, Vacuum 69 (2003) 177-181

- [Herzberg\_1950] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules.* (1950) Van Nostrand Company, Inc., Princeton
- [http\_1] [https://www.andor.com/download/download\\_file/?file=Spectrographs.pdf](https://www.andor.com/download/download_file/?file=Spectrographs.pdf), (disponible en mars 2010)
- [http\_2] [http://lot-oriel.com/site/site\\_down/cc\\_workshopmehelle\\_deen.pdf](http://lot-oriel.com/site/site_down/cc_workshopmehelle_deen.pdf), (disponible en mars 2010)
- [http\_3] <http://raptor.physics.wisc.edu/download2.htm>, (disponible en mars 2014)
- [http\_4] <http://www.pfeiffer-vacuum.com/know-how/mass-spectrometers-and-residual-gas-analysis/introduction-operating-principle/portfolio/advantages-of-pfeiffer-vacuum-mass-spectrometers/technology.action?chapter=tec4.1.4.1>, (disponible en mai 2014)
- [http\_5] <http://www.pfeiffer-vacuum.com/know-how/mass-spectrometers-and-residual-gas-analysis/introduction-operating-principle/quadrupole-mass-spectrometers-qms/technology.action?chapter=tec4.1.2>, (disponible en mai 2014)
- [Huerta\_1982] M. A. Huerta, J. Magnan, *Phys. Rev. A* (1982) 26, 539–55
- [Husain\_1974] D. Husain, S. K. Mitra, A. N. Young, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* (1974) 70, 1721
- [Iannuzzi\_1980] M. P. Iannuzzi, F. Kaufman, *J. Chem. Phys.* (1980) 73, 4701
- [Itikawa\_2006] Y. Itikawa, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (2006) 35, 31
- [Iwasaki\_2007] M. Iwasaki, K. Takeda, M. Ito, T. Yara, T. Uehara, M. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2007) 46 L540
- [Jašík\_2006] J. Jašík, J. Křištof, V. Martišovitéš, P. Macko, P. Veis, *Moderní trendy ve fyzice plazmatu a pevných látek II.*, Brno: Masaryk Univ., Brno (Czech Rep.) (2006) ISBN 80-210-4195-1, pp 49–54
- [Jašík\_2008] J. Jašík, Thèse (2008) Université Comenius Bratislava
- [Junhwan\_2001] O. Junhwan, L. Seongwook, K. Jae-Bum, L. Chongmu, *Journal of the Korean Physical Society* (2001) 39, S47-S477
- [Kang\_2011\_1] N. Kang, F. Gaboriau, O. Soo-ghee, A. Ricard, *Plasma Sources Sci. Technol.* (2011) 20, 045015
- [Kang\_2011\_2] N. Kang, O. Soo-ghee, A. Ricard, *J. Korean Phys. Soc.* (2011) 58, 776
- [Kang\_2012] N. Kang, M. Lee, A. Ricard, O. Soo-ghee, *Current Applied Physics* (2012) 12, 1448-1453
- [Khan\_2009] F. U. Khan, N. U. Rehman, S. Naseer, M. A. Naveed, A. Qayyum, N. A. D. Khattak, M. Zakaullah, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* (2009) 45, 11002
- [Khojier\_2013] K. Khojier, H. Savaloni, E. Shokrai, Z. Dehghani, N. Z. Dehnavi, *Journal of Theoretical and Applied Physics* (2013) 7, 37
- [Khoo\_2004] K. Khoo, M. Takeuchi, J. Onuki, T. Komiyama, *Materials Transactions* (2004) 45, 3, 942-946
- [Kiehlbauch\_2002] M. W. Kiehlbauch, D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* (2002) 91, 3539
- [Kikuchi\_2006] T. Kikuchi, A. S. Somintac, O. Ariyada, M. Wada, T. Ohachi, *Journal of Crystal Growth* (2006) 292, 221–226

- [Kiliánová\_2007] A. Kiliánová, C. Foissac, C. Dupret, P. Veis, P. Supiot, WDS (2007) Proc. Contributed Papers: II. Physics of Plasmas and Ionized Media (Prague, Czech Republic) ed J Safrankova and J Pavlu, pp 175–80
- [Kim\_2002] Y. K. Kim, J. P. Desclaux, PHYSICAL REVIEW A (2002) 66, 012708
- [Kimura\_1994] T. Kimura, K. Akatsuka, K. Ohe, J. Phys. D Appl. Phys. (1994) 27, 1664-1671
- [Kimura\_2010] T. Kimura, H. Kasugai, J. Appl. Phys. (2010) 108, 033305
- [Kolts\_1978] J. H. Kolts, D. W. Setzer, J. Chem. Phys. (1978) 68, 4848
- [Kossyi\_1992] I. A. Kossyi, A. Yu Kostinsky, A. A. Matveyev, V. P. Silakov, Plasma Sources Sci. Technol. (1992) 1, 207-220
- [Kovács\_1969] I. Kovacs, Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules (1969) Adam Hilger Ltd
- [Krištof\_2008] J. Krištof, C. Foissac, C. Dupret, J. Jašík, V. Martišoviš, P. Supiot, P. Veis WDS (2008) Proc. Contributed Papers: II. Physics of Plasmas and Ionized Media (Prague, Czech Republic) ed J Safrankova and J Pavlu, pp 62–67
- [Krčma\_2009] F. Krčma, M. Žákova, The European Physical Journal D, Springer-Verlag, (2009) 54, 369-375
- [Kumar\_2013] S. R. S. Kumar, P. K. Nayak, M. N. Hedhili, M. A. Khan, H. N. Alshareef, Appl. Phys. Lett. (2013) 103, 192109
- [Kutasi\_2006] K. Kutasi, C. D. Pintassilgo, P. J. Coelho, J. Loureiro, J. Phys. D: Appl. Phys. (2006) 39, 3978–3988
- [Kutasi\_2007\_1] K. Kutasi, C. D. Pintassilgo, J. Loureiro, P. J. Coelho, J. Phys. D: Appl. Phys. (2007) 40, 1990–2001
- [Kutasi\_2007\_2] K. Kutasi, J. Loureiro, J. Phys. D: Appl. Phys. (2007) 40, 5612–5623
- [Kurzweg\_1973] L. Kurzweg, G. T. Egbert, D. J. Burns, Phys. Rev. A (1973) 7, 1966
- [Kylián\_2009] O. Kylián, F. Rossi, J. Phys. D: Appl. Phys. (2009) 42, 085207
- [Leblond\_1981] J. B. Leblond, F. Collier, F. Hoffbeck, P. Cottin, J. Chem. Phys. (1981) 74, 6242
- [Lee\_2008] Y. K. Lee, K. T. Hwang, M. H. Lee, C. W. Chung, J. Korean Phys. Soc. (2008) 52, 1792
- [Levif\_2014] P. Levif, J. Séguin, M. Moisan, J. Barbeau, Plasma Process. Polym. (2014) DOI: 10.1002/ppap.201300155
- [Lewis\_2008] B. R. Lewis, A. N. Heasys, S. T. Gibson, H. Lefebvre-Brion, R. Lefebvre J. Chem. Phys. (2008) 129, 164306
- [Lin\_1988] T. H. Lin, M. Belser, Y. Tzeng, IEEE Trans. Plasma Sci (1988) 16, 6, 631
- [Liu J.\_2005] J. Liu, F. Sun, H. Yu, Current Applied Physics (2005) 5, 625–628
- [Liu Z.\_2013] Z. Liu, B. Zhang, T. Zhu, Y. Chen, Proc. SPIE 9068, Eighth International Conference on Thin Film Physics and Applications (2013) 90681M
- [Lofthus\_1977] A. Lofthus, P. H. Krupenie, J. Phys. Chem. Ref. Data (1977) 6, 113
- [Long\_1976] W. H. Long, W. F. Bailey, A. Garscadden, Phys. Rev. A (1976) 13, 471
- [Loureiro\_2011] J. Loureiro, V. Guerra, P. A. Sá, C. D. Pintassilgo, M. Lino da Silva, Plasma Sources Sci. Technol. (2011) 20, 024007

