

N° 1200

50376  
1993  
213

50376  
1993  
213

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

VILLENEUVE D'ASCQ

RFTOUR.

présentée pour obtenir

le **GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES**

Spécialité : SPECTROCHIMIE, MOLECULES, SOLIDES, REACTIVITE

par

**Philippe SUPIOT**

Sujet : **ETUDE SPECTROSCOPIQUE EN VOLUME ET  
MODÉLISATION D'UN PLASMA FROID DIFFÉRÉ D'AZOTE :  
DIAGNOSTIC SPATIAL ET INTERACTION AVEC LE  
1,1,3,3-TÉTRAMÉTHYLDISILOXANE INDUISANT UNE  
POLYMÉRISATION**

soutenue le 12 Novembre 1993 devant la commission d'examen



<b>P. GOUDMAND</b>	<b>Président</b>
<b>J. CHAPELLE</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>A. RICARD</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Y. SEGUI</b>	<b>Examinateur</b>
<b>M. BRIDOUX</b>	<b>Examinateur</b>
<b>O. DESSAUX</b>	<b>Examinateur</b>

*A Anne,*

*A mon fils Pierre,  
le cadeau de mes trente ans.*

*Je tiens tout d'abord à remercier Madame Odile Dessaux, mon directeur de thèse, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire L.P.C.E.P., encadré et conseillé dans la réalisation de ce mémoire,*

*Monsieur Pierre Goudmand, directeur du LEFEMO, de m'avoir permis d'effectuer cette thèse et d'avoir assuré la présidence du jury.*

*Je remercie par ailleurs les autres membres du jury :*

*Monsieur Jacques Chapelle, qui a bien voulu cautionner ce travail en tant que rapporteur,  
Monsieur André Ricard, pour avoir accepté d'être rapporteur,  
Messsieurs Yvan Ségui et Michel Bridoux pour leur participation à ce jury.*

*Mes remerciements vont également à :*

*Messieurs Dhamelin court et Laureyns du Lasir pour leur collaboration,  
Monsieur Dupret, pour son amitié, son soutien moral et les nombreuses discussions que nous avons pu avoir,  
Monsieur Franck Callebert, pour notre amitié et le travail passionné que nous avons réalisé ensemble,  
Monsieur Francis Clermont, pour son aide cruciale dans la réalisation matérielle de ce mémoire et sa gentillesse,  
Madame Christiane Calonne, pour sa participation aux divers travaux dactylographiques et surtout pour sa patience à mon égard,  
Madame Sainléger, pour avoir assuré la reproduction définitive de ce mémoire.`*

*Enfin, que mes amis du laboratoire, Anne, Charaf, Abdel et Jean-Denis , trouvent le témoignage de ma gratitude pour leurs encouragements et les heures de clavier qu'ils m'ont concédées.*

## Table des matières

## Introduction

1

## Première partie

Chapitre I - Etude spectroscopique en émission optique des états $N_2(B^3\Pi_g)$ , $N_2(C^3\Pi_u)$ et $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$	4
I-1) Espèces étudiées	4
I-2) Dispositif expérimental	4
I-2-1) Tube à décharge	6
I-2-2) Configuration d'introduction du gaz plasmagène	6
I-2-3) Gaz et dispositif de pompage	7
I-2-4) Cavité microonde	7
I-2-5) Dispositif d'enregistrement optique	9
1) Fibre optique	9
2) Monochromateur	10
3) Photomultiplicateur	10
I-3) Conditions expérimentales	11
I-3-1) Définition des zones caractéristiques	11
I-3-2) Paramètres	12
I-3-3) Grandeurs étudiées	14

I-4) Etude en configuration perpendiculaire ( $\perp$ )	15
I-4-1) Etude spatiale générale	15
1) Evolution des intensités $I(1^+)$ , $I(2^+)$ et $I(1^-)$	16
1) <i>Décharge (D)</i>	16
2) <i>Ionisation Secondaire (IS)</i>	22
3) <i>Post-Décharge Lointaine (PDL)</i>	24
2) Distribution vibrationnelle ( $1^+$ , $p_{N_2}=3,5$ hPa)	25
3) Estimation de la température du gaz	30
1) <i>Calcul de l'intensité de rotation-vibration</i>	30
2) <i>Profil longitudinal de température (<math>p_{N_2}= 3,5</math> hPa)</i>	36
4) Conclusion	37
I-4-2) Etude spatiale à $P_u$ donnée - $p_{N_2}$ variable	38
1) Emissions de $1^+$ , $2^+$ et $1^-$ ( $P_u = 300W$ )	38
1) <i>Décharge</i>	38
2) <i>Ionisation Secondaire</i>	41
3) <i>Zone Intermédiaire et PDL</i>	43
2) Etude de l'influence de la longueur du gap ( $P_u = 200$ W)	46
1) <i>Décharge</i>	46
2) <i>Ionisation Secondaire</i>	47
3) <i>Etude de <math>I(1^+)</math> en <math>L = 90</math> cm</i>	50
4) <i>Remarque pratique</i>	51
3) Conclusion	51
I-4-3) Etude à $p_{N_2}$ donnée - $P_u$ variable	52
1) Exploitation de $I(1^+)$ , $I(2^+)$ et $I(1^-)$	52
1) <i>Décharge</i>	52
2) <i>Ionisation Secondaire</i>	60
3) <i>Post-Décharge Lointaine</i>	65
2) Etudes ponctuelles à d'autres pressions	68
1) <i>Décharge <math>L = 0</math></i>	68
2) <i>Etude en <math>L = 90</math> cm</i>	71
3) <i>Etude en PDL (<math>L = 250</math> cm)</i>	73
3) Variation de $T_g$ dans l'IS	73
4) Conclusion	74

<b>I-5) Influence de la configuration d'introduction du gaz</b>	<b>75</b>
<b>I-5-1) Etude spatiale</b>	<b>75</b>
1) Mesures de $I(1^+)$ , $I(2^+)$ et $I(1^-)$	75
2) $T_v$ de $N_2(B^3\Pi_g)$	75
<b>I-5-2) Dépendance par rapport à <math>p_{N_2} - P_u</math> donnée</b>	<b>76</b>
<b>I-5-3) Dépendance par rapport à <math>P_u - p_{N_2}</math> donnée</b>	<b>79</b>
<b>I-5-4) Conclusion</b>	<b>79</b>
<b>I-6) Conclusion générale des résultats</b>	<b>79</b>
<b>Chapitre - II Etude bibliographique concernant certaines espèces présentes dans l'IS</b>	<b>82</b>
<b>II-1) Ionisation Secondaire</b>	<b>82</b>
<b>II-1-1) Travaux expérimentaux</b>	<b>82</b>
1) Population et énergie électronique ( $n_e$ , $T_e$ )	85
2) Population $N_2(X^1\Sigma_g^+)$	86
3) Ionisation	88
1) $N_2^+$	88
2) $N_3^+$ , $N_4^+$	90
<b>II-1-2) Etudes théoriques</b>	<b>90</b>
<b>II-1-3) Conclusion</b>	<b>92</b>
<b>II-2) Mécanismes réactionnels régissant les densités de <math>N_2(B)_{v=11}</math>, <math>N_2^+(B)_{v=0}</math>, <math>N_2(C)_{v=0}</math> et <math>N_2(A)_{v=0}</math>.</b>	<b>93</b>
<b>II-2-1) Notations</b>	<b>93</b>
<b>II-2-2) <math>N_2(B)</math></b>	<b>94</b>
1) Termes de production	94
2) Termes de destruction	97
3) Remarque	98
4) Expression générale de $N_{B11}$	99

II-2-3) $N_2^+(B)$	100
1) Termes de production	100
2) Termes de destruction	111
3) Expression générale de $N_B^+$	102
4) Nouvelle évaluation de la constante de production de $N_2^+(B)$	103
1) <i>Estimation d'Anketell</i>	103
2) <i>Estimation de Golubovskii</i>	104
3) <i>Estimation proposée</i>	105
II-2-4) $N_2(C)$	106
1) Termes de production	106
2) Termes de destruction	108
3) Expression générale de $N_C$	108
II-2-5) $N_2(A)$	109
1) Termes de production	109
2) Termes de destruction	112
3) Expression générale de $N_A$	115
II-3) Conclusion	116
Chapitre III - Modèle cinétique simple de l'IS fondé sur les données spectroscopiques	117
III-1) Données expérimentales	117
III-2) Hypothèses de calcul	117
III-2-1) Electrons	119
1) Densité électronique	119
2) FDEE	119
3) Coefficients d'excitation par impact électronique	119
1) <i>Procédure de calcul</i>	119
2) <i>Transition <math>X \rightarrow B</math></i>	121
3) <i>Transition <math>X^+ \rightarrow B^+</math></i>	123
4) <i>Transition <math>X \rightarrow C</math></i>	125
5) <i>Transition <math>X \rightarrow A</math></i>	126
6) <i>Transition <math>A \rightarrow X</math></i>	128

<b>III-3) Estimation des densités <math>N_{B11}</math>, <math>N_B^+</math> et <math>N_C</math> en <math>L_d</math> et <math>L_{max1}</math></b>	<b>128</b>
III-3-1) Calcul de $N_{B11}$	128
III-3-2) Calcul de $N_B^+$ et $N_C$	131
III-3-3) Calcul de $N_{12} = [N_2(X)_{v=12}]$	131
<b>III-4) Calcul de la FDV de <math>N_2(X)_v</math></b>	<b>132</b>
III-4-1) Modèle "tronqué"	133
1) Expression de la FDV	133
2) Calcul de $v^{**}$	135
3) Calcul de $\theta_1$	137
III-4-2) Modèle de Gordiets modifié	139
1) Expression de la FDV	139
2) Calcul de $\theta_1$	141
<b>III-5) Estimation de <math>T_e</math> et <math>N_A</math></b>	<b>142</b>
<b>III-6) Cinétique et calcul de <math>N_A</math></b>	<b>144</b>
<b>III-7) Mécanismes prépondérants en <math>L_d</math> et <math>L_{max1}</math></b>	<b>145</b>
III-7-1) $N_{B11}$	147
III-7-2) $N_C$	147
III-7-3) $N_A$	148
III-7-4) Expressions des rapports $\Gamma_1$ et $\Gamma_2$	149
1) $\Gamma_1$	149
2) $\Gamma_2$	149
<b>III-8) Conclusion</b>	<b>150</b>
<b>Chapitre IV - Exploitation des expressions calculées et comparaison avec l'expérience</b>	<b>151</b>
<b>IV-1) Etude en fonction de la pression</b>	<b>151</b>
IV-1-1) $\Gamma_1, \Gamma_2$ dans l'IS ( $L \geq L_{max1}$ )	151



IV-1-2) Calcul de $N_A$ en $L_{max1}$ dans l'hypothèse de l'invariance de $\theta_1$ avec la pression	152
1) Variations de $N_A$ en fonction de la pression	152
2) Calcul de $N^+$ à 3,5 et 7 hPa	154
3) Calcul de $N_A$ à 3,5 hPa dans le cadre du modèle	156
IV-2) Etude en $L_{max1}$ en fonction de la puissance ( $p_{N_2} = 3,5\text{hPa}$ )	157
IV-2-1) Calcul de $\theta_1$	157
IV-2-2) Calcul de $N_A$ , $n_e$ , $T_e$	159
IV-2-3) Apparition des maximums d'intensité dans l'IS	161
1) Temps d'apparition du 1 <sup>er</sup> maximum d'intensité dans l'IS ( $t_{max1}$ )	161
2) Maximum secondaire	162
IV-3 Conclusion	162
Annexe	164
Liste des références bibliographiques	166

## Deuxième partie

I - Spectroscopic study of the tetramethyldisiloxane with a cold remote nitrogen plasma. Effect of dioxygen addition in the reactive mixture.	173
1. Introduction	173
2. Experimental	174
3. Results	175
3.1. CRNP/TMDS interaction	175
3.1.1. Atomic emissions	175
3.1.2. Diatomic molecules emissions	175

3.1.3. <i>New emissions</i>	176
3.2. CRNP/TMDS/O <sub>2</sub> interaction	176
<b>4. Interpretation and discussion</b>	<b>179</b>
4.1. Reaction mechanisms	179
4.1.1. <i>Dioxygen role</i>	179
4.1.2. <i>CRNP/TMDS/O<sub>2</sub> system</i>	181
4.2. New emissions attribution	182
<b>5. Conclusion</b>	<b>182</b>
<b>References bibliographiques</b>	<b>183</b>
<b>Figures</b>	<b>185</b>
<b>II - Cold remote nitrogen plasma polymerization from     1,1,3,3 - Tetramethyldisiloxane / Oxygen mixture</b>	<b>193</b>
<b>Synopsis</b>	<b>193</b>
<b>Introduction</b>	<b>194</b>
<b>Experimental</b>	<b>195</b>
General device	195
Influence of reactor geometry	196
<b>Results</b>	<b>196</b>
General considerations	196
V <sub>D</sub> in the co-current reactor	197
V <sub>D</sub> in the counter-current reactor	197
Spectroscopic results	198
<i>FT-IR and Raman analysis of plasma polymers in         the co-current reactor</i>	198
<i>FT-IR analysis of plasma polymers in         the counter-current reactor</i>	199
<b>Discussion</b>	<b>200</b>
N( <sup>4</sup> S) initiated mechanisms common to both CRNP/TMDS and CRNP/TMDS/O <sub>2</sub> systems	200
Mechanisms in the CRNP/TMDS system.	201

CRNP/TMDS/O <sub>2</sub> system : Mechanisms induced by oxygen adjunction	202
Nitrogen fixation in the CRNP/TMDS/O <sub>2</sub> system	204
Flowing dependence of deposit formation	205
<b>Conclusion</b>	<b>206</b>
<b>References</b>	<b>208</b>
<b>Figures</b>	<b>210</b>

<b>Conclusion générale</b>	<b>217</b>
----------------------------	------------

<b>Nomenclature*</b>
----------------------

(\* Par ordre alphabétique)

$A_{if}$	Probabilité de transition radiative de l'état i vers l'état f	14
$A_{v'v''}$	Probabilité de transition de la bande vibrationnelle	31
$B_e$	Constante de vibration de l'état électronique	31
$B_v$	Constante rotationnelle caractérisant la toupie symétrique	31
$c$	Constante de vitesse de la lumière	30
$D$	Décharge	1
$D_v$	Constante rotationnelle caractérisant le terme centrifuge	31
$E$	Terme spectral	30
$E_s$	Energie du seuil d'excitation par impact électronique	120
$E_{01}$	Energie du niveau $v = 1$ de $N_2(X)$ par rapport au niveau $v=0$	134
$f(v_e)$	FDEE en fonction de $v_e$	119
$F(u)$	FDEE en fonction de $u$	120
FDEE	Fonction de Distribution en Energie des Electrons	86
FDV	Fonction de Distribution Vibrationnelle de $N_2(X)$	86
$F_J$	Terme spectral du niveau de rotation J'	30
$g$	Longueur du gap de la cavité	9
$h$	Constante de Planck	30
$I$	Intensité d'une émission	14
$I_e$	Intensité totale émise	32
$I_{ei}$	Intensité émise par une raie de rotation i	30
$I_m$	Intensité totale enregistrée	32
$I_{max1}$	Intensité du premier maximum d'émission de l'IS	41
IS	Ionisation Secondaire	1
$J_0$	Fonction de Bessel d'ordre zéro de première espèce	114
$\vec{J}$	Vecteur de rotation total	30
$k$	Constante de Boltzmann	30
$K$	Nombre quantique de rotation de la molécule	30
$L$	Coordonnée longitudinale depuis le gap de la cavité	12
$L^*$	Coordonnée correspondant à $\Gamma_1^*$	25
$L_d$	Coordonnée de l'extrémité aval de la décharge	21
$L_f$	Coordonnée correspondant au critère d'évaluation de la fin du corps de l'IS	23

$L_{\max 1}$	Coordonnée du premier maximum d'intensité d'émission dans l'IS	22
$L_{\max 2}$	Coordonnée du deuxième maximum d'intensité d'émission dans l'IS	22
$L_p$	Longueur approximative de l'IS	24
l.p.m.	Libre Parcours Moyen	164
$m_e$	Masse de l'électron	119
$n_e$	Densité électronique	83
$n^+$	Densité ionique totale	85
$N_A$	Densité de la molécule $N_2(A)_{v=0,1}$	93
$N_B$	Densité totale de la molécule $N_2(B)$	93
$N_{Bv}$	Densité de la molécule $N_2(B)_v$	93
$N_C$	Densité de la molécule $N_2(C)_{v=0}$	93
$N_v$	Densité de la molécule $N_2(X)_v$	93
$N_x$	Densité totale de la molécule $N_2(X)$	93
$N^+$	Densité de l'ion $N_2^+$	93
$N_B^+$	Densité de l'ion $N_2^+(B)_v$	94
$N_v^+$	Densité de l'ion $N_2^+(X)_v$	94
$P_{VT}^{v,v-1}$	Probabilité de transition V-T	135
PDL	Post-Décharge Lointaine	1
$p_{N_2}$	Pression du gaz	6
$P_u$	Puissance transmise au plasma	9
Q	Fonction de partition	30
$Q_{N_2}$	Débit du gaz	7
$Q_{v-1,v}^{w,w-1}$	Probabilité de transition V-V	136
$R_c$	Moment dipolaire électrique	30
$R_{vib}^{v',v''}$	Force de bande vibrationnelle	30
RQ	Rendement quantique du photomultiplicateur	11
S	Facteur de Höln-London (indiqué dans le texte)	30
$\vec{S}$	Spin de la molécule	30
t	Temps correspondant à la coordonnée L	12
$t_0$	Temps séparant la fin de D et le premier maximum d'émission de l'IS	41
T	Facteur de transmission total du système optique	14
$T_a$	Fonction d'appareil du spectromètre	32
$T_e$	"Température cinétique" des électrons	83
$T_g$	Température cinétique du gaz	13
$T_r$	Température de rotation de l'ion moléculaire $N_2^+(B)$	15
$T_v$	Température de vibration de la molécule $N_2(B)$	15
u	Energie cinétique de l'électron	119

U	Vitesse moyenne du fluide	12
$v^*$	Niveau $v$ correspondant au minimum de Treanor	134
$v^{**}$	Valeur inférieure du domaine de prépondérance des échanges V-T dans la FDV	135
$v_e$	Vitesse de l'électron	119
$\omega_e$	Constante de vibration de l'état électronique	31
$x_e$	Constante de vibration de l'état électronique	133
$\alpha$	Rapport des concentrations $[N_2(B)_{v=11}]$ et $[N_2^+(B)_{v=0}]$	15
$\alpha_e$	Constante de vibration de l'état électronique	31
$\beta$	Rapport des concentrations $[N_2(B)_{v=11}]$ et $[N_2(C)_{v=0}]$	15
$\delta_e$	Constante de vibration de l'état électronique	31
$\delta_{0j}$	Rapport des concentrations des niveaux $v=j$ et $v=0$ de l'ion émetteur	31
$\delta_{vT}$	Coefficient dépendant de $T_g$ et de l'anharmonicité de la molécule	139
$\delta_{vV}$	Coefficient dépendant de $T_g$ et de l'anharmonicité de la molécule	139
$\gamma$	Probabilité de recombinaison des atomes d'azote	130
$\gamma_e$	Constante de vibration de l'état électronique	31
$\Gamma_1$	Rapport des intensités des émissions du système $1^+$ (11-7) et du système $1^-$ (0,0)	15
$\Gamma_1^*$	Valeur de $\Gamma_1$ définissant le début de la PDL	25
$\Gamma_2$	Rapport des intensités des émissions du système $1^+$ (11-7) et du système $2^+$ (0,0)	15
$\Delta\sigma$	Demi-largeur d'une raie d'émission	32
$\theta_1$	Température de vibration de Treanor	87
$\lambda$	Longueur d'onde	14
$\Lambda$	Longueur caractéristique de diffusion	114
$\nu$	Fréquence de la transition optique correspondant à $\lambda$	30
$\sigma$	Nombre d'onde correspondant à $\lambda$	31
$\sigma_e$	Section efficace d'excitation par impact électronique en fonction de $v_e$	120
$\sigma_e^u$	Section efficace d'excitation par impact électronique en fonction de $u$	120
$\phi$	Coefficient rendant compte de la parité de K	31
$1^+$	Premier système positif d'émission de $N_2$	4
$2^+$	Deuxième système positif d'émission de $N_2$	4
$1^-$	Premier système négatif d'émission de $N_2^+$	4

## Introduction

Les décharges dans l'azote pur en écoulement sont l'objet d'un grand nombre de travaux. Son aptitude à transporter l'énergie sur des distances importantes sous forme de molécules dans leur état fondamental vibrationnellement excité et d'atomes, fait de l'azote un excellent candidat pour les applications où les électrons et les ions ne sont pas indispensables au procédé, voire indésirables. Parmi ces applications, on peut citer les traitements de surface (nitruration de l'acier [Ric I] (voir références bibliographiques), augmentation de la mouillabilité de surface et de la capacité d'adhésion de polymères [Mut II], [Des I], [Jam I], ...) et les réactions de dépôt (nitrure de silicium [Jau I], ..., polymères inorganiques [Caleb I], [Caleb II], [Caleb III], nickel métallique [Gou I], pouvant ainsi être réalisés à des distances considérables de la décharge (Post-Décharge Lointaine PDL). Dans de nombreuses réactions visant à déposer des couches minces, l'azote a un double rôle. Outre celui d'amorcer la réaction chimique à l'origine du dépôt, il agit comme agent de traitement de surface conduisant ainsi à l'augmentation d'adhésion du film sur le substrat. Ce dernier effet peut être obtenu soit en PDL [Mut II], soit en milieu ionisé [Foe I] [Cho I] [Hal I] [Hol I]. Dans le cas particulier de l'azote, la présence d'ions et d'électrons peut être observée en dehors de la décharge, il s'agit de la zone d'ionisation Secondaire (IS). Le développement au sein du laboratoire de coupleurs microondes originaux et performants par C. Dupret [Dup I] a permis l'utilisation des Plasmas Froids Différés d'Azote (PFDA) à des fins industrielles.

L'obtention d'un dépôt par PFDA suppose la connaissance des caractéristiques physicochimiques spatiales de ce dernier en vue d'optimiser la qualité du procédé. Une illustration particulière des potentialités de la technique est le dépôt sur fibres textiles de polymères obtenus par réaction du PFDA sur le 1.1.3.3-tétraméthylidisiloxane (TMDS). Une qualité performante d'adhésion est alors obtenue par passage en continu de la fibre dans la zone d'IS. Dans le cadre de cette application industrielle particulière, le présent mémoire présente deux parties :

La première a trait à l'étude du milieu réactionnel résultant d'une décharge microonde ( $f = 433$  MHz) dans l'azote pur. Ce dernier présente des propriétés physicochimiques fortement dépendantes de la distance à la décharge. Cette caractéristique est due essentiellement à la présence de la zone de l'IS, particulièrement développée en aval des décharges microondes et précédée d'une zone peu lumineuse. Une des implications de l'existence de l'IS est notamment la perturbation du profil longitudinal de température [Nor I].

Les objectifs de cette première partie sont multiples :

- réaliser une caractérisation spectroscopique spatiale des principales émissions UV-Visibles présentes de la Décharge à la Post-Décharge lointaine,
- construire un modèle cinétique des espèces émettrices dans l'IS,
- contribuer à la compréhension des mécanismes responsables de l'IS.

Le chapitre I concerne l'étude spectroscopique expérimentale réalisée en fonction des paramètres suivants : distance au gap de la cavité, pression du gaz et puissance transmise au plasma. Elle permet de dégager les caractéristiques des différentes zones spatiales identifiées.

Le chapitre II traite principalement de la cinétique de l'IS. Après une synthèse bibliographique de l'état des connaissances sur cette dernière, une étude détaillée des mécanismes de création et de perte des émetteurs étudiés est entreprise afin d'établir les équations bilan de leur cinétique. Les valeurs des coefficients de réaction y sont discutées.

A partir de certaines données expérimentales du chapitre I et des expressions des termes cinétiques relatifs aux émetteurs, un modèle décrivant la zone peu lumineuse signalée ci-dessus et l'IS est développé dans le chapitre III. Il permet de dégager les mécanismes principaux régissant les émissions observées dans les deux zones étudiées.

Dans le chapitre IV, une exploitation des calculs et des principales implications du modèle est réalisée afin de tester le domaine de validité de ce dernier.

La deuxième partie de ce mémoire, présentée sous la forme de deux publications, traite d'une étude spectroscopique et mécanistique de polymérisation du TétraMéthylDiSiloxane induite par PFDA. La complexité de cette interaction impose, en effet, d'acquérir la connaissance des étapes importantes qui orientent les réactions de dépôt. Le rôle fondamental de l'addition de l'oxygène dans la zone de réaction est discuté.

Le premier article permet, au travers d'une étude spectroscopique UV-Visible en émission du milieu réactionnel, d'identifier les principaux émetteurs et de préciser l'évolution de leur concentration. A partir de l'analyse IR-TF des dépôts obtenus, une première ébauche d'un modèle mécanistique est proposée pour les deux systèmes PFDA/TMDS et PFDA/TMDS/O<sub>2</sub>.

Dans le deuxième article, l'étude par spectroscopie IR-TF et Raman des dépôts engendrés par les mêmes systèmes est réalisée en faisant varier les débits de monomère et d'oxygène dans



une plus large gamme. Une approche mécanistique nouvelle est présentée mettant en relief le rôle actif de l'oxygène dans les mécanismes élémentaires intervenant dans la polymérisation.

En conclusion de cette thèse, les prolongements envisageables de ces études sont abordés.

Première partie

# Chapitre I - Etude spectroscopique en émission optique des états $N_2(B^3\Pi_g)$ , $N_2(C^3\Pi_u)$ et $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

Nous avons réalisé l'étude par spectroscopie optique U.V. - Visible en émission des principales transitions observées dans le système (D, IS, PDL) induit par une décharge dans l'azote générée par cavité coaxiale résonnante excitée à 433 MHz .

## I-1) Espèces étudiées

Les décharges dans l'azote sont le siège de nombreux mécanismes d'excitation des molécules mettant en jeu tant des collisions électroniques que des transferts d'excitation. Il résulte de ces processus, qui seront décrits en détail dans le chapitre II, la création d'états dont la durée de vie radiative est suffisamment courte pour que leurs émissions soient enregistrables. Les espèces étudiées seront brièvement décrites. La figure I-1-1 représente le diagramme des courbes de potentiel des différents niveaux d'énergie de l'azote moléculaire [Ank III]. Nous nous sommes intéressés principalement aux états:

-  $N_2(B^3\Pi_g)$ , qui se désexcite radiativement vers l'état  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  pour donner le premier système positif ( $1^+$ ) de l'azote. La durée de vie radiative de l'état B, dépendant du niveau vibrationnel considéré varie entre 4 et 10  $\mu$ s [Gil I]. Son énergie potentielle minimum est de 7,4 eV.

-  $N_2(C^3\Pi_u)$ , (11,0 eV) se désexcitant radiativement vers l'état  $N_2(B^3\Pi_g)$  et responsable de l'émission du deuxième système positif ( $2^+$ ) de l'azote. Sa durée de vie radiative est très faible et varie de 37,1 à 40,4 ns suivant le niveau vibrationnel émetteur [Gil I].

-  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ , (18,7 eV) de durée de vie radiative 62,3 - 87,5 ns, à l'origine de l'émission du premier système négatif ( $1^-$ ) de l'azote. La transition optique s'opère vers l'état fondamental de l'ion  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ .

## I-2) Dispositif expérimental

La figure I-2-1 représente le schéma du dispositif expérimental de création de la décharge et d'enregistrement des émissions optiques UV et visibles.

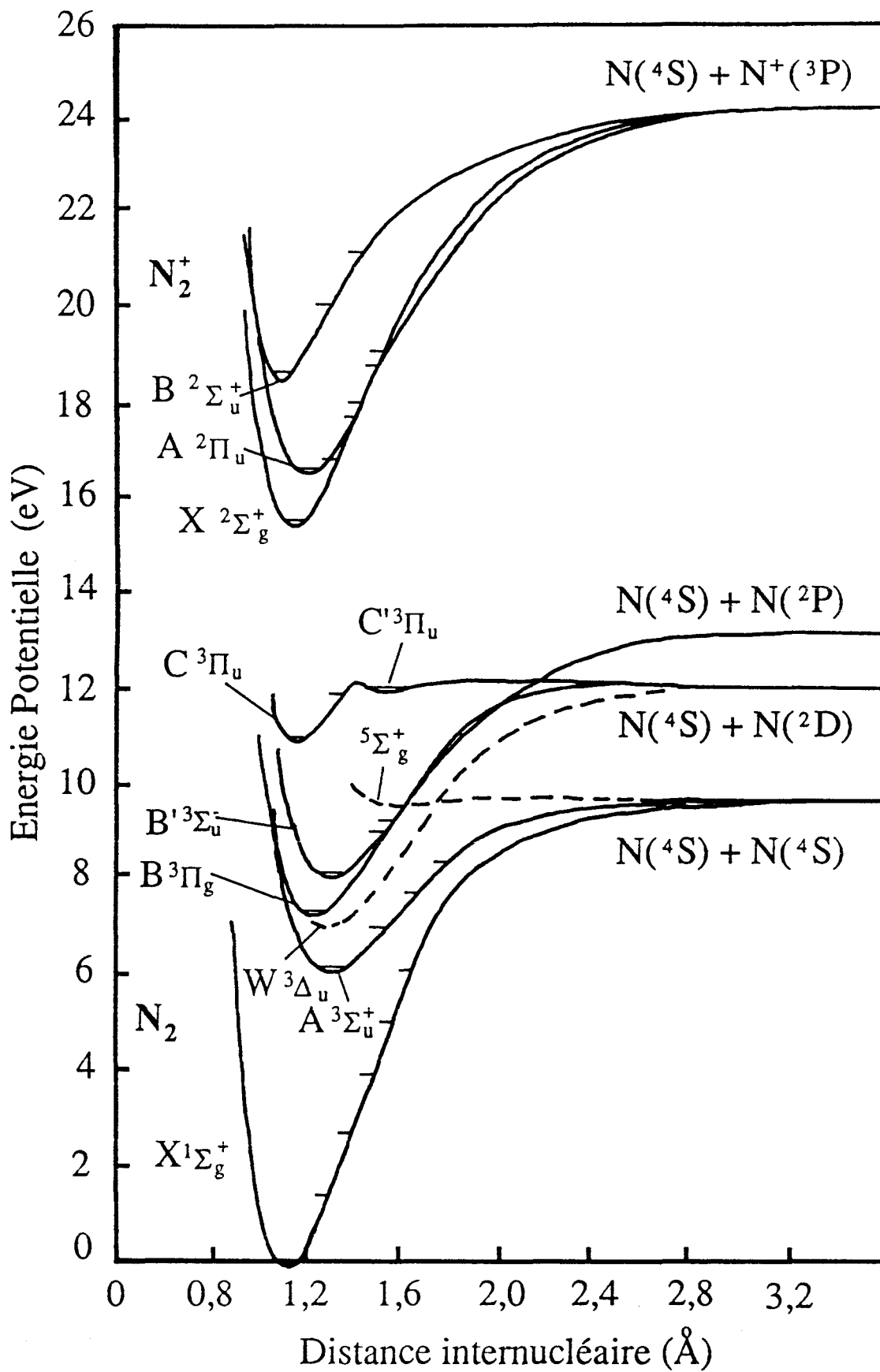


Figure I-1-1 Courbes de potentiel de quelques niveaux électroniques de la molécule d'azote

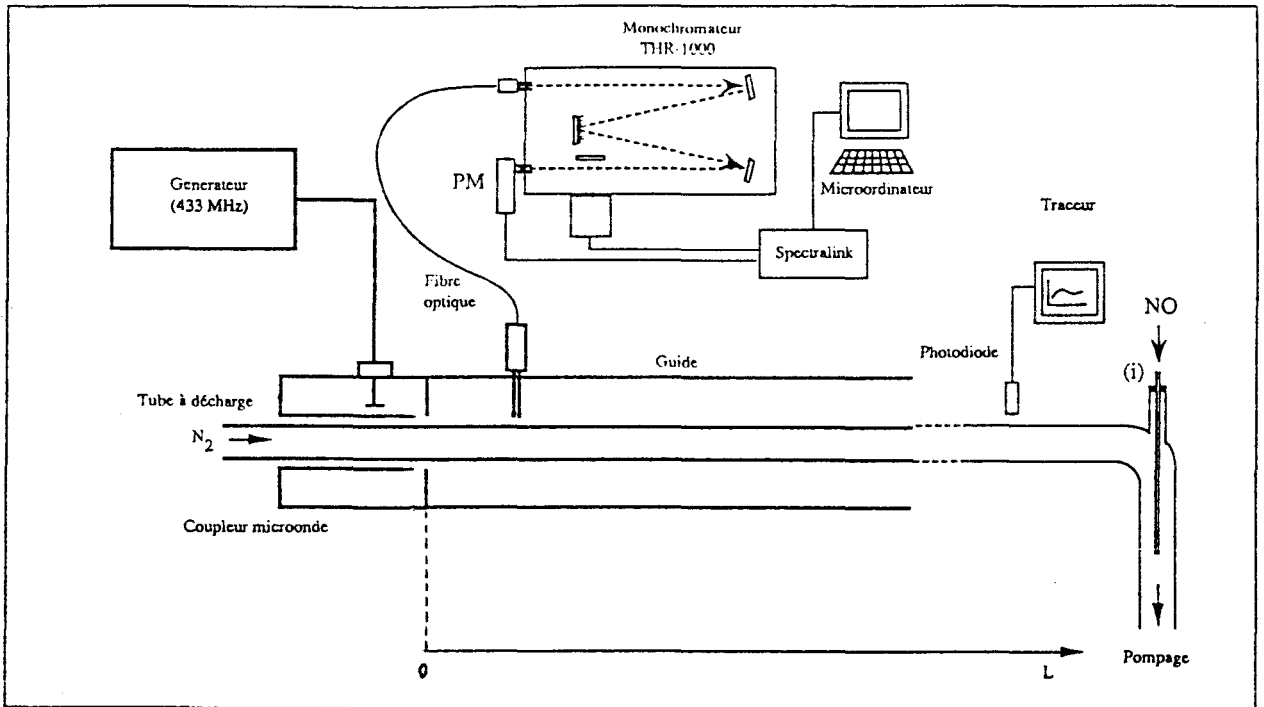


Figure I-2-1 Dispositif expérimental

### I-2-1) Tube à décharge

Le tube à décharge, en pyrex, présente un diamètre extérieur de 43 mm et une épaisseur de 2,5 mm. D'une longueur droite totale de 200 cm, ce tube est prolongé à son extrémité aval par une section droite et un coude permettant l'introduction d'un gaz à une distance approximative de 250 cm de la décharge, grâce à un injecteur (i).

### I-2-2) Configuration d'introduction du gaz plasmagène

Deux types de configuration d'introduction du gaz plasmagène ont été considérées : la configuration notée (//) (Fig.I-2-2) où l'axe du tube d'introduction est parallèle à celui du tube à décharge, la distance (a) séparant la cavité est de 30 cm ; la configuration notée ( $\perp$ ) (Fig.I-2-2) où les deux axes font un angle de  $90^\circ$  et  $a = 63$  cm. Pour la configuration (//), nous avons constaté que la décharge, stable aux basses pressions ( $1,5 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) \leq 5$ ), ne l'est plus au delà de ce domaine. En effet, une émission lumineuse, d'un aspect jaune identique à celui observé très en aval de la décharge et remplissant tout le tube, apparaît alors en amont de cavité. Puis, après un temps voisin de 5 mn, une émission rose, très semblable à celle observée pratiquement immédiatement en aval de décharge aux faibles pressions, se développe. L'émission en amont de cavité est fortement asymétrique radialement, ce qui suggère un problème dû à un écoulement non laminaire au delà de 5 hPa. Pour nous convaincre du rôle perturbateur de l'écoulement, nous

avons introduit le gaz en configuration ( $\perp$ ) afin de réduire la vitesse moyenne du gaz à l'entrée du tube à décharge. Ainsi, nous pouvons obtenir un écoulement stable sur tout le domaine de pression étudié. Par conséquent, l'étude générale a été menée en configuration ( $\perp$ ) et une brève description des résultats obtenus en configuration ( $//$ ) a été faite.

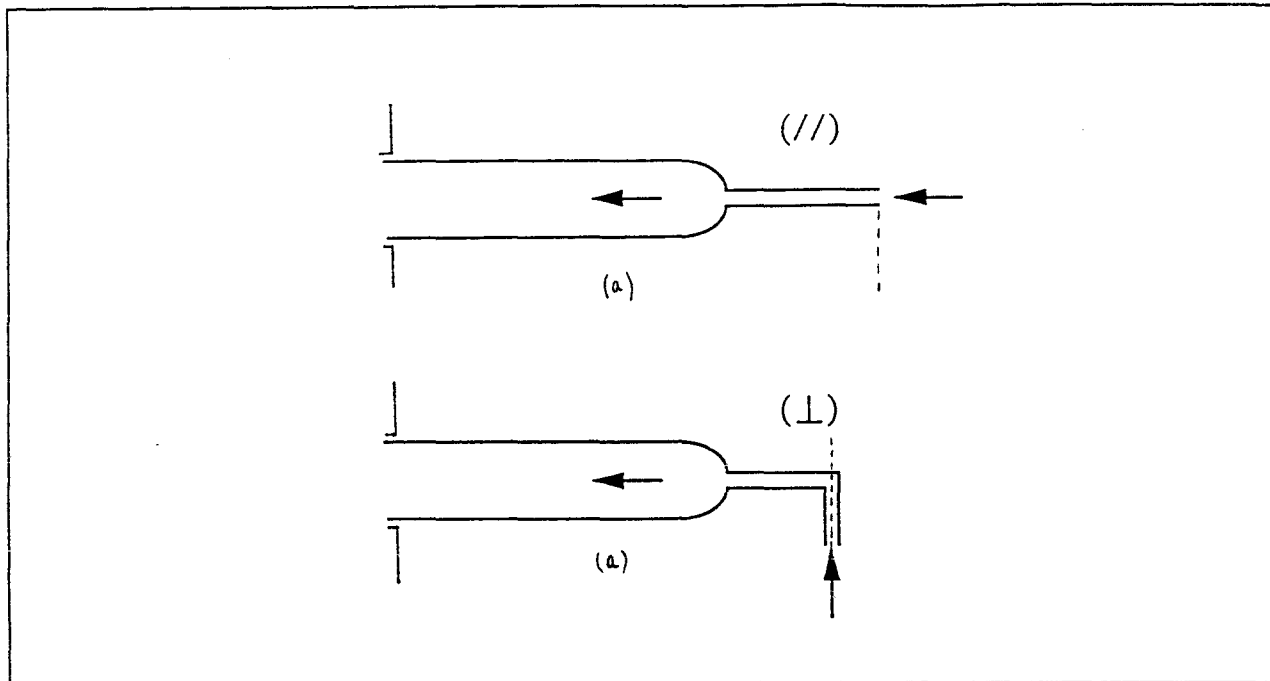


Figure I-2-2 Schéma des dispositifs d'introduction parallèle ( $//$ ) et perpendiculaire ( $\perp$ ) du gaz

### I-2-3) Gaz et dispositif de pompage

Le gaz est l'azote pur de qualité "U" - Air Liquide. Afin de réaliser un dosage des atomes d'azote, du NO de qualité N-20 - Air Liquide peut être introduit au moyen de l'injecteur (i) (cf Fig. I-2-1). Le gaz est évacué à l'aide d'une pompe primaire CP-33 - Alcatel de débit nominal  $35 \text{ m}^3/\text{h}$ . Le vide initial de l'installation est de  $6.10^{-3} \text{ hPa}$ . La pression du gaz est contrôlée grâce à une jauge de type Pirani PRL-10 - Edwards. Le domaine d'étude est compris entre 2 et 10 hPa. Les débits des gaz sont maintenus grâce à des régulateurs de débit massiques RDM 280 - Tylan. Dans le cas de l'azote, un débit de  $3,9 \text{ NI/mn}$  est obtenu à 10 hPa et de  $0,6 \text{ NI/mn}$  à 2 hPa.

### I-2-4) Cavité microonde

Le plasma est généré à l'aide d'une cavité coaxiale résonnante, à la fréquence de 433 MHz. Mise au point au sein du laboratoire par C. Dupret [Dup I], cette cavité (Fig I-2-3) excitée par couplage capacitif permet d'obtenir un champ électromagnétique TEM intense au

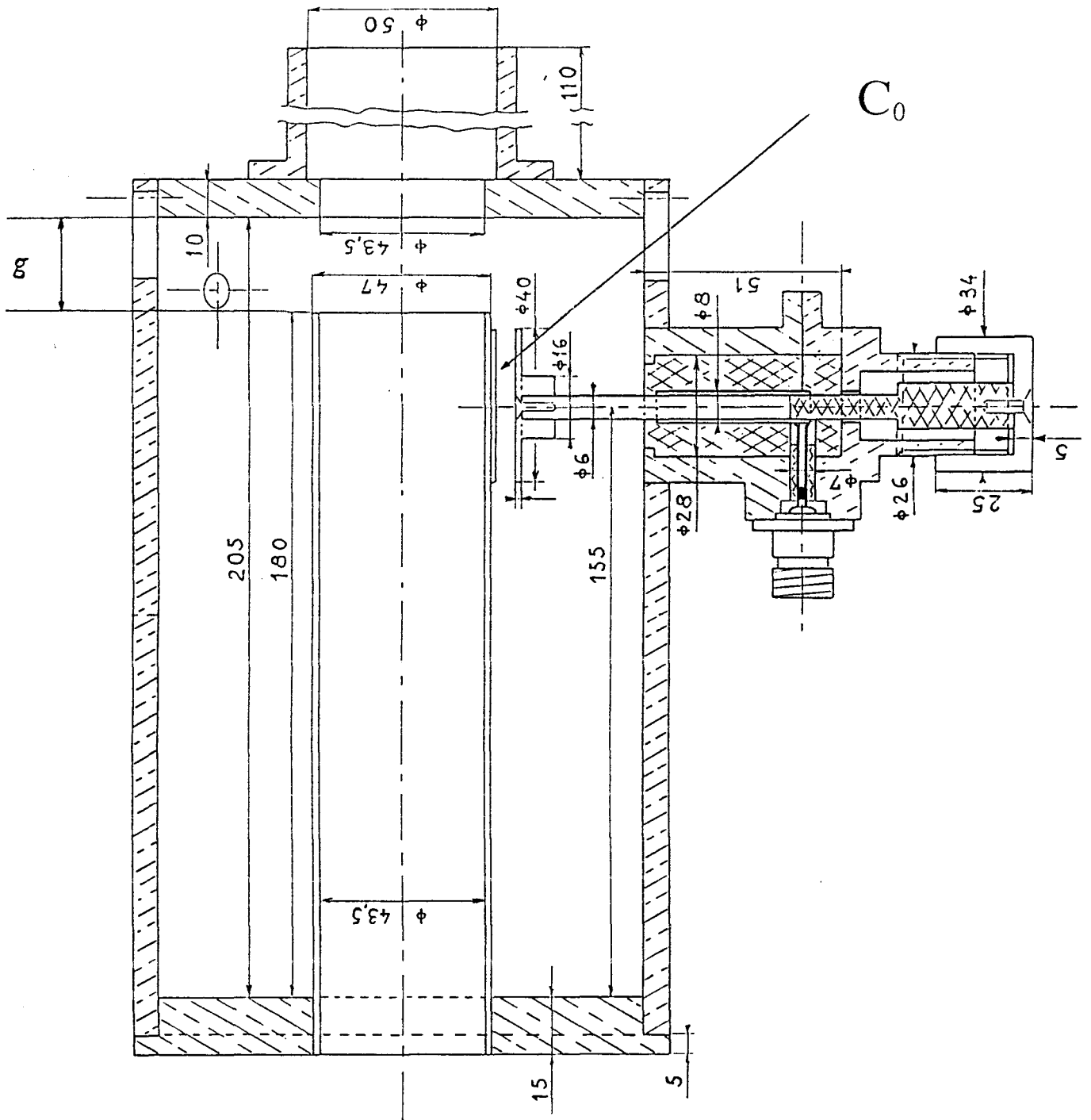


Figure I-2-3 Schéma de la cavité microonde [Dup I]

niveau du gap constitué par l'espace existant entre la paroi de la cavité et le conducteur central. La largeur du gap peut être réglée de  $g = 5 \text{ mm}$  à  $g = 25 \text{ mm}$ . La puissance microonde délivrée par un générateur GMP 04 KE/433 - Sairem et pouvant atteindre 400 W, est amenée à la cavité par un câble coaxial. L'accord de la cavité peut être principalement réalisé par réglage du condensateur  $C_0$  et grâce à un boîtier d'accord interne au générateur. La mesure de la puissance incidente  $P_i$  et de la puissance réfléchie  $P_r$  permet de déterminer la puissance utile,  $P_u$ , employée à la création du plasma. On obtient ainsi une densité de puissance maximum variant entre 1,4 et  $7 \text{ W/cm}^3$  pour des valeurs de  $g$  respectives de 25 et 5 mm. Afin d'éviter la fusion du tube, un flux d'air comprimé est imposé à l'intérieur de la cavité.