- [Luque\_1999] J. Luque, D.R. Crosley, "LIFBASE: Database and spectral simulation (version 1.5)", SRI International Report MP 99-009 (1999) (<http://www.sri.com/engage/products-solutions/lifbase> ; disponible en avril 2014)
- [Magne\_1991] L. Magne, G. Cernogora, J. Loureiro, C. M. Ferreira, J. Phys. D: Appl. Phys. (1991) 24, 1758–64
- [Marinov\_2012] D. Marinov, Thèse (2012) Ecole Polytechnique Paris
- [Märk\_1975] T. D. Märk, The Journal of Chemical Physics (1975) 63, 3731
- [Masoud\_2005] N. Masoud, K. Martus, K. Becker, J. Phys. D: Appl. Phys. (2005) 38, 1674–83
- [Massines\_2003] F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, A. Ricard, Surface and Coatings Technology (2003) 174-175, 8-14
- [Mavadat\_2011] M. Mavadat, A. Ricard, C. Sarra-Bournet, G. Laroche, J. Phys. D: Appl. Phys. (2011) 44, 155207
- [Mazouffre\_2001] S. Mazouffre, C. Foissac, P. Supiot, P. Vankan, R. Engeln, D. C. Schram, N. Sadeghi, Plasma Sources Sci. Technol. (2001) 10, 168–175
- [McConkey\_2008] J. W. McConkey, C. P. Malone, P. V. Johnson, C. Winstead, V. McKoy, I. Kanik, Phys. Rep. (2008) 466 1–103
- [McNeely\_1975] J. R. McNeely, G. S. Hurst, E. B. Wagner, M. G. Payne, J. Chem. Phys. (1975) 63, 2717
- [Mérel\_1998] P. Mérel, M. Tabbal, M. Chaker, M. Moisan, A. Ricard, Plasma Sources Sci. Technol. (1998) 7, 550–556
- [Mézerette\_2003] D. Mézerette, T. Belmonte, R. Hugon, G. Henrion, T. Czerwiec, H. Michel Surface and Coatings Technology (2003) 169 –170, 181–185
- [Moisan\_2013] M. Moisan, K. Boudam, D. Carignan, D. Kéroack, P. Levif, J. Barbeau, J. Séguin, K. Kutasi, B. Elmoualij, O. Thellin, W. Zorzi, Eur. Phys. J. Appl. Phys. (2013) 63, 10001
- [Mrázková\_2009] M. Mrázková, P. Vašina, V. Kudrle, A. Tálský, C. D. Pintassilgo, V. Guerra, J. Phys. D: Appl. Phys. (2009) 42, 075202
- [Mutel\_1990] B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, F. Luchier, Rev. Phys. Appl. Paris, (1990) 25, 1019-1023
- [Nabesawa\_2013] H. Nabesawa, T. Hiruma, T. Hitobo, S. Wakabayashi, T. Asaji, T. Abe, M. Seki AIP Advances (2013) 3, 112105
- [Nadler\_1985] I. Nadler, S. Rosenwaks, J. Chem. Phys. (1985) 83, 3932
- [Nahorny\_1995] J. Nahorny, C. M. Ferreira, B. Gordiets, D. Pagnon, M. Touzeau, M. Vialle, J. Phys. D: Appl. Phys. (1995) 28, 738-747
- [Nguyen\_1983] T. D. Nguyen, N. Sadeghi, Chem. Phys. (1983) 79, 41
- [Ogawa\_1960] M. Ogawa, Y. Tanaka, J. Chem. Phys. (1960) 32, 754
- [Pancheshnyi\_1998] S. V. Pancheshnyi, S. M. Starikovskaia, A. Yu Starikovskii, Chem. Phys. Lett. (1998) 294, 523
- [Park\_1997] J. - Ch. Park, B. Kang, IEEE Trans. Plasma Sci. (1997) 25, 1398–405
- [Pavlík\_1990] J. Pavlík, J. Glosík, M. Šícha, M. Tichý, P. Potoček, Contrib. Plasma Phys. (1990) 30, 437

- [Pavlov\_2011] A. V. Pavlov, *Geomagnetism and Aeronomy* (2011) 51, 2, 143–169
- [Pejaković\_2008] D. A. Pejaković, J. Marschall, L. Duan, M. P. Martin, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* (2008) 22, 2, 178-186
- [Perret\_2004] H. Perret, Thèse (2004) Ecole Polytechnique Paris
- [Peterson\_2009] H. Peterson, M. Bailey, J. Hallett, W. Beasley, *Journal of Geophysical Research: Space Physics* (2009) 114, A00E07
- [Philippe\_2002] N. Philip, B. Saoudi, M.-C. Crevier, M. Moisan, J. Barbeau, J. Pelletier, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, (2002) 30, 4, 1429
- [Pintassilgo\_2005] C. D. Pintassilgo, J. Loureiro, V. Guerra, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2005) 38, 417–430
- [Pintassilgo\_2007] C. D. Pintassilgo, K. Kutasi, and J. Loureiro, *Plasma Sources Sci. Technol.* (2007) 16, S115–S122
- [Piper\_1980] L. G. Piper, M. A. A. Clyne, P. B. Monkhouse, *Chem. Phys.* (1980) 51, 107–12
- [Piper\_1987] L. G. Piper, *J. Chem. Phys.* (1987) 87, 1625
- [Piper\_1988\_1] L. G. Piper, *J. Chem. Phys.* (1988) 88, 231
- [Piper\_1988\_2] L. G. Piper, W. J. Marinelli, *J. Chem. Phys.* (1988) 89, 2918
- [Piper\_1989\_1] L. G. Piper, *J. Chem. Phys.* (1989) 91, 864
- [Piper\_1989\_2] L.G. Piper, K.W. Holtzclaw, B.D. Green, W.A. M. Blumberg, *J. Chem. Phys.* (1989) 90, 5337
- [Piper\_1992] L. G. Piper, *J. Chem. Phys.* (1992) 97, 270-275
- [Platz\_1998] R. Platz, S. Wagner, C. Hof, A. Shah, S. Wieder, B. Rech, *Journal of Applied Physics* (1988) 84, 3949
- [Popa\_1996] S. D. Popa, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1996) 29, 411
- [Prince\_1964] J. F. Prince, C. B. Collins, W. W. Robertson, *J. Chem. Phys.* (1964) 40, 2619–26
- [Puech\_1986] V. Puech, L. Torchin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1986) 19, 2309
- [Qayyum\_2007] A. Qayyum, S. Zeb, M. A. Naveed, N. U. Rehman, S. A. Ghauri, M. Zakaullah, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* (2007) 107, 361
- [Qayyum\_2010] A. Qayyum, S. Ahmad, M. Hassan, M. Zakaullah, *Spectroscopy Letters* (2010) 43, 259–265
- [Quédé\_2009] A. Quédé, C. Jama, P. Supiot, M. Le Bras, R. Delobel, O. Dessaux, P. Goudmand, *Surface and Coatings Technology* (2002) 151 –152, 424–428
- [Rakovský\_2011] J. Rakovský, J. Krištof, P. Čermák, M. Kociánová, P. Veis WDS (2011) Proc. Contributed Papers: II. Physics of Plasmas and Ionized Media (Prague, Czech Republic) ed J Safrankova and J Pavlu, pp 257
- [Rapp\_1965] D. Rapp, P. Englander-Golden, D. D. Briglia, *The Journal of Chemical Physics* (1965) 42, 4081
- [Rejoub\_2002] R. Rejoub, B. G. Lindsay, R. F. Stebbings, *PHYSICAL REVIEW A* (2002) 65, 04271
- [Reznikov\_2010] A. I. Reznikov, S. Ya Umanskii, Yu F. Chaikina, *Russ. J. Phys. Chem. B* (2010) 4, 203