## I-2-5) Dispositif d'enregistrement optique

### I-2-5-1) Fibre optique

Les émissions optiques du système sont recueillies au moyen d'une fibre optique fixée sur un guide métallique permettant de maintenir une distance constante au tube à décharge sur une longueur maximum de 90 cm depuis la cavité. Un petit tube de diamètre intérieur de l'ordre de 2 mm prolongeant la fibre jusqu'au voisinage du tube à décharge nous permet de considérer le volume d'émission comme un cylindre de diamètre moyen d'environ 4 mm, ce qui constitue notre limite de résolution spatiale (Fig. I-2-4). Notons que la fibre n'a pu être utilisée que pour une distance  $4 \leq L(\text{cm}) \leq 90$  en aval de décharge.

Le faisceau émergent de la fibre est focalisé sur la fente d'entrée

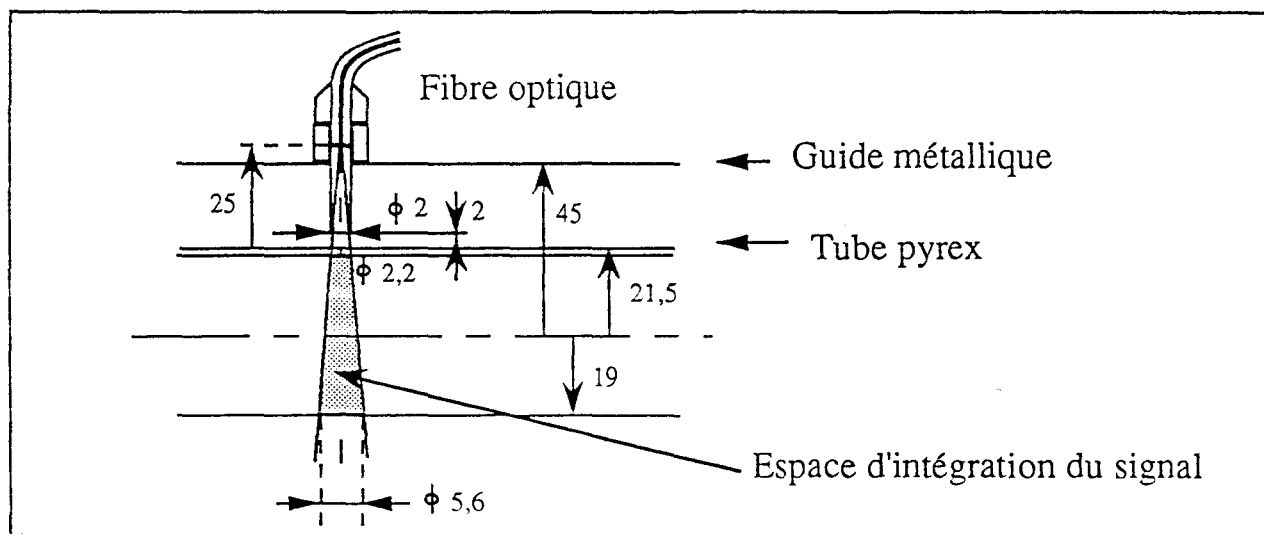


Figure I-2-4 Schéma du dispositif de prélèvement du signal optique au moyen de la fibre optique



du monochromateur à l'aide de deux lentilles de quartz. La réponse spectrale de l'ensemble (Fibre + Lentille) est constante dans le domaine 300-700 nm, qui constitue celui de notre étude. Certaines mesures des intensités d'émission à des distances supérieures à 90 cm ont été réalisées à l'aide d'une photodiode du type BPW 21 - Telefunken.

### I-2-5-2) Monochromateur

Il s'agit d'un spectromètre THR 1000 Jobin-Yvon, de type Czerny-Turner, de longueur focale 1 m, équipé d'un réseau holographique de 1200 traits/mm permettant de travailler entre 190 et 800 nm. Les fentes d'entrée et de sortie ont été ouvertes à 1000  $\mu\text{m}$  pour des enregistrements à faible résolution et à 50  $\mu\text{m}$  pour les études nécessitant une résolution importante. Dans ce dernier cas, la résolution effective est de l'ordre de 0,04 nm avec des fentes de hauteur 20  $\mu\text{m}$ . Il a été nécessaire, pour certaines études, de prendre en compte la réponse spectrale du réseau représentée sur la figure I-2-5.

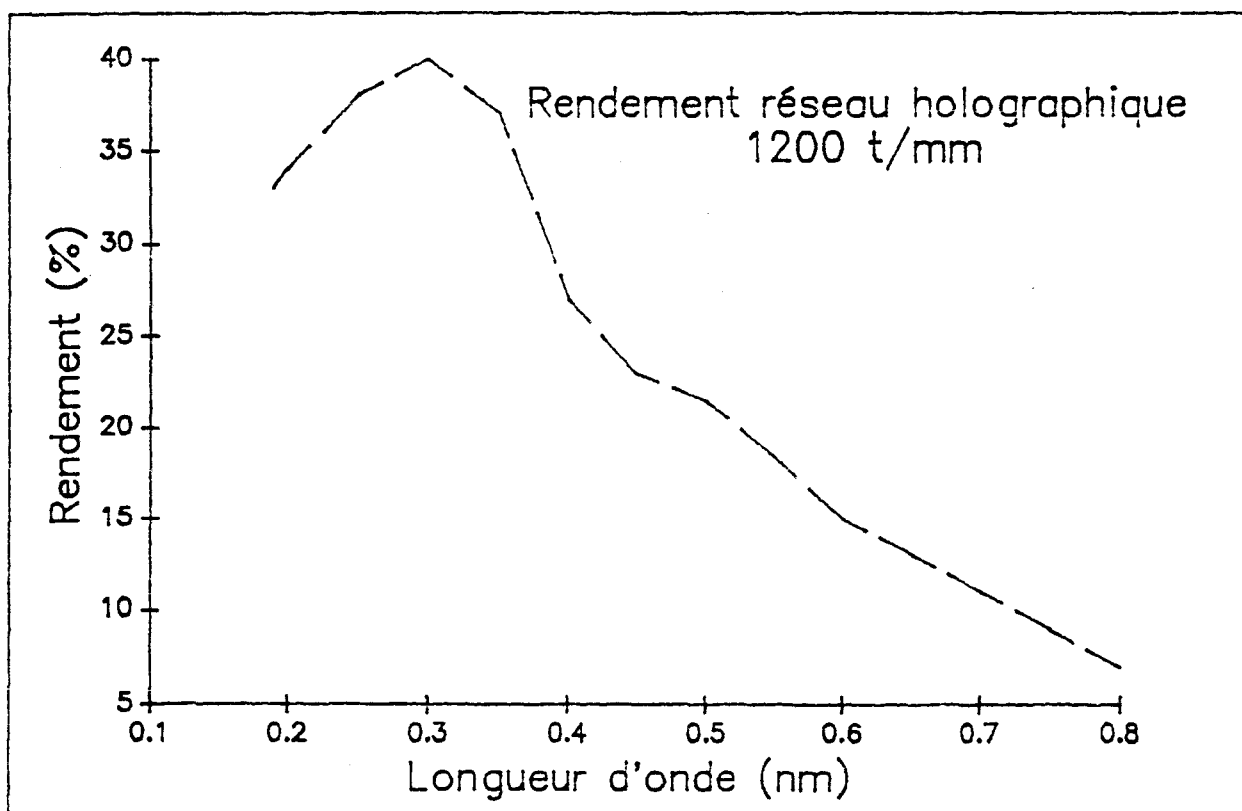


Figure I-2-5 Courbe de transmission du réseau

### I-2-5-3) Photomultiplicateur

Le photomultiplicateur est un Hamamatsu R446 à cathode multicalcine (Na-K-Sb-Cs) de type syde-on. La figure I-2-6 représente le Rendement Quantique (RQ) sur le domaine spectral

d'utilisation 185 - 870 nm. La tension d'alimentation maximum utilisée est de 1000 V. L'ensemble (Monochromateur + Photomultiplicateur) est contrôlé par un module Spectralink Jobin-Yvon piloté par microordinateur compatible PC. Les spectres acquis peuvent être traités par microordinateur et comparés directement, lorsque cela est nécessaire, aux spectres calculés.

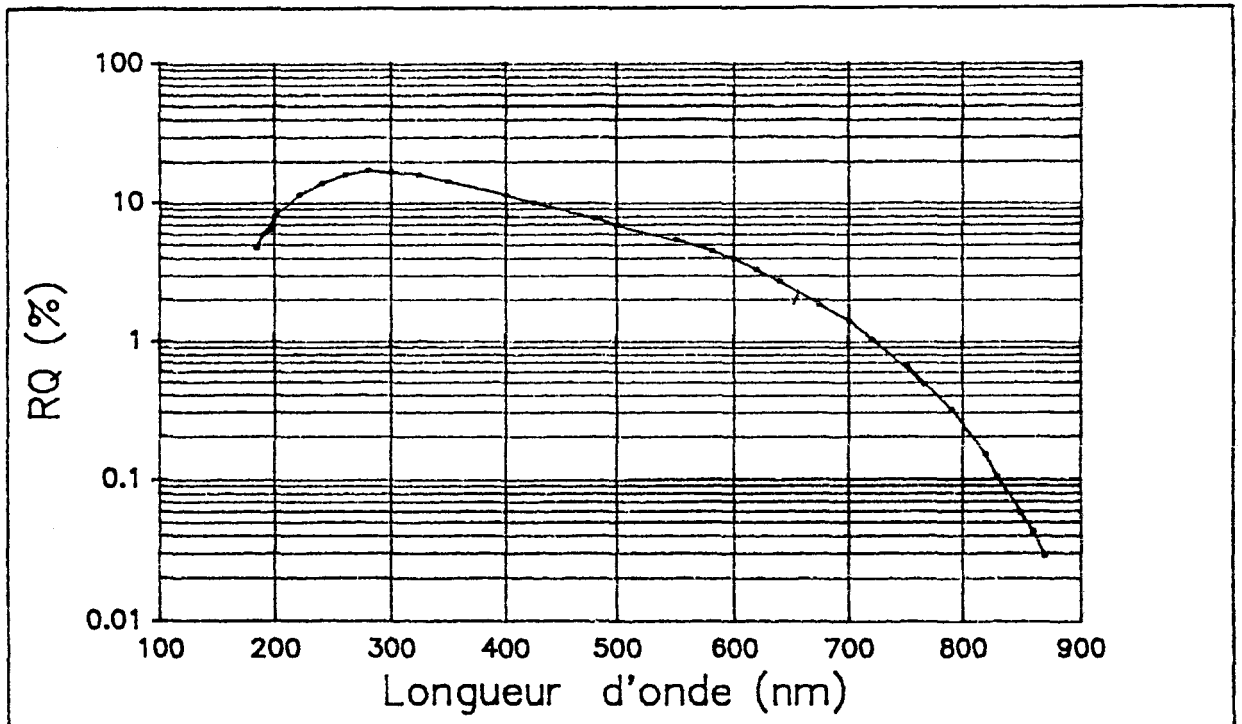


Figure I-2-6 Rendement quantique du photomultiplicateur R446

### I-3) Conditions expérimentales

#### I-3-1) Définition des zones caractéristiques

L'observation spectroscopique spatiale permet de dégager immédiatement le caractère non homogène des émissions. On peut identifier principalement cinq zones (Fig. I-3-1):

- Plasma de décharge (D): source lumineuse de forte luminosité
- Espace sombre (ES) : zone à faible niveau de signal
- Zone d'ionisation secondaire (IS): Emission de couleur rose
- Zone intermédiaire (ZI): Emission rose ténue + émission jaune
- Zone de post-décharge (PDL): Emission jaune

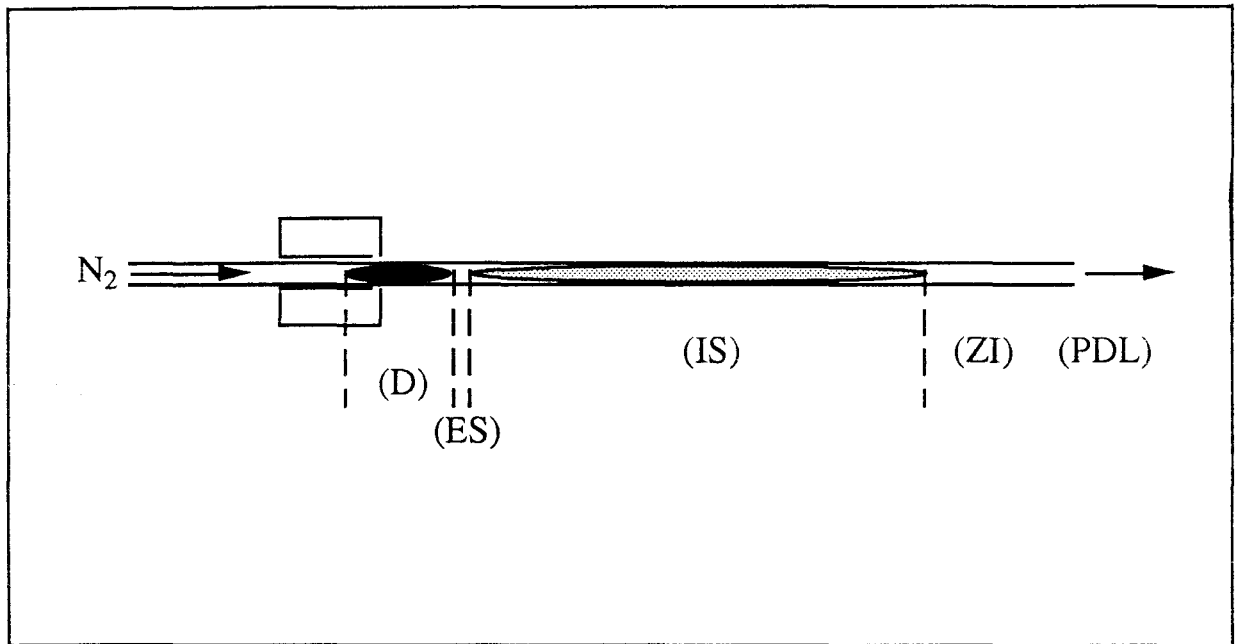


Figure I-3-1 Représentation schématique de l'inhomogénéité longitudinale des émissions

### I-3-2) Paramètres

$g$  : Longueur du gap (Fig. I-2-3),  $g = 25$  mm quand sa valeur n'est pas précisée. La justification de ce choix sera discutée paragraphe I-4-2-2-4

$p_{N_2}$  : pression d'azote (hPa)

$Q_{N_2}$  : Débit d'azote (Nl/mn)

$P_u$  : Puissance microonde utile (W)

$L$  : Variable spatiale couvrant le domaine:  $L = 0$  (gap) et  $4 \leq L(\text{cm}) \leq 90$ .  
L'épaisseur de la paroi de la cavité et l'encombrement du support de fibre empêchent toute mesure entre 0 et 4 cm.

Pour la description des émissions le long du tube d'écoulement, la position du point d'observation est référée par rapport à l'origine prise sur la partie aval caractérisant le gap. La partie amont du gap, de ce fait, se trouve à la cote  $L = -g$ .

Il est parfois pratique de considérer le temps  $t$  équivalent à cette distance  $L$ . Ces deux grandeurs sont reliées par la relation :  $L = U \cdot t$ , où  $U$  est la vitesse moyenne du fluide.

U est une fonction de la pression du gaz et de son débit  $Q_{N_2}$ . Ces derniers ne sont pas indépendants, en effet:

$$Q_{N_2}(p_{N_2}) = U(p_{N_2}) \cdot S \quad (I-1)$$

où S est la section intérieure du tube à décharge. Nous pouvons exprimer t par :

$$t = \frac{L}{U} = \frac{L}{Q_{N_2}(p_{N_2})} \cdot S \quad (I-2)$$

La donnée du couple  $(Q_{N_2}, p_{N_2})$  nous permet de calculer t après une mesure de L. Ces quantités dépendent de la température  $T_g$  du gaz. Nous ne prenons pas en compte cette dépendance. La vitesse u est donc rapportée à 300 K, car nous ne connaissons pas le profil de température pour toutes les conditions expérimentales. On peut toutefois aisément calculer la vitesse effective lorsque l'on connaît  $T_g$ . On a en effet la relation:

$$(U)_{T_g} = (U)_{300K} \cdot \left(\frac{T_g}{300}\right) \quad (I-3)$$

La figure I-3-2 représente U en fonction de la pression de travail, dans nos conditions expérimentales de pression. Notons que la vitesse u du fluide est de l'ordre de  $6 \text{ ms}^{-1}$  à 300K.

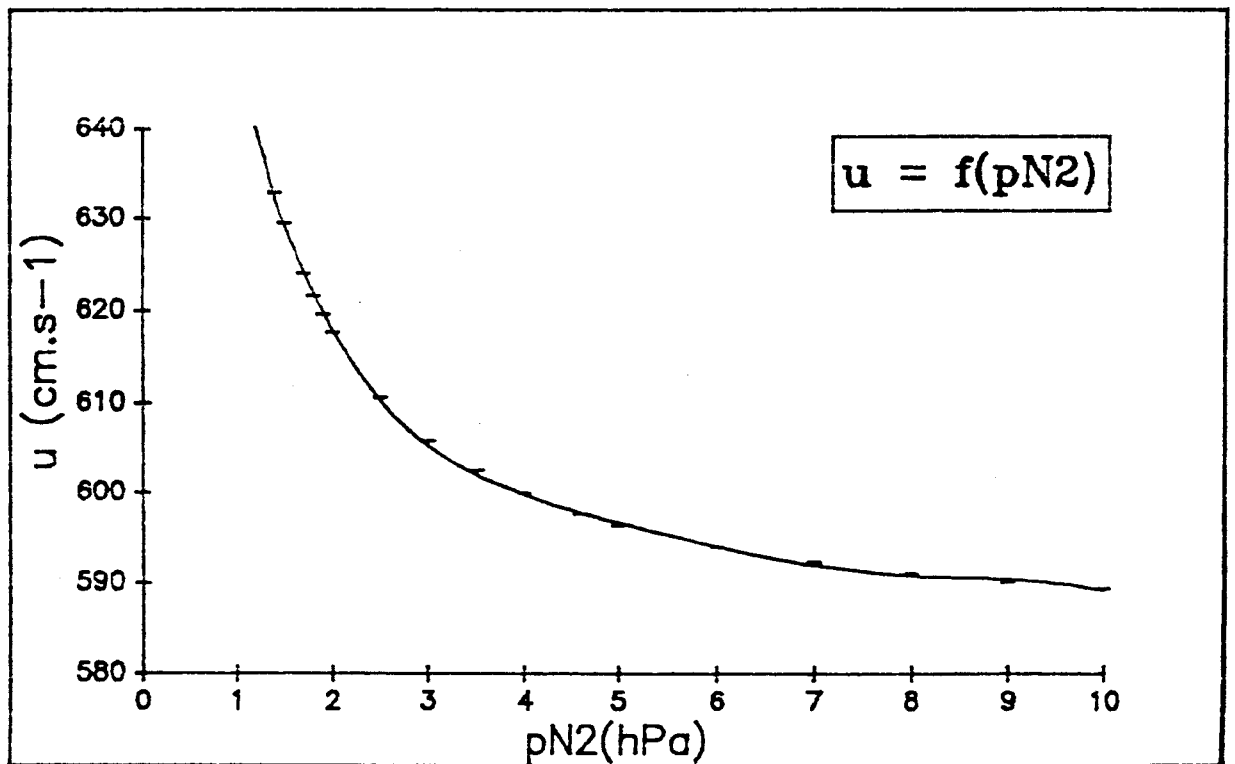
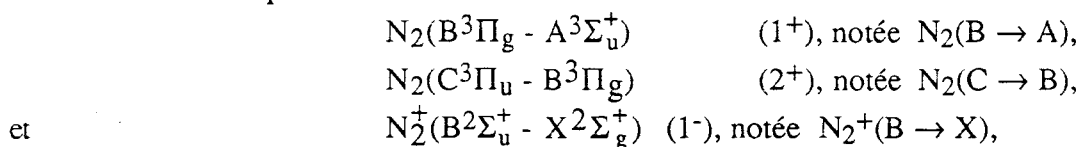


Figure I-3-2 Variations de la vitesse du gaz à 300 K en fonction de la pression

### I-3-3) Grandeurs étudiées

- I(1<sup>+</sup>), I(2<sup>+</sup>), I(1<sup>-</sup>)

Nous avons enregistré les intensités des trois systèmes 1<sup>+</sup>, 2<sup>+</sup> et 1<sup>-</sup>, correspondant aux transitions électroniques:



L'enregistrement des émissions dans le domaine spectral 200 - 700 nm dans l'IS a permis d'identifier les séquences:

$$\begin{array}{lll} \Delta v = -5, -4, -3, -2 & \text{avec } v' = 18-3 & (1^+) \\ \Delta v = 0, -1, -2, -3 & \text{avec } v' = 4-0 & (2^+) \\ \Delta v = 2, 1, 0, -1, -2 & \text{avec } v' = 5-0 & (1^-) \end{array}$$

On peut exprimer l'intensité  $I(\lambda)$  enregistrée à une longueur d'onde  $\lambda$  par un spectromètre, de facteur de transmission  $T(\lambda)$  englobant la réponse spectrale de tout le système optique, muni d'un détecteur de rendement quantique  $RQ(\lambda)$  par :

$$I(\lambda) = T(\lambda).RQ(\lambda).A_{if}(\lambda).[E\text{metteur}] \quad (I-4)$$

où  $A_{if}$  est la probabilité de transition de l'état émetteur et  $[E\text{metteur}]$  sa densité volumique. Ainsi, on obtient:

pour le système 1<sup>+</sup> :  $v' = 11 - v'' = 7$  ( $\lambda_0 = 580,4$  nm) :

$$\begin{aligned} I(\lambda_0) &= T(\lambda_0).RQ(\lambda_0).A_{if}(\lambda_0).[N_2(B)_{v=11}] & (I-5) \\ & & (A_{if}(\lambda_0) = 9,57.10^4 \text{ s}^{-1} [\text{Gil I}] ), \end{aligned}$$

pour le système 2<sup>+</sup> :  $v' = 0 - v'' = 0$  ( $\lambda_1 = 337,1$  nm)

$$\begin{aligned} I(\lambda_1) &= T(\lambda_1).RQ(\lambda_1).A_{if}(\lambda_1).[N_2(C)_{v=0}] & (I-6) \\ & & (A_{if}(\lambda_1) = 1,31.10^7 \text{ s}^{-1} [\text{Gil I}] ), \end{aligned}$$

pour le système 1<sup>-</sup> :  $v' = 0 - v'' = 0$  ( $\lambda_2 = 391,4$  nm)

$$\begin{aligned} I(\lambda_2) &= T(\lambda_2).RQ(\lambda_2).A_{if}(\lambda_2).[N_2^+(B)_{v=0}] & (I-7) \\ & & (A_{if}(\lambda_2) = 1,14.10^7 \text{ s}^{-1} [\text{Gil I}]). \end{aligned}$$

Nous en déduisons les quantités :

$$\Gamma_1 = \frac{I(1^+)}{I(1^-)} \quad (I-8)$$

$$\Gamma_2 = \frac{I(1^+)}{I(2^+)} \quad (I-9)$$

ainsi: 
$$\Gamma_1 = \frac{16}{29} \frac{4,5}{12} \frac{9,57 \cdot 10^4}{1,14 \cdot 10^7} \frac{[N_2(B)_{v=11}]}{[N_2^+(B)_{v=0}]}$$

$$\Gamma_1 = 1,73 \cdot 10^{-3} \frac{[N_2(B)_{v=11}]}{[N_2^+(B)_{v=0}]} \quad (I-10)$$

et 
$$\Gamma_2 = \frac{16}{35} \frac{4,5}{15} \frac{9,57 \cdot 10^5}{1,31 \cdot 10^7} \frac{[N_2(B)_{v=11}]}{[N_2(C)_{v=0}]}$$

$$\Gamma_2 = 1,00 \cdot 10^{-3} \frac{[N_2(B)_{v=11}]}{[N_2(C)_{v=0}]}$$

On introduit les rapports: 
$$\alpha = \frac{[N_2(B)_{v=11}]}{[N_2^+(B)_{v=0}]}, \beta = \frac{[N_2(B)_{v=11}]}{[N_2(C)_{v=0}]}$$

-  $T_v$

Température vibrationnelle de  $1^+$  pour les niveaux  $v' \leq 8$  et peuplement des niveaux supérieurs, déterminée à partir des séquences  $\Delta v = -3$  et  $-4$ .

-  $T_r$

Température de rotation de l'ion moléculaire  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ , déterminée à partir de la structure rotationnelle de son spectre d'émission.  $T_r$  est proche de la température cinétique  $T_g$  du gaz.

## I-4) Etude en configuration perpendiculaire ( $\perp$ )

### I-4-1) Etude spatiale générale

L'étude spatiale générale est menée à  $P_u = 300$  W et pour trois valeurs de pression : 2, 3,5 et 7 hPa afin de dégager les caractéristiques d'évolution spatiale valables quelle que soit  $P_{N_2}$ .

### I-4-1-1) Evolution des intensités I(1+), I(2+) et I(1-)

L'étude spatiale de I(1+), I(2+) et I(1-) montre le parallélisme de leur évolution (Figures I-4-1, I-4-3, I-4-5). En effet, les intensités présentent en effet toutes un minimum en fin de décharge (D) et un maximum principal caractérise l'IS. Pour les grandes valeurs de L, l'intensité des trois systèmes devient très faible. Une étude détaillée de chacune des zones est faite dans les paragraphes ci-dessous.

#### I-4-1-1-1) Décharge (D)

##### I-4-1-1-1-a) I(1+), I(2+) et I(1-)

Les courbes  $I(1^+) = f(L)$ ,  $I(2^+) = f(L)$  et  $I(1^-) = f(L)$  (respectivement Figures I-4-7, I-4-8 et I-4-9) ont même allure globale pour les trois pressions. Le plasma est caractérisé par une forte décroissance des émissions depuis le gap où elles sont maximums. Elles se confondent avec une exponentielle sur un intervalle  $L_1$ - $L_2$  précisé dans le tableau I-4-1 :

Pression (hPa)	2	3.5	7
(1+)			
$L_1 \dots L_2$ (cm)	$11 \pm 1 \dots 14 \pm 1$	$6 \pm 1 \dots 9 \pm 1$	$< 4 \dots 6 \pm 1$
$t_1 \dots t_2$ (ms)	$17,8 \pm 1,6 \dots$ $22,6 \pm 1,6$	$10,0 \pm 1,6 \dots$ $14,9 \pm 1,6$	$< 6,7 \pm 1,7 \dots$ $10,1 \pm 1,7$
(2+)			
$L_1 \dots L_2$ (cm)	$9 \pm 1 \dots 12 \pm 1$	$5 \pm 1 - 7 \pm 1$	$< 4 - 6 \pm 1$
$t_1 \dots t_2$ (ms)	$14,6 \pm 1,6 \dots$ $19,4 \pm 1,6$	$8,3 \pm 1,6 \dots$ $11,6 \pm 1,6$	$< 6,7 \pm 1,7 \dots$ $10,1 \pm 1,7$
(1-)			
$L_1 \dots L_2$ (cm)	$10 \pm 1 \dots 15 \pm 1$	$5 \pm 1 \dots 10 \pm 1$	$< 4 \dots 9 \pm 1$
$t_1 \dots t_2$ (ms)	$16,2 \pm 1,6 \dots$ $24,3 \pm 1,6$	$8,3 \pm 1,6 \dots$ $16,6 \pm 1,6$	$< 6,7 \pm 1,7 \dots$ $15,2 \pm 1,7$

Tableau I-4-1

On constate que l'intervalle  $L_1 - L_2$  est plus large pour I(1-).

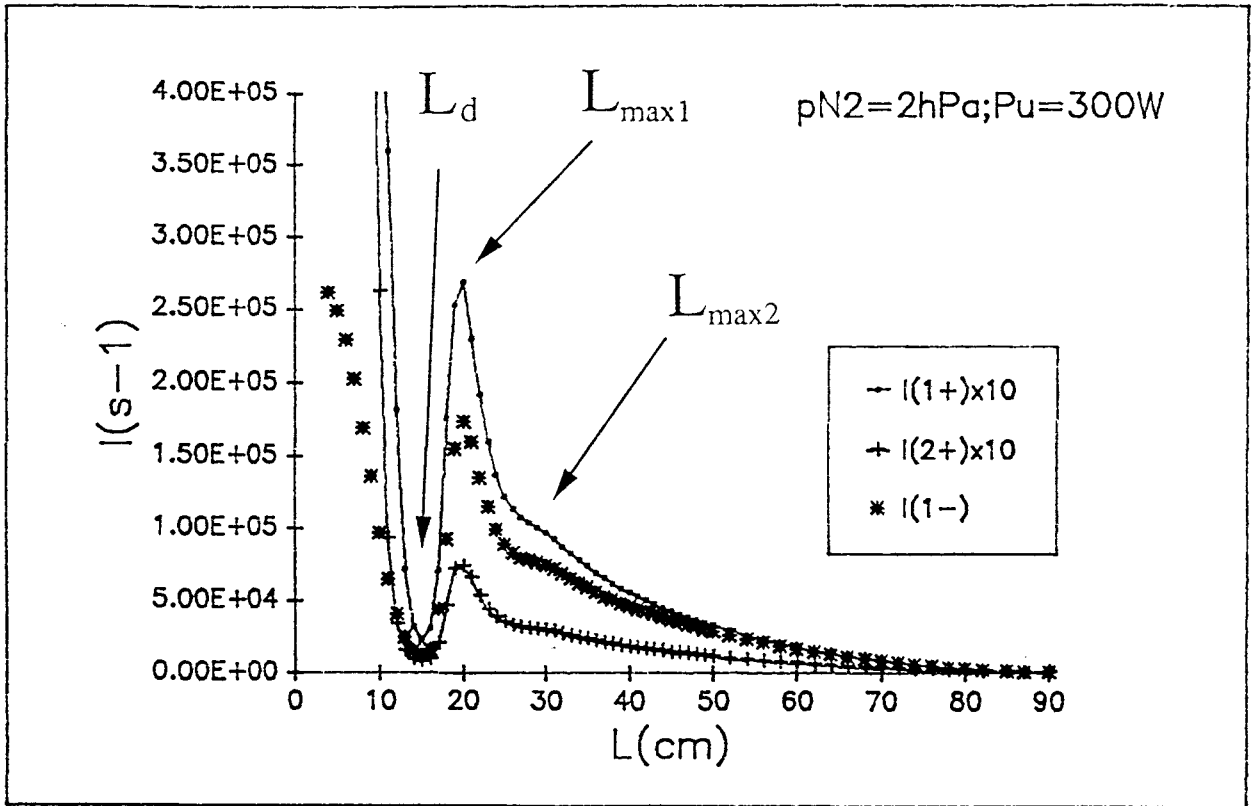


Figure I-4-1 Distribution spatiale des intensités des systèmes 1+, 2+ et 1- à 2 hPa

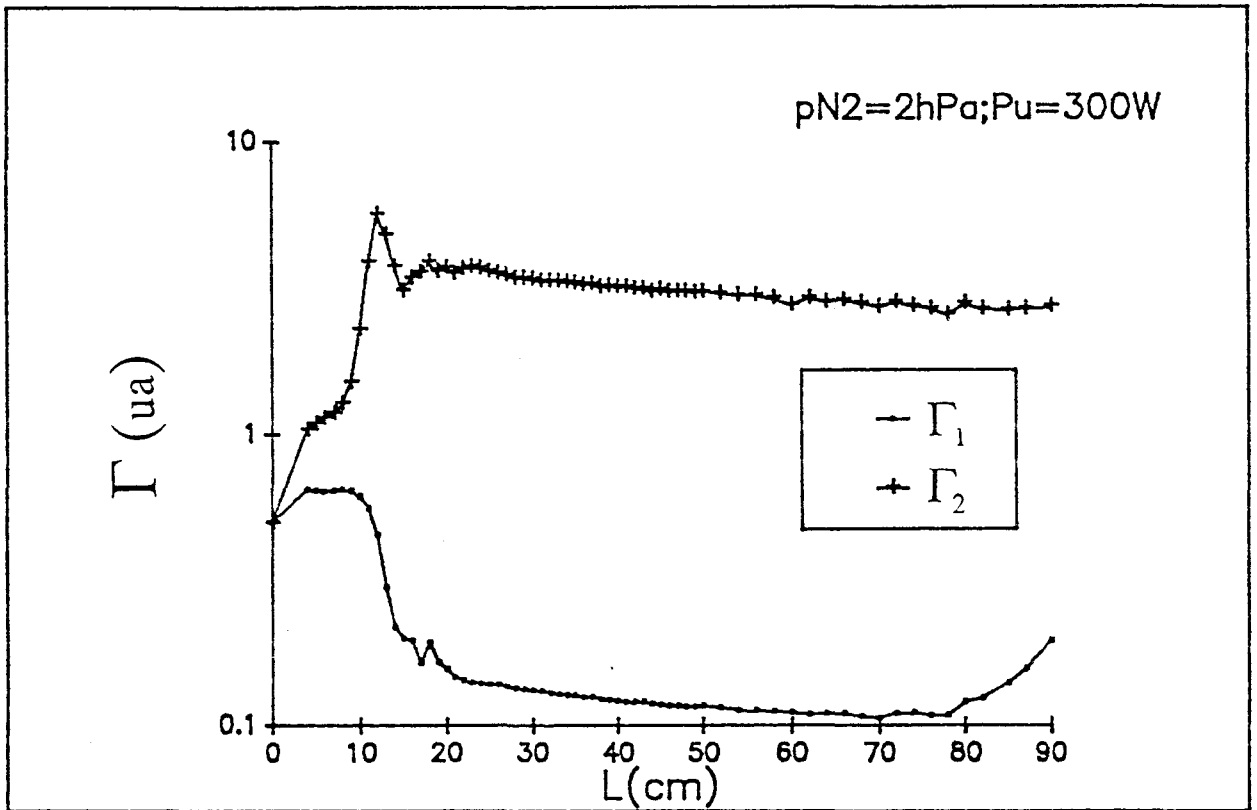


Figure I-4-2 Distribution spatiale des rapports  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  à 2 hPa



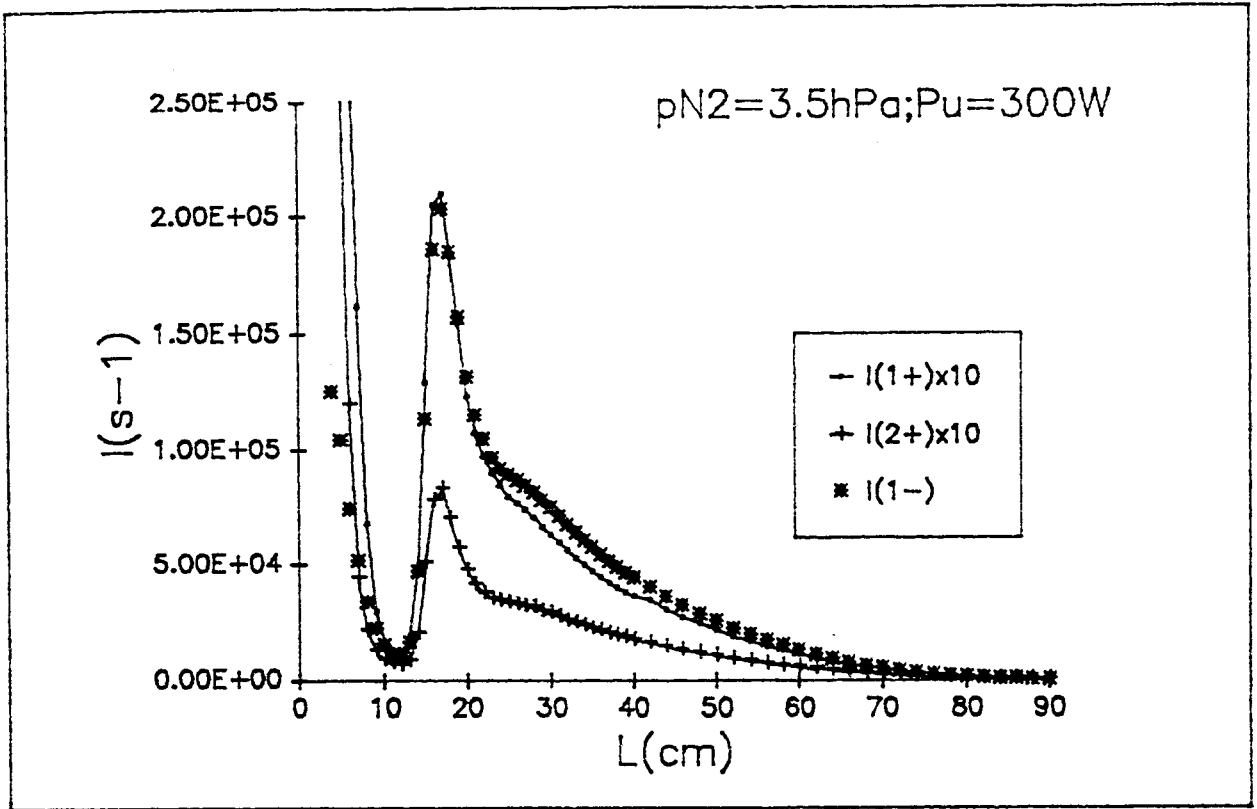


Figure I-4-3 Distribution spatiale des intensités des systèmes 1<sup>+</sup>, 2<sup>+</sup> et 1<sup>-</sup> à 3,5 hPa

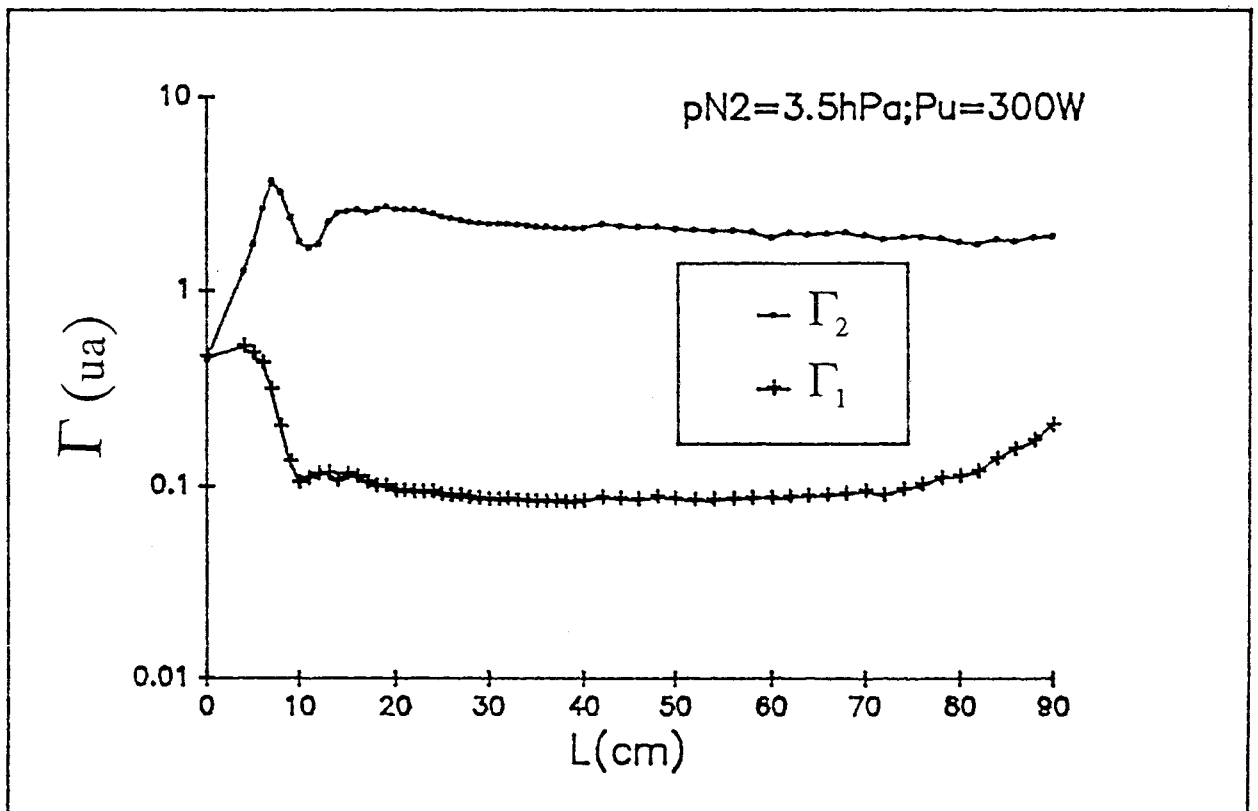


Figure I-4-4 Distribution spatiale des rapports  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  à 3,5 hPa

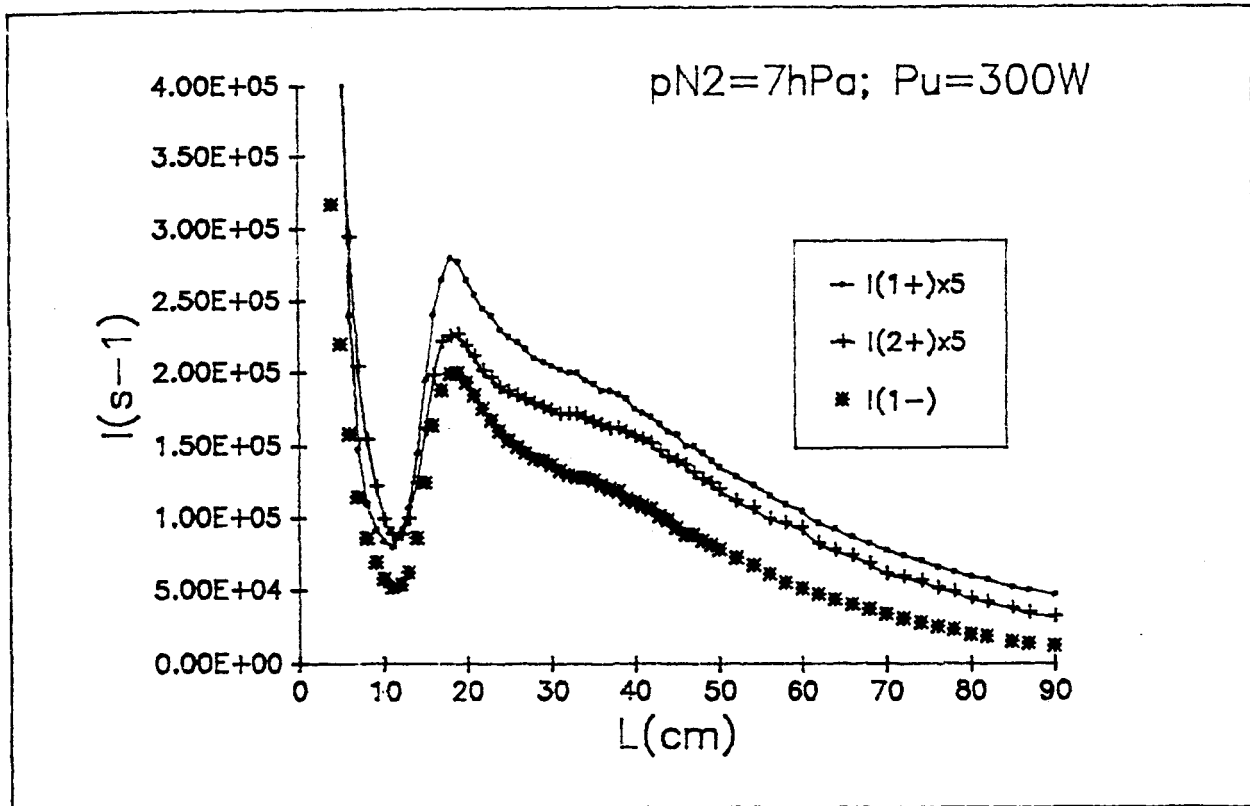


Figure I-4-5 Distribution spatiale des intensités des systèmes  $1^+$ ,  $2^+$  et  $1^-$  à 7 hPa