- [Ricard\_2001] A. Ricard, M. Moisan, S. Moreau, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2001) 34, 1203-1212
- [Ricard\_2010] A. Ricard, A. M. Pointu, S. Villeger, C. Canal, *Journal of Physics: Conference Series* (2010) 207, 012006
- [Ricard\_2013] A. Ricard, O. Soo-ghee, V. Guerra, *Plasma Sources Sci. Technol.* (2013) 22, 035009
- [Robertson\_1969] H. S. Robertson, J. J. Herring, *Phys. Fluids* (1969) 12, 836–9
- [Roux\_1983] F. Roux and F. Michaud, *J. Mol. Spectroscopy* (1983) 97, 253
- [Roux\_1993] F. Roux, F. Michaud, M. Vervloet, *J. Mol. Spectroscopy* (1993) 158, 270
- [Roy\_1975] C. R. Roy, J. W. Dreyer, D. Perner, *J. Chem. Phys.* (1975) 63, 5, 2131
- [Ruelle\_2007] B. Ruelle, S. Peeterbroeck, R. Gouttebaron, T. Godfroid, F. Monteverde, J.-P. Dauchot, M. Alexandre, M. Hecq, P. Dubois, *J. Mater. Chem.*, (2007) 17, 157-159
- [Sadeghi\_2001] N. Sadeghi, C. Foissac, P. Supiot, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2001) 34, 1779
- [Saloum\_2008] S. Saloum, M. Naddaf, B. Alkhaled, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2008) 41, 045205
- [Sá\_1997] P. A. Sá, J. Loureiro, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1997) 30, 2320–2330
- [Shahgaldi\_2010] S. Shahgaldi, Z. Yaakob, Sh. Moradi, M. Ghorannevis, W. R. W. Daud, D. J. Khadem, N. Mokhtarian, *World Applied Sciences Journal* 9 (Special Issue of Carbon Nanotubes) (2010) 08-13
- [Shakhatov\_2008] V. A. Shakhatov, Yu A. Lebedev, *High Energy Chem.* (2008) 42, 170
- [Shemansky\_1969] D. E. Shemansky, *J. Chem. Phys.* (1969) 51, 12, 5487
- [Simon\_2010] P. Simon, A. Bogaerts, *J. Anal. At. Spectrom.* (2011) 26, 804–810
- [Song\_2014] L. Song, N. Li, S. Zhang, J. Luo, J. Hu, Y. Zhang, S. Chen, J. Chen, *MEMS 2014, San Francisco, CA, USA* (2014) P502
- [Supiot\_1993\_1] P. Supiot, *Thèse* (1993) Université Lille 1, No 1200
- [Supiot\_1993\_2] P. Supiot, F. Callebert, O. Dessaux, P. Goudmand, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (1993) 13, 3, 539-554
- [Supiot\_1995] P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand, *High Temp. Chem. Processes* (1995) 4, 67-73
- [Šimek\_1992] M. Šimek, S. De Benedictis, *Acta Phys. Univ. Comeniana* (1992) 33, 153–8
- [Šimek\_1995] M. Šimek, S. De Benedictis, *Plasma Chem. Plasma Process.* (1995) 15, 451–63
- [Šimek\_2002] M. Šimek, S. De Benedictis, G. Dilecce, V. Babický, M. Člupek, P. Šunka, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2002) 35, 1981
- [Tabayashi\_1988] K. Tabayashi, K. Shobatake, *J. Chem. Phys.* (1988) 88, 835
- [Tabbal\_2001] M. Tabbal, M. Kazopoulo, T. Christidis, S. Isber, *Appl. Phys. Lett.* (2001) 78, 15, 9
- [Tadokoro\_1998] M. Tadokoro, H. Hirata, N. Nakano, Z. L. Petrović, T. Makabe, *Phys. Rev. E* (1998) 58, 7823

- [Tatarova\_2007] E. Tatarova, V. Guerra, J. Henriques, C. M. Ferreira, *Journal of Physics: Conference Series* (2007) 71, 012010
- [Tayal\_2005] S. S. Tayal, O. Zatsarinny, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* (2005) 38 3631
- [Teulet\_1999] P. Teulet, J. P. Sarrette, A. M. Gomes, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* (1992) 62 549
- [Thomas\_1996] J. M. Thomas, F. Kaufman, *J. Phys. Chem.* (1996) 100, 8901–6
- [Touzeau\_1978] M. Touzeau, D. Pagnon, *Chemical Physics Letters* (1978) 53, 2355
- [Trickl\_1995] T. Trickl, D. Proch, K. L. Kompa, *J. Mol. Spectrosc.* (1995) 171, 374–84
- [Varandas\_1995] A. J. C. Varandas, A. I. Voronin, *MOLECULAR PHYSICS* (1995) 85, 3, 497-526
- [Vašina\_2004] P. Vašina, V. Kudrle, A. Tálský, P. Botoš, M. Mrázková, M. Meško, *Plasma Sources Sci. Technol.* (2004) 13, 668–674
- [Veis\_1993\_1] P. Veis, Thèse (1993) Université Paris-Sud
- [Veis\_1993\_2] P. Veis, G. Cernogora, L. Magne, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1993) 26, 753
- [Veis\_2010] P. Veis, C. Foissac, A. Annušová, J. Krištof, V. Martišovitéš, P. Supiot, 63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas, Paris (4. - 8.10.2010), *Bulletin of the American Physical Society* (2010) 55, 7
- [Villeger\_2008] S. Villeger, J. P. Sarrette, B. Rouffet, S. Cousty, A. Ricard, *The European Physical Journal - Applied Physics* (2008) 42, 25-32
- [Vlachopoulou\_2013] M.-E. Vlachopoulou, G. Kokkoris, C. Cardinaud, E. Gogolides, A. Tserepi, *Plasma Processes and Polymers*, (2013) 10, 29-40
- [Vogli\_2013] E. Vogli, D. Metzler, G. S. Oehrlein, *Applied Physics Letters* (2013) 102, 253105
- [Winicur\_1974] D. H. Winicur, J. L. Fraites, *J. Chem. Phys.* (1974) 61, 1548–52
- [Zhu\_2010] X. Zhu, Y. Pu, *J. Phys. D : Appl. Phys.* (2010) 43, 403001
- [Young\_1975] R. A. Young, O. J. Dunn, *J. Chem. Phys.* (1975) 63, 1150