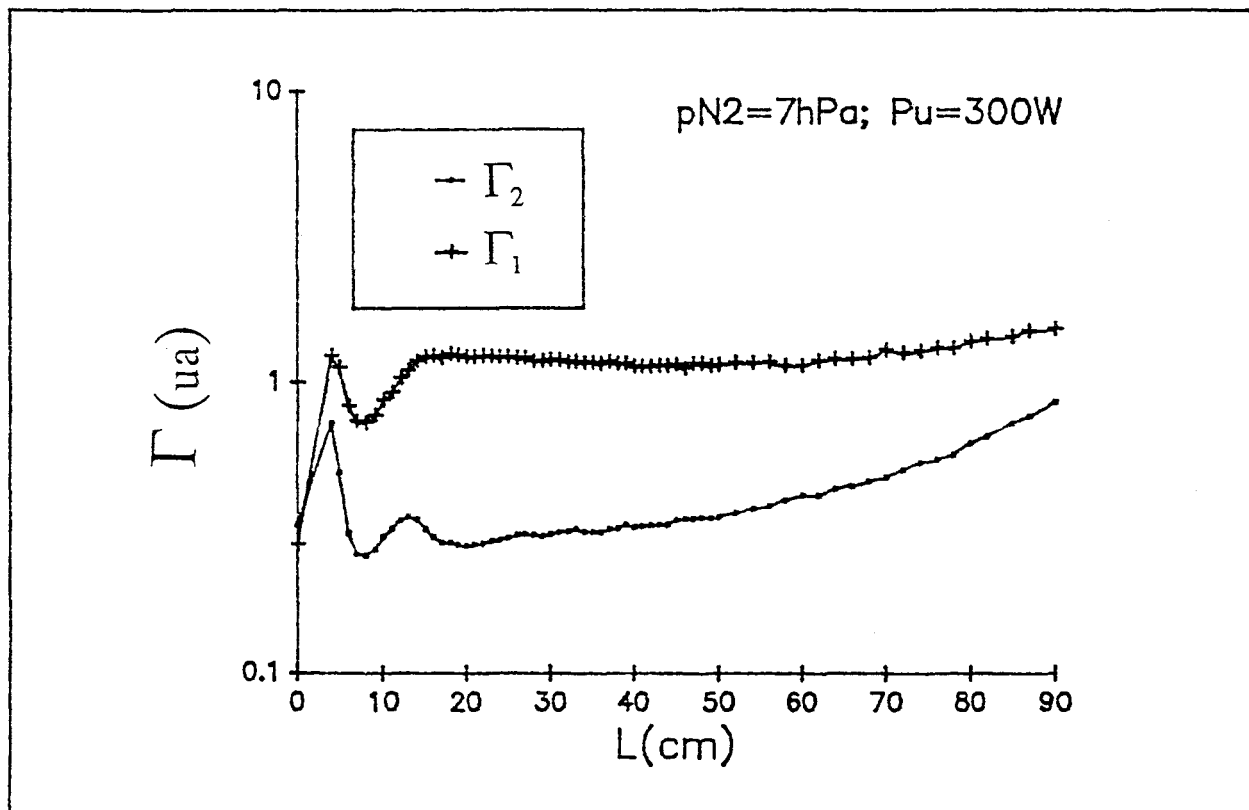


Figure I-4-6 Distribution spatiale des rapports  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  à 7 hPa

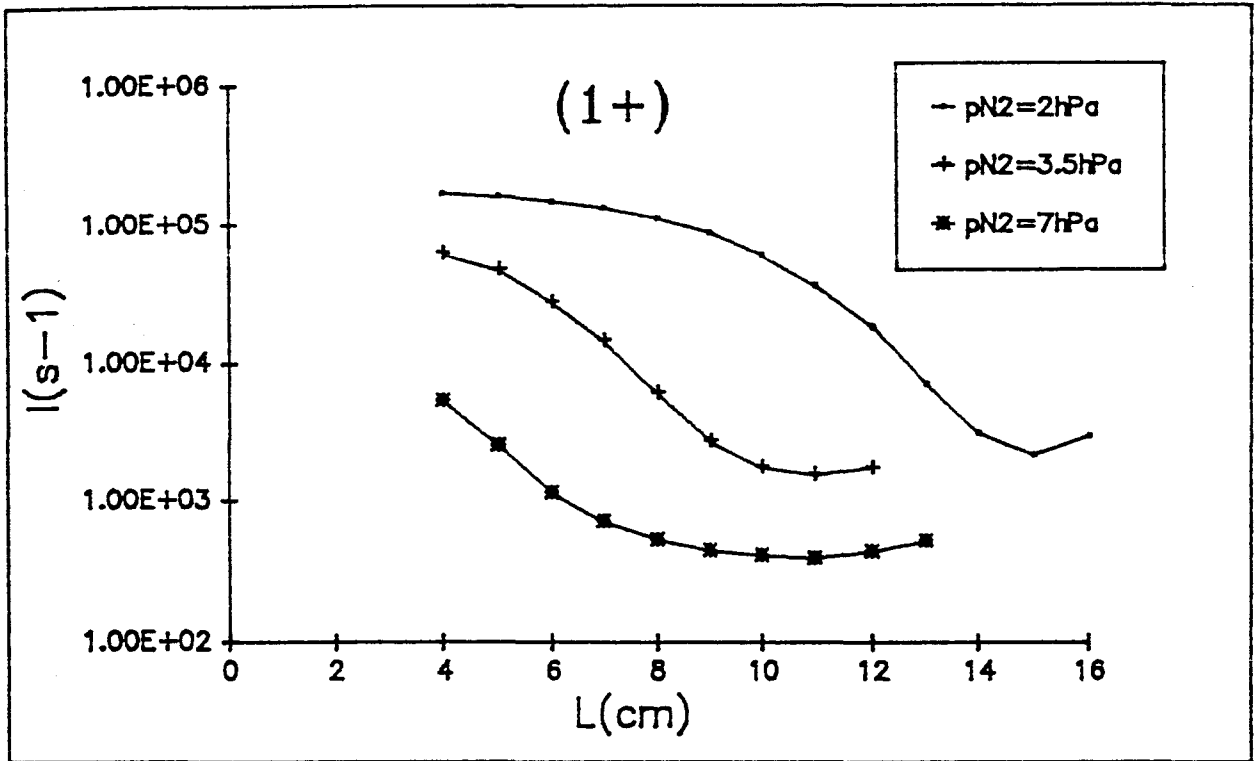


Figure I-4-7 Profils d'intensité des émissions du système 1<sup>+</sup> dans la décharge pour les trois pressions 2, 3,5 et 7 hPa.

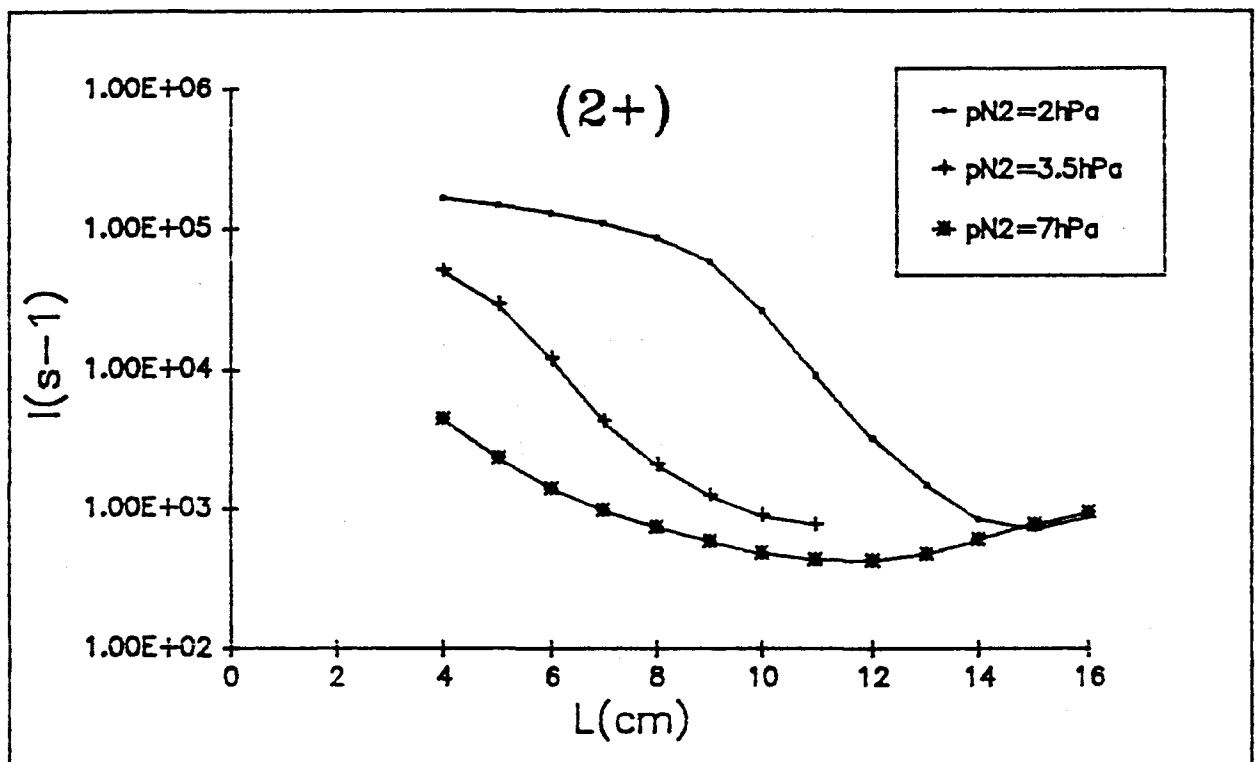


Figure I-4-8 Profils d'intensité des émissions du système 2<sup>+</sup> dans la décharge pour les trois pressions 2, 3,5 et 7 hPa.

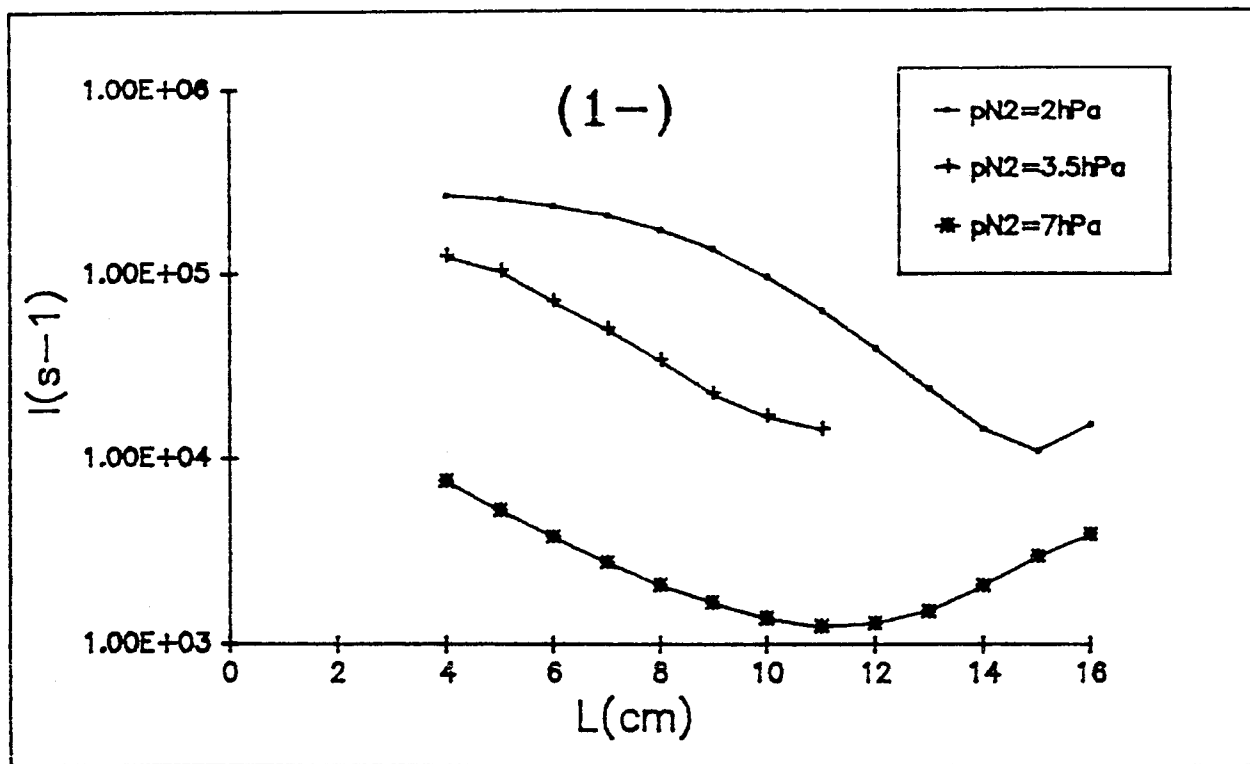


Figure I-4-9 Profils d'intensité des émissions du système 1- dans la décharge pour les trois pressions 2, 3,5 et 7 hPa.

#### I-4-1-1-1-b) Longueur de la décharge ( $L_d$ )

La fin de la décharge est caractérisée par un minimum d'intensité des trois systèmes pour une même valeur de L (ou de t). On notera celle-ci  $L_d$  et  $t_d$  le temps correspondant. On adoptera pour  $L_d$  la définition suivante :

$$L_d = \text{Inf } L(I = I_{\min}) \quad (\text{I-12})$$

Le tableau I-4-2 résume les valeurs de  $L_d$  et  $t_d$  déterminées à partir des figures I-4-7, I-4-8 et I-4-9.

Pression (hPa)	2	3.5	7
$L_d$ (cm)	$15 \pm 1$	$11 \pm 1$	$11 \pm 1$
$t_d$ (ms)	$24,3 \pm 1,6$	$18,3 \pm 1,6$	$18,5 \pm 1,7$

Tableau I-4-2

Les valeurs de  $L_d$  sont assez voisines de celles de  $L_2$  dans le cas de  $I(1^-)$ .

#### I-4-1-1-1-c) $\Gamma_1, \Gamma_2$

A 2 et 3,5 hPa,  $\Gamma_1$  présente un maximum peu marqué (respectivement Fig. I-4-2, I-4-4), beaucoup plus marqué à 7 hPa (Fig. I-4-6).  $\Gamma_2$  présente dans tous les cas un maximum très marqué. Les valeurs de  $L(t)$  correspondant à la fin de la décroissance depuis la valeur maximum de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  sont identiques et voisines de  $L_d$  (15 cm (24,3 ms) pour 2 hPa, 12 (20 ms) pour 3,5 hPa) sauf à la pression de 7 hPa où elle vaut 8 cm (13,5 ms) ( $L_d = 11$  cm,  $t_d = 18,5$  ms)).

#### I-4-1-1-2) Ionisation Secondaire (IS)

Elle prend naissance à la distance  $L_d$  (temps  $t_d$ ).

##### I-4-1-1-2-a) $L_{max}, t_{max}$

L'allure semblable des trois systèmes: présence d'un maximum principal très intense et d'un maximum secondaire moins marqué, permet de définir une valeur unique de  $L$  (donc de  $t$ ) pour les trois systèmes, afin de caractériser ces maxima. On notera ( $L_{max1}, t_{max1}$ ) le couple définissant le premier maximum et ( $L_{max2}, t_{max2}$ ) celui définissant le second maximum. Les temps d'apparition de ces maxima figurent dans le tableau I-4-3 :

$p_{N_2}$ (hPa)	$L_{max1}$ (ms)	$t_{max1}$ (ms)	$L_{max2}$ (ms)	$t_{max2}$ (ms)	Figure n°
2	$21,0 \pm 1$	$34,0 \pm 1,6$	$32,1 \pm 1$	$52,0 \pm 1,6$	I-4-1
3.5	$17,0 \pm 1$	$28,2 \pm 1,6$	$26,0 \pm 1$	$43,1 \pm 1,6$	I-4-3
7	$18,4 \pm 1$	$31,0 \pm 1,7$	$38,0 \pm 1$	$64,0 \pm 1,7$	I-4-5

Tableau I-4-3

##### I-4-1-1-2-b) $\Gamma_1, \Gamma_2$ et $L_f, t_f$

L'étude spatiale de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  (Fig. I-4-2, I-4-4, I-4-6) montre que  $\Gamma_1, \Gamma_2$  varient peu au delà de  $L_{max1}$  dans la zone IS, puis augmentent fortement dans la zone intermédiaire ZI.  $\Gamma_1$  est

lentement décroissant le long de l'IS depuis  $L_{\max 1}$  à 2 et 3,5 hPa (Fig. I-4-2 et I-4-4), mais est croissant à 7 hPa. (Fig. I-4-6). Notons que la fin de l'IS est assez délicate à apprécier, étant donné le caractère diffus des variations des émissions dans cette dernière zone. Le temps  $t_{fi}$ ,  $i = 1, 2$ , déduit de  $L_{fi}$ , caractérise approximativement la fin du corps de l'IS où l'on peut considérer que  $\Gamma_1$  est quasiment constant. On peut se donner le critère suivant :

$$\frac{\Delta \Gamma_i}{\langle \Gamma_i \rangle} = 0,5 \quad (I-13)$$

où  $\Delta \Gamma_i = \Gamma_{i\max} - \Gamma_{i\min}$  et  $\langle \Gamma_i \rangle = \frac{\Gamma_{i\max} + \Gamma_{i\min}}{2}$ , valeur moyenne non pondérée de  $\Gamma_i$ . On déduit alors la valeur de  $L_{fi}$  ( $t_{fi}$ ) pour laquelle on a la relation  $\Gamma_i > \Gamma_{i\max}$  (Tableau I-4-4).

Pression (hPa)	2	3.5	7
$\Gamma_{1\min}$	0,11	0,085	0,28
$\Gamma_{1\max}$	0,18	0,14	0,47
$\langle \Gamma_1 \rangle$	0,15	0,11	0,38
$L_{f1}$ (cm)	$87 \pm 1$	$89 \pm 1$	$68 \pm 1$
$t_{f1}$ (ms)	$141 \pm 1,6$	$146 \pm 1,6$	$114 \pm 1,7$
$\Gamma_{2\min}$	2,64	1,80	1,10
$\Gamma_{2\max}$	4,40	3	1,90
$\langle \Gamma_2 \rangle$	3,52	2,4	1,5
$L_{f2}$ (cm)	> 90	> 90	> 90
$t_{f2}$ (ms)	> 146	> 148	> 152

Tableau I-4-4

Le tableau I-4-4 indique que  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  ne permettent pas d'aboutir à la même valeur de  $t_f$ . On choisit arbitrairement pour définir  $t_f$ , la valeur pour laquelle le critère  $\frac{\Delta\Gamma_1}{\langle\Gamma_1\rangle} = 0,5$  est satisfait.

#### I-4-1-1-2-c) $L_p, t_p$

Connaissant  $(L_d, t_d)$  et  $(L_f, t_f)$ , on peut ainsi estimer la longueur approximative,  $L_p$ , de l'IS, à laquelle correspond le temps  $t_p$ . On a :

$$L_p = L_f - L_d \quad (I-14)$$

On obtient donc les valeurs indiquées dans le tableau I-4-5.

Pression (hPa)	2	3.5	7
$L_p$ (cm)	$72 \pm 3$	$78 \pm 3$	$57 \pm 3$
$t_p$ (ms)	$116 \pm 5$	$129 \pm 5$	$96 \pm 5$

Tableau I-4-5

#### I-4-1-1-3) Post-Décharge Lointaine (PDL)

La distance  $L_{f1}$  indique le début de la zone intermédiaire entre IS et PDL. Ces deux régions sont caractérisées par :

- un faible niveau de signal par rapport aux deux zones décrites précédemment, D et IS.
- une croissance importante de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ .

La PDL est caractérisée par une valeur élevée des rapports  $\alpha = \frac{[N_2(B)_{v=11}]}{[N_2^+(B)_{v=0}]}$  et  $\beta = \frac{[N_2(B)_{v=11}]}{[N_2(C)_{v=0}]}$ . On choisit arbitrairement de définir la PDL comme une zone pour laquelle :

$$\alpha > 10^3 \quad (I-15)$$

On notera  $\Gamma_1^*$  la valeur limite inférieure de  $\Gamma_1$  dans la PDL. Elle vaut 2,3. On déduit ainsi la valeur  $L^*$  de  $L$  pour laquelle  $\Gamma_1 = \Gamma_1^*$ . On regroupe dans le tableau I-4-6 les résultats obtenus par extrapolation à partir des figures I-4-4, I-4-6 et I-4-8.

Pression (hPa)	2	3.5	7
$L^*(\text{cm})$	$105 \pm 2$	$110 \pm 2$	$116 \pm 2$
$t^*(\text{ms})$	$170 \pm 3,2$	$182 \pm 3,2$	$196 \pm 3,4$

Tableau I-4-6

### I-4-1-2) Distribution vibrationnelle ( $1^+$ , $p_{N_2}=3,5$ hPa)

Une estimation de la température vibrationnelle  $T_v$  de l'état  $N_2(B^3\Pi_g)$  a été faite à partir des émissions des séquences  $\Delta v = -4$  et  $-3$ . La figure I-4-10 illustre la dépendance de  $T_v$  par rapport à  $L$ . Remarquons que  $T_v$  est maximum dans la décharge en  $L = 0$ , où elle vaut 9900 K.

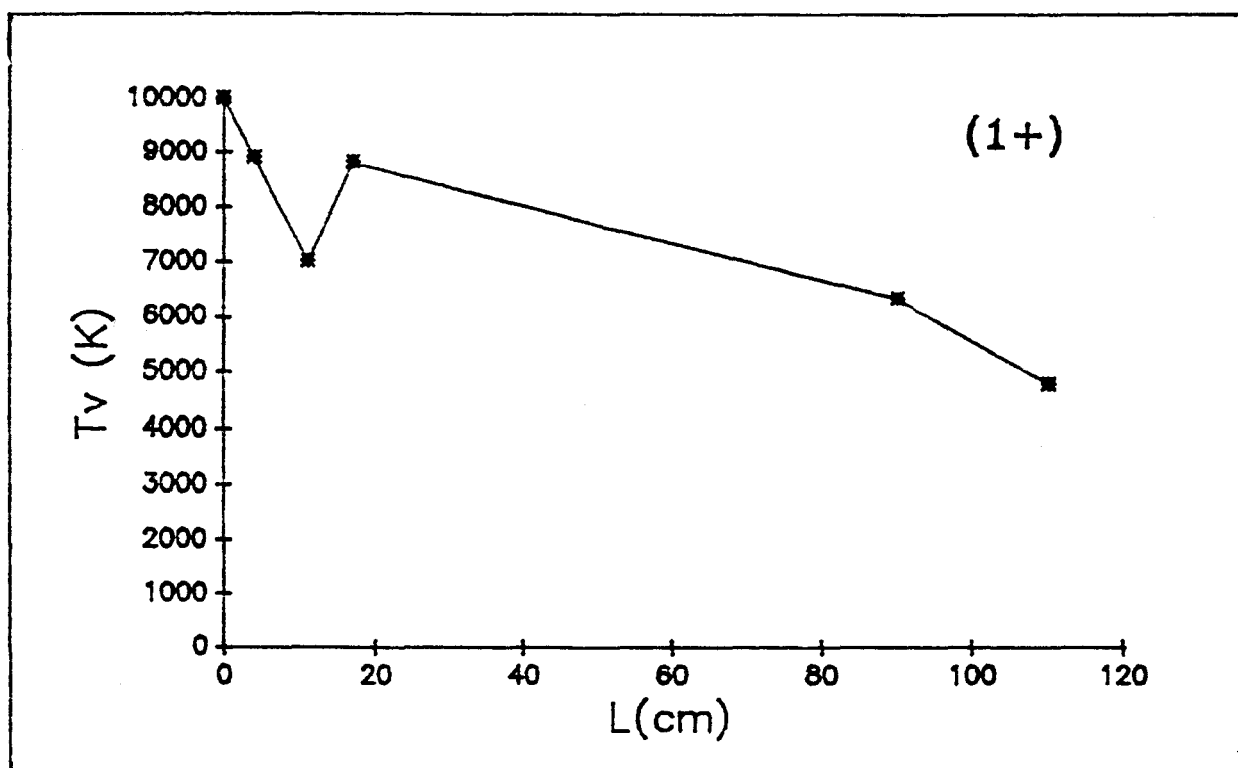


Figure I-4-10 Profil longitudinal de température vibrationnelle de  $N_2(B^3\Pi_g)_v$  pour les niveaux  $v \leq 8$



$T_v$  en  $L = L_{\max 1}$  (IS) est voisine de celle obtenue en  $L = 4$  cm. Pour  $L \geq L_{\max 1}$ ,  $T_v$  décroît dans l'IS pour atteindre 6300 K en  $L = L_f = 90$  cm. La température vibrationnelle  $y$  décroît rapidement pour atteindre 4800 K en  $L = 110$  cm =  $L^*$ .

Certains niveaux vibrationnels présentent des écarts de peuplement par rapport à la distribution de Boltzmann ayant servie pour le calcul de  $T_v$ . En particulier, les niveaux  $v = 11, 12$  sont sous-peuplés en D (Fig. I-4-11),  $v = 5, 6, 10$  faiblement surpeuplés en  $L = L_{\max 1}$  (Fig. I-4-12) et  $v = 10, 11, 12$  très surpeuplés en  $L = 90$  cm =  $L_f$  (Fig. I-4-13) et  $L = L^* = 110$  cm (Fig. I-4-14), respectivement dans les zones ZI et PDL. La valeur de  $T_v$  ainsi que la distribution vibrationnelle en  $L = 90$  cm décrivent un état intermédiaire entre le système d'émission caractérisant l'IS et la PDL où le système d'émission à partir des niveaux  $v = 9, 10, 11$  et  $12$  de  $N_2(B^3\Pi_g)_v$  est prédominant (luminescence de Lewis-Rayleigh).

Par ailleurs, nous avons contrôlé l'existence des émissions provenant des niveaux  $v$  élevés de  $N_2(B^3\Pi_g)_v$  dans la décharge comme dans l'IS. Les émissions de  $1^+$  en D (I-4-15a) et en IS (I-4-15b) pour les niveaux  $N_2(B^3\Pi_g)_v$  où  $v = 11, 17$  et  $18$  ont été enregistrées. Les évolutions relatives des transitions 11-6, 17-12 et 18-13 sont comparées dans le tableau I-4-7. En prenant comme référence d'intensité ( $I = 10$ ) pour la transition 11-6, on obtient le résultat représenté par le tableau I-4-7.

	I(1 <sup>+</sup> (11-6))	I(1 <sup>+</sup> (17-12))	I(1 <sup>+</sup> (18-13))
D(L = 4 cm)	10,0	3,9	3,0
IS(L = L <sub>max1</sub> )	10,0	8,7	6,8

**Tableau I-4-7**

On constate ainsi que les niveaux 17, 18 sont plus peuplés dans l'IS qu'en D par rapport aux niveaux  $v \leq 11$ . On retrouve bien la même évolution que celle observée par Beale [Beal I]. Notons que les niveaux  $v \geq 13$  sont prédissociatifs et que leur durée de vie radiative estimée à  $2,7 \mu s$  [Gil I] n'est donc pas représentative de leur durée de vie réelle. Leur observation indique une population relativement importante.

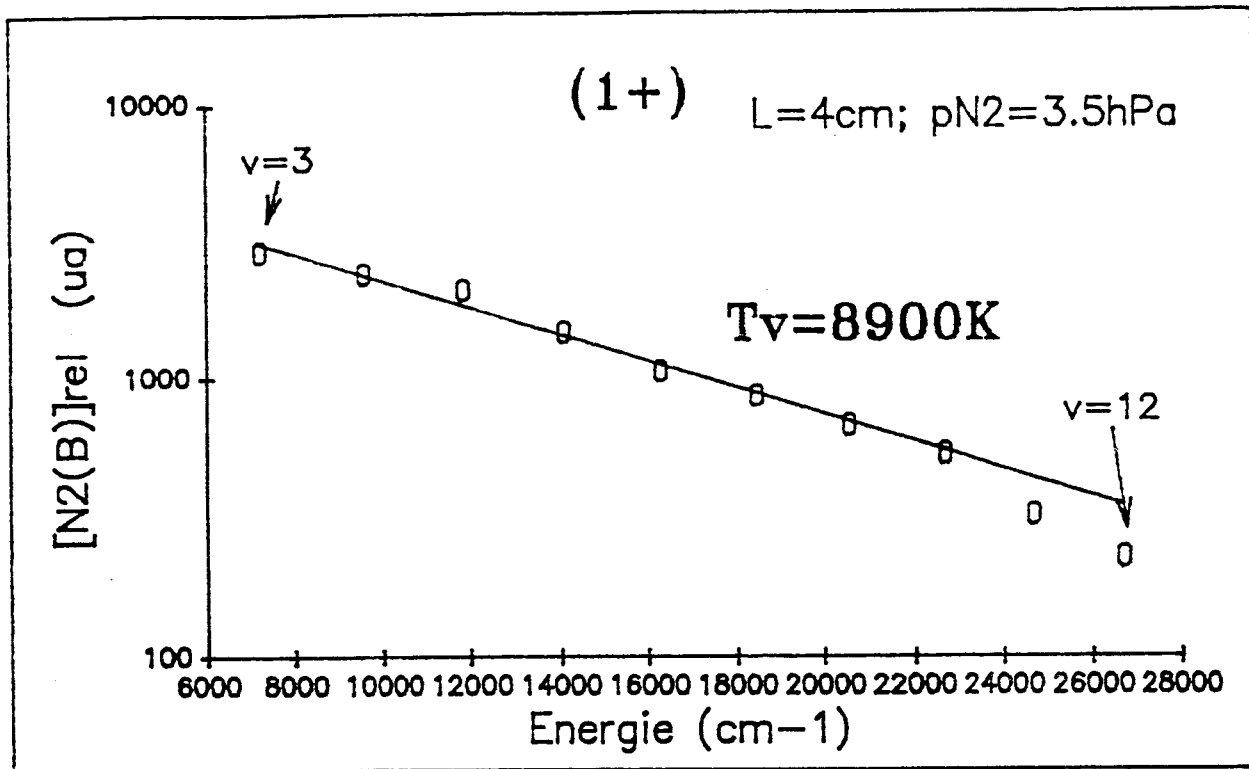


Figure I-4-11 Distribution vibrationnelle de  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)_v$  pour les niveaux  $3 \leq v \leq 12$  en  $L = 4 \text{ cm}$  (D) à  $p_{\text{N}_2} = 3,5 \text{ hPa}$ ,  $P_u = 300 \text{ W}$

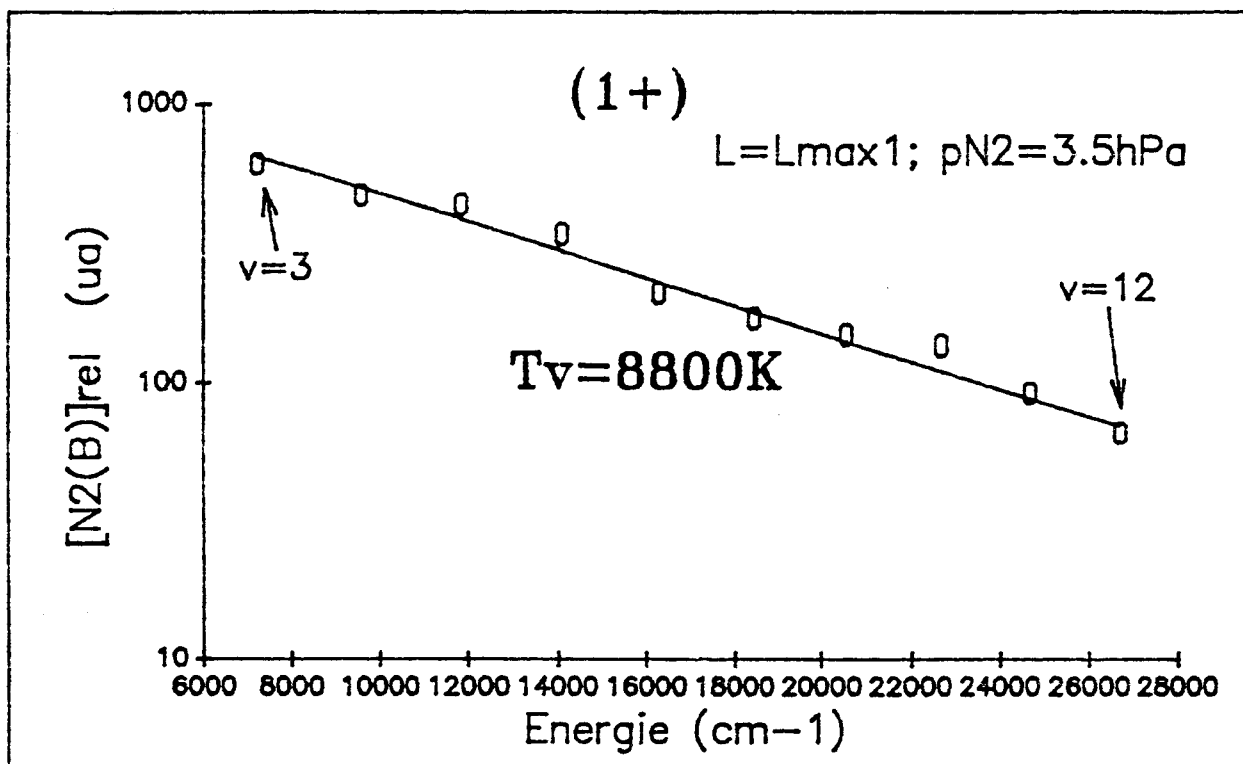


Figure I-4-12 Distribution vibrationnelle de  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)_v$  pour les niveaux  $3 \leq v \leq 12$  en  $L = L_{\text{max}1}$  (IS) à  $p_{\text{N}_2} = 3,5 \text{ hPa}$ ,  $P_u = 300 \text{ W}$

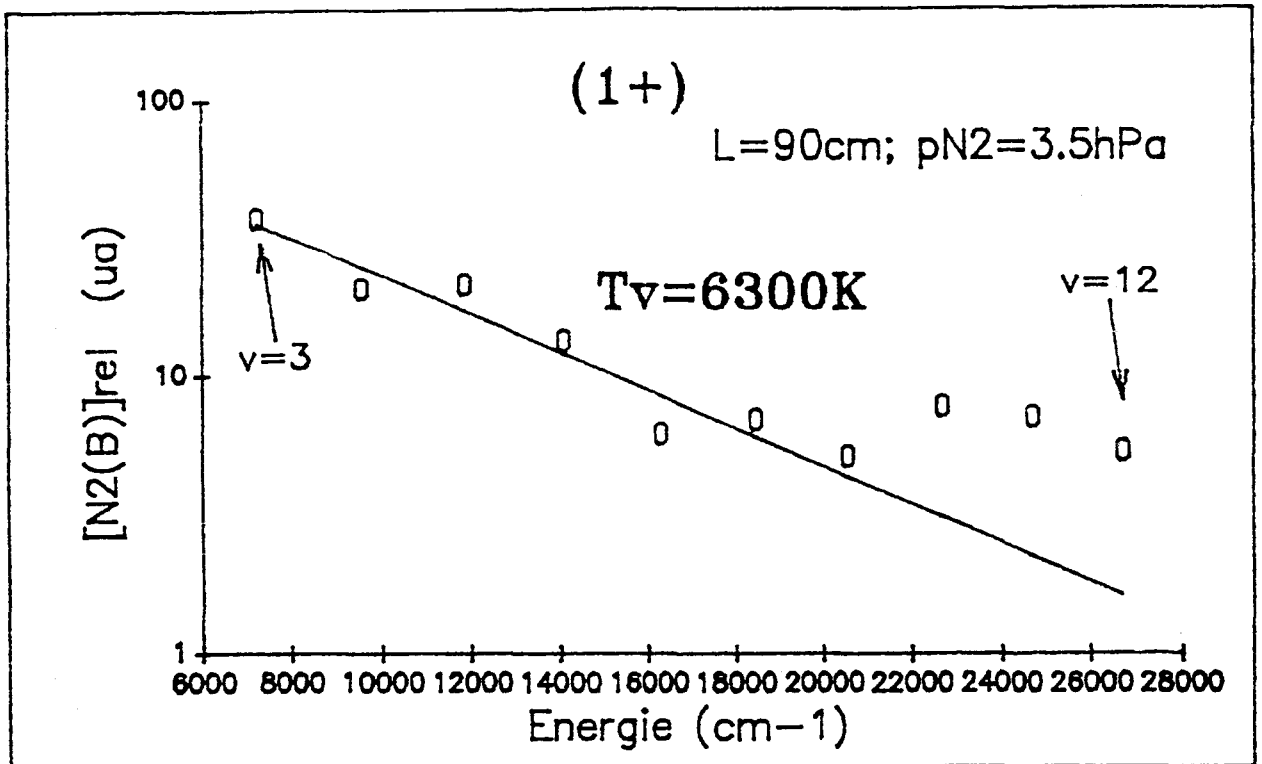


Figure I-4-13 Distribution vibrationnelle de  $N_2(B^3\Pi_g)_v$  pour les niveaux  $3 \leq v \leq 12$  en  $L = 90$  cm (ZI) à  $p_{N_2} = 3,5$  hPa,  $P_u = 300$  W

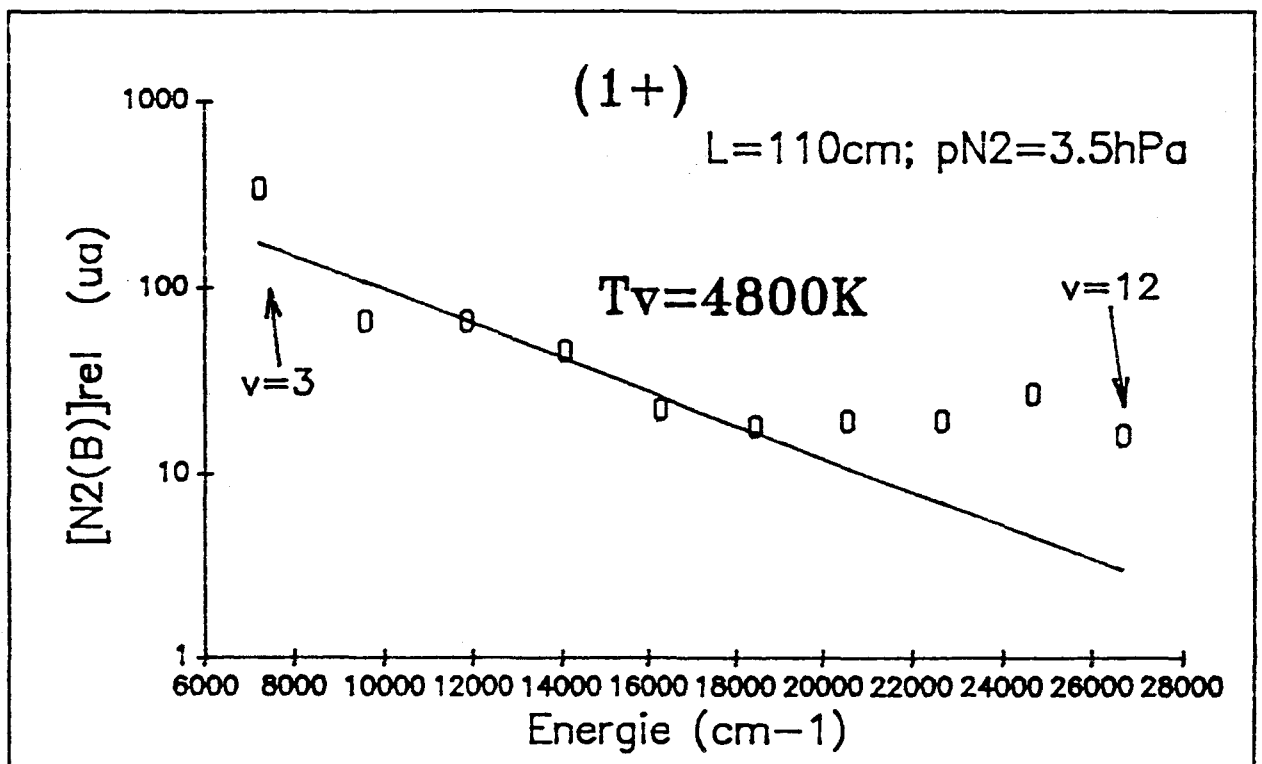


Figure I-4-14 Distribution vibrationnelle de  $N_2(B^3\Pi_g)_v$  pour les niveaux  $3 \leq v \leq 12$  en  $L = 110$  cm (PDL) à  $p_{N_2} = 3,5$  hPa,  $P_u = 300$  W

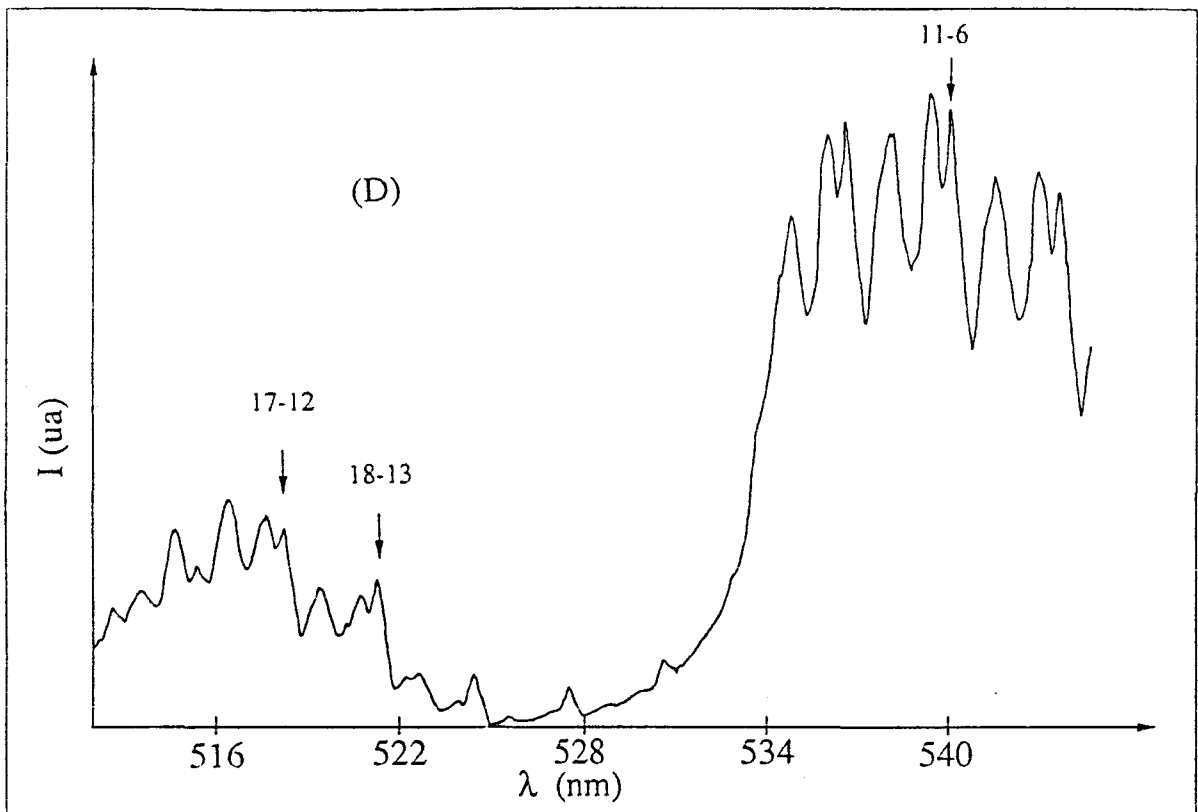


Figure I-4-15a Spectre des émissions de  $N_2(B^3\Pi_g)_v'$  mettant en particulier en évidence les niveaux  $v'=17,18$  et  $11$  en  $L = 4$  cm (D) à  $p_{N_2} = 3,5$  hPa,  $P_u = 300$  W

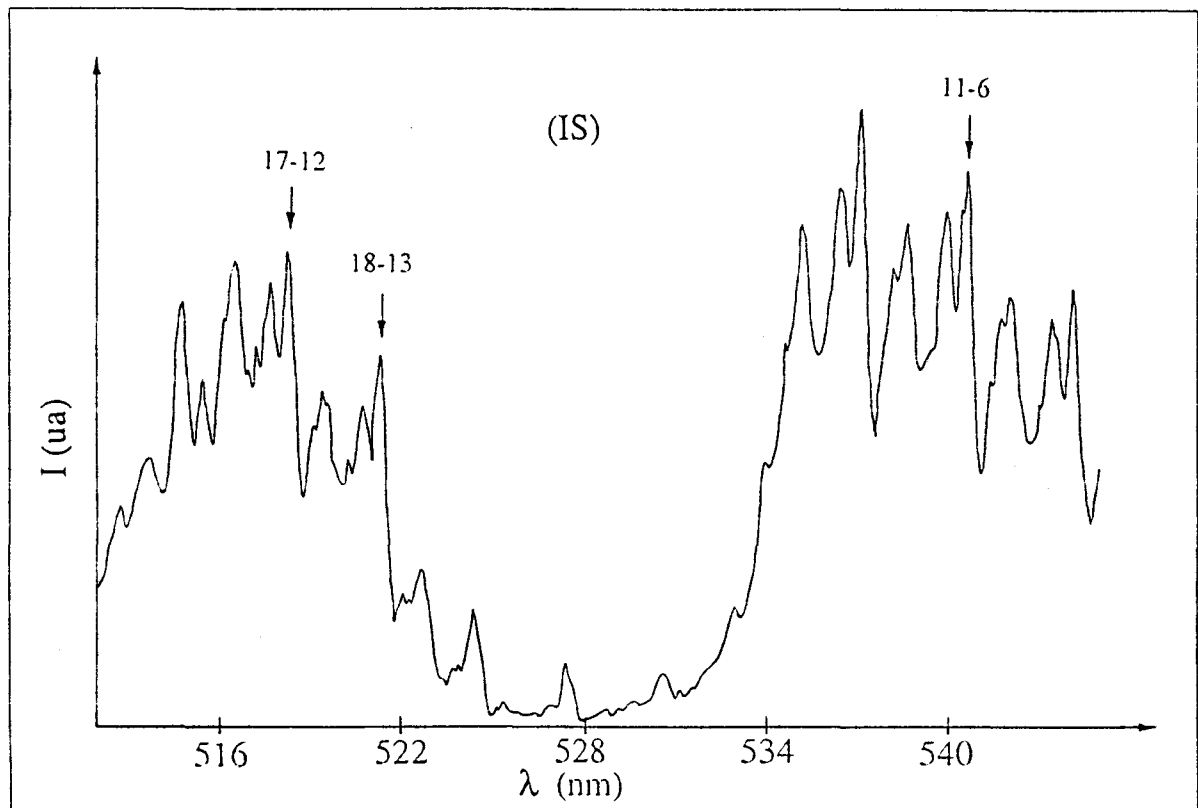


Figure I-4-15b Spectre des émissions de  $N_2(B^3\Pi_g)_v'$  mettant en particulier en évidence les niveaux  $v'=17,18$  et  $11$  en  $L = L_{max1}$  (IS) à  $p_{N_2} = 3,5$  hPa,  $P_u = 300$  W

### I-4-1-3) Estimation de la température du gaz

Dans le volume du plasma, la température cinétique du gaz  $T_g$  et la température de rotation des molécules  $T_r$  sont en équilibre. La mesure de  $T_g$  n'est pas toujours possible dans les domaines où celle-ci est inférieure à 1000 K. La structure rotationnelle du spectre d'émission du  $1^-$  est cependant, pour cette gamme de température, assez développée pour permettre la mesure de  $T_g$ . Lorsque l'intensité de l'émission est suffisamment élevée, il est ainsi possible de résoudre cette structure rotationnelle du spectre de la transition  $N_2^+(B \rightarrow X)$ . Cette méthode a notamment été utilisée par Nassar et Czernichowski [Nas I] pour des mesures de  $T_g$  dans les arcs.

#### I-4-1-3-1) Calcul de l'intensité de rotation-vibration

##### I-4-1-3-1-a) Intensité émise

La transition s'effectue entre l'état  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v', K', J')$  et l'état  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v'', K'', J'')$ .

Les nombres  $v$ ,  $K$  et  $J$  représentent respectivement le nombre quantique de vibration, de rotation pur et de rotation total défini par :

$$\vec{J} = \vec{K} + \vec{S} \quad \text{avec } J = K \pm \frac{1}{2} \quad (\text{I-16})$$

où  $\vec{S}$  est le vecteur de spin de la molécule. Notons que cette molécule satisfait le cas (b) de Hund [Kov I], [Her I].

L'intensité d'une raie  $i$  d'émission est donnée par:

$$I_{ei} = A |R_e|^2 |R_{vib}^{v'v''}|^2 S_{JJ''} e^{-\left(\frac{hcF_{J'}}{kT_r}\right)} \quad (\text{I-17})$$

où  $|R_e|$  est le moment dipolaire électrique,  $|R_{vib}^{v'v''}|$  la force de bande vibrationnelle,  $S_{JJ''}$  la force de raie rotationnelle ou facteur de Höln-London et  $F_{J'}$  est le terme spectral rotationnel de l'état supérieur.  $c$ ,  $k$  et  $h$  sont respectivement la vitesse de la lumière, la constante de Boltzmann et la constante de Planck. Le coefficient  $A$  s'écrit :

$$A = \frac{64}{3} \pi^4 c \nu^4 \frac{[N_2^+(B)]_0}{Q} e^{-\left(\frac{hcE}{kT_v}\right)} \quad (\text{I-18})$$

où  $\nu$  est la fréquence de la transition correspondant à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $Q$  la fonction de partition et  $E$  la somme des termes spectraux électronique et vibrationnel de l'état

électronique supérieur.  $T_v$  et  $[N_2^+(B)]_0$  sont respectivement la température vibrationnelle et la densité totale de  $N_2^+(B)$ .

Nous avons utilisé les transitions ( $v' = 0, v'' = 0$ ) et ( $v' = 1, v'' = 1$ ) pour déterminer  $T_g \approx T_r$ . Dans ces bandes, les branches P ( $\Delta J = -1$ ) et R ( $\Delta J = 1$ ) sont superposées de telle manière que  $\sigma = \frac{1}{\lambda}$  satisfait la relation  $\sigma_{R(K)} = \sigma_{P(K+2)}$  [Nas I]. Les raies d'une même branche présentent une alternance d'intensité, les raies paires étant deux fois plus intenses que les raies impaires. A partir de ces considérations, on peut alors écrire l'intensité d'une raie  $i$  :

$$I_{ei} = a \phi [N_2^+(B)]_0 \sigma^4 A_{v'v''} S_{J'J''} \delta_{0j} e^{-\left(\frac{hcF_{J'}}{kT_r}\right)} \quad (I-19)$$

où  $A_{v'v''}$  est la probabilité de transition de la bande vibrationnelle, proportionnelle à  $|R_{vib}^{v'v''}|^2$ ;

on a  $\phi = 1$  pour  $K''$  pair et  $\phi = \frac{1}{2}$  pour  $K''$  impair.  $\delta_{0j}$ , le rapport  $\frac{[N_2^+(B)_{v=j}]}{[N_2^+(B)_{v=0}]}$ , est défini comme paramètre d'ajustement des transitions (0, 0) et (1, 1) et  $a$  est une constante multiplicative. Le terme spectral  $F_J(K')$  prend en principe en compte la dégénérescence de  $J'$ . La structure fine n'étant pas résolue dans notre cas, nous prenons pour  $F_J$  l'expression ne dépendant que de  $K'$ :

$$F(K') = B_v K'(K'+1) - D_v K'(K'+1)^2 \quad (I-20)$$

où  $B_v$  et  $D_v$  sont les constantes rotationnelles décrivant respectivement la toupie symétrique et le terme centrifuge calculés d'après [Kov I] :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \delta_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \quad (I-21)$$

$$D_v = D_e + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right); D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \quad (I-22)$$

Les coefficients  $B_e, \alpha_e, \gamma_e, \delta_e$  et  $\omega_e$  sont les constantes de vibration de l'état électronique considéré. Leurs valeurs ont été prises dans [Lah I].

Les forces de raie  $S_{J'J''}(\sigma)$  doivent être calculées en tenant compte de la dégénérescence de  $J = J'$ . Suivant le type transition, P ou R, l'expression de  $S_{J'J''}$  est donnée par [Kov I]:

$$S_P(J) = \frac{(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{J} \quad (I-23)$$

$$S_R(J) = \frac{(J + \frac{3}{2})(J + \frac{1}{2})}{(J + 1)} \quad (I-24)$$

En substituant K à J par la relation  $J_{\pm\frac{1}{2}} = K \pm \frac{1}{2}$ , on a:

$$S_P(K) = \frac{K(K-1)}{(K-\frac{1}{2})} \quad (J_{-\frac{1}{2}}) \quad (I-25)$$

$$= \frac{K(K+1)}{(K+\frac{1}{2})} \quad (J_{+\frac{1}{2}}) \quad (I-26)$$

$$S_R(K) = \frac{K(K+1)}{(K-\frac{1}{2})} \quad (J_{-\frac{1}{2}}) \quad (I-27)$$

$$= \frac{(K+1)(K+2)}{(K+\frac{3}{2})} \quad (J_{+\frac{1}{2}}) \quad (I-28)$$

On peut ainsi décrire l'intensité totale émise,  $I_e$ , sur un intervalle  $[\lambda_1(\text{nm}) = 387,0 \dots \lambda_2(\text{nm}) = 391,5]$  ou  $[\sigma_1(\text{cm}^{-1}) = 25540 \dots \sigma_2(\text{cm}^{-1}) = 25840]$  en tenant compte de la contribution de chaque raie rotationnelle :

$$I_e(\sigma) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^1 I_{ei}(v', v'', J_i, T_i) \delta(\sigma - \sigma_i) \delta_{0j} \quad (I-29)$$

où N est le nombre total de raies et  $\delta(\sigma - \sigma_i)$  la fonction de Dirac centrée sur  $\sigma_i$ .

#### I-4-1-3-1-b) Intensité enregistrée

L'intensité mesurée  $I_m(\sigma_o)$  au nombre d'onde  $\sigma_o$  s'exprime comme le produit de convolution de l'intensité émise  $I_e(\sigma_o)$  et de la fonction d'appareil  $T_a(\sigma, \sigma_o)$  :

$$I_m(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_e(\sigma_o) T_a(\sigma_o - \sigma) d\sigma_o \quad (I-30)$$

La fonction d'appareil  $T_a(\sigma_o - \sigma)$  centrée sur  $\sigma$  a été approximée par une fonction gaussienne de demi-largeur  $\Delta\sigma$  à  $\frac{1}{e}$ .

Son expression est :

$$T_a(\sigma_o - \sigma) = \frac{T_o}{\sqrt{2\pi\Delta\sigma}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_o - \sigma}{\Delta\sigma}\right)^2} \quad (I-31)$$

où  $T_0$  est une constante caractérisant la réponse du détecteur indépendante de  $\lambda$  sur le domaine étudié. On peut donc écrire:

$$I_m(\sigma) = \frac{T_0}{\sqrt{2\pi\Delta\sigma}} \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \sum_{i=1}^N I(v', v'', J_i, \sigma_i, T_r) \delta(\sigma_0 - \sigma_i) e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_0 - \sigma}{\Delta\sigma}\right)^2} d\sigma_0 \quad (I-32)$$

$$I_m(\sigma) = \frac{T_0}{\sqrt{2\pi\Delta\sigma}} \sum_{i=1}^N I_i(v', v'', J_i, T_r) e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_i - \sigma}{\Delta\sigma}\right)^2} \quad (I-33)$$

En ne préservant que les termes faisant intervenir les paramètres :  $\phi_i$ ,  $\sigma_i$ ,  $S_i(K_i)$ ,  $F_i(K_i)$ , on obtient :

$$I_m(\sigma) = \frac{b}{\Delta\sigma} \sum_{i=1}^N \phi_i \sigma_i^4 S_i(K_i) e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_i - \sigma}{\Delta\sigma}\right)^2} e^{-\left(\frac{hcF_i(K_i)}{kT_r}\right)} \quad (I-34)$$

avec  $b$  une constante englobant toutes les contributions non rotationnelles.

### I-4-1-3-1-c) Calcul du spectre théorique et comparaison avec l'expérience

Afin de positionner précisément les nombres d'onde, les données expérimentales de Dick et Al [Dic I] obtenues par spectroscopie à haute résolution ont été utilisées. Une échelle de 1000 points de calcul sur un domaine  $[\sigma_1 \dots \sigma_2]$  correspondant à  $300 \text{ cm}^{-1}$  a été utilisée, ce qui implique un pas de  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, à partir de l'expression (I-34), nous avons pu calculer  $I_m(\sigma)$  sur tout le domaine, en utilisant comme paramètres  $\Delta\sigma$ ,  $T_r$  et  $\delta_{01}$ . Deux exemples de calcul sont représentés par les figures I-4-16 et I-4-17, en comparaison avec les spectres expérimentaux pour  $T_r$  respectivement égale à 1900 K et 950 K. On constate un bon accord entre les spectres expérimentaux et calculés. Ceci implique en particulier que la fonction de distribution des niveaux rotationnels est bien en équilibre thermodynamique. On peut estimer l'erreur faite sur la mesure de  $T_r$  à environ  $\pm 50 \text{ K}$ . Notons que seule la transition (0, 0) est réellement exploitable pour la mesure de  $T_r$ . La valeur de  $\delta_{01}$  peut être donnée à titre indicatif. Elle est voisine de 0,15.



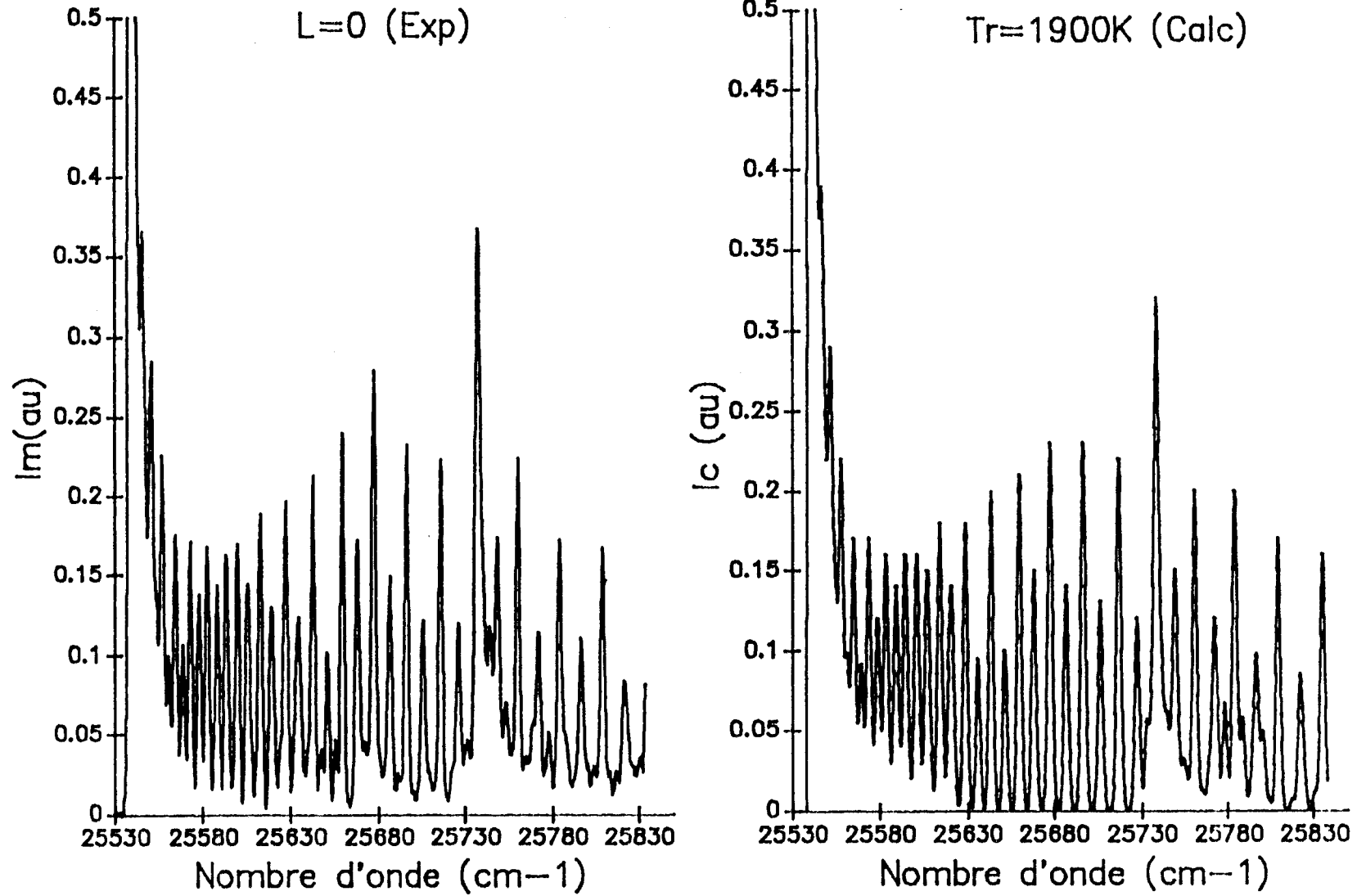


Figure I-4-16 Spectre expérimental dans les conditions  $p_{N_2} = 3,5$  hPa,  $P_u = 300$  W en décharge et spectre calculé pour  $T_r = 1900$  K.

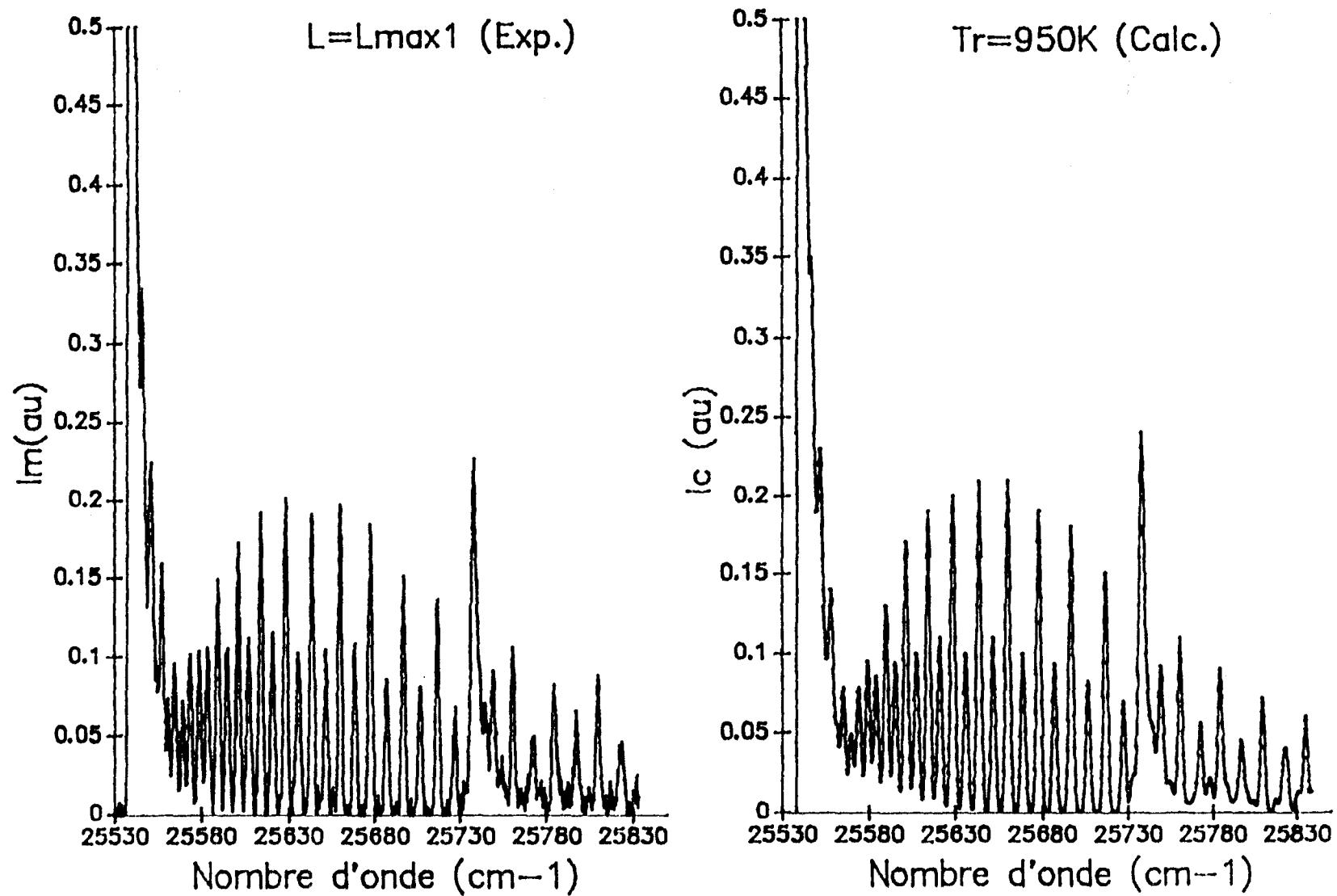


Figure I-4-17 Spectre expérimental dans les conditions  $p_{N_2} = 3,5$  hPa,  $P_u = 300$  W dans l'IS et spectre calculé pour  $T_r = 950$  K.

L'avantage de cette méthode est de pouvoir nous donner un puissant outil de mesure de  $T_g$  dans les milieux ionisés tels que D et IS. Elle permet en effet cette mesure quelle que soit la résolution utilisée pour l'enregistrement.

Les résultats de cette étude sont en contradiction apparente avec ceux de Normand-Chavé [Nor I], ayant fait apparaître l'impossibilité de mesurer précisément  $T_g$  à partir des émissions du  $1^-$  dans un plasma microonde ( $f = 2450$  MHz,  $p_{N_2} = 6-27$  hPa dans l'azote pur et le mélange Ar/N<sub>2</sub>).

#### I-4-1-3-2) Profil longitudinal de température ( $p_{N_2} = 3,5$ hPa)

En appliquant la méthode développée précédemment, nous avons pu déterminer  $T_g$  le long de l'axe du système. Le résultat est représenté sur la figure I-4-18. On constate ainsi que la température varie peu au sein du plasma de décharge ( $T_g \approx 1900$  K), puis décroît brusquement dans la partie terminale de D pour atteindre une valeur invariante et voisine de 700 K dans le

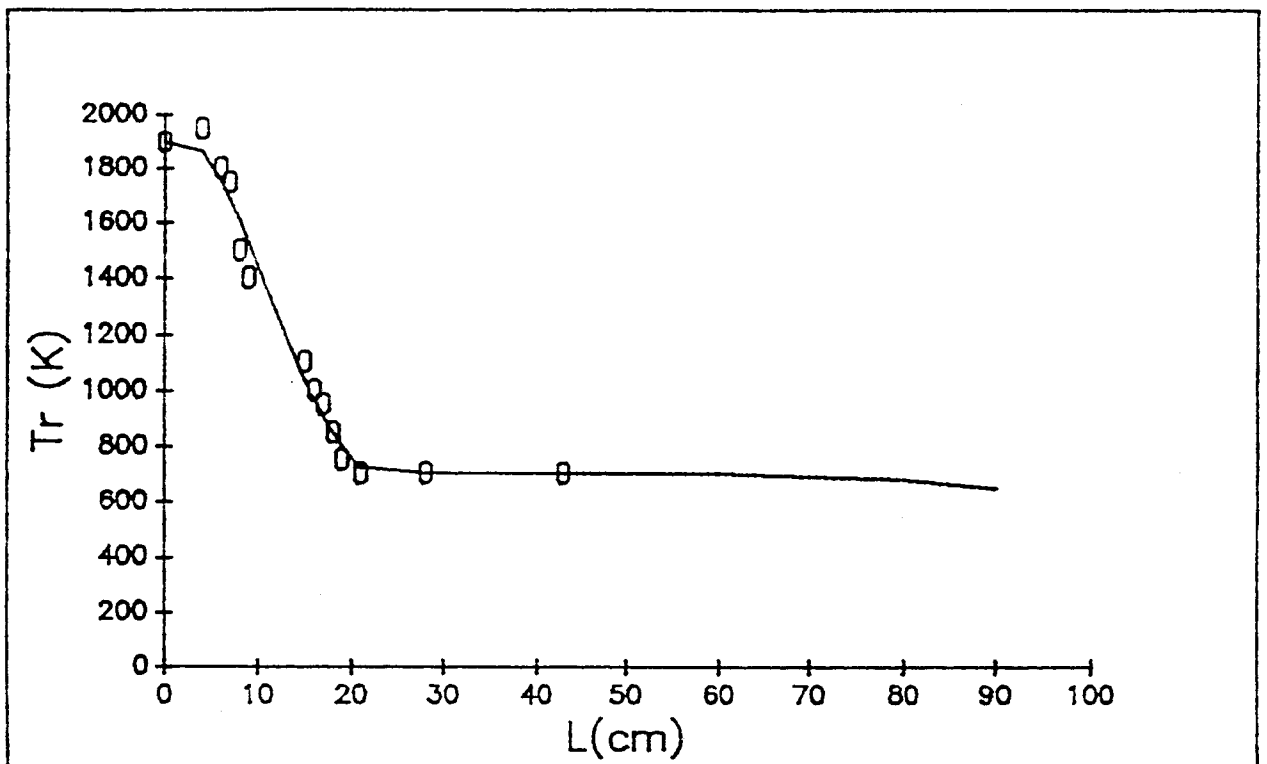


Figure I-4-18 Profil longitudinal de température du gaz à  $p_{N_2} = 3,5$  hPa,  $P_u = 300$  W

corps de l'IS. Ce résultat est en accord avec les résultats mentionnés par Beale [Bea I] dans l'azote pur et obtenus par Normand-Chavé [Nor I] dans les conditions décrites dans le paragraphe précédent à partir des émissions du  $1^+$ . Notons que la température mesurée au niveau du maximum d'émission de l'IS est la même pour les deux pressions 2 et 3,5 hPa.

#### I-4-1-4) Conclusion

La description spatiale de la décharge et de la post-décharge a été réalisée par la mesure de l'intensité des émissions des principaux systèmes dans le domaine de pression  $2 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) \leq 10$  et à  $P_u = 300$  W. Cette étude a permis de mettre en évidence trois zones d'émission distinctes, le plasma de Décharge (D), la zone d'Ionisation Secondaire (IS) et la Post-Décharge Lointaine (PDL). Les trois systèmes d'émission ont un comportement global identique.

Dans la décharge, les intensités sont décroissantes depuis le gap et ont un comportement exponentiel plus ou moins marqué dans la partie terminale de D.

L'IS présente un maximum principal d'intensité apparaissant pour des temps  $t_{\max 1}$  de l'ordre de 30 ms. Un second maximum, nettement visible, mais moins marqué est situé à des temps supérieurs à 40 ms. Les rapports  $\Gamma_1, \Gamma_2$  proportionnels respectivement à  $\alpha = \frac{[N_2(B)_{v=11}]}{[N_2^+(B)_{v=0}]}$  et  $\beta = \frac{[N_2(B)_{v=11}]}{[N_2(C)_{v=0}]}$  varient peu le long de l'IS.  $\Gamma_1$  permet de définir une distance  $L_f$  (un temps  $t_f$ ) caractérisant le début de la zone intermédiaire ZI séparant l'IS de la PDL ( $t_f > 110$  ms). Le début de la PDL peut être défini par le critère  $\alpha \geq 10^3$ . Il correspond à un temps  $t^* \approx 170$  ms, c'est à dire dans le domaine de pression étudié à une distance  $L^* \approx 1$  m. Le seul système d'émission est alors celui dit de Lewis - Rayleigh. L'analyse de la distribution vibrationnelle de  $N_2(B^3\Pi_g)$  décrit qualitativement la transition s'opérant depuis la décharge D jusqu'à la Post-Décharge Lointaine.

Un profil de température a été déterminé par comparaison des spectres théoriques et mesurés de la transition (0, 0) du  $1^-$  de  $N_2^+$  et révèle une température de décharge très élevée ( $T_g \approx 1900$  K) s'accompagnant d'une brusque décroissance s'interrompant au voisinage du premier maximum d'émission de l'IS. La température est lentement variable et décroît de 950 à 700 K dans le corps de l'IS. L'application de la méthode utilisée à la structure rotationnelle du système  $1^+$  permettrait une confirmation de profil et surtout une extension de la mesure de  $T_g$  à la PDL.

## I-4-2) Etude spatiale à $P_u$ donnée - $p_{N_2}$ variable

L'étude a été réalisée pour des pressions comprises dans le domaine  $2 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) \leq 10$ .

### I-4-2-1) Emissions de $1^+$ , $2^+$ et $1^-$ ( $P_u = 300 \text{ W}$ )

#### I-4-2-1-1) Décharge

##### I-4-2-1-1-a) $I(1^+)$ , $I(2^+)$ , $I(1^-)$ , $\Gamma_1$ et $\Gamma_2$

En  $L = 0$ , on note que le  $1^+$  est moins intense que les deux autres systèmes étudiés, quelle que soit  $p_{N_2}$  (Fig. I-4-19).  $I(1^-)$  et  $I(2^+)$  ont des valeurs voisines entre 2 et 3 hPa. Au delà de 3 hPa, le  $2^+$  est plus intense que le  $1^-$  ( $\Gamma_1 > \Gamma_2$ ). Cependant,  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  ont le même comportement global en fonction de la pression : ils diminuent de 0,5 - 0,6 à 0,25 - 0,3 quand  $p_{N_2}$  augmente de 1,5 à 10 hPa (Fig. I-4-20).

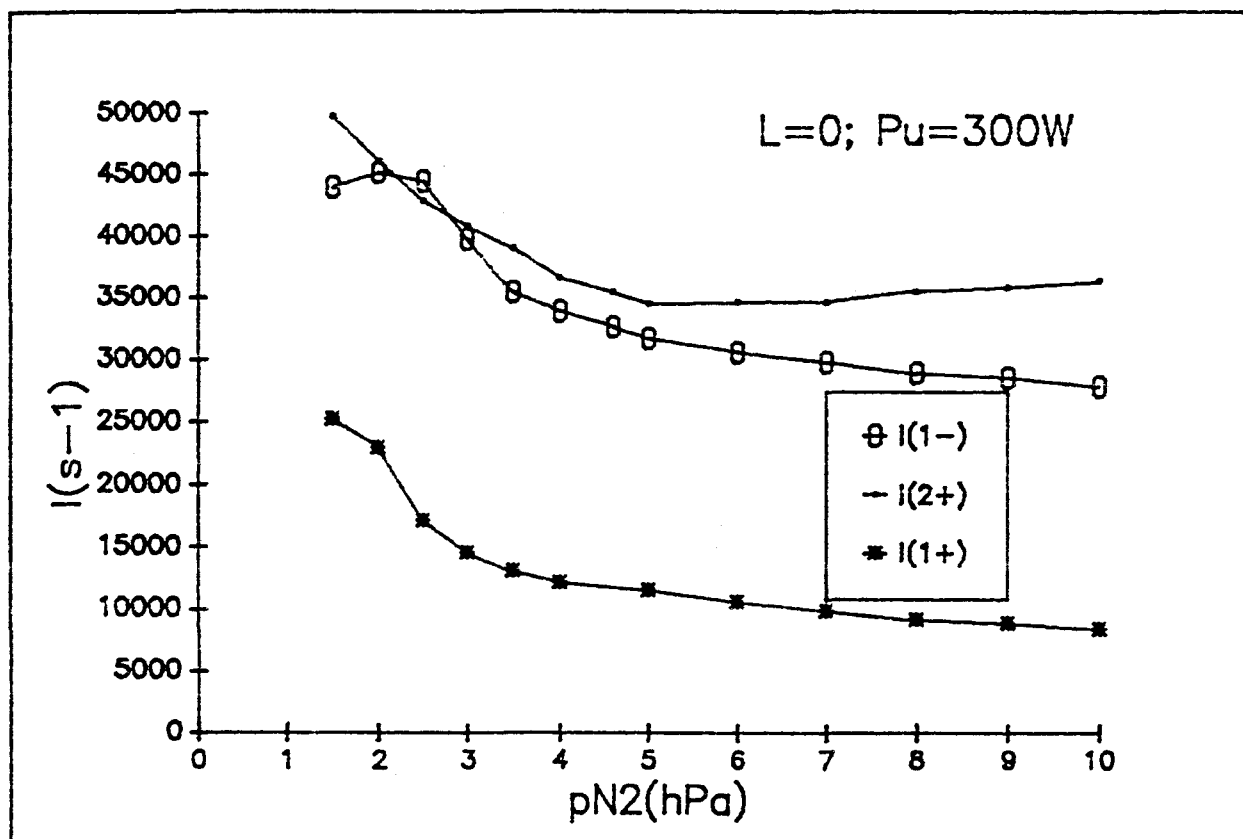
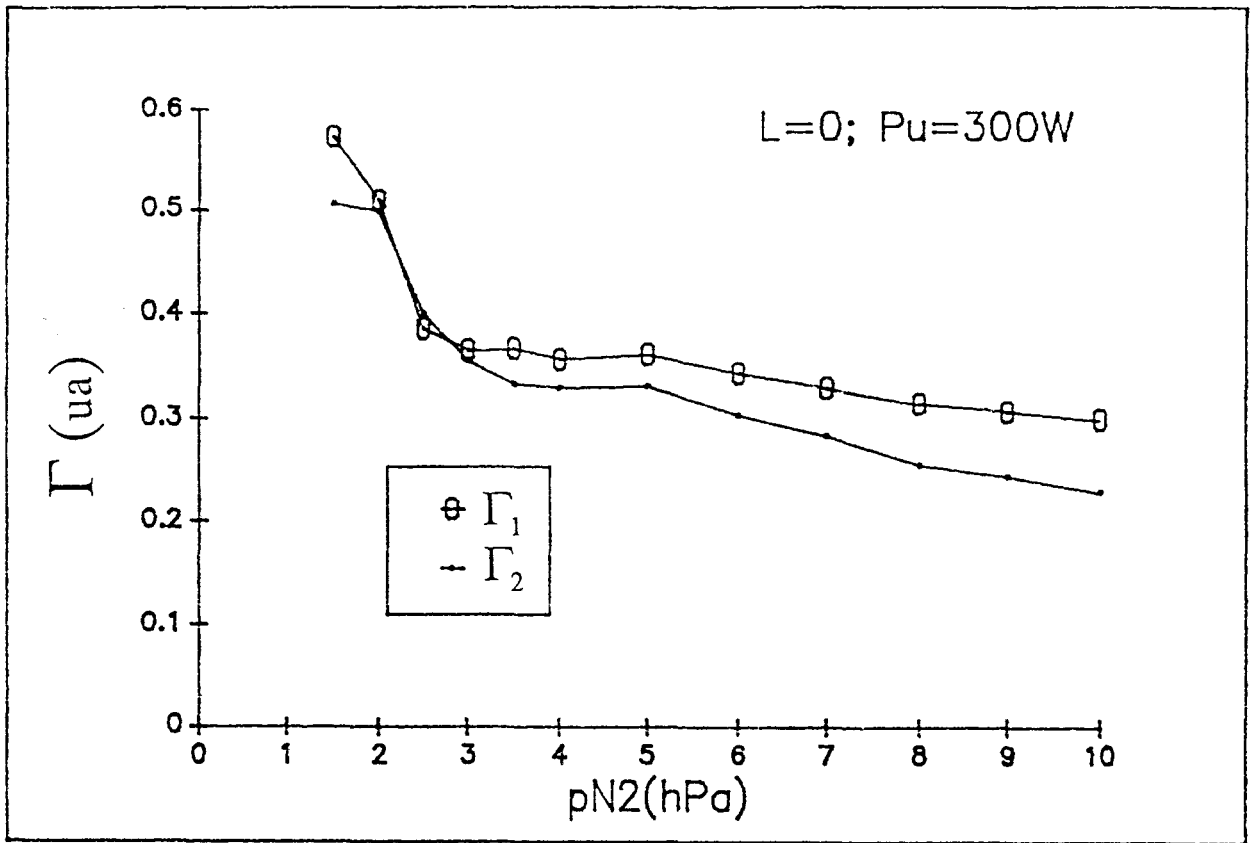


Figure I-4-19 Variations des intensités des systèmes  $1^+$ ,  $2^+$  et  $1^-$  en D ( $L=0$ ) en fonction de  $p_{N_2}$  ( $P_u = 300 \text{ W}$ )



**Figure I-4-20** Variations des rapports  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  en D ( $L=0$ ) en fonction de  $p_{N_2}$  ( $P_u = 300$  W)

Pour  $4 \leq L(\text{cm}) \leq L_d$  (Fig. I-4-7, I-4-8, I-4-9), l'intensité des 3 systèmes décroît pour une valeur de  $L$  d'autant plus élevée que  $p_{N_2}$  est faible. La décroissance exponentielle mentionnée dans l'étude spatiale est d'autant plus rapide que  $p_{N_2}$  est faible pour  $I(1^-)$  et  $I(2^+)$  contrairement à  $I(1^+)$  dont la décroissance semble relativement indépendante de  $p_{N_2}$ .

#### I-4-2-1-1-b) $t_d$

La figure I-4-21 fournit l'allure générale des variations de  $t_d$  en fonction de  $p_{N_2}$ .  $t_d$  décroît jusqu'à  $p_{N_2} = 3$  hPa, puis reste relativement constant au delà.

#### I-4-2-1-1-c) $T_v$ de $N_2(B^3\Pi_g)$

La température vibrationnelle  $T_v$  de  $N_2(B^3\Pi_g)_v$  en  $L = 0$  varie très peu autour de 10000 K sur tout le domaine de pression étudié (Fig. I-4-22).

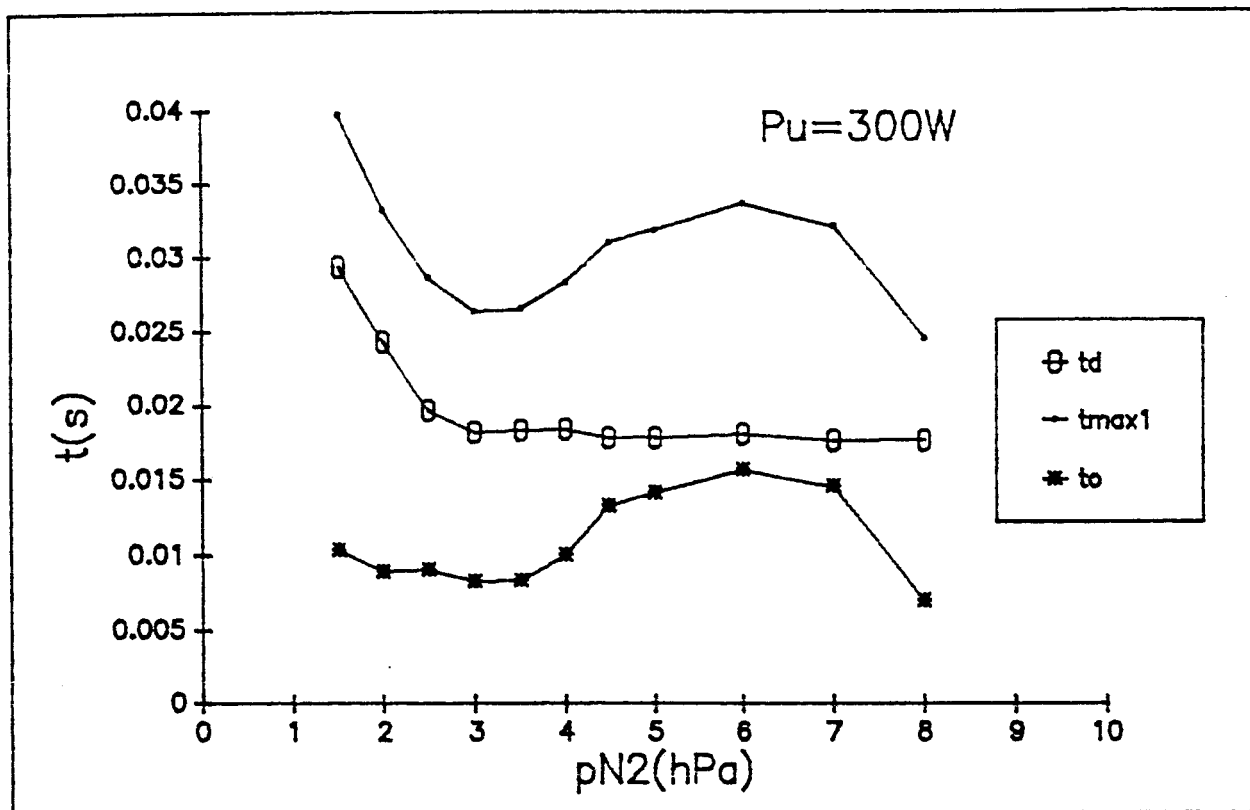


Figure I-4-21 Variations de  $t_d$ ,  $t_{max1}$  et  $t_0$  en fonction de  $p_{N_2}$  ( $P_u = 300$  W)

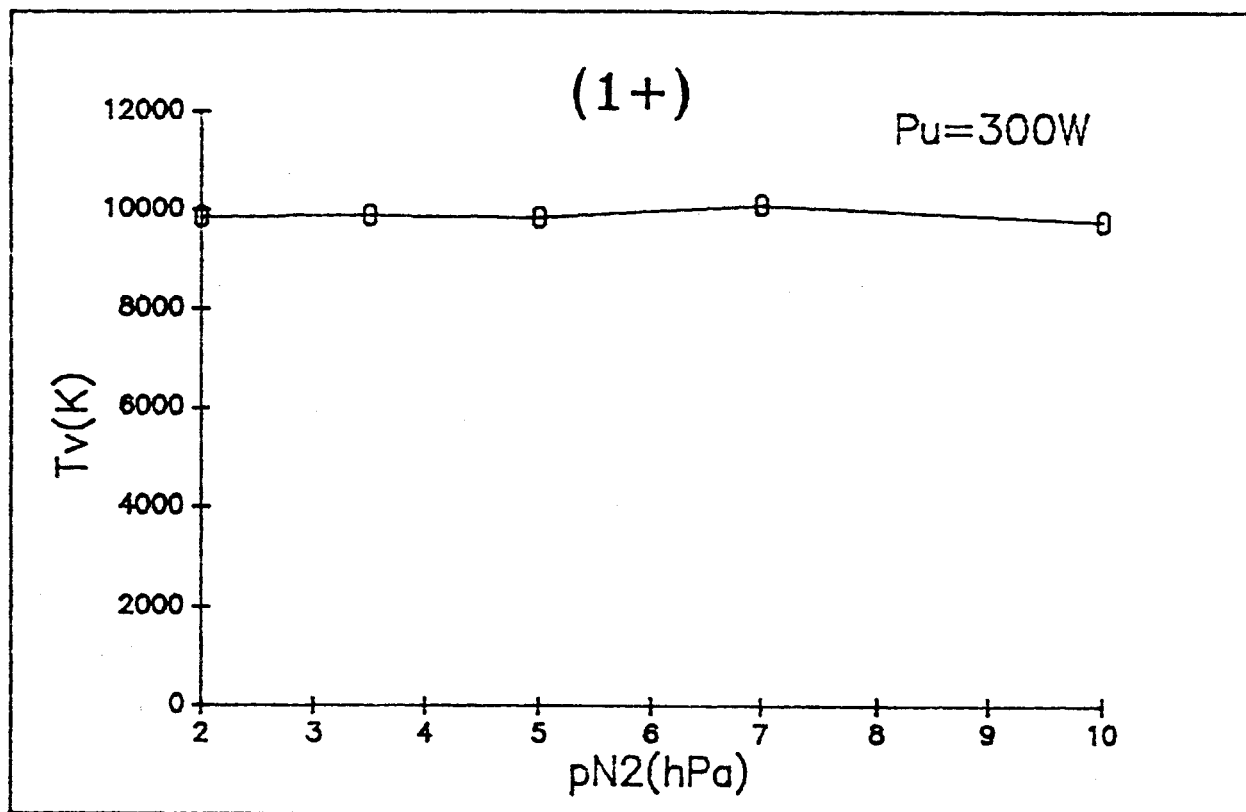


Figure I-4-22 Variations de  $T_v$  de  $N_2(B^3\Pi_g)_v$  en fonction de  $p_{N_2}$  ( $P_u = 300$  W)

## **I-4-2-1-2) Ionisation Secondaire**

Les variations de  $I(1^+)$ ,  $I(2^+)$  et  $I(1^-)$  ont été décrites qualitativement dans l'étude spatiale.