# Nomenclature

UV	UltraViolet
IR	InfraRouge
VUV	Ultra Violet sous Vide
TMDSO	1.1.3.3.-TétraMéthylDiSiloxane
MEMS	MicroElectroMechanical Systems
Bio-MEMS	Biomedical-MicroElectroMechanical Systems
RF	RadioFréquence
DC	courant continu (Direct Current)
ICP	plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma)
CCP	plasma à couplage capacitif (Capacitively Coupled Plasma)
FDV	Fonction de Distribution Vibrationnelle
FDEE	Fonction de Distribution en Energie des Electrons
processus V-V	transferts vibrationnels
D	Décharge
PDL	Post-Décharge Lointaine
IS	Ionisation Secondaire
$Q_T$	débit total du mélange gazeux
$Q(N_2)$	débit d'azote
$Q(O_2)_D$	débit d'oxygène ajouté en décharge
$Q(O_2)_{PDL}$	débit d'oxygène ajouté en post-décharge lointaine
$p_T$	pression totale du mélange gazeux
$P_u$	puissance utile
$v_g$	vitesse moyenne du gaz
$v_p$	vitesse de phase
$E_r$	composante radiale du champ électrique
$f_0$	fréquence de résonance fondamentale
$L_H$	longueur de l'hélice
$\lambda$	longueur d'onde
$\Delta\lambda$	résolution spectrale
$R = \lambda / \Delta\lambda$	pouvoir de résolution
$z$	position d'observation

LBH	système de Lyman-Birge-Hopfield (transition : $N_2(a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$ )
$1^+$	premier système positif (transition : $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$ )
$1^-$	premier système négatif (transition $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ )
$2^+$	deuxième système positif (transition : $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ )
OH*	système de la molécule OH (transition : $OH(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ )
NH*	système de la molécule NH (transition : $NH(A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma)$ )
NO $_{\beta}$	système du monoxyde d'azote (transition : $NO(B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi)$ )
NO $_{\gamma}$	système du monoxyde d'azote (transition : $NO(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ )
NO $_2^*$	continuum relatif à la transition $NO_2(\tilde{A}^2B_2 \rightarrow \tilde{X}^2A_1)$
NO $_2(A)$	état $NO_2(\tilde{A}^2B_2)$
NO $_2(X)$	état $NO_2(\tilde{X}^2A_1)$
O $_3$	état fondamental de l'ozone : $O_3(\tilde{X}^1A_1)$
$T_g$	température du gaz
$T_r(1^+)$	température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$
$T_r(2^+)$ et $T_v(2^+)$	température rotationnelle et vibrationnelle de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$
$T_r(LBH)$ et $T_v(LBH)$	température rotationnelle et vibrationnelle de l'espèce $N_2(a^1\Pi_g)$
$T_r(OH^*)$ et $T_v(OH^*)$	température rotationnelle et vibrationnelle de l'espèce $OH(A^2\Sigma^+)$
$T_r(NO_{\beta})$ et $T_v(NO_{\beta})$	température rotationnelle et vibrationnelle de l'espèce $NO(B^2\Pi)$
$T_r(NO_{\gamma})$ et $T_v(NO_{\gamma})$	température rotationnelle et vibrationnelle de l'espèce $NO(A^2\Sigma^+)$
$T_v(X)$	température vibrationnelle de l'espèce $N_2(X^1\Sigma_g^+)$
$T_v(A)$	température vibrationnelle de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$
$T_e$	température des électrons
$n_e$	densité des électrons
Ar <sup>m</sup>	atomes métastables d'argon : $Ar(^3P_{0,2})$
$k_B$	constante de Boltzmann
$q_{vv'}$	facteur de Frank-Condon
$t$	temps
$k_R$	coefficient de vitesse de la réaction « R »
$m/Z$	masse/charge
$I_m$	intensité relative à la masse $m$
$\Delta m/m$	résolution du spectromètre de masse
V2	tension de la cathode
$I_e$	courant des électrons
$\tau_m$	coefficient de la transmission en masse du spectromètre de masse
$I(11-7)^{1/2}$	racine carré du signal de la transitions $N_2(B^3\Pi_g, v' = 11 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 7)$
$\gamma$	coefficient de pertes aux parois

# Liste des figures

<b>Fig. A-2.-1.</b> : Schéma de la manipulation.	26
<b>Fig. A-2.-2.</b> : Schéma de la cavité hélicoïdale.	27
<b>Fig. A-2.-3.</b> : Réponse spectrale du spectromètre VUV [Jašík_2008].	29
<b>Fig. A-2.-4.</b> : Principe du spectromètre Mechelle [http_1].	29
<b>Fig. A-2.-5.</b> : Image de diffraction sur le plan du détecteur [http_2].	30
<b>Fig. A-2.-6.</b> : Réponse spectrale du spectromètre Mechelle [Rakovský_2011].	30
<b>Fig. A-2.-7.</b> : Courbe d'énergie potentielle réduite de la molécule $N_2$ . Les états électroniques étudiés sont marqués sur le graphe [http_3].	31
<b>Fig. A-2.-8.</b> : Exemple d'un spectre expérimental dans $N_2$ pur et dans le mélange 5 % $N_2$ - 95 % Ar à la position $z = -0,6$ cm.	31
<b>Fig. A-2.-9.</b> : Système LBH dans le domaine de VUV avec la raie d'azote (*).	32
<b>Fig. A-2.-10.</b> : Courbes d'énergie potentielle des molécules OH a) [Leblond_1981] et NO b) [Golde_1973].	33
<b>Fig. A-2.-11.</b> : Spectre expérimental montrant les émissions liées à des impuretés telles que $H_2O$ et/ou $O_2$ .	33
<b>Fig. A-3.-1.</b> : Profils axiaux des émissions du $1^+$ (■) et leur modélisation sinusoïdale (—) pour différents mélanges gazeux. Les données sont normalisées par rapport à leur valeur maximale.	35
<b>Fig. A-3.-2.</b> : Profil axial des émissions provenant des systèmes $1^+$ et $2^+$ en fonction du mélange gazeux.	37
<b>Fig. A-3.-3.</b> : Evolution des émissions des a) premier et b) deuxième systèmes positifs de $N_2$ en fonction de la fraction d'argon dans le mélange pour différentes positions axiales de la cavité à la pression de 400 Pa.	38
<b>Fig. A-3.-4.</b> : Evolution des émissions des a) premier et b) deuxième systèmes positifs de $N_2$ en fonction de la fraction d'argon dans le mélange pour différentes positions axiales de la cavité à la pression de 200 Pa.	38
<b>Fig. A-3.-5.</b> : Emissions des intensités intégrées le long de la décharge des a) espèces azotées et b) de celles provenant des impuretés en fonction de la fraction d'Ar. Les données sont normalisées par rapport à celles de l'azote pur.	40
<b>Fig. A-3.-6.</b> : Spectres expérimentaux de la transition $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ pour deux positions $z$ dans un mélange de 5 % $N_2$ – 95 % Ar. Les températures de rotation déduites du rapport d'intensité $I_1/I_2$ sont indiquées.	41
<b>Fig. A-3.-7.</b> : Spectres expérimentaux des émissions du $2^+$ dans a) l'azote pur et b) un mélange de 5 % - $N_2$ – 95 % Ar, normalisés par rapport à l'intensité de la transition $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, v'' = 0)$ Les agrandissements notés c) et d) montrent les émissions provenant d'impuretés et se superposant à celles du $2^+$ . Les pics marqués par des astérisques (*) correspondent aux perturbations dans la structure des transition issues du niveau $v' = 1$ de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$ . Les spectres présentés ont été obtenus à la position $z = -0,6$ cm.	42
<b>Fig. A-3.-8.</b> : Comparaison entre les spectres calculé et expérimental de la transition $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, v'' = 2)$ pour deux conditions expérimentales. La résolution du calcul est $\Delta\lambda = 0,1$ nm. Les températures de rotation déduites des calculs sont indiquées. Les spectres présentés ont été obtenus à la position $z = -0,6$ cm.	43

- Fig. A-3.-9. :** Evolution des températures de rotation des espèces  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$  et  $N_2(a^1\Pi_g)$ , (respectivement notées  $T_r(1^+)$ ,  $T_r(2^+)$  et  $T_r(LBH)$ ) en fonction du mélange gazeux. Pour toutes les températures, l'incertitude est de  $\pm 50$  K. Par souci de clarté, seules quelques barres d'erreurs sont mentionnées. La température du gaz déduite est de  $430 \pm 50$  K, interpolée par une ligne pointillée. 43
- Fig. A-3.-10. :** Simulation de la transition  $OH(A^2\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow X^2\Pi, v'' = 0)$  obtenue par soustraction du système  $2^+$ . La résolution du calcul est  $\Delta\lambda = 0,6$  nm. Dans le cas du système  $2^+$ , les valeurs des populations relatives déterminées par la simulation sont ajoutées. 44
- Fig. A-3.-11. :** Simulation des systèmes du monoxyde d'azote,  $NO_\gamma$  et  $NO_\beta$ . La résolution du calcul est  $\Delta\lambda = 0,6$  nm. 45
- Fig. A-3.-12. :** Spectres expérimentaux (symboles) et calculés (ligne rouge) du système LBH dans a) l'azote pur et b) le mélange 10 %  $N_2$  – 90 % Ar. La résolution du calcul est  $\Delta\lambda = 0,6$  nm. Les pics marqués par des astérisques (\*) correspondent à la transition atomique  $N(3s^2P \rightarrow 2p^3P^0)$ . 46
- Fig. A-3.-13. :** FDV de l'état  $N_2(a^1\Pi_g)$  normalisée par rapport à la population du niveau  $v' = 0$  dans la décharge d'azote pur. La droite noire correspond à l'ajustement expérimental de la moyenne des populations déduites des séquences  $\Delta v$  de -2 à -6. La valeur de la température de vibration correspondante est notée. 46
- Fig. A-3.-14. :** FDV de l'espèce  $N_2(a^1\Pi_g)$  suivant le pourcentage d'argon ajouté. Les populations sont normalisées par rapport à celles du niveau  $v' = 0$ . 47
- Fig. A-3.-15. :** Spectres expérimentaux (+) et calculés (-) du système  $2^+$  dans a) l'azote pur et b) le mélange 5 %  $N_2$  - 95 % Ar ( $z = -0,6$  cm). Les valeurs des populations relatives déterminées et les températures de rotation calculées sont notées sur les graphes. La résolution du calcul est de  $\Delta\lambda = 0,1$  nm. Les pics assignés par les astérisques (\*) correspondent aux perturbations quantiques dans la structure rotationnelle de la transition provenant du niveau  $v'=1$ . 49
- Fig. A-3.-16. :** Populations de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  déduites à partir des intensités des têtes des bandes en fonction du terme d'énergie vibrationnelle dans l'azote pur ( $z = -0,6$  cm). La droite noire représente la courbe d'ajustement exponentiel. La valeur de la température de vibration correspondante est ajoutée sur le graphe. 49
- Fig. A-3.-17. :** Comparaison entre les FDV de  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  déterminée à partir de la simulation de spectres (symboles  $\bullet$  et  $\Delta$ ) et à partir de la moyenne des intensités des tête des bandes ( $\times$ ) dans la décharge d'azote pur à la position  $z = -0,6$  cm. 50
- Fig. A-3.-18. :** Distributions vibrationnelles de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  dans a) l'azote pur et b) le mélange 5 %  $N_2$  – 95 % Ar pour plusieurs positions  $z$  le long de l'axe de la cavité. Pour plus de clarté, les barres d'erreur ne sont présentées que pour  $z = -0,6$  cm. 51
- Fig. A-3.-19. :** Distributions vibrationnelles de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  dans a) l'azote pur et b) le mélange 5 %  $N_2$  – 95 % Ar pour plusieurs positions  $z$  le long de l'axe de la cavité à la pression de 200 Pa et débit  $Q_T = 5$  sccm. Pour plus de clarté, les barres d'erreur ne sont présentées que pour  $z = -0,6$  cm. 51
- Fig. A-3.-20. :** Distribution vibrationnelle de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  en fonction du pourcentage d'argon pour la position  $z = -0,6$  cm à a) 400 et b) 200 Pa. Les barres d'erreur sont données dans les cas de 0 et 95 % d'argon dans le mélange. 52

- Fig. A-3.-21.** : Evolution de la température vibrationnelle  $T_v(2^+)$  le long de l'axe de la décharge. 52
- Fig. A-4.-1.** : Evolution des températures vibrationnelles  $T_v(X)$  le long de l'axe de la décharge. 59
- Fig. A-5.-1.** : Dépendance des paramètres  $n_e$  et  $T_e$  vis-à-vis du pourcentage d'argon dans le mélange. Les symboles  $\triangle$  et  $\circ$  correspondent aux valeurs de  $n_e$  pour les positions  $z = -0,6$  et  $7,5$  cm. Les symboles  $\blacksquare$  désignent les valeurs de  $T_e$  adoptées pour toutes les positions  $z$ . Les lignes représentent les courbes d'interpolation. 66
- Fig. A-5.-2.** : Interpolation des densités relatives des états a)  $N_2(B^3\Pi_g)$  et b)  $N_2(C^3\Pi_u)$  à  $z = -0,6$  cm par plusieurs modèles : (1) variations polynomiales de  $n_e$  et  $T_e$  selon la Fig. A-5.-1., (2) les quantités de  $n_e$  et  $T_e$  constantes avec des valeurs respectivement égales à  $10^{17} \text{ m}^{-3}$  et  $1 \text{ eV}$ , (3) les variations polynomiales de  $n_e$  et  $T_e$  comme pour le modèle (1) mais avec des valeurs de  $T_e$  dans les gammes de  $0,5$  à  $0,6 \text{ eV}$ . 67
- Fig. A-5.-3.** : Interpolation des densités relatives des états a)  $N_2(B^3\Pi_g)$  et b)  $N_2(C^3\Pi_u)$  à  $z = -0,6$  cm par la modèle (1) en considérant différentes valeurs de  $[N(^4S)]/[N_2]$  en fonction du pourcentage d'argon. 68
- Fig. A-5.-4.** : Comparaison entre les populations relatives des états a)  $N_2(B^3\Pi_g)$  et b)  $N_2(C^3\Pi_u)$  obtenues expérimentalement (symboles) et déduites du modèle final, c'est-à-dire le modèle (1) avec  $T_v(X) = 4400 \text{ K}$ ,  $T_v(A) = 2000 \text{ K}$ ,  $[N(^4S)]/[N_2] = 0,1 \%$  et  $n_e$  et  $T_e$  suivant la Fig. A-5.-1. (lignes), pour les positions  $z = -0,6$  et  $7,5$  cm. Les points expérimentaux sont normalisés par rapport aux résultats théoriques du modèle. 68
- Fig. A-5.-5.** : Evolution des densités des espèces métastables d'azote et d'argon obtenues par la modélisation pour les deux positions  $z = -0,6$  et  $7,5$  cm en fonction du pourcentage d'argon dans le mélange. Les symboles correspondent aux calculs théoriques et les lignes sont les courbes d'interpolation. 69
- Fig. A-5.-6.** : Contribution des mécanismes de production de l'état  $N_2(B^3\Pi_g)$  en fonction du pourcentage d'argon pour les positions a)  $z = -0,6$  et b)  $7,5$  cm. 70
- Fig. A-5.-7.** : Contribution des mécanismes de production de l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$  en fonction du pourcentage d'argon pour les positions a)  $z = -0,6$  et b)  $7,5$  cm. 71
- Fig. A-5.-8.** : Coefficients de vitesse  $k_{w,w'}^v$  de la réaction de « pooling » (A-R30) impliquant deux molécules  $N_2(A^3\Sigma_u^+, w)$  dans les niveaux a)  $w = 0$  et b)  $w = 0$  et  $1$  : (i) déterminés par Piper [Piper\_1988\_1]; (ii) et (iii) par Shakhmatov et al. [Shakhmatov\_2008] respectivement avec  $T_g = 300$  et  $430 \text{ K}$ ; (iv) coefficients corrigés utilisés dans notre modèle de la FDV. Les barres d'erreurs dans (i) correspondent aux 30 % incertitudes indiquées dans [Piper\_1988\_1]. 73
- Fig. A-5.-9.** : Simulation de la FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  à  $z = -0,6$  cm dans un mélange 5 %  $N_2 - 95 \%$  Ar prenant en compte un seul mécanisme. La courbe notée par « (A-R30)\_1 » est calculée avec les coefficients  $k_{w,w'}^v$  de [Piper\_1988\_1] et  $T_v(A) = 2000 \text{ K}$  alors que la courbe notée par « (A-R30)\_2 » est calculée en utilisant les coefficients  $k_{00}^v$  modifiés selon la Fig. A-5.-8. et  $T_v(A) = 2000 \text{ K}$ . 74
- Fig. A-5.-10.** : Comparaison de la FDV de l'état  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  à  $z = -0,6$  cm dans l'azote pur avec plusieurs courbes d'interpolation suivant les modèles cinétiques détaillés dans le Tab. A-5.-2.. 76