### **I-4-2-1-2-a) Position des maximums d'intensité**

#### **$\alpha$ ) Maximum principal ( $t_{\max 1}$ )**

Un ordre de grandeur du temps caractérisant la position du premier maximum d'intensité a été donné dans le tableau I-4-3 (description spatiale). Il est de 30 ms. Une étude fine en fonction de la pression indique que  $t_{\max 1}$  subit des variations significatives autour de cette valeur (Fig. I-4-21). On constate que  $t_{\max 1}$  est voisin de 26 ms autour de 3 hPa. La valeur de  $p_{N_2}$  est peu différente de celle du tableau I-4-3 (3,5 hPa). L'écart différenciant les  $t$  correspondants est probablement dû à la non simultanément des mesures. Au delà de 3 hPa,  $t_{\max 1}$  croît jusqu'à 32 ms, valeur maximum atteinte pour  $p_{N_2} = 6$  hPa. Au delà de 7 hPa,  $t_{\max 1}$  diminue fortement jusqu'à une valeur de 25 ms.

On peut, à partir de la mesure de  $t_d$  et de  $t_{\max 1}$ , calculer  $t_0 = t_{\max 1} - t_d$ . La figure I-4-21 représente les variations de  $t_0$  en fonction de  $p_{N_2}$ . Il est intéressant de constater que  $t_0$  varie très peu autour de 8 ms pour  $p_{N_2}$  compris entre 1,5 et 3,5 hPa. Au delà de  $p_{N_2} = 3,5$  hPa,  $t_{\max 1}$  augmente jusqu'à une valeur maximum ( $t = 16$  ms) pour  $p_{N_2} = 6$  hPa, puis décroît fortement, reflétant la variation de  $t_{\max 1}$ .

#### **$\beta$ ) Maximum secondaire ( $t_{\max 2}$ )**

On constate au regard du tableau I-4-3 que le temps d'apparition du maximum secondaire,  $t_{\max 2}$ , varie dans le même sens que  $t_{\max 1}$  en fonction de  $p_{N_2}$ , mais dans des proportions plus importantes. En effet,  $(t_{\max 1})_{3,5\text{hPa}}$  est la valeur la plus faible pour les pressions considérées et  $(t_{\max 2})_{3,5\text{hPa}}$  l'est également. Remarquons que  $(t_{\max 2})_{7\text{hPa}} > (t_{\max 2})_{2\text{hPa}}$  à la différence de  $t_{\max 1}$ .

### **I-4-2-1-2-b) Variations de $I_{\max 1}(1^+)$**

L'intensité du premier maximum d'émission dans la IS est maximum pour  $p_{N_2} = 2,5$  hPa (Fig. I-4-23). Cette observation est à rapprocher de celle faite en  $L = 0$  (Fig. I-4-19) où  $I(1^-)$  est également maximum pour cette valeur de pression. Depuis  $p_{N_2} = 2,5$  hPa,  $I_{\max 1}(1^+)$  décroît de façon monotone jusqu'à 10 hPa.



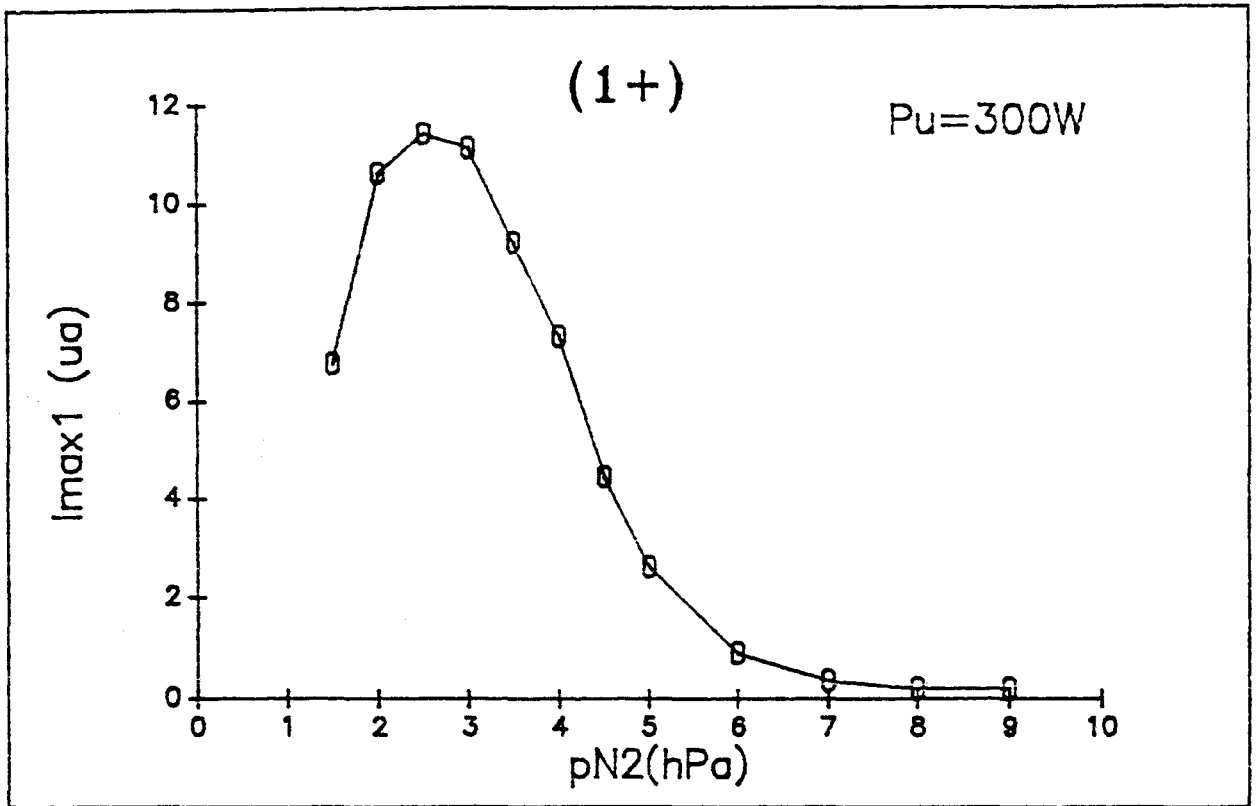


Figure I-4-23 Variations de  $I_{\max 1}$  en fonction de  $p_{N_2}$  ( $P_u = 300 \text{ W}$ )

#### I-4-2-1-2-c) Variations de $\Gamma_1$ et $\Gamma_2$

$\Gamma_1$  : d'après le tableau I-4-4, on constate que :

$$\langle \Gamma_1 \rangle_{3.5 \text{ hPa}} < \langle \Gamma_1 \rangle_{2 \text{ hPa}} < \langle \Gamma_1 \rangle_{7 \text{ hPa}} \quad (\text{I-35})$$

Ces relations sont très différentes de celles pouvant caractériser la décharge D ( $L = 0$ ) (Fig. I-4-20) où elles deviennent :

$$\langle \Gamma_1 \rangle_{7 \text{ hPa}} < \langle \Gamma_1 \rangle_{3.5 \text{ hPa}} < \langle \Gamma_1 \rangle_{2 \text{ hPa}} \quad (\text{I-36})$$

$\Gamma_1$  est lentement décroissant le long de IS depuis  $L_{\max 1}$  à 2 (Fig. I-4-2) et 3,5 hPa (Fig. I-4-4), mais est croissant à 7 hPa. (Fig. I-4-6).

$\Gamma_2$  : Il ne suit pas les variations observées pour  $\Gamma_1$ . On a en effet :

$$\langle \Gamma_2 \rangle_{7 \text{ hPa}} < \langle \Gamma_2 \rangle_{3.5 \text{ hPa}} < \langle \Gamma_2 \rangle_{2 \text{ hPa}} \quad (\text{I-37})$$

Ce résultat suit le même ordre que celui caractérisant la décharge D, malgré des valeurs plus élevées.

#### I-4-2-1-2-d) Variations de $L_p(t_p)$

Le tableau I-4-5 nous indique que  $L_p(t_p)$  est maximum pour 3,5 hPa.

#### I-4-2-1-3) Zone Intermédiaire et PDL

Le tableau I-4-6 donnant les valeurs de  $L^*$ , distance minimum pour laquelle le critère  $\alpha > 10^3$  est satisfait, nous indique que la PDL prend naissance pour une distance légèrement croissante avec la pression. L'ordre de grandeur de  $L^*$  est de 110 cm ( $t^* = 182$  ms).

L'étude de  $I(1^+)$  en fonction de  $p_{N_2}$  a été réalisée pour trois valeurs de  $L$  : 90 (Fig.I-4-24), 110 (Fig.I-4-25) et 250 cm (Fig.I-4-26). Pour  $L = 90$  cm, l'étude n'a qu'un caractère indicatif. Elle est en effet influencée par la présence d'ions pour certaines valeurs de pression, contrairement aux deux autres études correspondant à la PDL, quelle que soit la pression.

L'allure des courbes est relativement similaire dans les trois cas : croissance jusqu'à un maximum au voisinage de 4-5 hPa, puis décroissance plus lente jusqu'à 10 hPa.

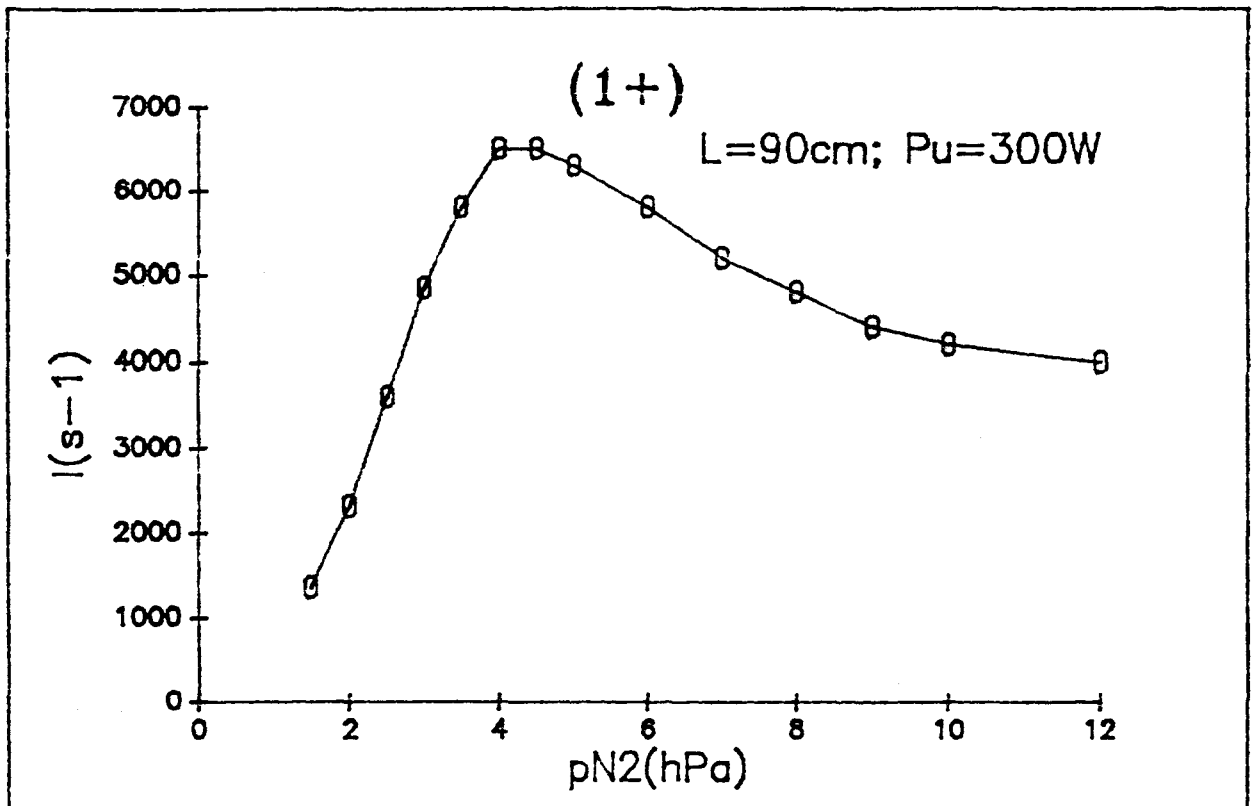


Figure I-4-24 Variations de  $I(1^+)$  en  $L = 90$  cm (ZI) en fonction de  $p_{N_2}$  ( $P_u = 300$  W)

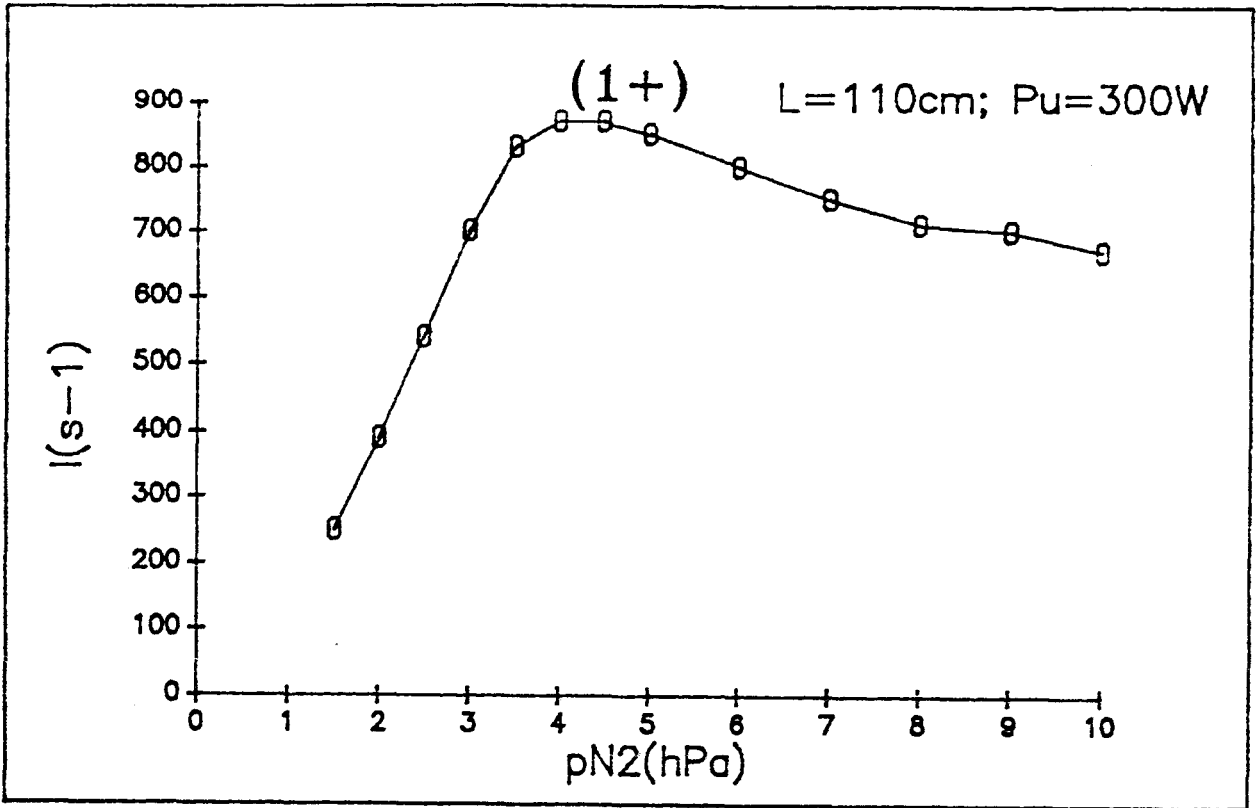


Figure I-4-25 Variations de  $I(1^+)$  en  $L = 110$  cm (PDL) en fonction de  $p_{N_2}$  ( $P_u = 300$  W)

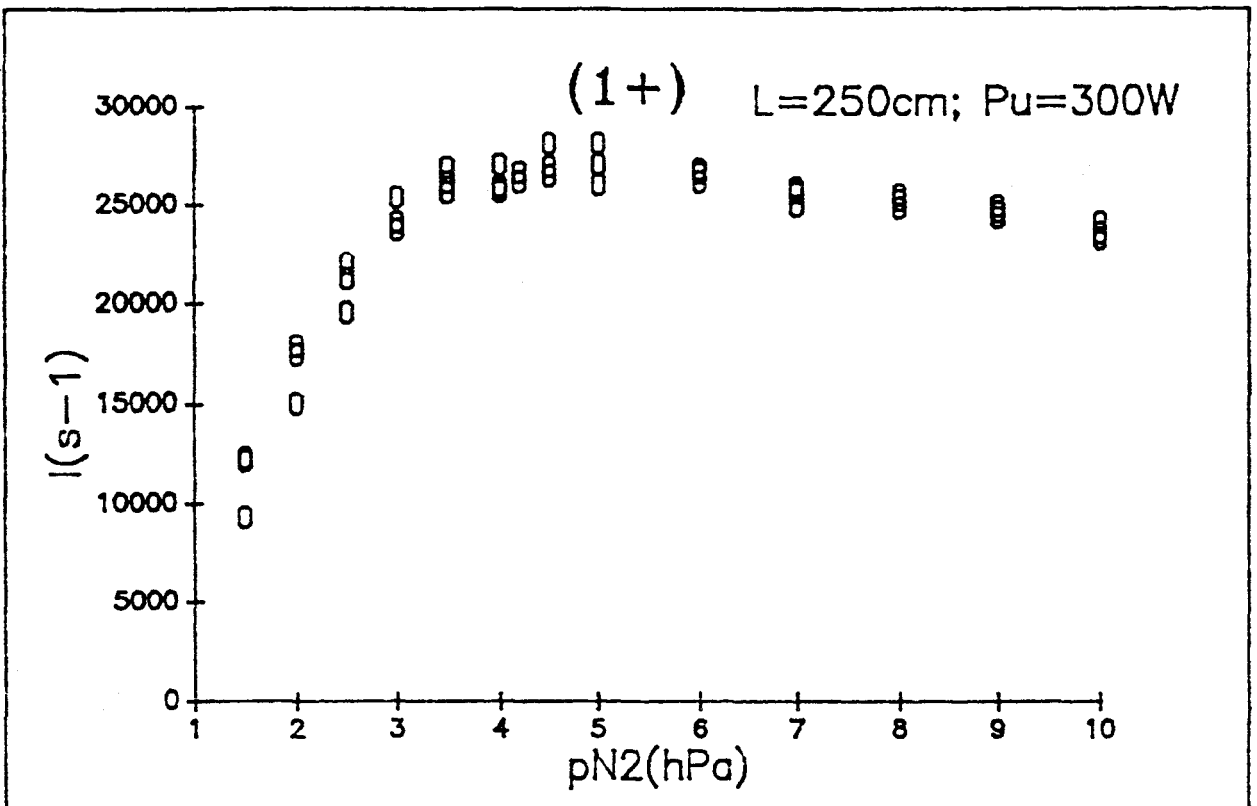


Figure I-4-26 Variations de  $I(1^+)$  en  $L = 250$  cm (PDL) en fonction de  $p_{N_2}$  ( $P_u = 300$  W)

Afin de rendre compte de la densité d'atomes d'azote, à l'origine du système d'émission de Lewis - Rayleigh ( $1^+$  dans la PDL), un dosage a été réalisé par adjonction de NO [Cam I]. L'intensité de l'émission du  $1^+$  est proportionnelle au carré de  $[N]$ . La validité de la mesure par dosage peut par conséquent être vérifiée par l'examen de sa dépendance par rapport à  $I(1^+)$ . Pour s'assurer d'une diffusion rapide du NO avec l'azote, la mesure est réalisée à pression modérée ( $1,5 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) \leq 4,2$ ). Pour chaque valeur de pression utilisée, 1,5, 2 et 4,2 hPa, on fait varier la puissance sur toute sa gamme afin d'obtenir un domaine de densité atomique aussi large que possible. On a alors un maximum de précision pour cet étalonnage. La figure I-4-27 démontre la proportionnalité de  $I(1^+)$  avec le carré de la densité  $[N]$  déduite du dosage. On obtient alors un bon ordre de grandeur de la densité. L'étalonnage étant réalisé, nous pouvons en déduire la densité pour toute valeur de pression. La figure I-4-28 représente la courbe  $[N] = f(p_{N_2})$  déduite des mesures  $I(1^+) = f(p_{N_2})$  réalisées antérieurement (Fig. I-4-26) auxquelles nous avons superposé les points calculés lors du dosage. La densité en atomes d'azote, maximum autour de 4,5 hPa, est alors voisine de  $3,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

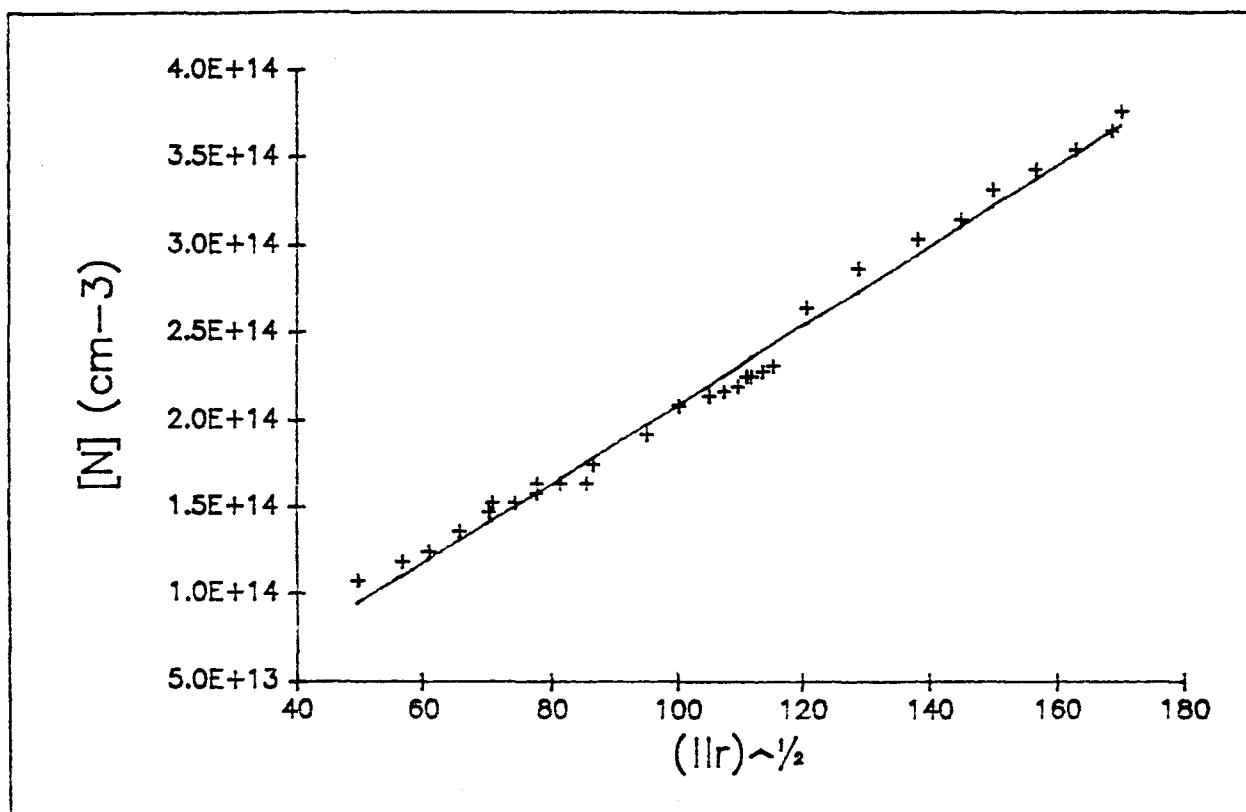


Figure I-4-27 Variations de la densité d'atomes,  $[N]$  en fonction de  $(I(1^+))^{1/2}$  ( $P_u = 300 \text{ W}$ )

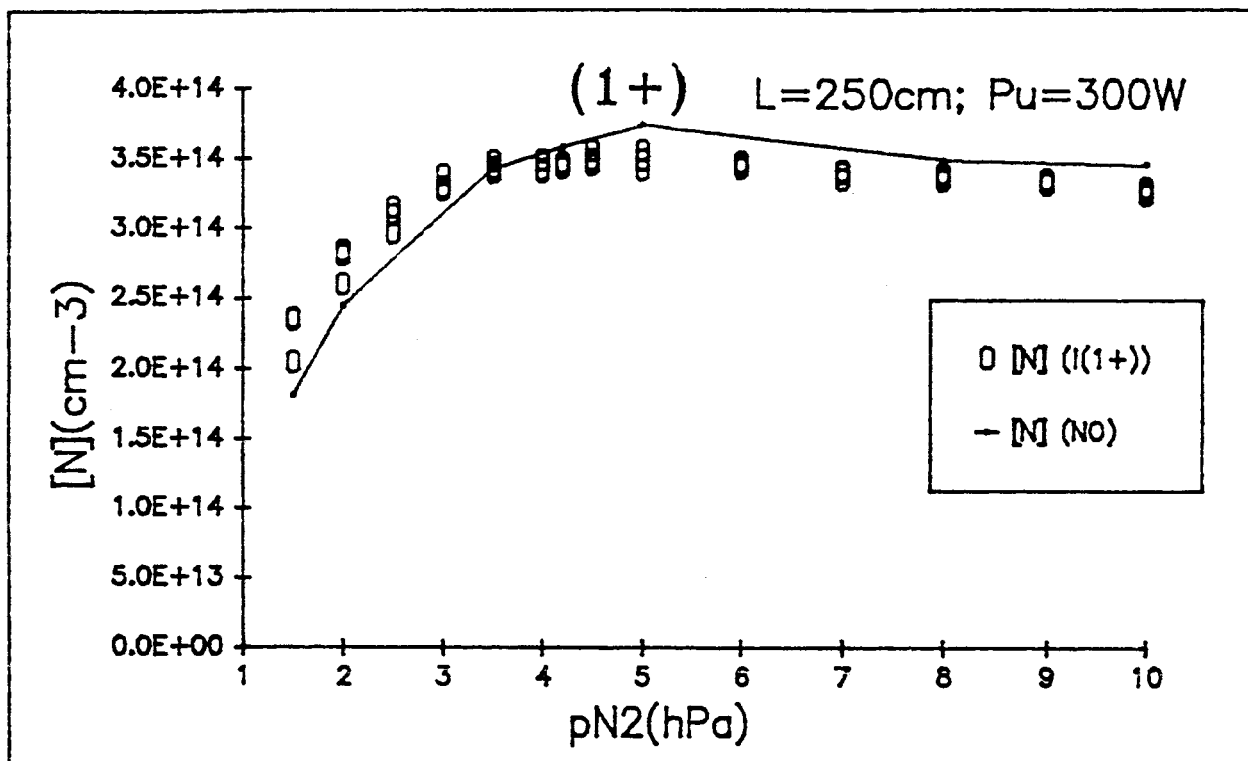


Figure I-4-28 Variations de la densité d'atomes,  $[N]$ , en fonction de  $p_{N_2}$  dosés par NO comparées à celles déduites des mesures de l'intensité  $I(1^+)$  ( $P_u = 300$  W)

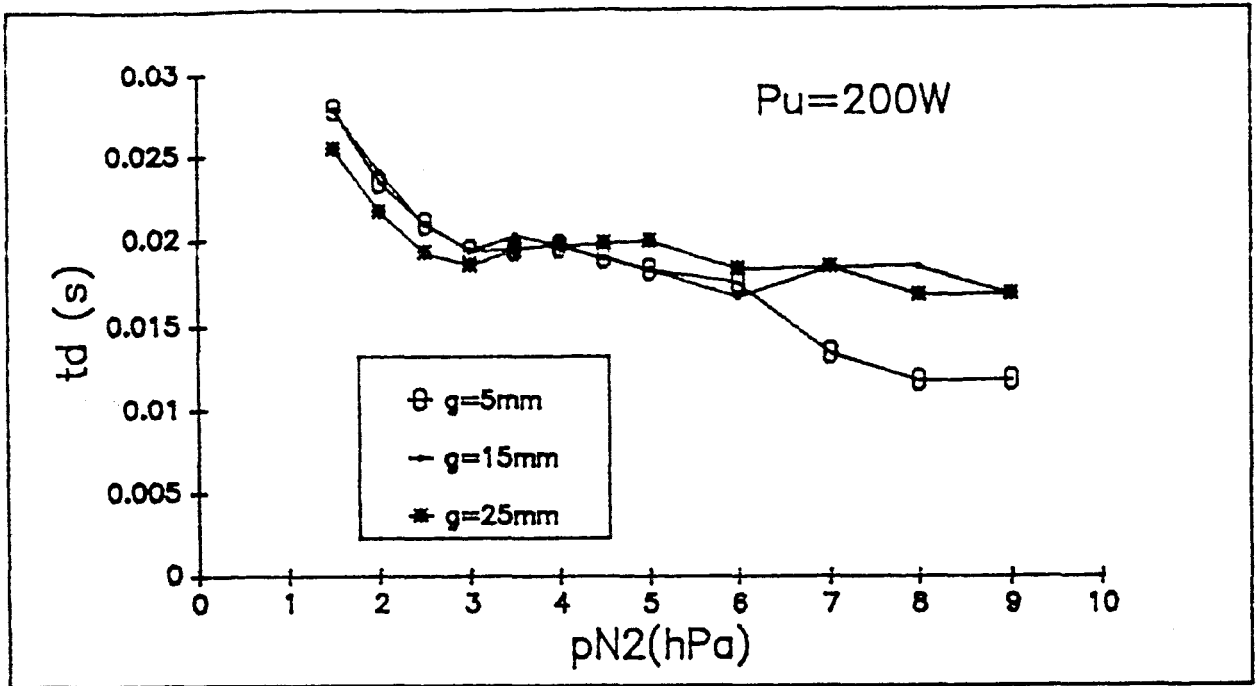
#### I-4-2-2) Etude de l'influence de la longueur du gap ( $P_u = 200$ W)

Cette étude rend compte de l'influence de  $g$ , longueur du gap, sur le régime de décharge. Le paramètre  $g$  caractérise la cavité et vaut 25 mm dans le cadre de l'étude générale. Une modification de sa valeur induit donc une variation des conditions de couplage de l'onde avec le plasma.

L'étude a été réalisée pour les valeurs de  $g$  suivantes : 5, 15, 25 mm. Les puissances maximums transmises sont respectivement à  $p_{N_2} = 3.5$  hPa de 200, 260 et 325 W. Aussi avons nous été contraints de prendre la valeur de 200 W, permettant de travailler sur tout le domaine de pression dans les trois cas.

##### I-4-2-2-1) Décharge

La figure I-4-29 illustre l'incidence de la valeur de  $g$  sur  $t_d$ . Pour  $p_{N_2} \leq 5$  hPa, la loi de variation est identique, quel que soit  $g$ , à celle décrite pour  $P_u = 300$  W,  $g = 25$  mm (Fig. I-4-21). Pour  $p_{N_2} > 6$  hPa, une forte décroissance de  $t_d$  est observée dans le cas  $g = 5$  mm, contrairement aux cas  $g = 15$  et 25 mm.



**Figure I-4-29** Variations de  $t_d$  en fonction de  $p_{N_2}$  pour différentes valeurs de  $g$  ( $P_u = 200 \text{ W}$ )

#### I-4-2-2-2) Ionisation Secondaire

Un changement de valeur de  $g$  ayant une incidence sur le temps de séjour du gaz dans la décharge, une étude de son effet sur l'IS est nécessaire.

##### I-4-2-2-a) Influence sur $t_{\max 1}$

La figure I-4-30 nous indique que  $t_{\max 1}$  varie très peu avec  $g$  pour  $p_{N_2} \leq 4 \text{ hPa}$ . Au delà de cette valeur de  $p_{N_2}$ ,  $t_{\max 1}$  est croissant avec  $g$  pour un même  $p_{N_2}$ . De plus, le maximum de  $t_{\max 1}$ , mentionné en I-4-2-1-2-a), apparaît pour une valeur de  $p_{N_2}$  croissante avec  $g$ . On note que  $t_{\max 1}$ , au niveau du maximum, est d'autant plus grand que  $g$  a une valeur importante.

L'estimation de  $t_0$  (fig. I-4-31) nous indique que, tout comme  $t_{\max 1}$ , cette grandeur n'est pas influencée par la valeur de  $g$  pour  $p_{N_2} \leq 4 \text{ hPa}$ . En effet,  $t_0$  varie peu autour de 8 ms jusqu'à 3,5 hPa, puis croît jusqu'à environ 11 ms à 4 hPa, quel que soit  $g$ . Au delà de cette valeur,  $t_0$  atteint un maximum dont la valeur est croissante avec  $g$ . La pression correspondant à ce maximum,  $(p_{N_2})_M$ , est elle-même d'autant plus grande que  $g$  est élevé. Notons qu'elle s'écarte peu de la valeur de la pression correspondant à  $t_{\max 1}$ .

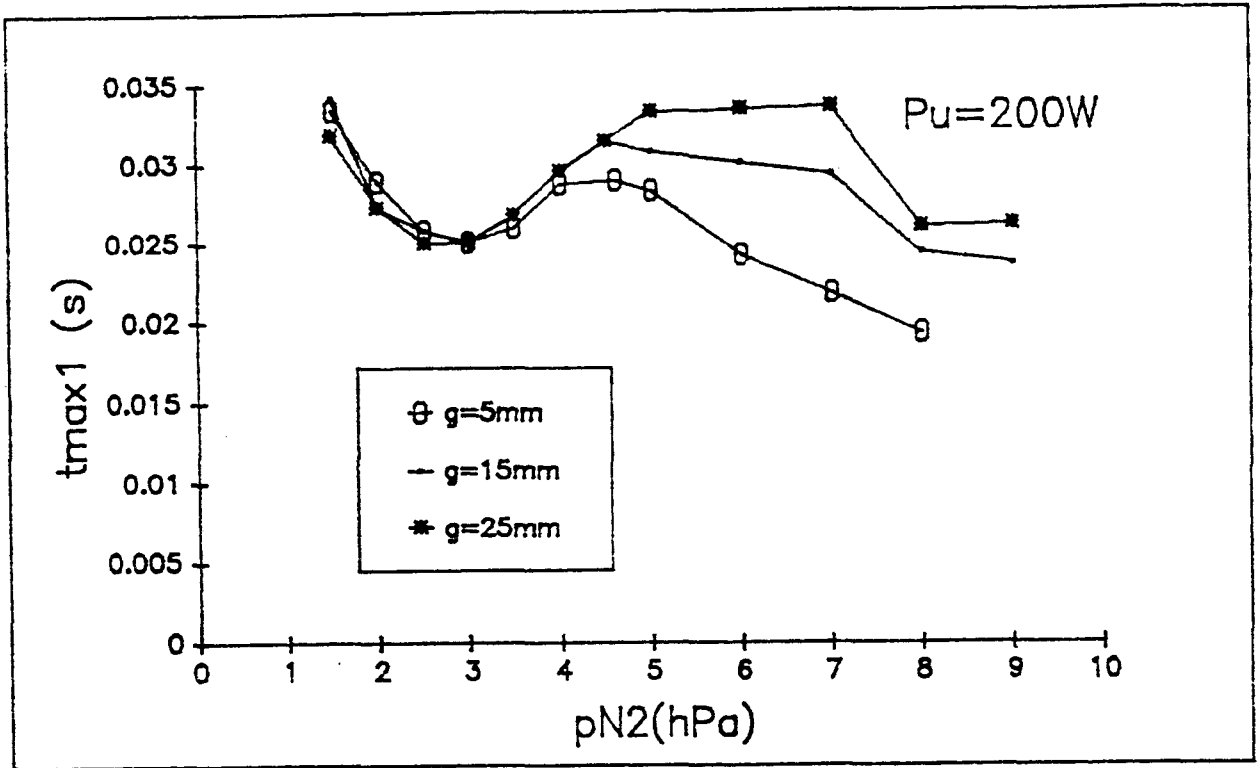


Figure I-4-30 Variations de  $t_{max1}$  en fonction de  $p_{N2}$  pour différentes valeurs de  $g$  ( $P_u = 200$  W)

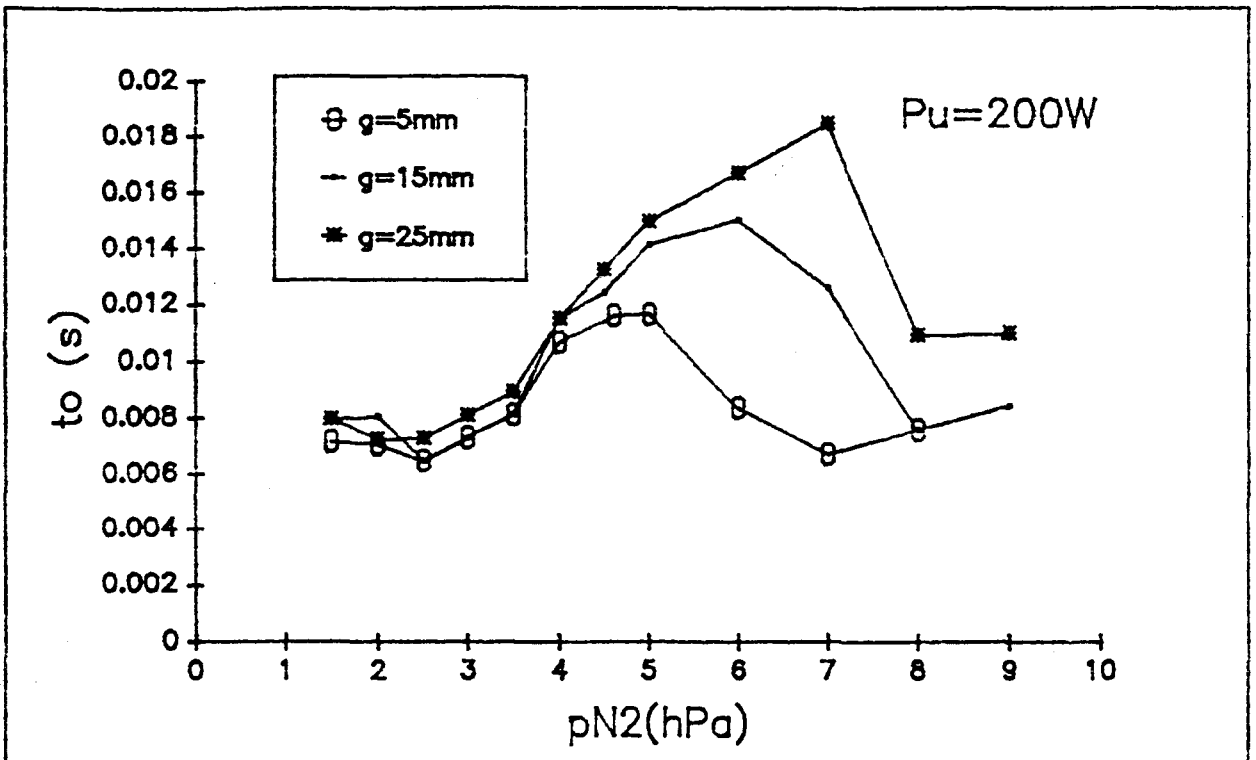


Figure I-4-31 Variations de  $t_0$  en fonction de  $p_{N2}$  pour différentes valeurs de  $g$  ( $P_u = 200$  W)

Nous avons dans les deux cas le résultat présenté dans le tableau I-4-8:

g (mm)	$(p_{N_2})_M$ (hPa) de $t_{max1}$	$(p_{N_2})_M$ (hPa) de $t_0$
5	4,5 - 5	4,5 - 5
15	4,5	6
25	5 - 7	7

Tableau I-4-8

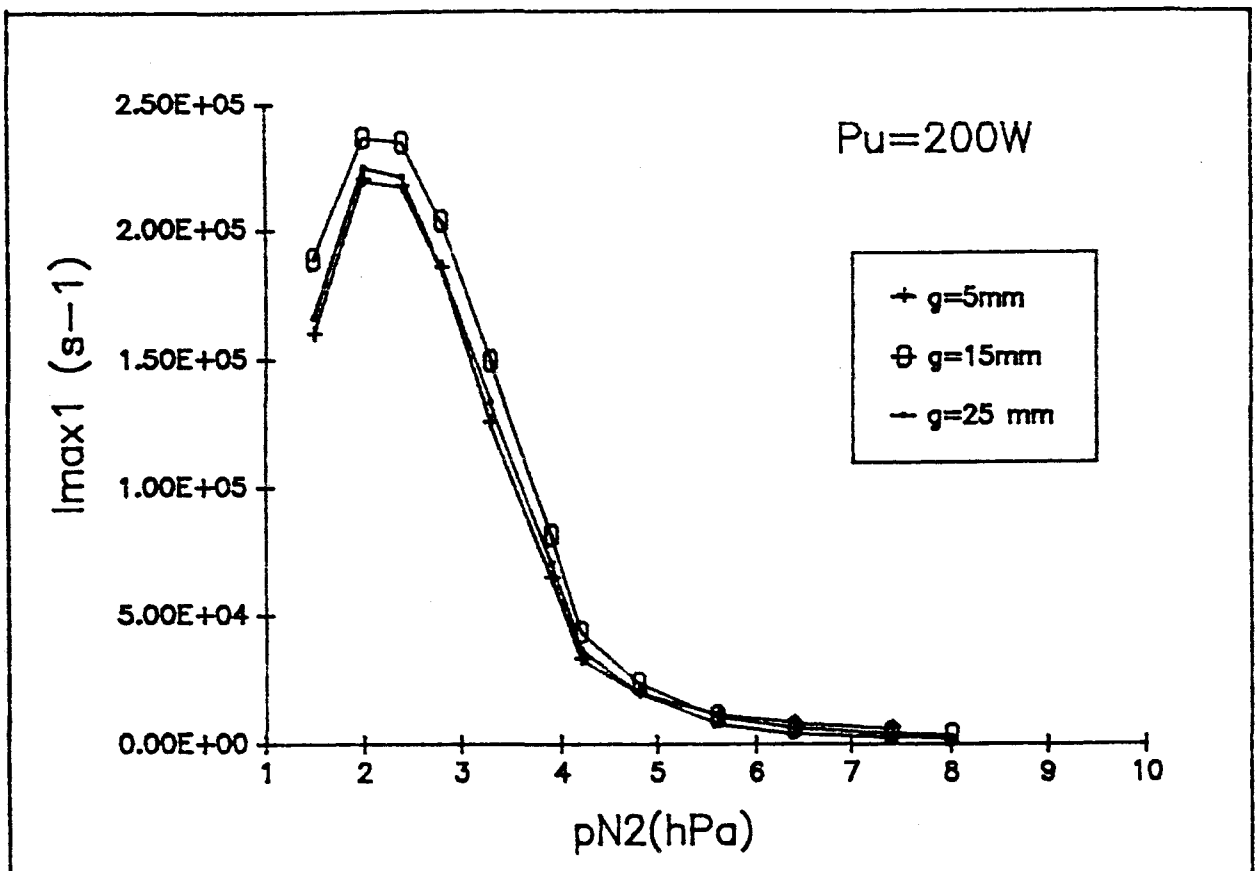


Figure I-4-32 Variations de  $I_{max1}(1^+)$  en fonction de  $p_{N_2}$  pour différentes valeurs de  $g$  ( $P_u = 200$  W)



### I-4-2-2-b) Influence sur $I_{\max 1}(1^+)$

La figure I-4-32 indique que l'allure des variations de  $I_{\max 1}$  n'est pas modifiée par un changement de valeur de  $g$ . Seule la valeur de l'intensité de  $I_{\max 1}$  est légèrement affectée. Nous constatons en effet la gradation suivante :

$$(I_{\max 1})_{g=5} < (I_{\max 1})_{g=25} < (I_{\max 1})_{g=15} \quad (\text{I-38})$$

### I-4-2-2-3) Etude de $I(1^+)$ en $L = 90 \text{ cm}$

L'allure globale des variations (Fig. I-4-33) est identique quel que soit  $g$  ; comme pour  $P_u = 300 \text{ W}$ ,  $g = 25 \text{ mm}$  (Fig. I-4-24),  $I(1^+)$  présente un maximum situé aux environs de  $p_{N_2} = 4 \text{ hPa}$ . Les valeurs respectives de  $I(1^+)$  pour les différentes valeurs de  $g$  suivent globalement le même ordre que  $I_{\max 1}$  (Fig. I-4-32) :

$$(I(1^+))_{g=5} < (I(1^+))_{g=25} < (I(1^+))_{g=15} \quad (\text{I-39})$$

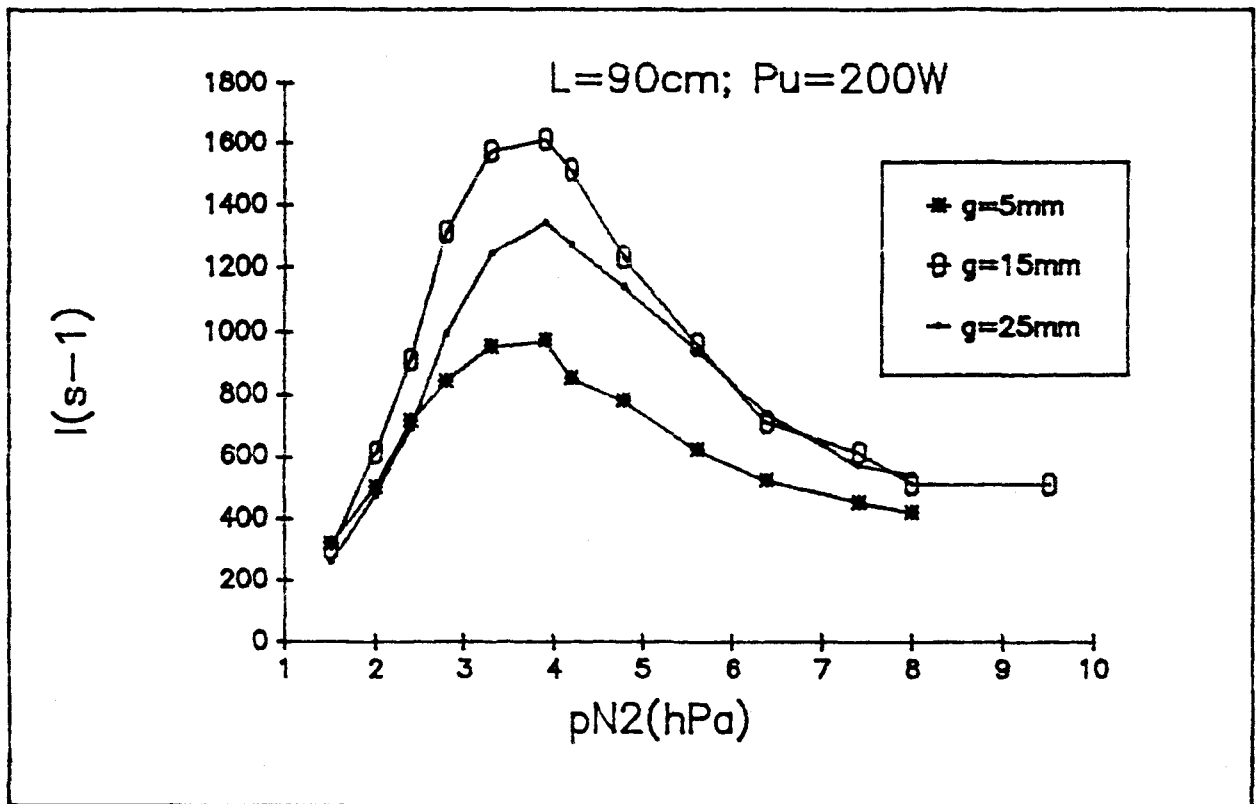


Figure I-4-33 Variations de  $I(1^+)$  en fonction de  $p_{N_2}$  pour différentes valeurs de  $g$  ( $P_u = 200 \text{ W}$ )

Cependant, pour  $p_{N_2} < 2,5$  hPa, on a  $I(1^+)_{g=5} = I(1^+)_{g=25} < I(1^+)_{g=15}$ . Pour  $p_{N_2} > 6$  hPa,  $I(1^+)_{g=5}$  a une valeur très inférieure à celles correspondant à  $g = 15$  et  $25$ .