<b>Fig. A-5.-11.</b> : Comparaison de la FDV de l'état $N_2(C^3\Pi_u, v')$ dans le mélange 5 % $N_2$ – 95 % Ar avec plusieurs courbes d'interpolation à $z = -0,6$ cm (a) et b)) et à c) $z = 7,5$ cm suivant les modèles cinétiques détaillés dans le Tab. A-5.-2..	77
<b>Fig. A-5.-12.</b> : Contribution des mécanismes de production de l'état $N_2(C^3\Pi_u, v')$ dans a) l'azote pur et b) le mélange 5 % $N_2$ – 95 % Ar à $z = -0,6$ cm.	78
<b>Fig. A-5.-13.</b> : Distribution vibrationnelle calculée pour divers mélanges $N_2$ – Ar à $z = -0,6$ cm (lignes) comparée avec les résultats expérimentaux (symboles).	79
<b>Fig. A-5.-14.</b> : Dépendance des paramètres a) $n_e$ (aux positions $z = -0,6$ et $7,5$ cm) et b) $T_e$ (pour toutes les valeurs de $z$ ) vis-à-vis du pourcentage d'argon dans le mélange et de la pression totale. Les symboles correspondent aux points de calculs théoriques et les lignes sont les courbes d'interpolation.	81
<b>Fig. A-5.-15.</b> : Les résultats de la modélisation des états $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$ à 200 Pa pour les deux positions caractéristiques ( $z = -0,6$ et $7,5$ cm). Les points expérimentaux sont normalisés par rapport aux résultats théoriques du modèle.	81
<b>Fig. A-5.-16.</b> : Evolution des densités des espèces métastables d'azote et d'argon obtenues par la modélisation à 200 Pa pour les deux positions $z = -0,6$ et $7,5$ cm en fonction du pourcentage d'argon dans le mélange. Les symboles correspondent aux calculs théoriques et les lignes sont les courbes d'interpolation.	82
<b>Fig. A-5.-17.</b> : Distribution vibrationnelle calculée pour divers mélanges $N_2$ – Ar à $z = -0,6$ cm (lignes) comparées avec les données expérimentales (symboles).	82
<b>Fig. B-1.-1.</b> : Représentation schématique de l'inhomogénéité longitudinale des émissions dans un plasma d'azote.	96
<b>Fig. B-2.-1.</b> : Schéma et photo de la manipulation.	103
<b>Fig. B-2.-2.</b> : Schéma de la cavité microonde.	104
<b>Fig. B-2.-3.</b> : Illustration du réacteur de dépôt en 3D.	105
<b>Fig. B-2.-4.</b> : Schémas des injecteurs de l'oxygène situés dans le réacteur de dépôt : a) injecteur en verre de diamètre interne de 0,4 cm avec 39 trous autour de sa circonférence, b) injecteur en inox de diamètre interne de 0,4 cm et 25 trous autour de sa circonférence.	105
<b>Fig. B-2.-5.</b> : Principe des dispositifs spectroscopiques a) HR 460 et TRIAX 550 de Jobin Yvon et b) Ocean Optics HR4000CG.	106
<b>Fig. B-2.-6.</b> : Réponse spectrale du dispositif Jobin Yvon HR 460.	107
<b>Fig. B-2.-7.</b> : Illustration des régions diagnostiquées par spectroscopie optique d'émission.	108
<b>Fig. B-2.-8.</b> : Réponse spectrale du dispositif Ocean Optics HR4000CG.	109
<b>Fig. B-2.-9.</b> : Détermination de la température de la lampe halogène à l'aide du dispositif HR 460.	110
<b>Fig. B-2.-10.</b> : Illustration de la maille du calcul de l'écoulement dans le cas de la présence de l'injecteur en inox repéré par les deux carrés blancs.	110
<b>Fig. B-2.-11.</b> : Représentation des a) champ et profil de vitesse et b) du champ de pression dans le système résultant de la simulation de l'écoulement dans l'azote pur et dans le cas de la présence de l'injecteur en inox.	111
<b>Fig. B-2.-12.</b> : Configuration des électrodes et les potentiels caractéristiques d'une source « cross beam » [ <a href="http://4">http_4</a> ].	113