#### I-4-2-2-4) Remarque pratique

L'objectif est d'obtenir un réglage de la cavité permettant de transmettre le maximum de puissance au gaz et de générer la densité atomique la plus grande. Il convient donc de déterminer la valeur de  $g$  remplissant ces contraintes.

Le paragraphe I-4-2-2-3) établit que la valeur  $g = 15$  mm est celle permettant le meilleur rendement à 200 W. Une mesure de l'intensité  $I(1^+)$  en PDL ( $L = 250$  cm,  $t = 414$  ms) à  $p_{N_2} = 3,5$  hPa, valeur de pression proche de celle du maximum, a été faite pour  $g = 15$  et  $25$  mm aux puissances maximums admissibles respectives. Le rapport de ces puissances,  $\frac{(P_u)_{\max, g=15}}{(P_u)_{\max, g=25}}$ , étant de 0,8, celui des intensités mesurées en PDL est de 0,81. On constate ainsi que l'effet de  $g$  sur la PDL n'est pas aussi marqué qu'en  $L = 90$  cm. Cette dernière remarque permet de mieux comprendre le choix de la valeur de  $g$  pour l'étude générale.

#### I-4-2-3) Conclusion

L'évolution des intensités du  $1^+$ ,  $2^+$  de  $N_2$  et  $1^-$  de  $N_2^+$  est étudiée à  $P_u = 300$  W en fonction de la pression ( $2 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) \leq 10$ ). C'est la même valeur de  $p_{N_2} \approx 3 - 3,5$  hPa qui correspond aux valeurs minimales de la durée de la décharge ( $t_d$ ) et du temps d'apparition du premier maximum d'intensité de la zone IS ( $t_{\max 1}$ ). Les valeurs de pression correspondant aux valeurs maximales, d'une part de  $I_{\max 1}(1^+)$ , d'autre part de  $I(1^+)$  en ZI ( $L = 90$  cm) et en PDL ( $L = 110, 250$  cm), sont sensiblement différentes (2,5 hPa et 4,5 hPa respectivement). Dans ce dernier cas (PDL,  $L = 250$  cm), la densité en atomes d'azote, qui est alors également maximale, est voisine de  $3,7 \times 10^{14}$  cm<sup>-3</sup> ce qui correspond à un taux de dissociation de 0,35%. Le temps  $t^*$  caractérisant le début de la PDL augmente faiblement de 170 à 200 ms pour une pression croissant de 2 à 10 hPa.

Une étude de l'influence de la longueur du gap ( $g = 5, 15$  et  $25$  mm) menée à  $P_u = 200$  W a permis d'évaluer l'incidence d'une modification du couplage de l'onde avec le plasma. La longueur du gap n'a pas d'influence sur la valeur de  $t_d$  pour  $p_{N_2} \leq 6$  hPa, ni sur celle de  $t_{\max 1}$  pour  $p_{N_2} \leq 4$  hPa. La valeur de  $t_{\max 1}$  et celle de la pression correspondant au maximum que  $t_{\max 1}$  présente pour  $p_{N_2} > 4$  hPa sont croissantes avec  $g$ . L'ordre des valeurs respectives de  $I(1^+)$  pour les différentes valeurs de  $g$  est le même en  $L_{\max 1}(t_{\max 1})$  et en ZI. C'est la valeur  $g = 15$  mm qui permet de rendre  $I(1^+)$  maximum, particulièrement pour  $2 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) \leq 5$ . Cependant, la valeur  $g = 25$  mm est la seule permettant de coupler la puissance maximum de 325 W.

### I-4-3) Etude à $p_{N_2}$ donnée - $P_u$ variable

Lorsque cela a été possible, certains résultats ont été établis pour des valeurs de  $P_u$  extérieures au domaine de puissance  $150 \leq P_u(W) \leq 300$ .

#### I-4-3-1) Exploitation de $I(1^+)$ , $I(2^+)$ et $I(1^-)$

L'étude générale a été menée à  $p_{N_2} = 3,5$  hPa.

##### I-4-3-1-1) Décharge

###### I-4-3-1-1-a) $I(1^+)$ , $I(2^+)$ , $I(1^-)$

En  $L = 0$ , les variations de  $1^+$ ,  $2^+$  et  $1^-$  sont linéaires croissantes dans le domaine de puissance étudié (Fig. I-4-34). En  $L = 4$  cm ( $t = 6.6$  ms), pour le  $1^+$ ,  $2^+$  et le  $1^-$ , l'intensité suit une loi voisine du type exponentiel (Fig. I-4-35) :

$$\ln(I) = a P_u + b \quad (I-40)$$

avec  $a_{1^+} = 1.6 \pm 0.2 \cdot 10^{-2} \text{ W}^{-1}$

$$a_{2^+} = 1.90 \pm 0.06 \cdot 10^{-2} \text{ W}^{-1}$$

$$a_{1^-} = 9.75 \pm 0.56 \cdot 10^{-3} \text{ W}^{-1}.$$

L'étude a été complétée jusqu'à  $L = L_d$ . Ainsi, les figures I-4-36, I-4-37 et I-4-38 paramétrées en  $P_u$  nous permettent de décrire l'évolution des émissions dans le volume de D en fonction de  $P_u$ . Seules les variations de  $1^-$  (Fig. I-4-38) permettent de définir aisément une loi de type exponentiel de  $I = f(L)$  (voir Etude spatiale), pour les valeurs de  $P_u$  considérées. Nous pouvons ainsi exprimer les constantes  $\rho$ ,  $\epsilon$  telles que :

$$\ln(I(1^-)) = \ln(\rho) - \epsilon \cdot L \quad (I-41)$$

$$\text{pour } 5 \pm 1 \leq L(\text{cm}) \leq 10 \pm 1 \quad (8,3 \pm 1,6 \leq t(\text{ms}) \leq 16,6 \pm 1,6),$$

en fonction du paramètre  $P_u$ . La figure I-4-39 décrivant les variations de  $\ln(\rho) = f(P_u)$  montre que celles-ci suivent une loi linéaire.

On note :

$$\ln(\rho) = a_0 + a_1 P_u \quad (I-42)$$

$$(a_0 = 10,71 \text{ u.a. ; } a_1 = 8,9 \pm 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ W}^{-1})$$

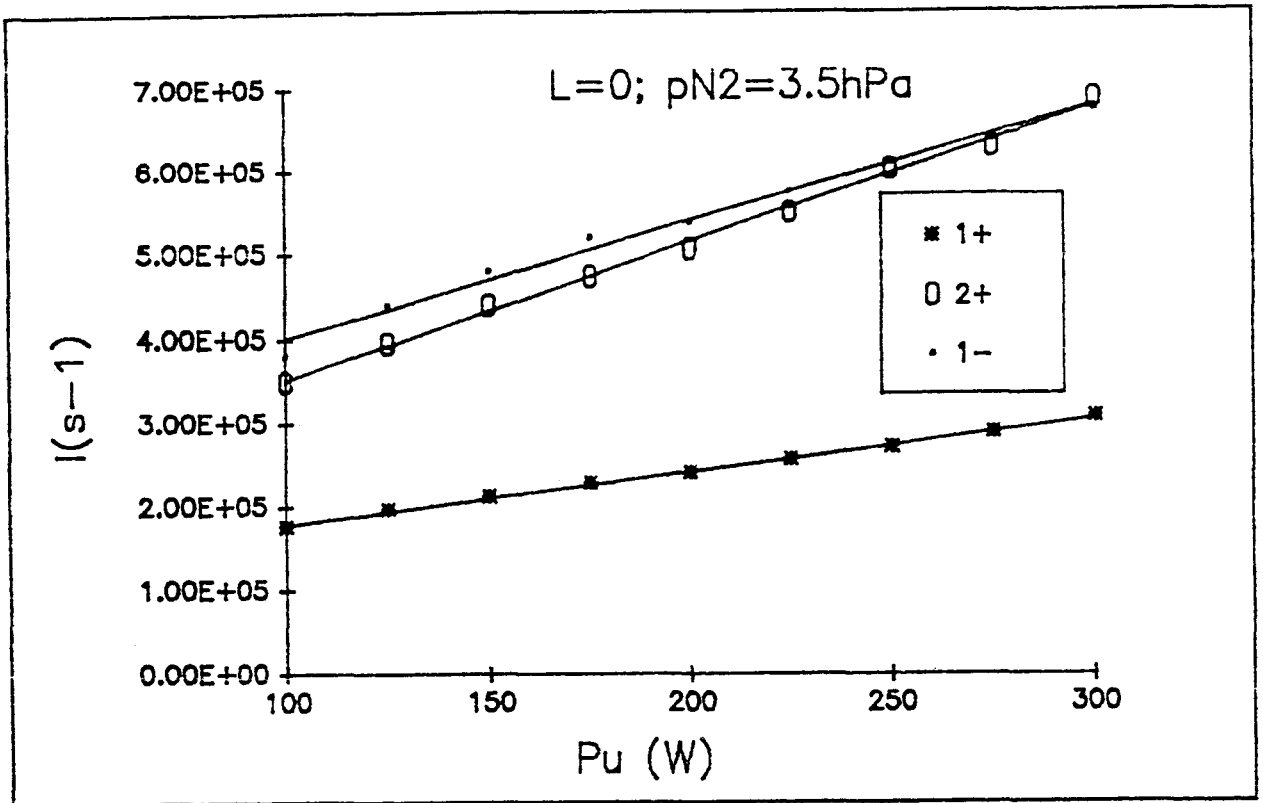


Figure I-4-34 Variations de  $I(1^+)$ ,  $I(2^+)$  et  $I(1^-)$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ ) en  $L = 0$ .

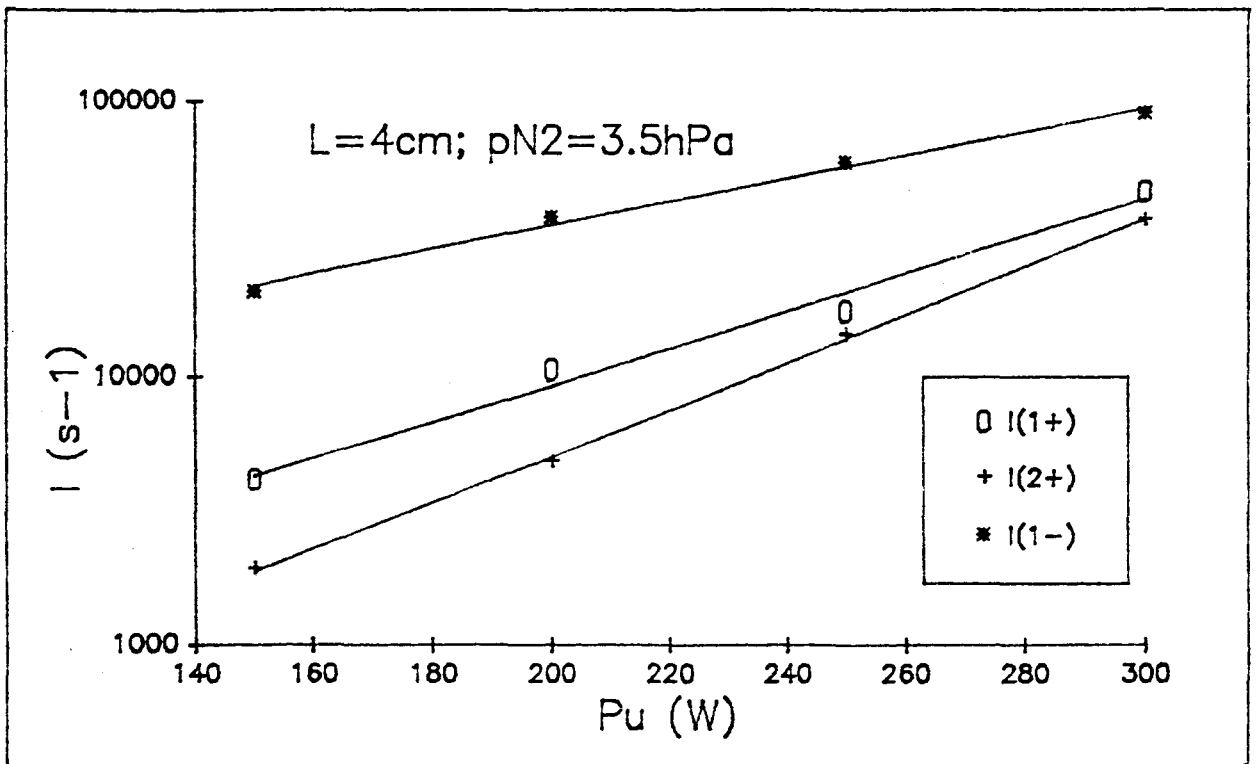


Figure I-4-35 Variations de  $I(1^+)$ ,  $I(2^+)$  et  $I(1^-)$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ ) en  $L = 4 \text{ cm}$ .

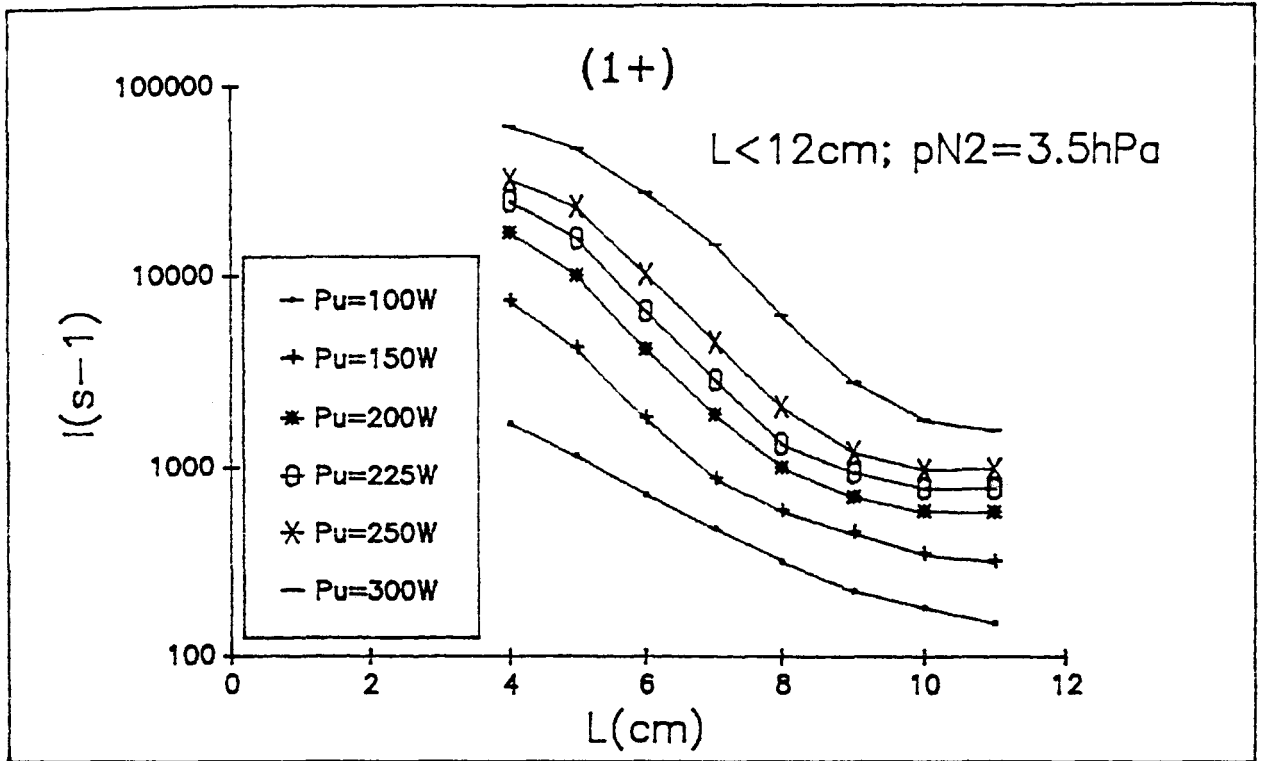


Figure I-4-36 Variations de  $I(1^+)$  en fonction de  $L$  ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ ) en D avec  $P_u$  pris comme paramètre.

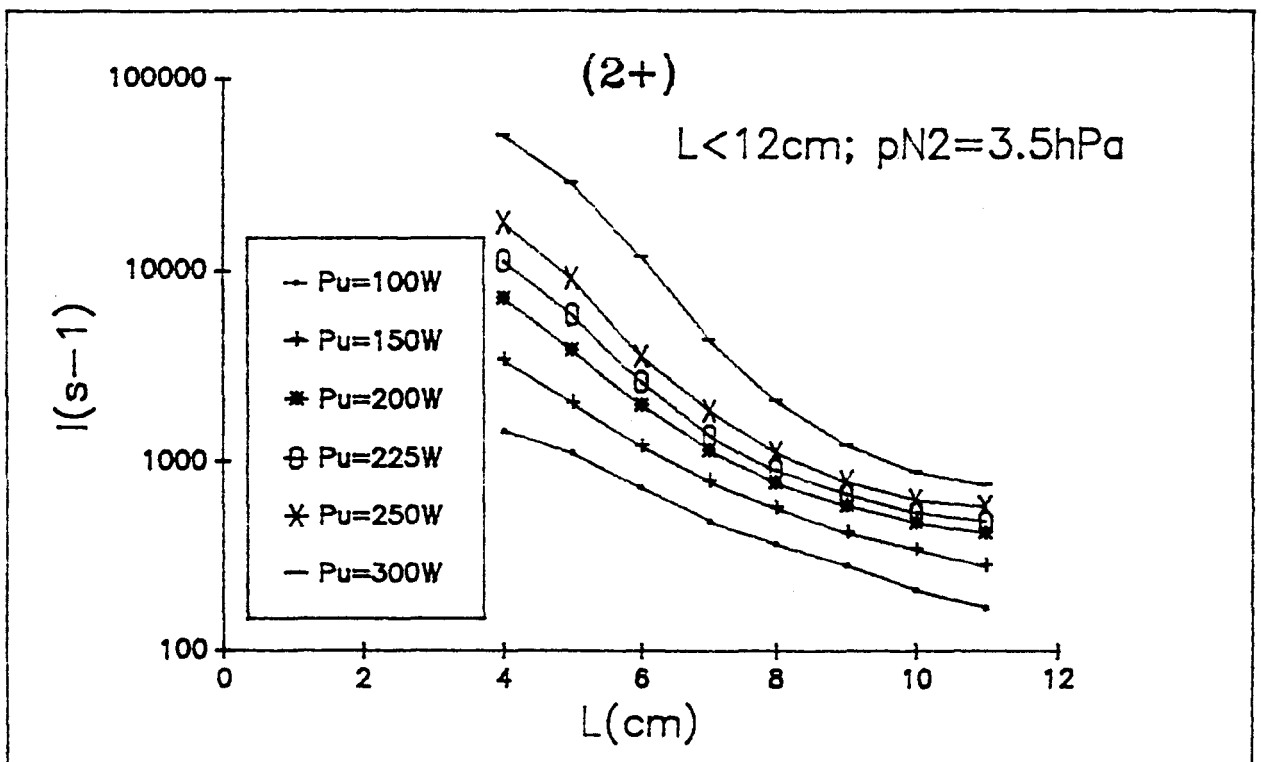


Figure I-4-37 Variations de  $I(2^+)$  en fonction de  $L$  ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ ) en D avec  $P_u$  pris comme paramètre.

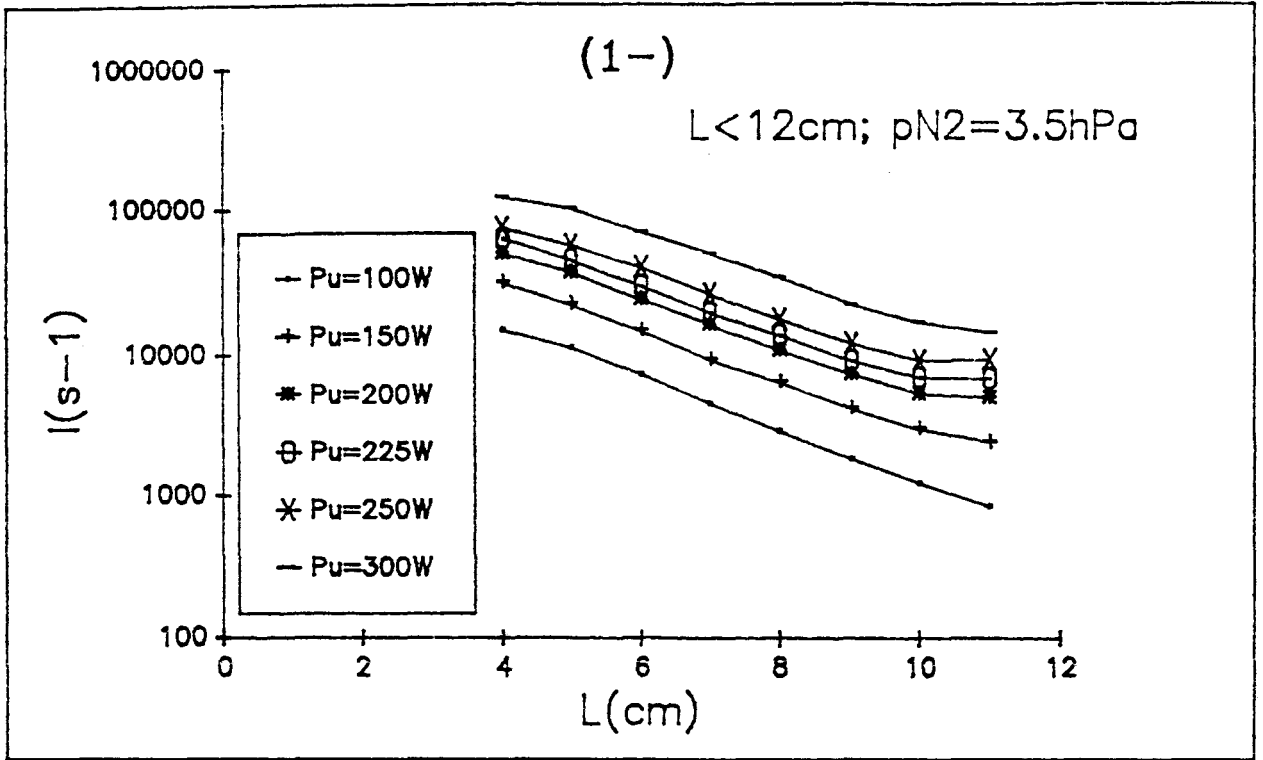


Figure I-4-38 Variations de  $I(1^-)$  en fonction de  $L$  ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ ) en D avec  $P_u$  pris comme paramètre.

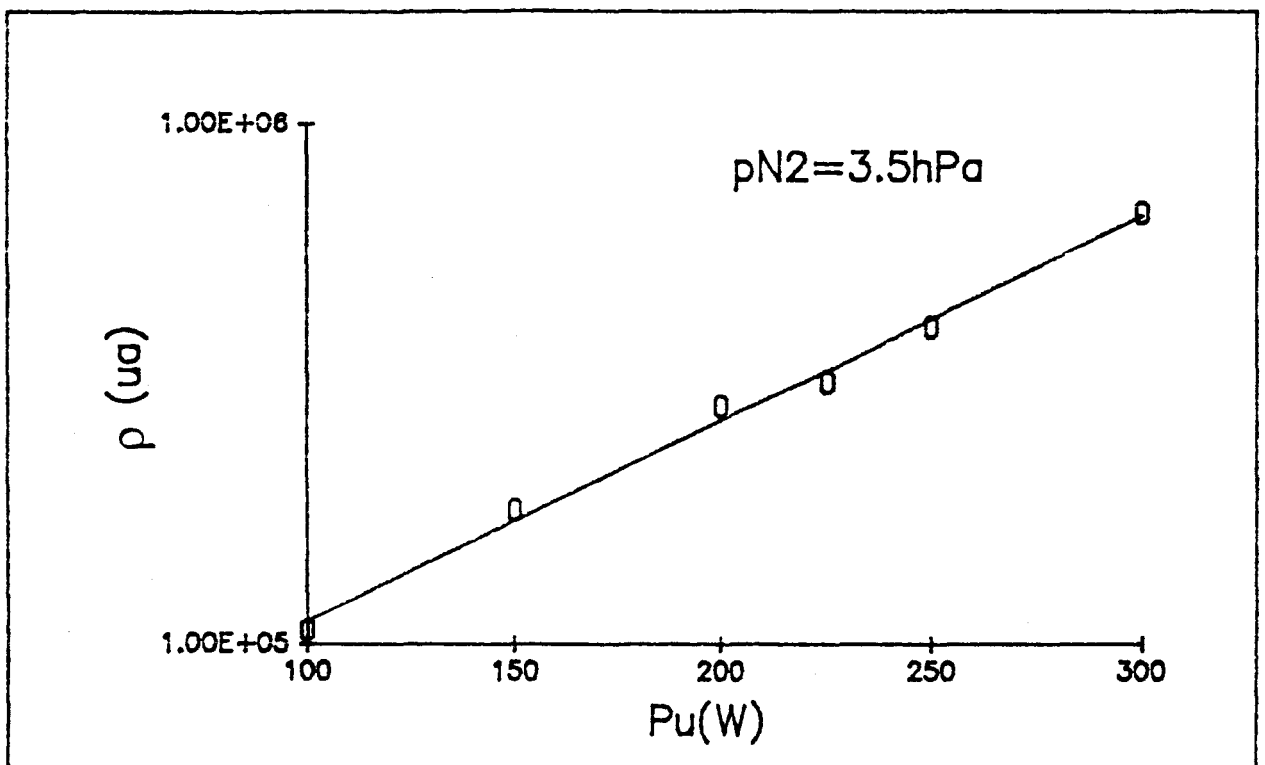


Figure I-4-39 Variations de  $\text{Ln}(\rho)$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ )

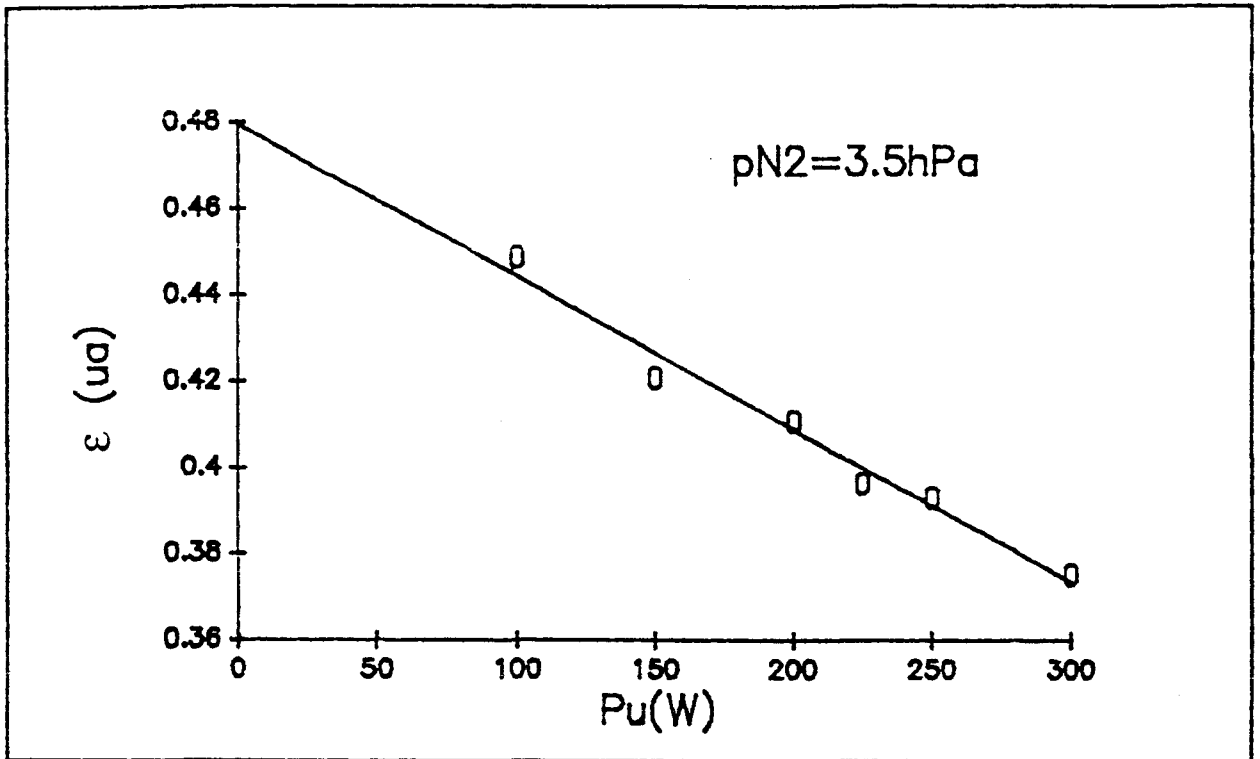


Figure I-4-40 Variations de  $\varepsilon$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ )

La figure I-4-40 représentant  $\varepsilon = f(P_u)$  indique une loi proche de la linéarité :

$$\varepsilon = b_0 - b_1 P_u \quad (\text{I-43})$$

$$(b_0 = 0,48 ; b_1 = 3,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-4})$$

On peut donc écrire :

$$\text{Ln} ( I(1^-) ) = a_0 + a_1 P_u - (b_0 - b_1 P_u) \cdot L \quad (\text{I-44})$$

$$= (a_0 - b_0 L) + (a_1 + b_1 L) P_u \quad (\text{I-45})$$

Si on écrit  $L = 4 \text{ cm}$ , on a alors  $a_1 + b_1 L \approx 1,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ W}^{-1}$ . On retrouve la valeur de coefficient déterminée pour  $L = 4 \text{ cm}$  ( $0,97 \times 10^{-2} \text{ W}^{-1}$ ).

#### I-4-3-1-1-b) Variations de $\Gamma_1$ et $\Gamma_2$

$\Gamma_1$  : En  $L = 0$ , quelle que soit  $P_u$ , on a  $\Gamma_1 \approx \text{Cste}$  (Fig. I-4-41). Or, il a été établi dans le paragraphe précédent que  $I(1^+)$  et  $I(1^-)$  suivent une loi linéaire.

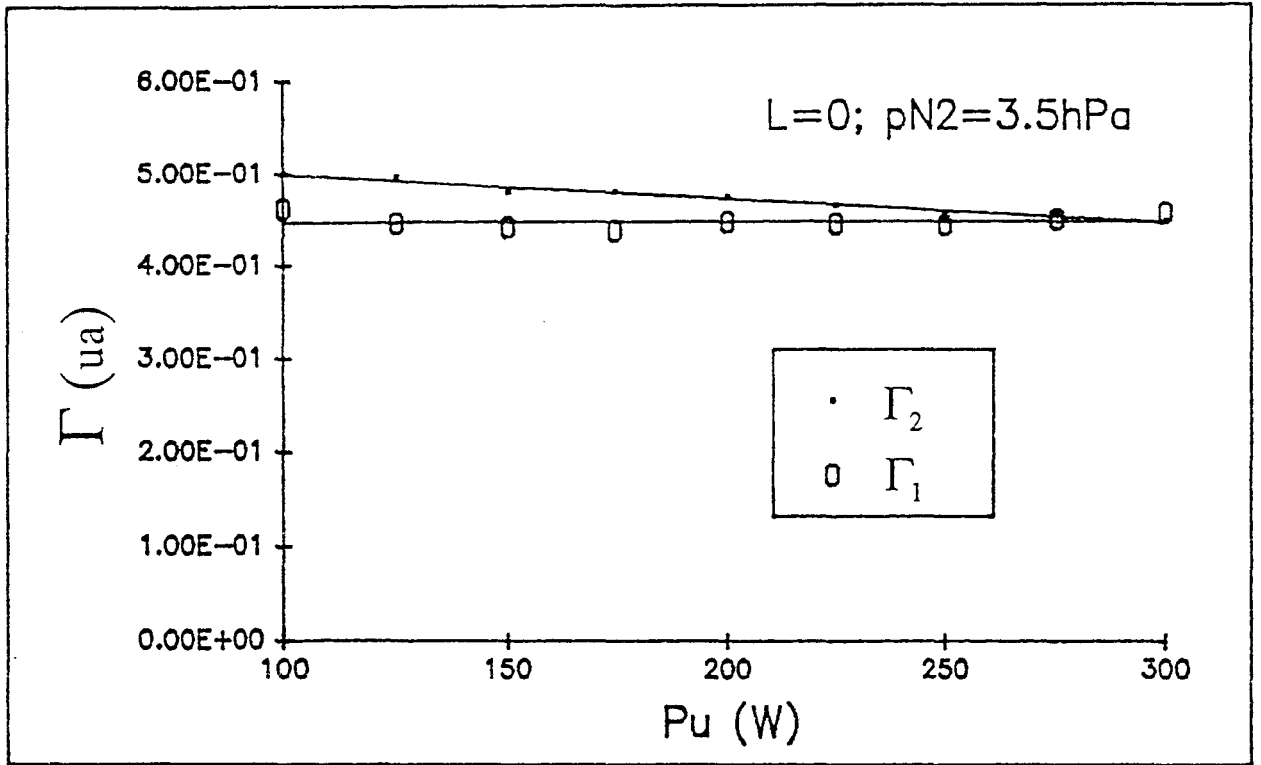


Figure I-4-41 Variations de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ ) en  $L = 0$

On a donc :

$$\Gamma_1 = \frac{I(1^+)}{I(1^-)} = \frac{A_1^+ P_u + B_1^+}{A_1^- P_u + B_1^-} = \text{Cste} \quad (\text{I-46})$$

$$\Rightarrow \frac{A_1^+}{B_1^+} = \frac{A_1^-}{B_1^-} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ W}^{-1} \quad \text{avec} \quad \frac{A_1^+}{A_1^-} = \frac{B_1^+}{B_1^-} = \Gamma_1 \quad (\text{I-47})$$

La figure I-4-42 permet de comparer les valeurs de  $\Gamma_1$  en  $t = 0$  et  $t = 6.6 \text{ ms}$ . Pour  $100 \leq P_u (\text{W}) \leq 225 \text{ W}$ , on a  $(\Gamma_1)_{t=6.6\text{ms}} < (\Gamma_1)_{t=0}$  et l'écart entre les deux valeurs est d'autant plus grand que  $P_u$  est faible. De plus, pour  $P_u = 250 \text{ W}$ , on a  $(\Gamma_1)_{t=6.6\text{ms}} \approx (\Gamma_1)_{t=0}$  et pour  $P_u = 300 \text{ W}$ ,  $(\Gamma_1)_{t=6.6\text{ms}} > (\Gamma_1)_{t=0}$ .

$\Gamma_2$  : En  $L = 0$ ,  $\Gamma_2$  est très légèrement décroissant en fonction de  $P_u$  (Fig. I-4-41). Pour  $L \geq 4 \text{ cm}$  ( $t \geq 6.6\text{ms}$ ),  $\Gamma_2$  présente un maximum bien marqué autour d'une valeur de  $L$  d'autant plus grande que  $P_u$  est élevée (Fig. I-4-43). La valeur de  $\Gamma_2$  en ce point est d'autant plus importante que  $P_u$  est grande.