<b>Fig. B-2.-13.</b> : Schéma du système quadripolaire [ <a href="#">http_5</a> ].	114
<b>Fig. B-2.-14.</b> : Illustration des systèmes de détection.	114
<b>Fig. B-2.-15.</b> : Signal de la masse a) 14 et b) 16 respectivement dans l'azote pur et le mélange $N_2 - O_2$ avec $Q(O_2)_{PDL} = 20$ sccm en fonction de la tension de la cathode (Plasma OFF = plasma éteint, Plasma ON = plasma allumé).	117
<b>Fig. B-2.-16.</b> : Coefficients expérimentaux de transfert de masse pour He, Ne, Ar et $N_2$ normalisés par rapport à He ( $m = 4$ ) pour deux séries de mesures.	118
<b>Fig. B-2.-17.</b> : Courbes d'énergie potentielle simplifiées des molécules $N_2$ et $N_2^+$ . Les états électroniques étudiés sont marqués sur le graphe. [ <a href="#">http_3</a> ].	119
<b>Fig. B-2.-18.</b> : Spectres expérimentaux obtenus dans l'azote pur et des mélanges $N_2 - O_2$ à la position $z = -5,25$ cm de la décharge par le dispositif Ocean Optics HR4000CG. <sup>1</sup>	119
<b>Fig. B-2.-19.</b> : Spectres enregistrés par le dispositif Ocean Optics HR4000CG à la position $z = -8,75$ cm de la décharge et différents mélanges $N_2-O_2$ dans lesquels les raies relatives aux atomes d'oxygènes sont visibles.	120
<b>Fig. B-2.-20.</b> : Spectre d'émission enregistré grâce au spectromètre Ocean Optics HR4000CG à la position 1 de la post-décharge dans l'azote pur.	121
<b>Fig. B-2.-21.</b> : Spectre d'émission détecté par l'appareil TRIAX 550 à la position 2 dans le cas de plusieurs concentrations d'oxygène dans le mélange ( $O_2$ ajouté en D).	121
<b>Fig. B-2.-22.</b> : Spectres expérimentaux pris à la position 3 obtenus par le dispositif Jobin Yvon ( $O_2$ injecté en PDL).	122
<b>Fig. B-2.-23.</b> : Effet sur la PDL de l'injection d'oxygène en décharge. Spectres pris par le dispositif Jobin Yvon HR 460.	123
<b>Fig. B-2.-24.</b> : Spectres d'émission dans l'UV pour plusieurs débits d'oxygène ajouté en D, enregistrés à l'aide de l'appareil TRIAX 550.	123
<b>Fig. B-2.-25.</b> : Spectres d'émission du système $I^+$ en présence et en absence du filtre SCHOTTCG 400 coupant les émissions en dessous de 400 nm. Les spectres sont pris par le dispositif Jobin Yvon HR 460 dans un mélange $N_2-O_2$ avec $Q(O_2)_D = 10$ sccm. Les pics provenant du deuxième ordre sont marqués par des astérisques.	124
<b>Fig. B-2.-26.</b> : Exemple de spectres de masse dans un plasma d'azote pur (Plasma ON) et dans l'azote pur sans plasma (Plasma OFF).	124
<b>Fig. B-3.-1.</b> : Comparaison des évolutions des intensités dans la PDL en fonction du point d'injection d'oxygène a) des molécules NO et b) des atomes d'azote.	127
<b>Fig. B-3.-2.</b> : Intensité des espèces $NO_\beta$ , $NO_\gamma$ , $NO_2^*$ et des atomes d'azote dans la PDL lorsque l'oxygène est ajouté en D.	127
<b>Fig. B-3.-3.</b> : Evolution des températures rotationnelles de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ dans la PDL suivant le point d'injection et la quantité d'oxygène.	128
<b>Fig. B-3.-4.</b> : Exemples de spectres du système $I^+$ obtenus dans a) la D ( $z = -5,25$ cm) et b) la PDL pour plusieurs débits d'oxygène ajouté en D. Les spectres sont corrigés suivant la courbe de la réponse spectrale des appareils Ocean Optics et Jobin Yvon.	129

- Fig. B-3.-5.** : Exemples de décomposition du spectre du système  $1^+$  en a) D ( $z = -5,25$  cm,  $Q(O_2)_D = 50$  sccm) et b) PDL ( $Q(O_2)_D = 2$  sccm). 130
- Fig. B-3.-6.** : FDV de l'état  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 - 12)$  en a) D ( $z = -5,25$  cm) et b) en PDL déduites respectivement des spectres montrés sur les figures B-3.-5. a) et b). 131
- Fig. B-3.-7.** : Evolution de la FDV de l'état  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 - 12)$  en D en fonction du débit d'oxygène injecté en D. 132
- Fig. B-3.-8.** : Evolution de la FDV de l'état  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 - 12)$  en PDL en fonction du débit d'oxygène injecté en D. 133
- Fig. B-3.-9.** : Comparaison de l'évolution des FDV des états  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 7 - 12)$  en D et PDL. 133
- Fig. B-3.-10.** : Comparaison des signaux en D ( $z = -5,25$  cm) et PDL dans une D ( $z = -5,25$  cm) et PDL d'azote pur et à  $Q(O_2)_D = 41$  sccm. Les signaux sont normalisés par rapport la tête de sous-bande de la transition (2-0) à 775,2 nm. 134
- Fig. B-3.-11.** : FDV pour l'état  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 7 - 12)$  en PDL pour différents débits  $Q(O_2)_D$  superposées aux abaques. 134
- Fig. B-3.-12.** : Evolution des paramètres  $a_2$ ,  $b_2$  (voir texte) et du produit «  $a_2 \times I(N_2(B^3\Pi_g, v'=11))_{RS}$  » en fonction du débit  $Q(O_2)_D$ . 135
- Fig. B-3.-13.** : Concentrations relatives des atomes  $N(^4S)$  suivant le point d'injection de  $O_2$ . Les données sont normalisées par rapport à la valeur obtenue en absence d'oxygène ajouté. 135
- Fig. B-3.-14.** : Exemple de l'évolution du signal de la masse  $m = 14$  en fonction du montant d'oxygène ajouté en D. 136
- Fig. B-3.-15.** : Comparaison des deux techniques de diagnostic. En rouge les résultats de la spectroscopie optique d'émission et en bleu ceux de la spectrométrie de masse. 137
- Fig. B-5.-1.** : Evolution temporelle de la concentration des atomes  $N(^4S)$  dans le cas d'une décharge  $N_2-O_2$ . 146
- Fig. B-5.-2.** : Evolution temporelle de la concentration des molécules  $O_2$  dans le cas d'une décharge  $N_2-O_2$ . 147
- Fig. B-5.-3.** : Evolution temporelle de la concentration des atomes  $O(^3P)$  dans le cas d'une décharge  $N_2-O_2$ . 147
- Fig. B-5.-4.** : Evolution temporelle de la concentration des molécules  $NO(X^2\Pi)$  dans le cas d'une décharge  $N_2-O_2$ . 148
- Fig. B-5.-5.** : Evolution temporelle de la concentration des molécules  $NO_2(X)$  dans le cas d'une décharge  $N_2-O_2$ . 148
- Fig. B-5.-6.** : Evolution temporelle de la concentration des molécules  $O_3$  dans le cas d'une décharge  $N_2-O_2$ . 149
- Fig. B-5.-7.** : Evolutions des concentrations des différentes espèces aux positions d'observations a)  $z = 48,5$  cm ( $t_2 = 100$  ms) et b)  $z = 62$  cm (PDL,  $t_3 = 152$  ms) en fonction du débit  $Q(O_2)_D$  injecté en décharge. Les symboles  $\circ$  et  $\bullet$  correspondent aux données expérimentales et les étoiles illustrent la concentration des molécules  $NO(X^2\Pi)$  recalculée à partir des données expérimentales sur  $NO_2(A)$  et théoriques sur  $O(^2P)$ . Les lignes vertes présentent les concentrations des molécules  $NO(B^2\Pi)$  et  $NO_2(A)$  déduites du modèle stationnaire. 151

- Fig. B-5.-8.** : Evolutions des concentrations des états émetteurs,  $NO(B^2II)$  et  $NO_2(A)$ , comparées avec les résultats expérimentaux provenant des positions a)  $z = 48,5$  cm (position 3,  $t_2 = 100$  ms) et b)  $z = 62$  cm (PDL,  $t_3 = 152$  ms). 152
- Fig. B-5.-9.** : Evolutions des concentrations des états émetteurs,  $NO(B^2II)$  et  $NO_2(A)$ , comparées avec les résultats expérimentaux provenant des positions a)  $z = 48,5$  cm (position 3,  $t_2 = 100$  ms) et b)  $z = 62$  cm (PDL,  $t_3 = 152$  ms dans le cas où les mécanismes (B-R45) et (B-R46) sont intégrés dans le modèle (voir le texte). 154
- Fig. B-5.-10.** : Evolution temporelle de la concentration des atomes  $N(^4S)$  pour différents débits d'oxygène ajouté en PDL. 157
- Fig. B-5.-11.** : Evolution temporelle de la concentration des espèces  $N_2(X^3\Sigma_g^+, v \geq 13)$  pour différents débits d'oxygène ajouté en PDL. 157
- Fig. B-5.-12.** : Evolution temporelle de la concentration des atomes  $O(^3P)$  pour différents débits d'oxygène ajouté en PDL. 158
- Fig. B-5.-13.** : Evolution temporelle de la concentration des atomes  $NO(X^2II)$  pour différents débits d'oxygène ajouté en PDL. 159
- Fig. B-5.-14.** : Evolution temporelle de la concentration des atomes  $NO_2(X)$  pour différents débits d'oxygène ajouté en PDL. 159
- Fig. B-5.-15.** : Evolution temporelle de la concentration des molécules  $O_3$  pour différents débits d'oxygène ajouté en PDL. 160
- Fig. B-5.-16.** : Evolutions des concentrations des différentes espèces aux positions d'observations  $z = 62$  cm (PDL,  $t_3 = 200$  ms) en fonction des débits  $Q(O_2)_{PDL}$  injectés en post-décharge-lointaine. Les symboles  $\circ$  correspondent aux données expérimentales. Les lignes vertes présentent les concentrations des molécules  $NO(B^2II)$  et  $NO_2(A)$  obtenues par le modèle stationnaire. 161
- Fig. B-5.-17.** : Evolutions des concentrations des états émetteurs,  $NO(B^2II)$  et  $NO_2(A)$ , comparées avec les résultats expérimentaux observés à la position  $z = 62$  cm (PDL,  $t_3 = 200$  ms) dans le schéma cinétique stationnaire de  $NO(B^2II)$  intégrant les mécanismes (B-R45) et (B-R46). 161
- Fig. B-5.-18.** : Surface représentant la répartition de densité de l'espèce  $N(^4S)$  depuis l'injection en sortie de décharge (extrémité droite) jusqu'à la sortie en aval (à gauche de la figure). 164
- Fig. B-5.-19.** : Surface représentant la répartition de densité de l'espèce  $O_2$  depuis l'injection en sortie de décharge (extrémité droite) jusqu'à la sortie en aval (à gauche de la figure). 164
- Fig. B-5.-20.** : Surface représentant la répartition de densité de l'espèce  $O(^3P)$  depuis l'injection en sortie de décharge (extrémité droite) jusqu'à la sortie en aval (à gauche de la figure). 165
- Fig. B-5.-21.** : Surface représentant la répartition de densité de l'espèce  $NO(X^2II)$  depuis l'injection en sortie de décharge (extrémité droite) jusqu'à la sortie en aval (à gauche de la figure). 165
- Fig. B-5.-22.** : Surface représentant la répartition de densité de l'espèce  $NO(B^2II)$  depuis l'injection en sortie de décharge (extrémité droite) jusqu'à la sortie en aval (à gauche de la figure). 166
- Fig. B-5.-23.** : Surface représentant la répartition de densité de l'espèce  $NO_2(X)$  depuis l'injection en sortie de décharge (extrémité droite) jusqu'à la sortie en aval (à gauche de la figure). 166
- Fig. B-5.-24.** : Surface représentant la répartition de densité de l'espèce  $NO_2(A)$  depuis l'injection en sortie de décharge (extrémité droite) jusqu'à la sortie en aval (à gauche de la figure). 167

<b>Fig. B-5.-25.</b> : Surface représentant la répartition de densité de l'espèce $O_3$ depuis l'injection en sortie de décharge (extrémité droite) jusqu'à la sortie en aval (à gauche de la figure).	167
<b>Fig. I-1.</b> : Illustration des cas de couplage spin-orbite de Hund [Foissac_2000_2].	179
<b>Fig. I-2.</b> : Spectre d'émission de la bande (2-0) du premier système positif de l'azote et le diagramme de Fortrat correspondant [Biloiu_2007].	180
<b>Fig. III-1.</b> : Courbe d'énergie potentielle de la molécule $N_2$ et des ions, $N_2^+$ , $N_2^-$ [Gilmore_1965].	186
<b>Fig. III-2.</b> : Diagramme d'énergie des états électroniques de la molécule d'azote avec les systèmes spectroscopiques indiqués. [Jašík_2008].	189
<b>Fig. IV-1.</b> : Illustration schématique de la structure rotationnelle de la transition $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$ [Foissac_2000_2].	190
<b>Fig. IV-2.</b> : Illustration schématique de la structure rotationnelle de la transition $N_2(C^3\Pi_u \leftrightarrow B^3\Pi_g)$ [Eslami_2005].	191
<b>Fig. IV-3.</b> : Illustration schématique de la structure rotationnelle de la transition $N_2(a^1\Pi_g \leftrightarrow X^1\Sigma_g^+)$ [Eslami_2005].	192

# Liste des tableaux

<b>Tab. A-3.-1.</b> : Transitions $N_2(C^3\Pi_u, v' \rightarrow B^3\Pi_g, v'')$ utilisées pour déterminer la population de l'état $N_2(C^3\Pi_u, v')$ .	48
<b>Tab. A-4.-1.</b> : Réactions et coefficients de vitesse des réactions considérées dans le modèle global.	55
<b>Tab. A-4.-2.</b> : Paramètres d'entrée dans le modèle global à 400 et 200 Pa.	57
<b>Tab. A-4.-3.</b> : Réactions de production et de destruction de l'état $N_2(C^3\Pi_u, v')$ avec $v' = 0 - 4$ .	62
<b>Tab. A-5.-1.</b> : Contributions des mécanismes dans la production de l'état $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 - 4)$ résultant du modèle global.	73
<b>Tab. A-5.-2.</b> : Paramètres d'interpolation.	75
<b>Tab. B-3.-1.</b> : Transitions utilisées pour déterminer les densités relatives.	126
<b>Tab. B-4.-1.</b> : Réactions et coefficients de vitesse des réactions considérées dans le modèle global.	140
<b>Tab. B-4.-2.</b> : Résumé des coefficients de pertes aux parois pour les atomes d'azote et d'oxygène.	141
<b>Tab. B-4.-3.</b> : Paramètres d'entrée du modèle cinétique 0D dans le cas d'une décharge $N_2-O_2$ .	143
<b>Tab. B-4.-4.</b> : Réactions prises en compte dans le modèle cinétique 0D pour le calcul des états excités $NO(B^2\Pi)$ et $NO_2(A)$ .	143
<b>Tab. B-4.-5.</b> : Paramètres d'entrée du modèle cinétique 0D.	144
<b>Tab. B-5.-1.</b> : Réactions prises en compte dans le modèle cinétique stationnaire pour le « quenching » de la molécule $NO(B^2\Pi)$ .	153
<b>Tab. B-5.-2.</b> : Taux de réactions extraits du modèle global pour le point d'observation $t_3 = 150$ ms, dans le cas de deux valeurs de débit de $O_2$ injecté en décharge, $Q(O_2)_D = 30$ et $100$ sccm.	155
<b>Tab. B-5.-3.</b> : Données cinétiques d'entrée du code de simulation.	162
<b>Tab. I-1.</b> : Règles de sélection pour les différents nombres quantiques [Foissac_2000_2].	180
<b>Tab. IV-1.</b> : Facteurs de Hönl-London [Chiu_1965].	192