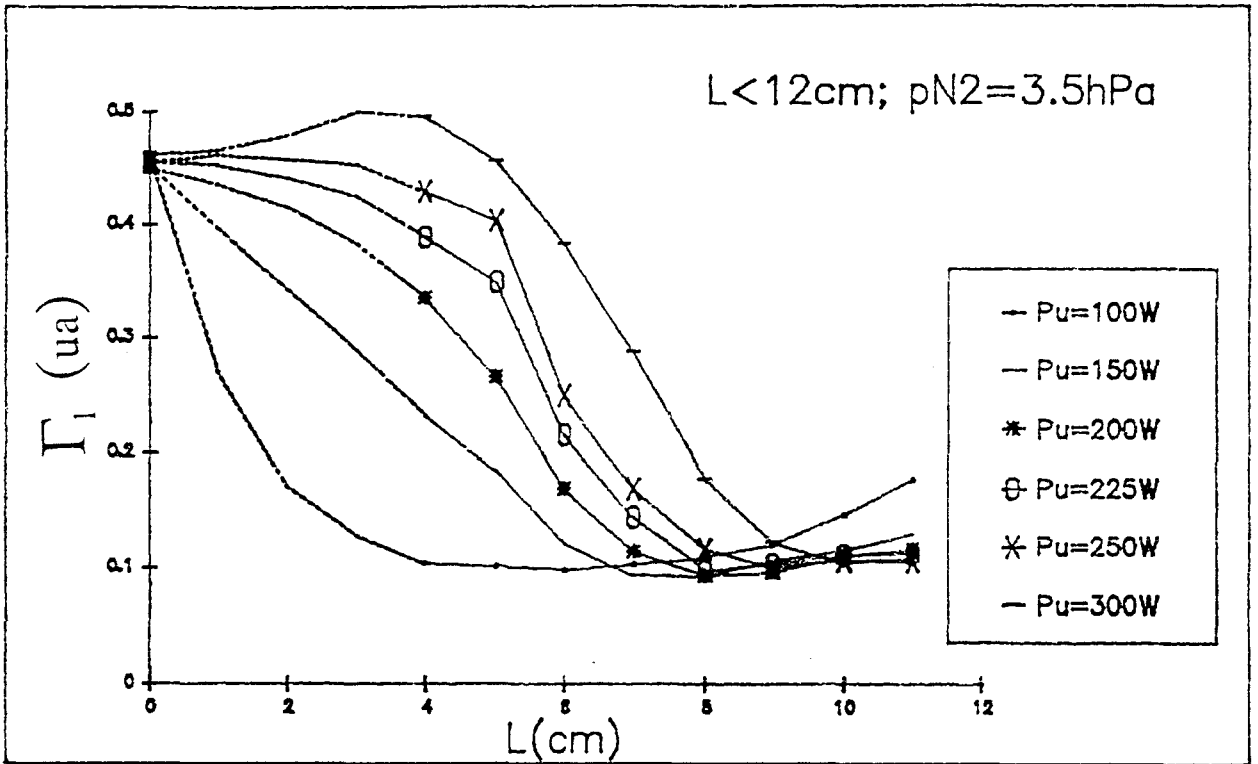


Figure I-4-42 Variations de  $\Gamma_1$  en fonction de L avec  $P_u$  comme paramètre ( $p_{N_2} = 3,5$  hPa) en D

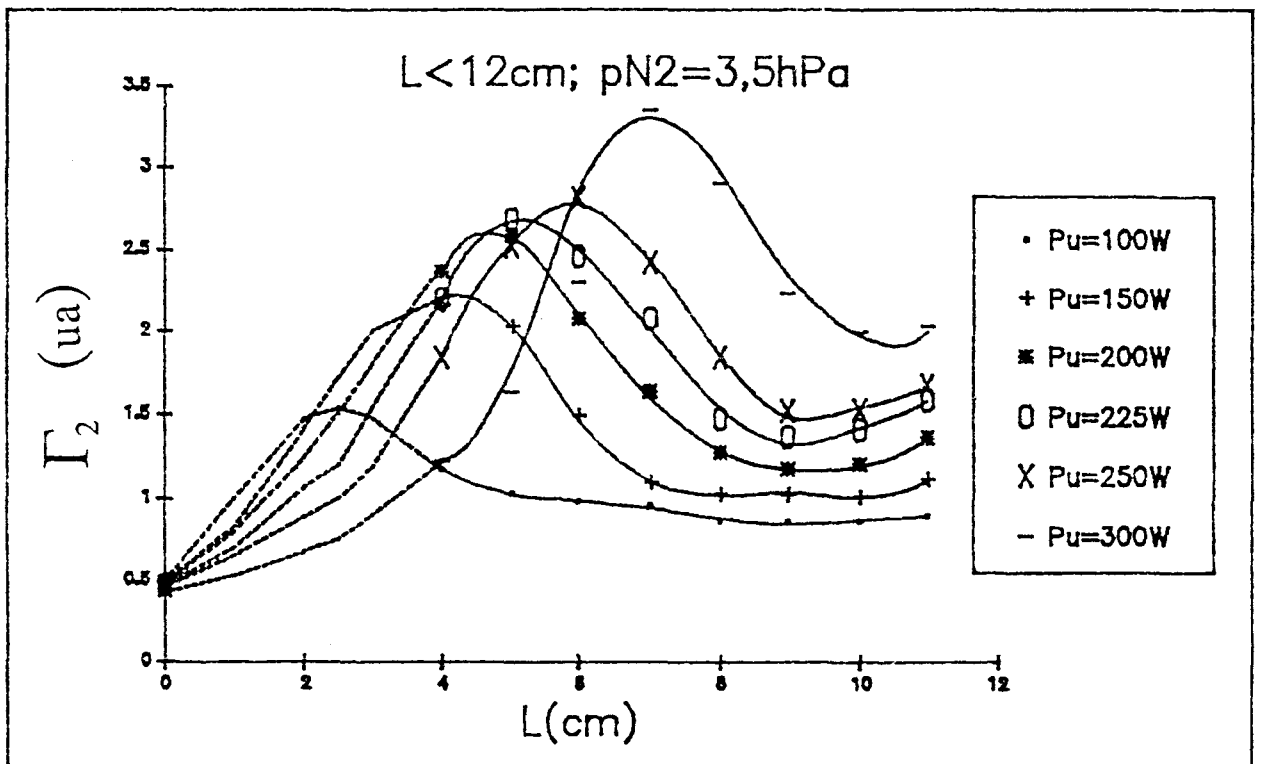


Figure I-4-43 Variations de  $\Gamma_2$  en fonction de L avec  $P_u$  comme paramètre ( $p_{N_2} = 3,5$  hPa) en D

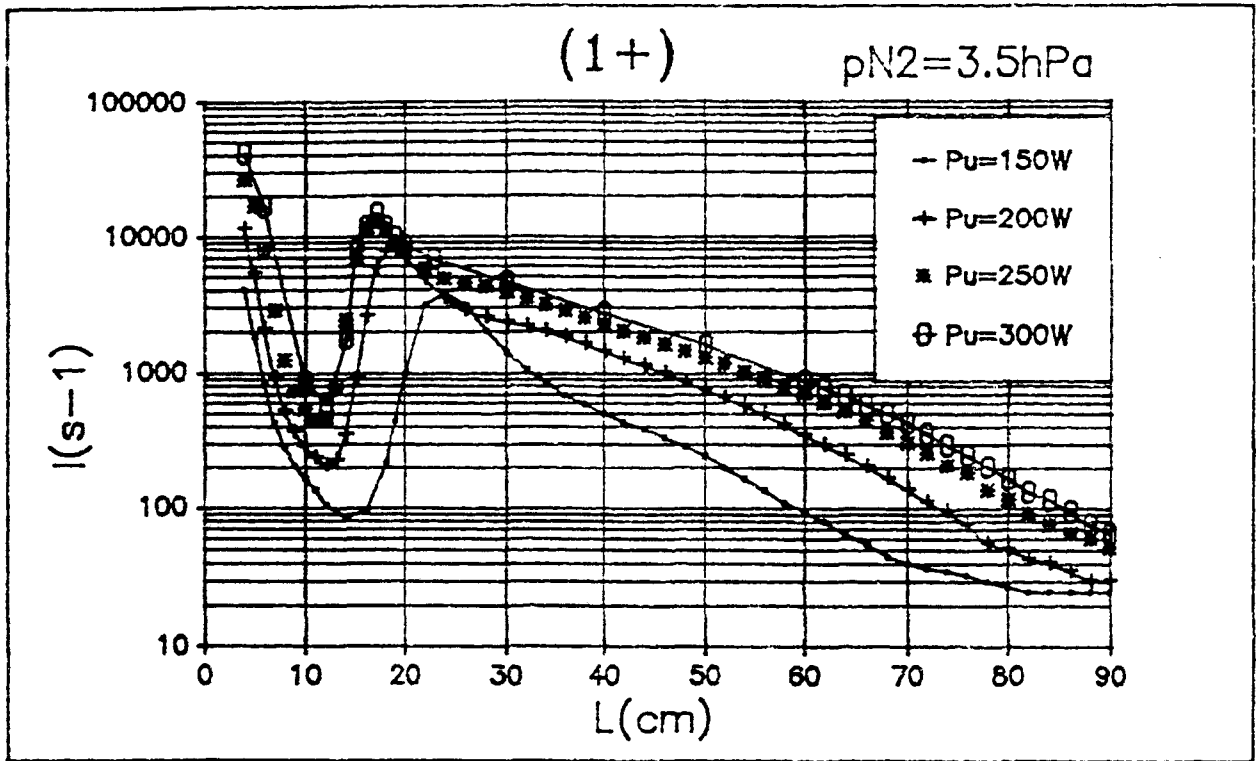


Figure I-4-44 Variations de  $I(1^+)$  en fonction de  $L$  avec  $P_u$  comme paramètre ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ ) pour  $L > 4 \text{ cm}$

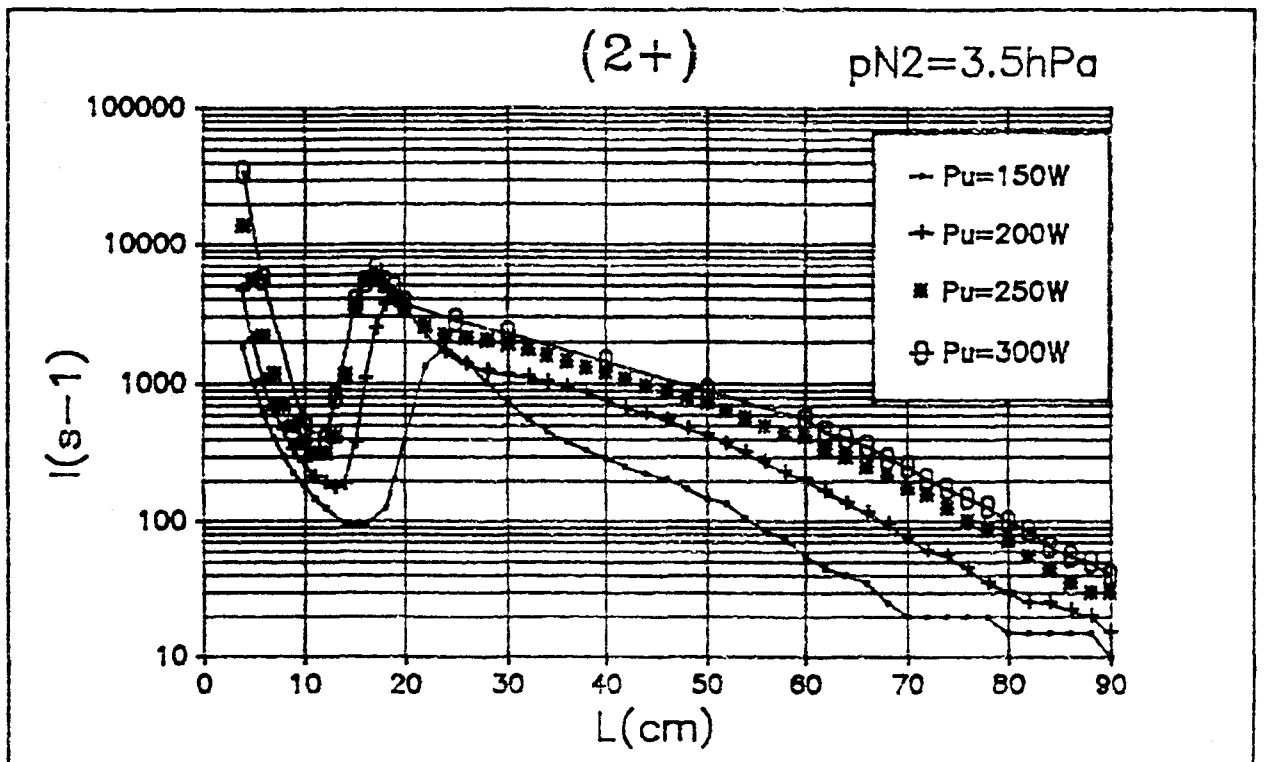
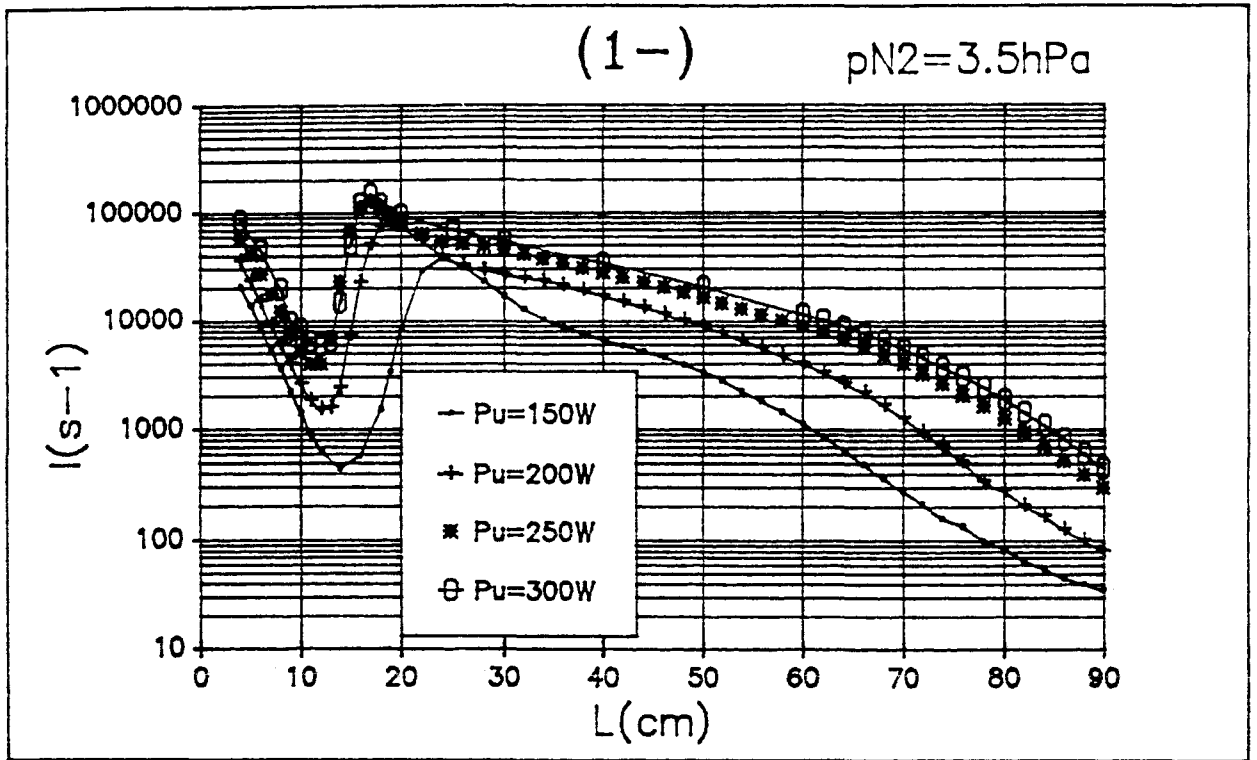


Figure I-4-45 Variations de  $I(2^+)$  en fonction de  $L$  avec  $P_u$  comme paramètre ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ ) pour  $L > 4 \text{ cm}$



**Figure I-4-46** Variations de  $I(1^-)$  en fonction de  $L$  avec  $P_u$  comme paramètre ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ ) pour  $L > 4 \text{ cm}$

#### I-4-3-1-1-c) Influence sur $t_d$

Nous déduisons  $t_d$  des figures (I-4-36, I-4-37, I-4-38) représentant  $I(1^+)$ ,  $I(2^+)$  et  $I(1^-)$  comme fonction de  $L$ . La valeur de  $L_d$  s'écarte peu de 10 - 11 cm, ce qui équivaut à  $t_d \approx 18 \pm 2 \text{ ms}$ , quelle que soit  $P_u$ .

#### I-4-3-1-2) Ionisation Secondaire

L'allure des variations des émissions des trois systèmes est donnée par les figures I-4-44 ( $1^+$ ), I-4-45 ( $2^+$ ) et I-4-46 ( $1^-$ ).

##### I-4-3-1-2-a) $t_{\max 1}$ , $t_0$

Le temps correspondant au maximum principal,  $t_{\max 1}$ , est une fonction décroissante de  $P_u$ .  $t_{\max 1}$  étant le même pour les trois systèmes, seule la courbe  $t_{\max 1}(1^-) = f(P_u)$  a été étudiée. Son allure (Fig. I-4-47) suggère une loi du type :

$$t_{\max 1} (\text{ms}) = \tau_{\max 1} + T(P_u) \quad (\text{I-48})$$

où  $\tau_{\max 1}$  est une constante.

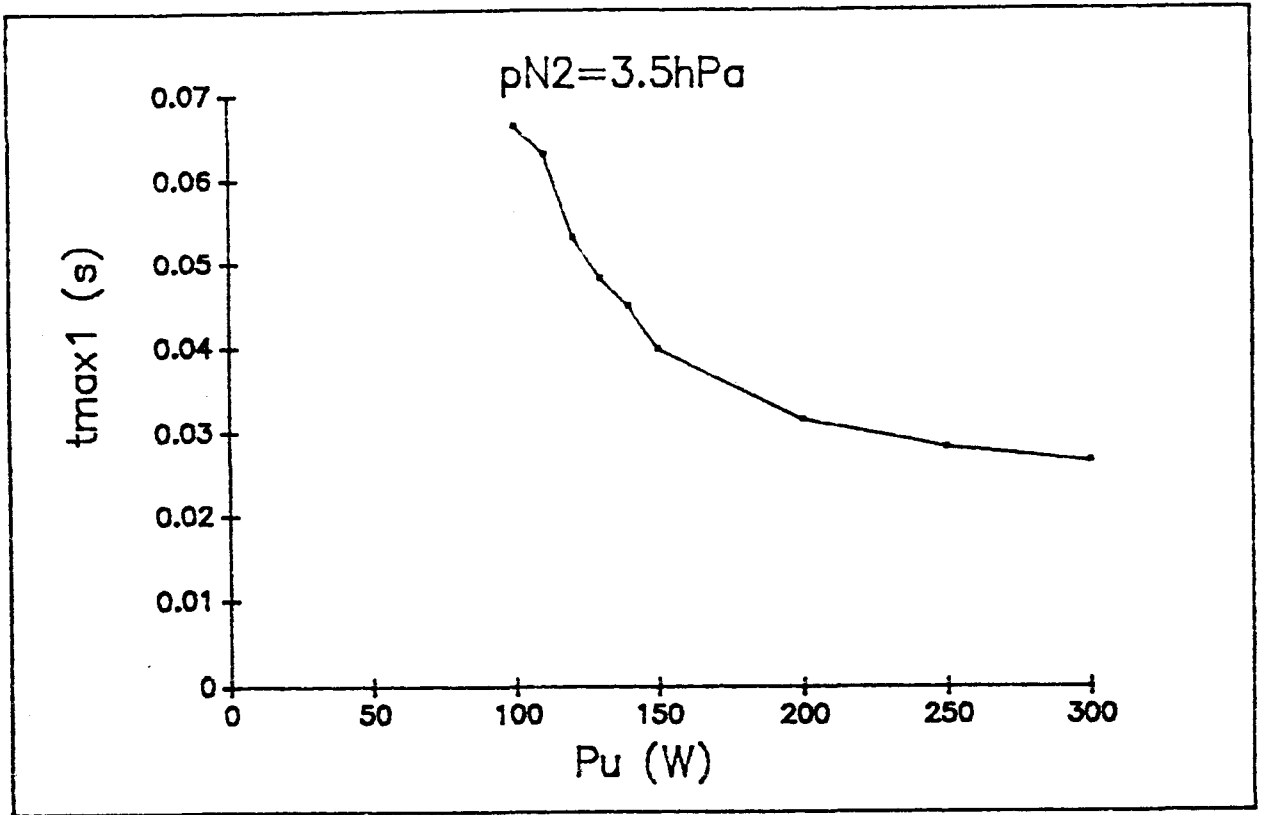


Figure I-4-47 Variations de  $t_{max1}$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 3,5$  hPa)

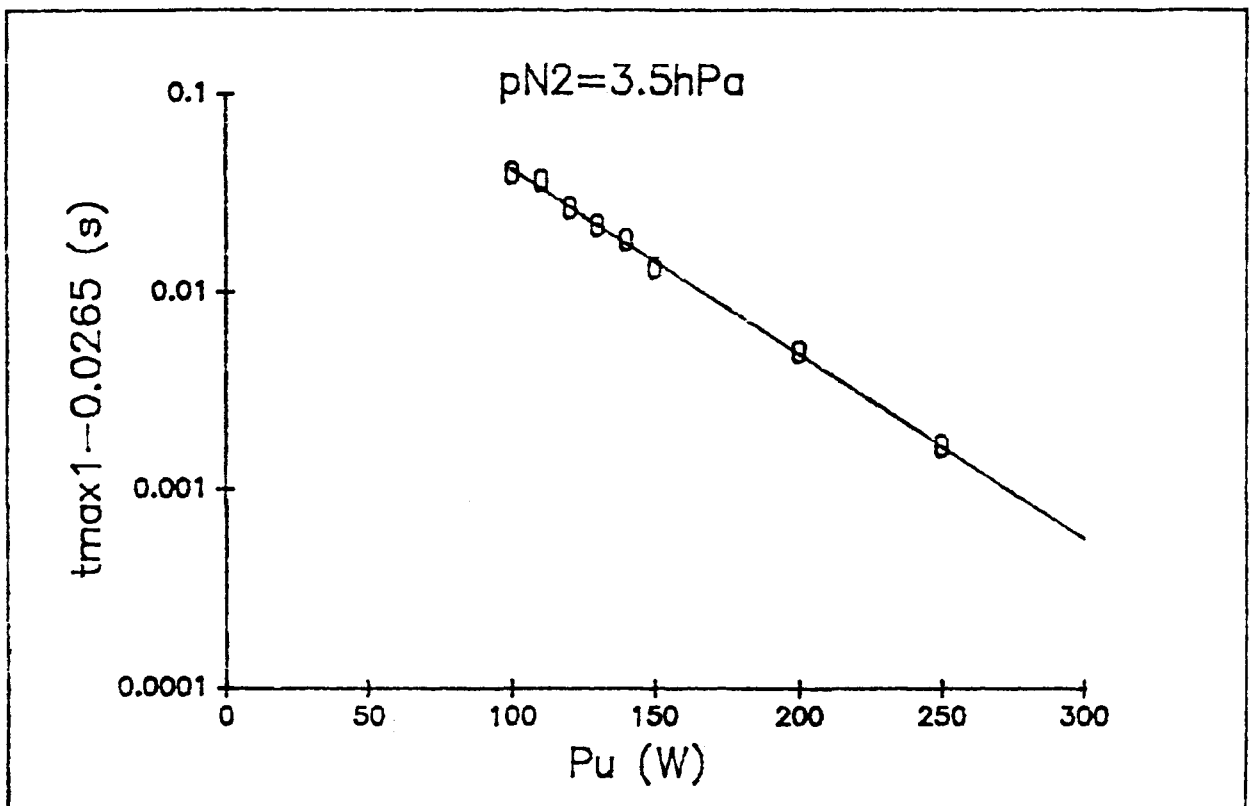


Figure I-4-48 Variations de la fonction T en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 3,5$  hPa) (voir texte)

Une représentation de la fonction  $T(P_u)$  sur la figure I-4-48 permet d'écrire :

$$t_{\max 1} \text{ (ms)} = \tau_{\max 1} + T_0 \cdot \exp(-\delta \cdot P_u(W)) \quad (\text{I-49})$$

où  $\tau_{\max 1} \approx 26,5$  ms,  $T_0 \approx 354$  ms et  $\delta \approx 0,021$   $W^{-1}$ .

Notons que l'exposant en valeur absolue est du même ordre que celui mis en évidence en I-4-3-1-1-a) ( $a_{1^-} \approx 10^{-2} W^{-1}$ ).  $t_d$  étant constant et voisin de  $18 \pm 2$  ms, on peut déduire la loi de variation de  $t_0$  :

$$t_0 \text{ (ms)} = 8,5 + 354 \cdot \exp(-0.021 P_u(W)) \quad (\text{I-50})$$

#### I-4-3-1-2-b) $I_{\max 1}$

$I_{\max 1}(1^+)$ ,  $I_{\max 1}(2^+)$  et  $I_{\max 1}(1^-)$  vérifient une loi quasi-linéaire avec  $P_u$  pour  $100 \leq P_u(W) \leq 300$  (Fig. I-4-49) en première approche :

$$I_{\max 1} \approx A P_u + B \quad (\text{I-51})$$

On a  $A_{1^+} = 75,18$   $W^{-1}$ ,  $A_{2^+} = 31,98$   $W^{-1}$  et  $A_{1^-} = 788,7$   $W^{-1}$ . On remarque que  $\frac{A_{1^+}}{A_{1^-}} \approx 0,095$  et que  $\frac{A_{1^+}}{A_{2^+}} \approx 2,35$ .

#### I-4-3-1-2-c) $\Gamma_1$ et $\Gamma_2$

L'allure de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  dans IS, paramétrée en  $P_u$ , est représentée par les figures I-4-50 et I-4-51. Les valeurs de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  ne sont pas affectées par un changement de  $P_u$  (Fig. I-4-52). On a en  $L = L_{\max 1}$  :

$$\Gamma_1 \approx 0.1 \approx \frac{A_{1^+}}{A_{1^-}} \text{ et } \Gamma_2 \approx 2 \approx \frac{A_{1^+}}{A_{2^+}} \quad (\text{I-52})$$

où les constantes  $A_{1^+}$ ,  $A_{1^-}$  et  $A_{2^+}$  sont celles mentionnées en I-4-3-1. Ces relations sont par conséquent du même type que celles établies pour I ( $L = 0$ ) ; les constantes A et B ont la même signification dans les deux cas. Dans le cas présent, on a :

$$\frac{A_{1^+}}{B_{1^+}} \approx 1,06 \cdot 10^{-2} W^{-1} ; \frac{A_{2^+}}{B_{2^+}} \approx 1,17 \cdot 10^{-2} W^{-1} ; \frac{A_{1^-}}{B_{1^-}} \approx 0,97 \cdot 10^{-2} W^{-1} \quad (\text{I-53})$$

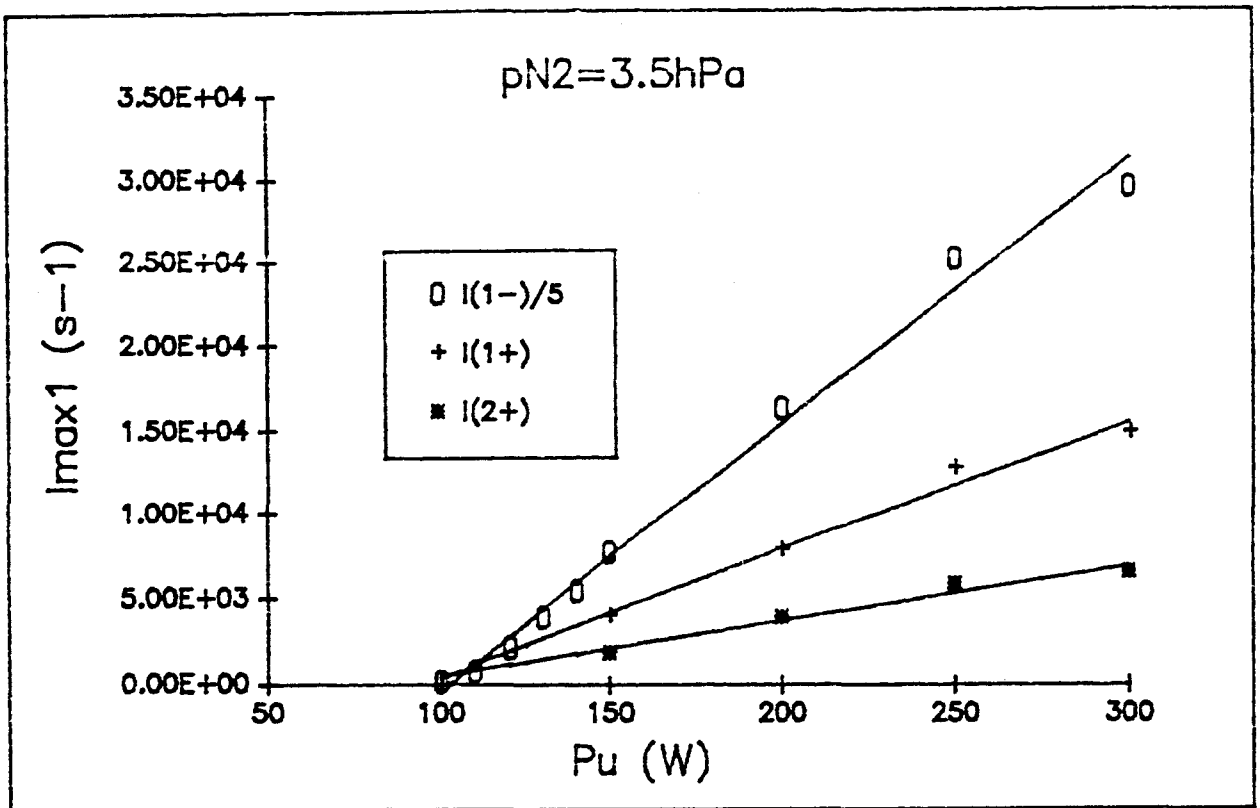


Figure I-4-49 Variations de  $I_{max1}$  relatif aux systèmes  $1^+$ ,  $2^+$  et  $1^-$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ )

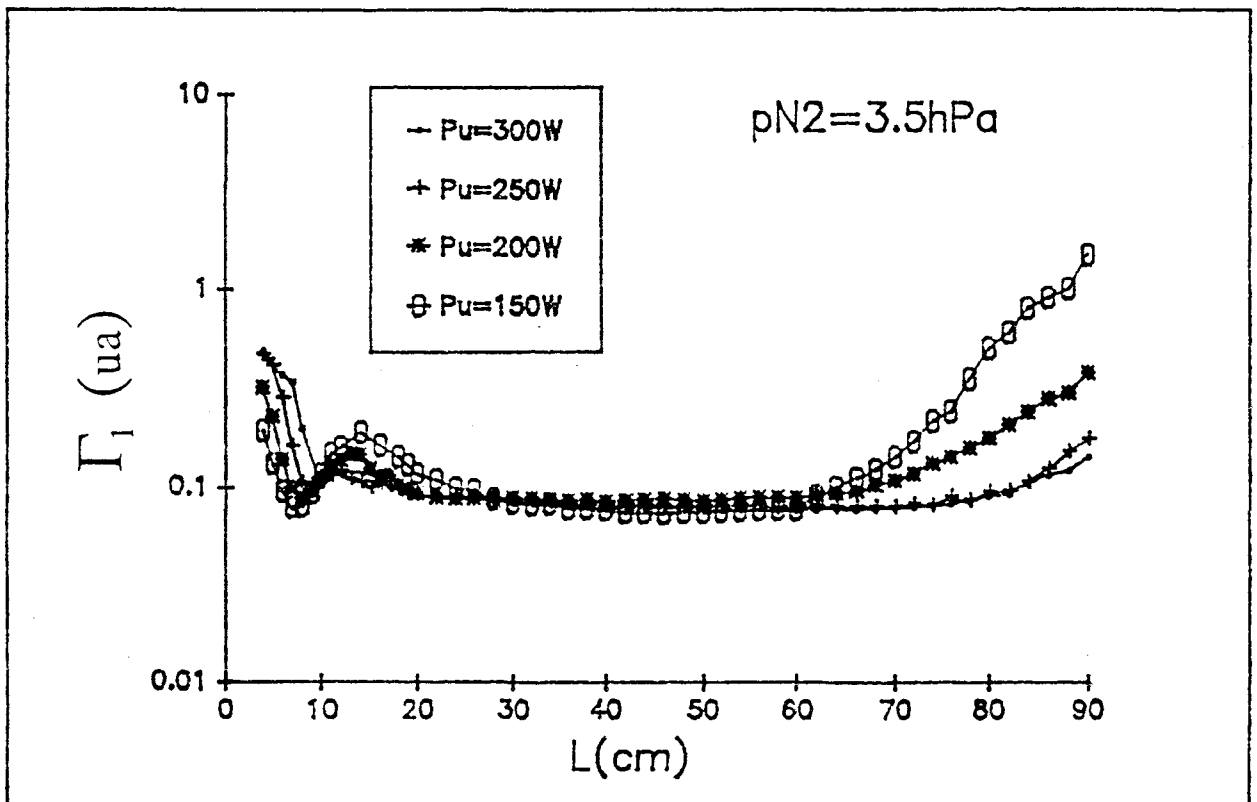


Figure I-4-50 Variations de  $\Gamma_1$  en fonction de  $L$  paramétrées en  $P_u$  ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ )

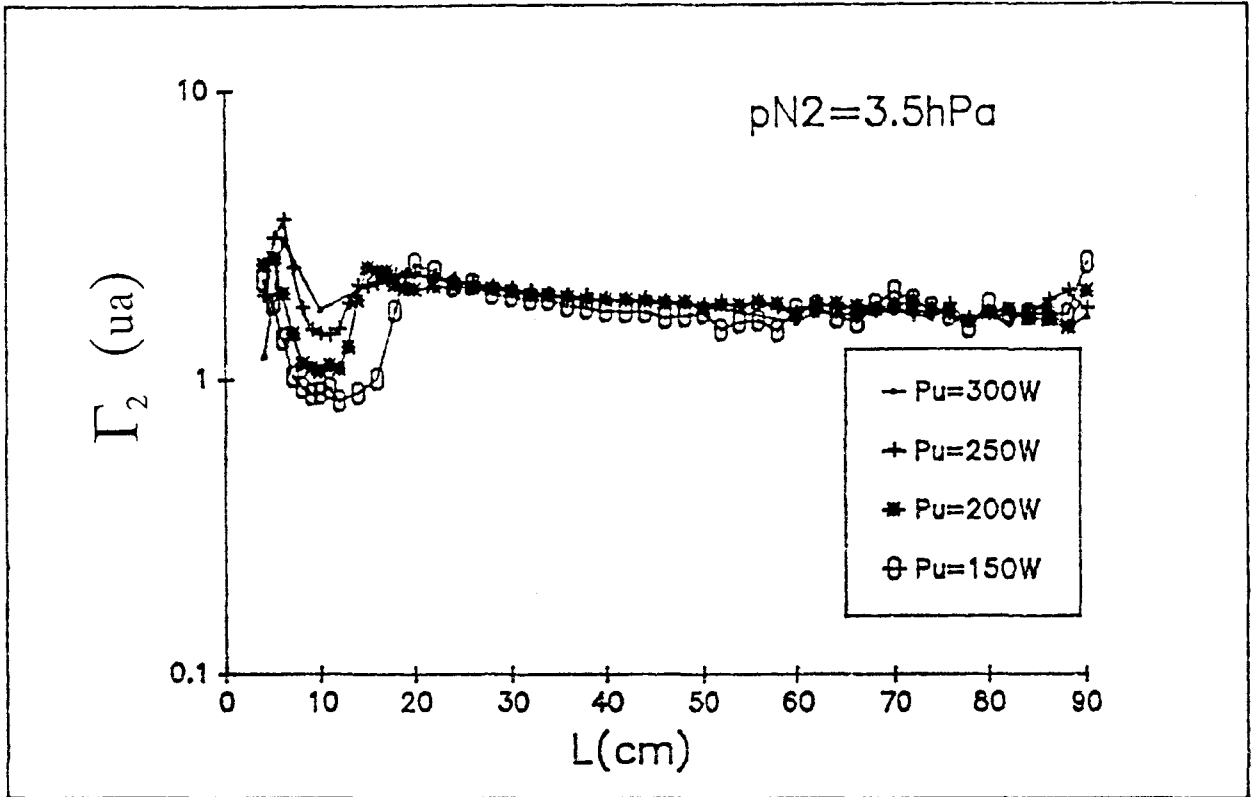


Figure I-4-51 Variations de  $\Gamma_2$  en fonction de  $L$  paramétrées en  $P_u$  ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ )

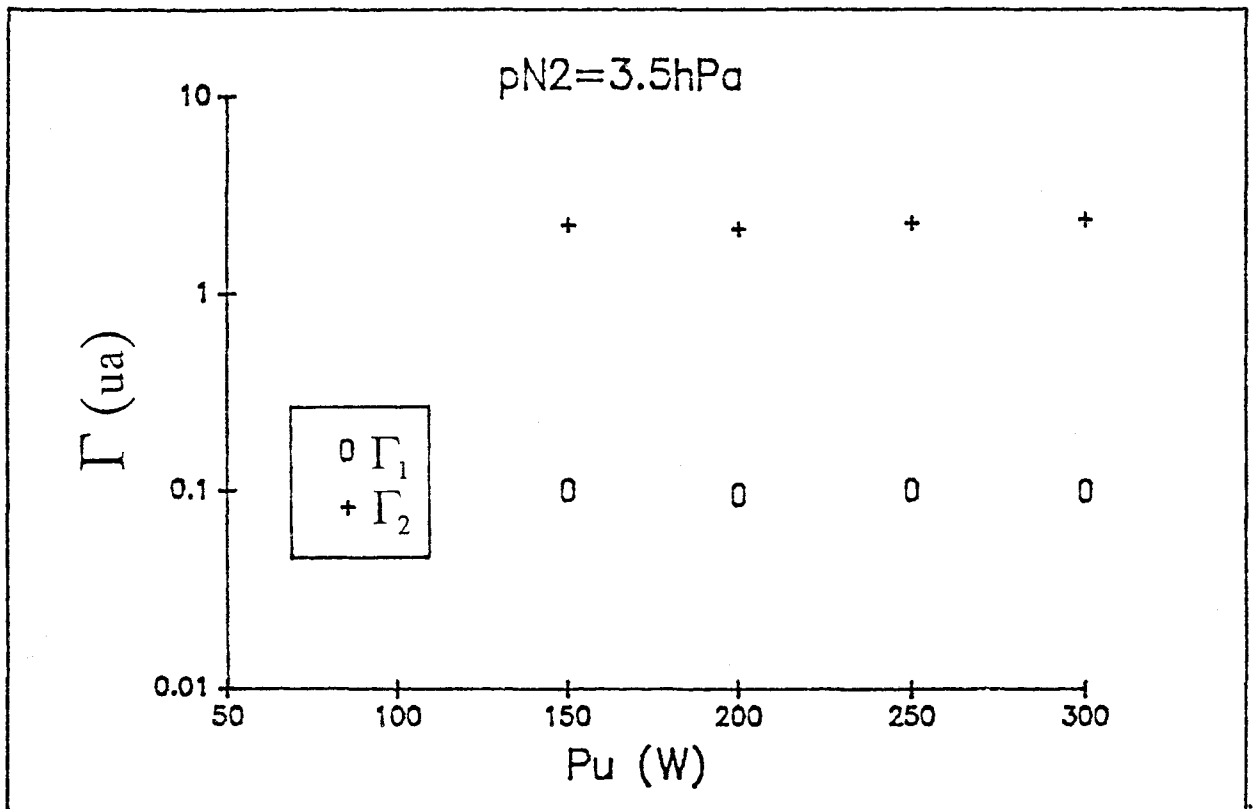


Figure I-4-52 Variations de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ ) en  $L_{\max 1}$

$$\text{soit } \frac{A_1^+}{B_1^+} \approx \frac{A_2^+}{B_2^+} \approx \frac{A_1^-}{B_1^-} \approx 1.10^{-2} \text{ W}^{-1} \quad (\text{I-54})$$

$$\text{avec } \Gamma_1.A_1^- = \Gamma_2.A_2^+ = A_1^+ \text{ et } \Gamma_1.B_1^- = \Gamma_2.B_2^+ = B_1^+ \quad (\text{I-55})$$

#### I-4-3-1-2-d) $t_{f1}$ et $t_p$

Les valeurs de  $t_f$  déterminées suivant le critère  $\frac{\Delta\Gamma_1}{\langle\Gamma_1\rangle} = 0,5$  sur la figure I-4-50 sont

données par le tableau suivant

$P_u(\text{W})$	150	200	225	300
$\Gamma_{1\text{min}}$	0,07	0,085	0,078	0,076
$\Gamma_{1\text{max}}$	0.12	0.14	0.13	0.13
$\langle\Gamma_1\rangle$	0.10	0,11	0.10	0.10
$L_{f1}(\text{cm})$	$68 \pm 2$	$76 \pm 2$	$87 \pm 2$	$90 \pm 2$
$t_{f1}(\text{ms})$	$113 \pm 4$	$126 \pm 4$	$144 \pm 4$	$149 \pm 4$

**Tableau I-4-9**

On constate que  $t_{f1}$  est légèrement croissant avec  $P_u$ . Le temps  $t_d$ , durée de la décharge variant peu avec la puissance, le temps  $t_p$  caractérisant la durée de l'IS est déterminé par la mesure de  $t_{f1}$ .

#### I-4-3-1-3) Post-Décharge Lointaine

##### I-4-3-1-3-a) $L^*$ , $t^*$

Le début de la PDL est déterminée d'après le critère  $\Gamma_1 = \Gamma_1^* = 2,3$ . A partir de la détermination de  $\Gamma_1$  (cf Fig I-4-50) pour  $150 \leq P_u(\text{W}) \leq 300$ , on constate que  $\Gamma_1$  croît exponentiellement. Il est donc possible, par extrapolation, de déterminer la distance  $L^*$  (le temps  $t^*$ ). La fig. I-4-53 représente les variations de  $t^*$  en fonction de  $P_u$ . Cette quantité est croissante avec  $P_u$ .



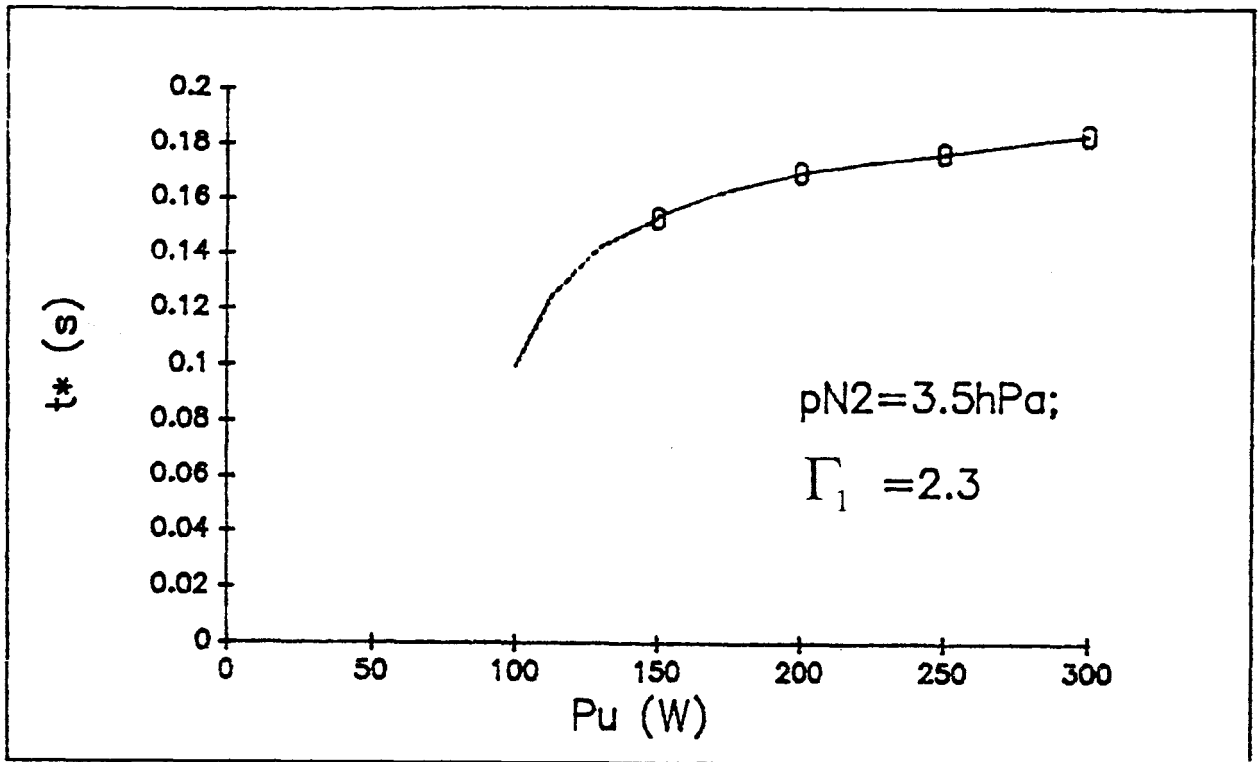


Figure I-4-53 Variations de  $t^*$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ )

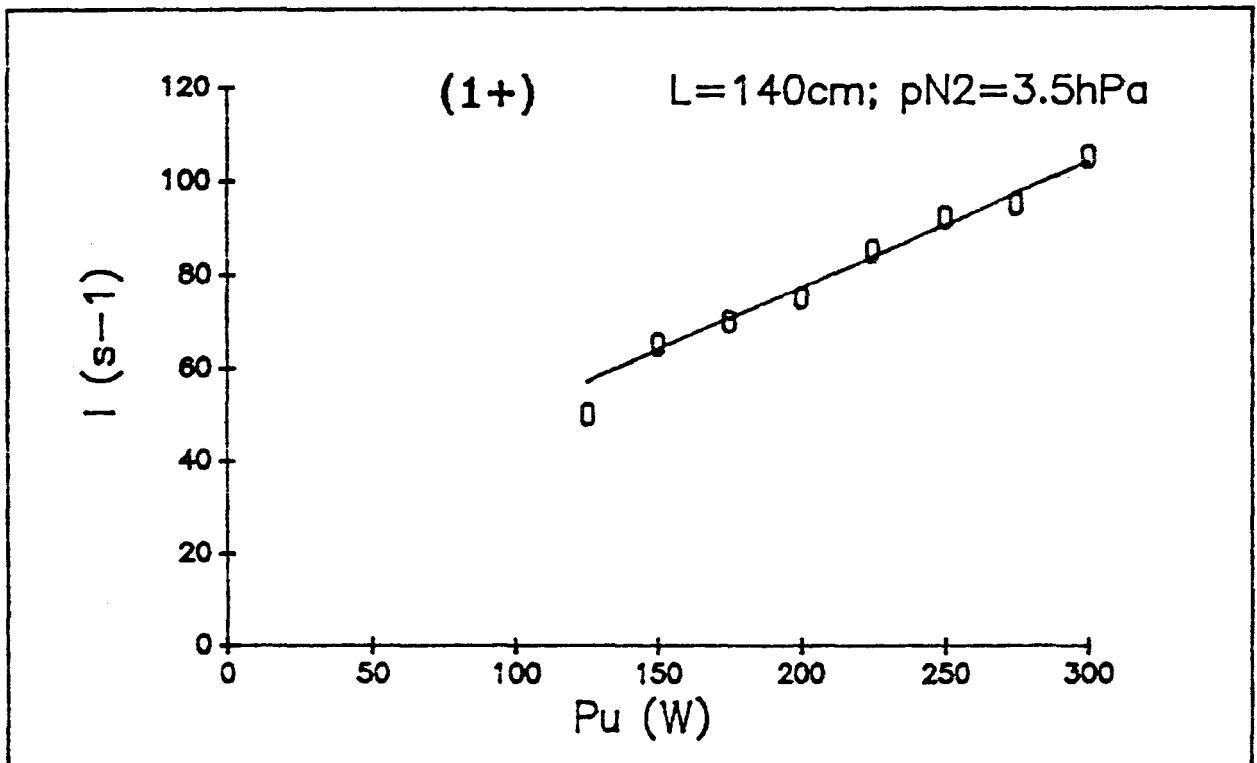


Figure I-4-54 Variations de  $I(1^+)$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ ) à  $L = 140 \text{ cm}$ .

### I-4-3-1-3-b) I(1+)

L'étude des variations de  $I(1^+)$  en fonction de  $P_u$  a été réalisée à  $L = 140$  cm ( $t = 232$  ms) et  $L = 250$  cm ( $t = 414$  ms). Les courbes des figures I-4-54 et I-4-55 représentent respectivement ces variations qui sont linéaires pour le domaine  $150 \leq P_u(W) \leq 300$ . On a :

$$I = A_{1^+}P_u + B_{1^+} \quad (I-56)$$

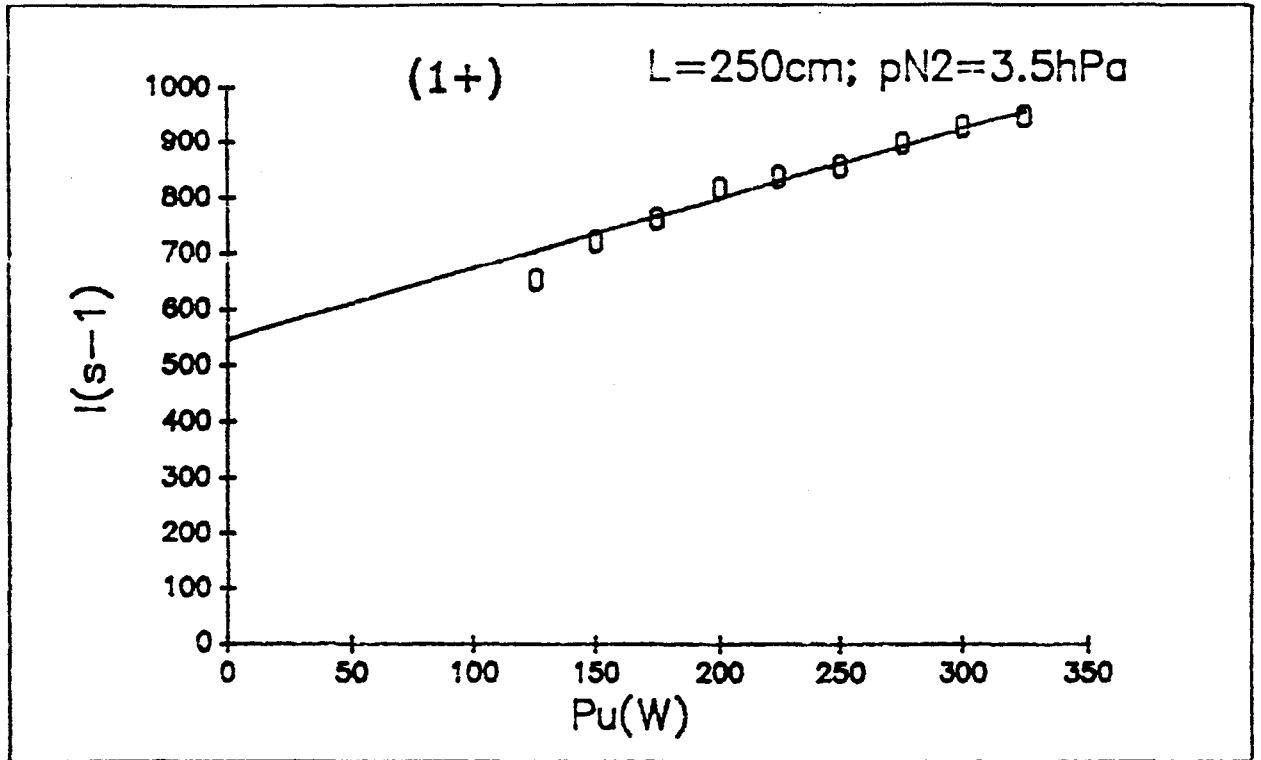


Figure I-4-55 Variations de  $I(1^+)$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 3,5$  hPa) à  $L = 250$  cm.

$$t = 232 \text{ ms} \quad \frac{A_{1^+}}{B_{1^+}} \approx 1,6 \times 10^{-2};$$

$$t = 414 \text{ ms} \quad \frac{A_{1^+}}{B_{1^+}} \approx 3,4 \times 10^{-3};$$

Les variations relatives de l'intensité par rapport à  $P_u$  semblent décroissantes quand  $t$  augmente.

Il faut noter que la décharge n'est plus maintenue pour  $P_u \leq 80$  W, à cette pression. La linéarité mentionnée ne constitue probablement qu'une première approximation (Fig. I-4-56).

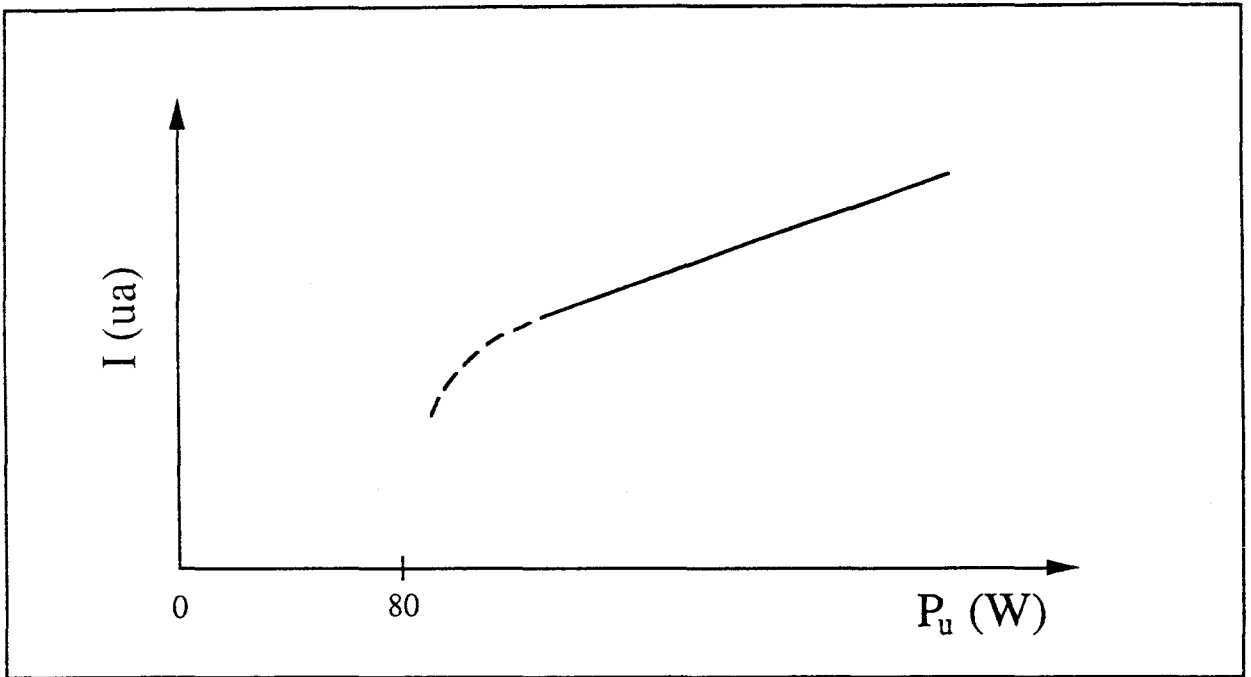


Figure I-4-56 Représentation schématique de l'allure des variations de l'intensité des émissions en fonction de  $P_u$

### I-4-3-2) Etudes ponctuelles à d'autres pressions

#### I-4-3-2-1) Décharge $L = 0$

Une étude des variations de  $I(1^+)$ ,  $I(2^+)$ ,  $I(1^-)$  en fonction de  $P_u$  a été menée à plusieurs pressions différentes de  $p_{N_2} = 3,5$  hPa, à savoir  $p_{N_2} = 2$  hPa (Fig. I-4-57), 5 hPa (Fig. I-4-58), 7 hPa. (Fig. I-4-59). Cette étude permet de confirmer les résultats obtenus à 3,5 hPa. Les variations des intensités des trois systèmes sont en effet linéaires.

Les variations de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  résultantes (cf Fig. I-4-60) sont qualitativement identiques par rapport au cas général décrit auparavant. En effet, on a  $\Gamma_1 \approx \text{cste}$ . Les constantes A et B caractérisant dans ce cas l'équation de la droite  $I = A.P_u + B$  suivent la même relation:

$$\frac{A_1^+}{B_1^+} \approx \frac{A_1^-}{B_1^-} \approx \text{Cste} = r \quad (\text{I-57})$$

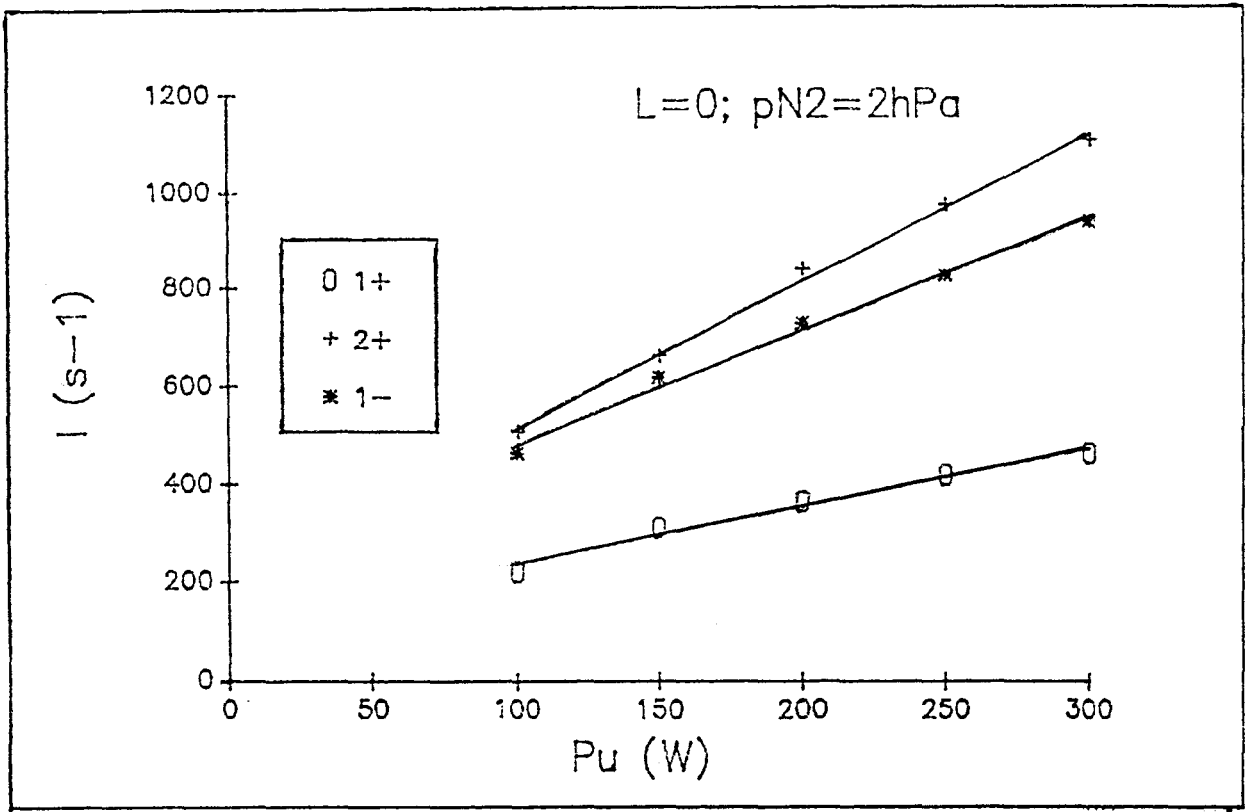


Figure I-4-57 Variations de  $I(1+)$ ,  $I(2+)$  et  $I(1-)$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 2 \text{ hPa}$ ) à  $L = 0$ .

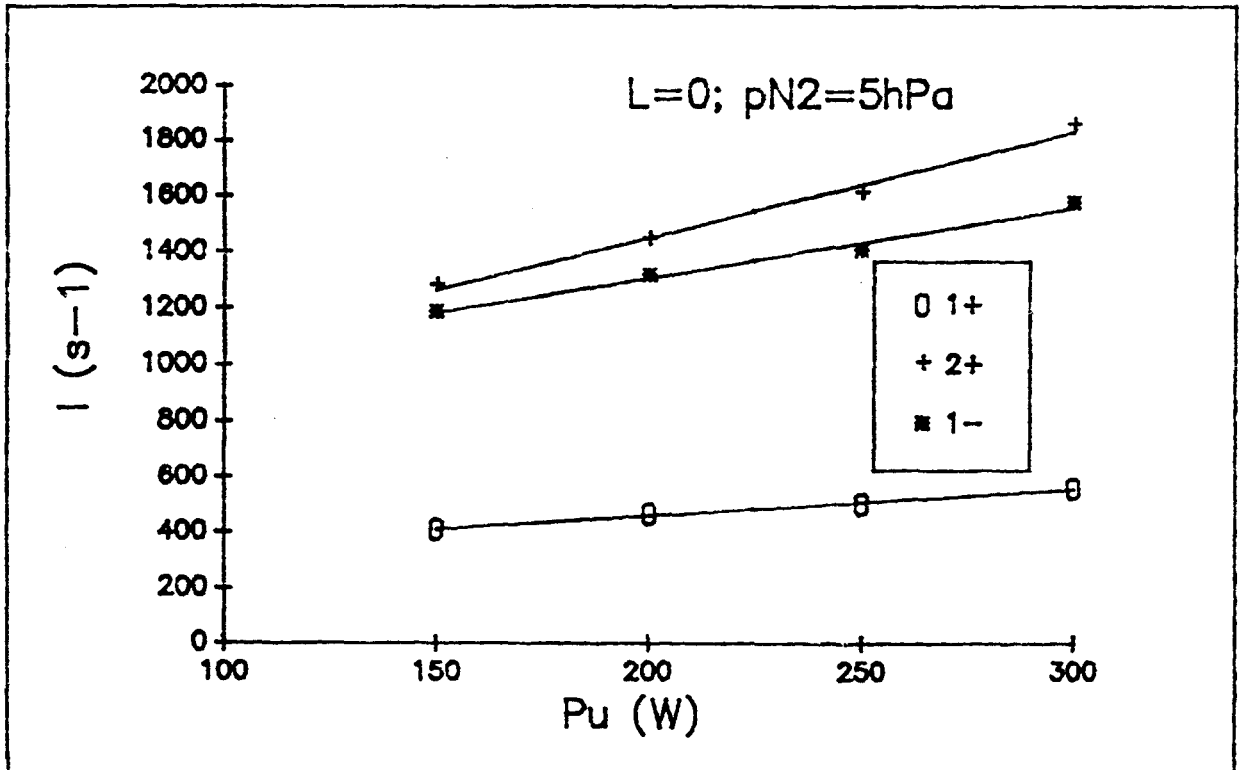


Figure I-4-58 Variations de  $I(1+)$ ,  $I(2+)$  et  $I(1-)$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 5 \text{ hPa}$ ) à  $L = 0$ .

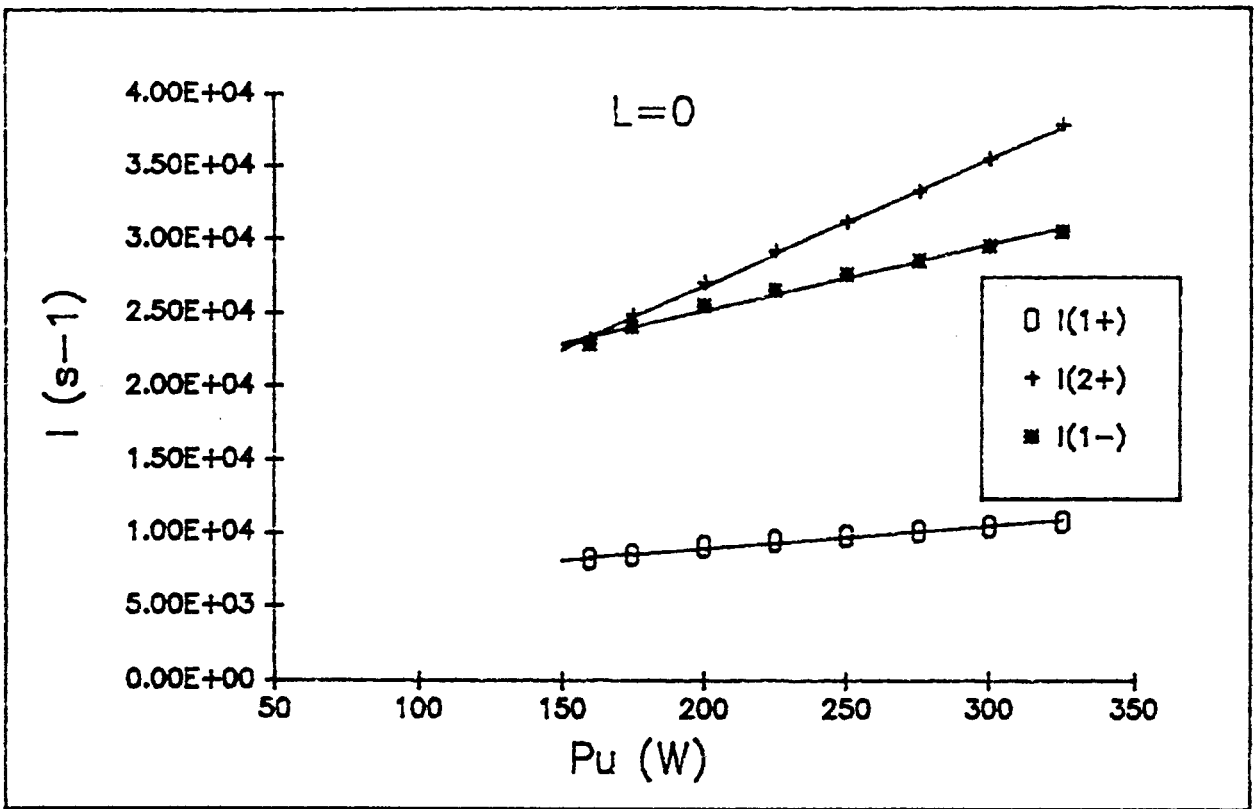


Figure I-4-59 Variations de  $I(1+)$ ,  $I(2+)$  et  $I(1-)$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 7$  hPa) à  $L = 0$ .

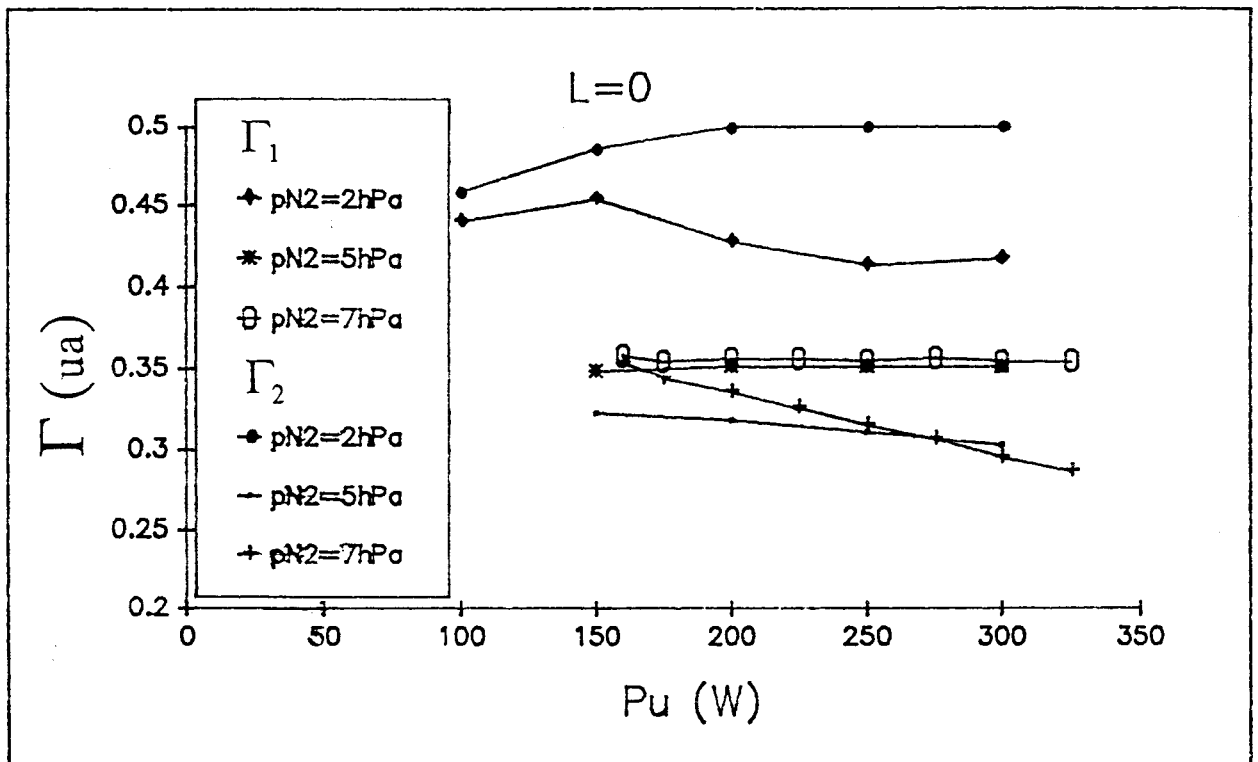


Figure I-4-60 Variations de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 2, 5$  et  $7$  hPa) à  $L = 0$  correspondant aux courbes des figures I-4-57, I-4-58 et I-4-59.

Les valeurs de  $r$  ont été rassemblées pour les différents cas dans le tableau I-4-9.

$p_{N_2}(\text{hPa})$	2	3.5	5	7
$r(\text{W}^{-1})$	$10 \times 10^{-3}$	$5,40 \times 10^{-3}$	$3,35 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-3}$

Tableau I-4-9

Ce résultat nous suggère la relation approximative :

$$(r)_{p_{N_2}} \times p_{N_2} \approx \text{Constante} \quad (\text{I-58})$$

#### I-4-3-2-2) Etude en $L = 90 \text{ cm}$

L'étude menée à  $p_{N_2} = 4,6 \text{ hPa}$  (Fig. I-4-61), pression où l'intensité est maximum (Fig. I-4-24) et à  $7 \text{ hPa}$  (Fig. I-4-62) indique une loi de variation  $I(1^+) = f(P_u)$  linéaire comme à  $3,5 \text{ hPa}$ .

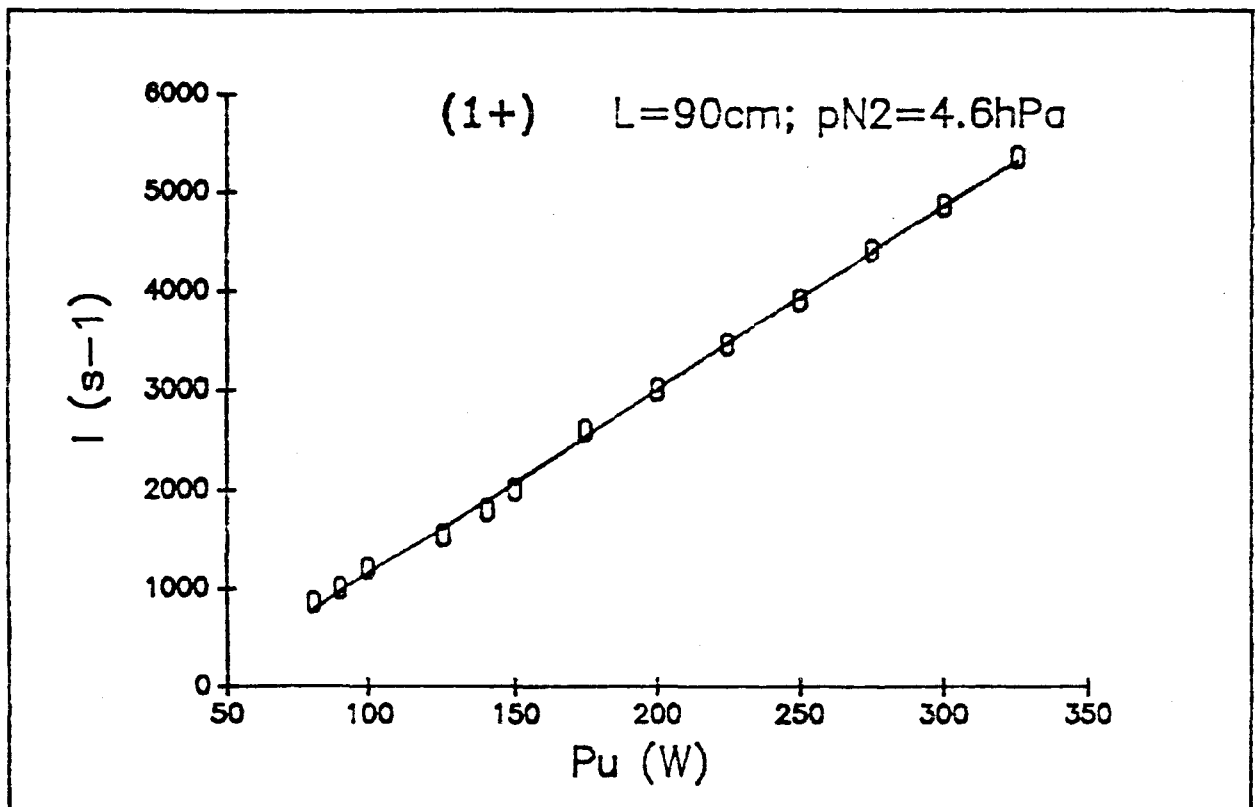


Figure I-4-61 Variations de  $I(1^+)$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 4,6 \text{ hPa}$ ) à  $L = 90 \text{ cm}$ .

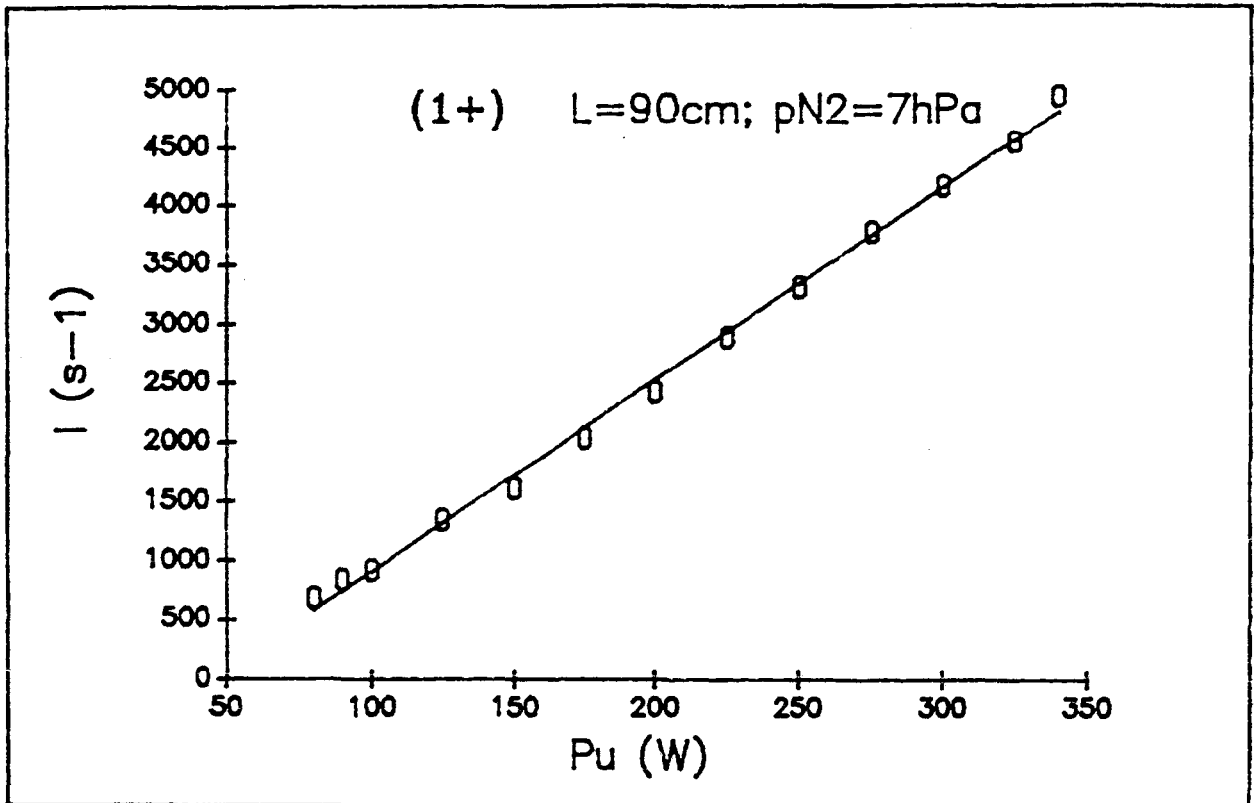


Figure I-4-62 Variations de  $I(1^+)$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 7 \text{ hPa}$ ) à  $L = 90 \text{ cm}$ .

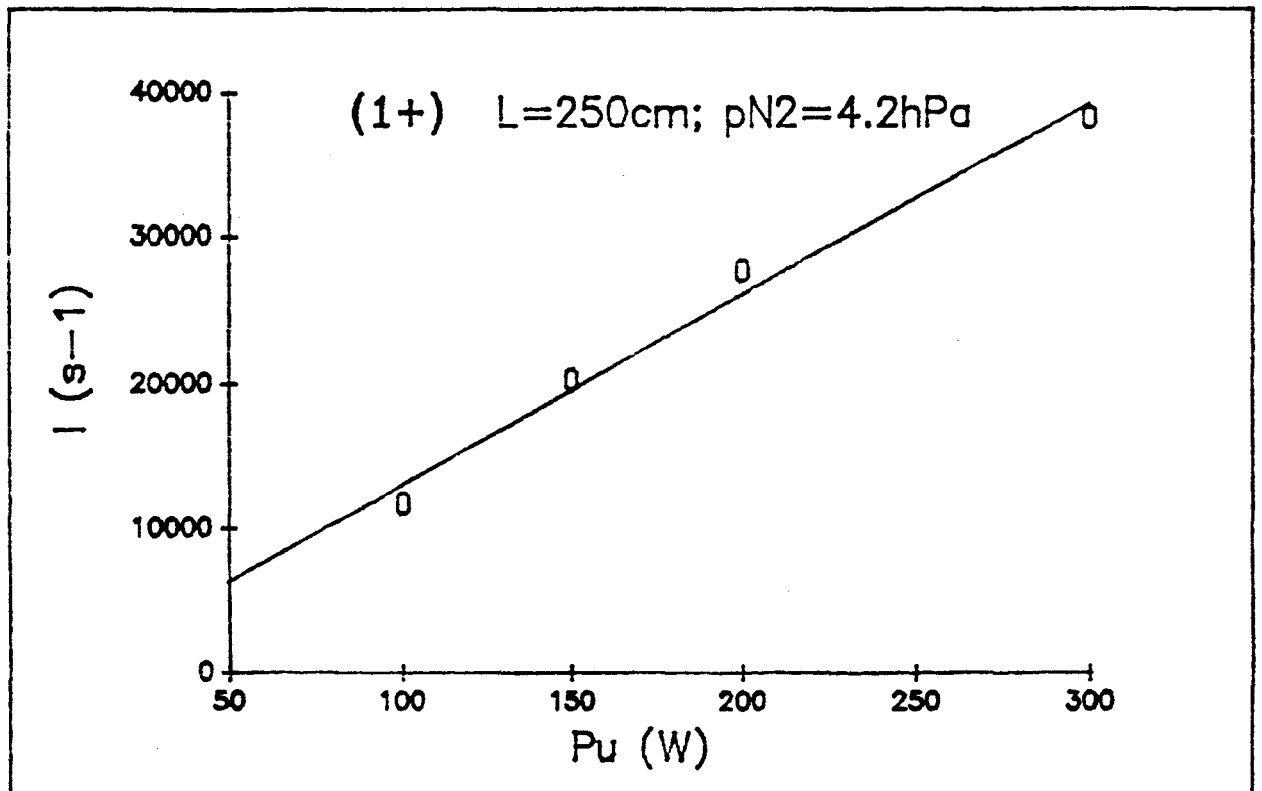


Figure I-4-63 Variations de  $I(1^+)$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 4,2 \text{ hPa}$ ) à  $L = 250 \text{ cm}$ .

### I-4-3-2-3) Etude en PDL (L = 250 cm)

Cette étude a été menée à  $p_{N_2} \approx 4,2$  hPa. La figure I-4-63 nous indique que la loi de variation est proche d'une droite.

### I-4-3-3) Variation de $T_g$ dans l'IS

Etant données les fortes variations de  $T_g$  avec L (cf I-4-1-3-2), il est intéressant d'étudier les variations de  $T_g$  avec  $P_u$  en  $L_{max1}$ . Utilisant la méthode décrite dans le paragraphe I-4-1-3-1-c),  $T_g$  a été déterminé pour 4 valeurs de  $P_u$ . Les résultats sont indiqués par la figure I-4-64.

On constate que  $T_g$  est croissant avec  $P_u$ , semble tendre vers une valeur limite quasiment atteinte pour  $P_u = 300$  W. La loi de  $T_g$  par rapport à  $P_u$  apparaît bien décrite par la relation:

$$T_g = (T_g)_0 - (T_g)_1 e^{-\delta_T P_u} \quad (I-59)$$

avec  $(T_g)_0 = 950$  K,  $(T_g)_1 = 3216$  K et  $\delta_T = 0,019$  W<sup>-1</sup>.

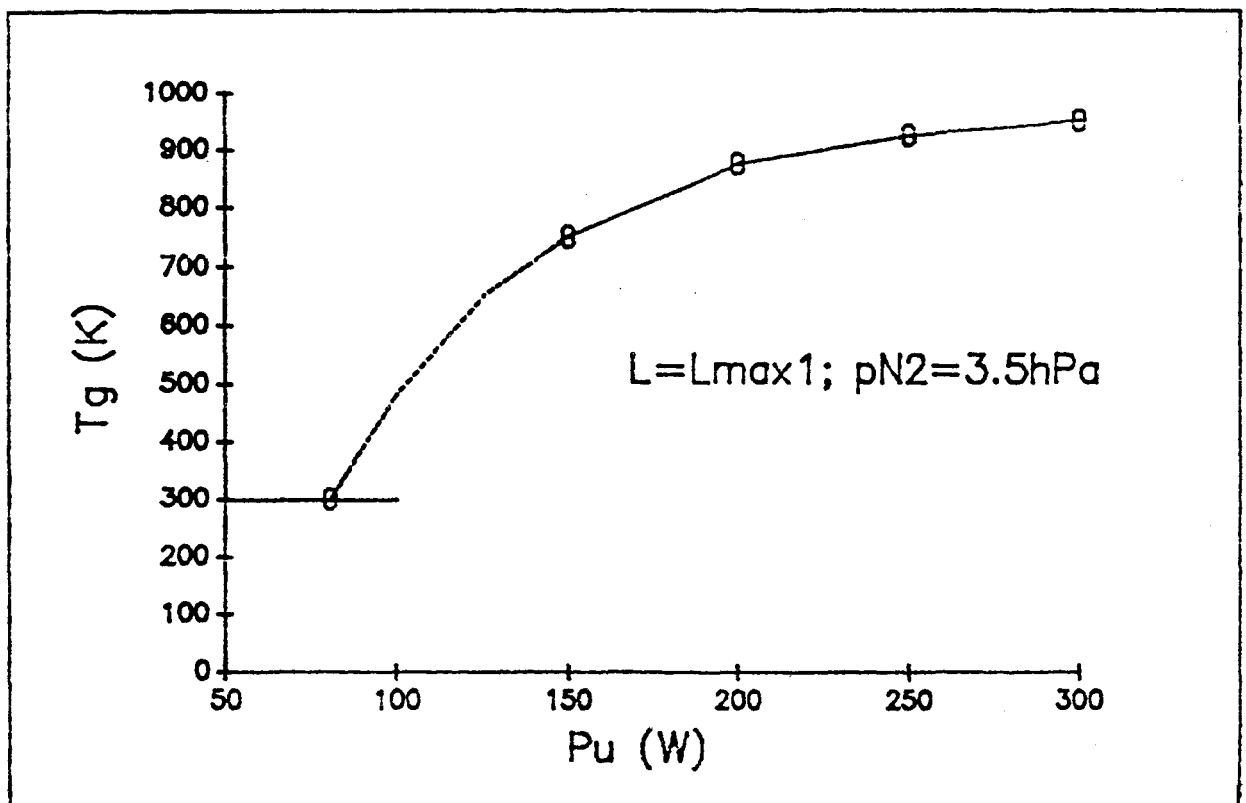
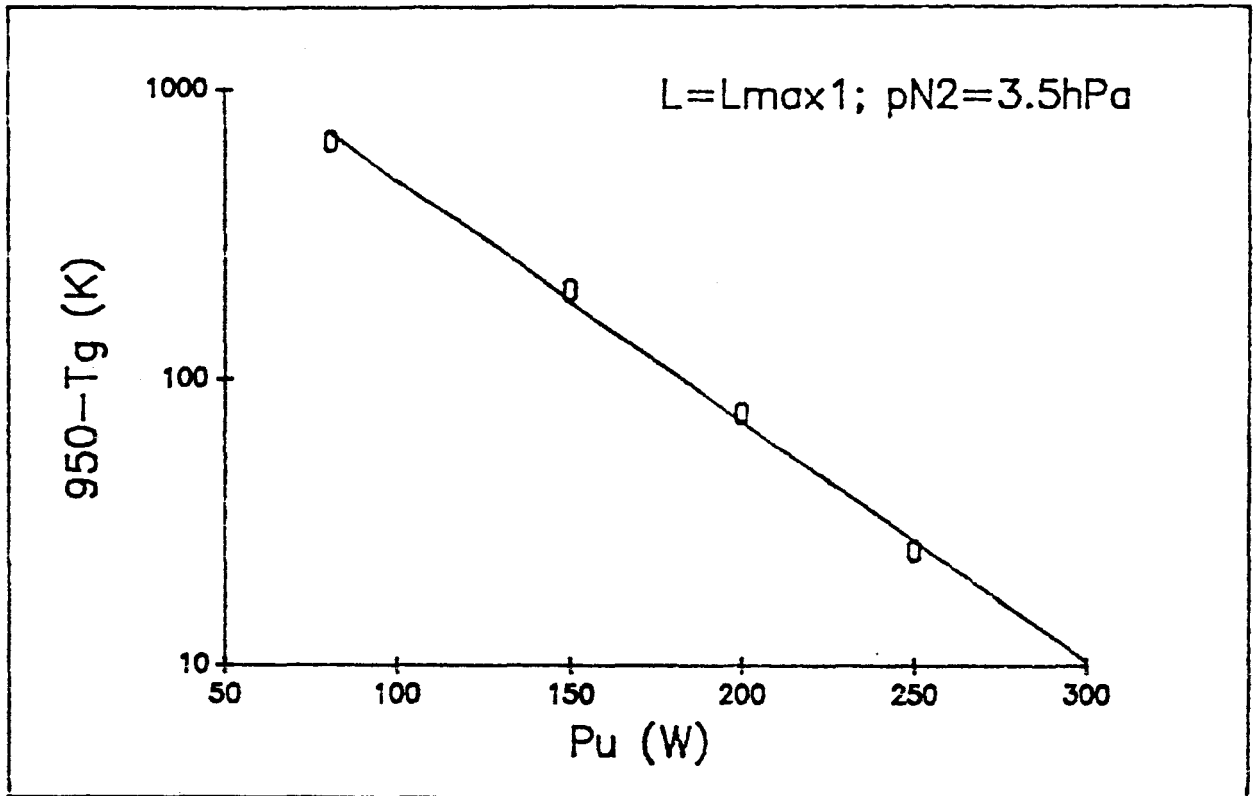


Figure I-4-64 Variations de  $T_g$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 3,5$  hPa) en  $L_{max1}$





**Figure I-4-65** Variations de  $\text{Ln}(950 - T_g)$  en fonction de  $P_u$  ( $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$ ) en  $L_{\text{max}1}$

La figure I-4-65 représentant  $\text{Ln}(950 - T_g) = f(P_u)$  illustre bien ce propos. On constate au travers de cette étude, que le coefficient  $\delta_T$  a une valeur très proche de celle du coefficient  $\delta$  apparaissant dans l'expression de  $t_{\text{max}1} = f(P_u)$  ( $\delta = 0,021 \text{ W}^{-1}$ , voir I-4-3-1-2-a). Par ailleurs, la constante  $(T_g)_0$  constitue une limite intrinsèque à l'IS.

#### I-4-3-4) Conclusion

L'étude spatiale de l'évolution des intensités du  $1^+$ ,  $2^+$  de  $N_2$  et du  $1^-$  de  $N_2^+$  a été effectuée à  $p_{N_2} = 3,5 \text{ hPa}$  pour  $150 \leq P_u(\text{W}) \leq 300$ . En  $t = 0$  et en  $t_{\text{max}1}$ ,  $I(1^+)$  et  $I(1^-)$  suivent, sur tout le domaine de puissance étudié, la loi linéaire :  $I = A \cdot P_u + B$  et leur rapport satisfait la relation :

$$\frac{I(1^+)}{I(1^-)} = \frac{A_1^+}{A_1^-} = \frac{B_1^+}{B_1^-} = \Gamma_1(t) \quad \text{où } t = 0, t_{\text{max}1} \quad (\text{I-60})$$

En revanche, dans la décharge, pour  $6,6 \leq t(\text{ms}) \leq 16,6$ ,  $I(1^-)$  en fonction de  $P_u$  suit une loi exponentielle croissante. Dans la PDL ( $t = 230 \text{ ms}$ ),  $I(1^+)$  suit une loi linéaire. On note à ce sujet que cette loi est généralisée à toutes les pressions.

La durée de la décharge  $t_d$  est globalement invariante quelle que soit  $P_u$  et voisine de  $18 \pm 2$  ms. Celle de la zone IS,  $t_p$ , est croissante et varie de 95 à  $131 \pm 5$  ms pour  $150 \leq P_u$  (W)  $\leq 300$ .

$t_{max1}$  suit une loi proche du type  $\tau_{max1} + T_0 \cdot \exp(-\delta P_u)$ , les valeurs de  $\tau_{max1}$ ,  $T_0$  et de  $\delta$  étant identiques pour les trois systèmes. La température du gaz en  $L_{max1}$  suit une loi à dépendance exponentielle du type :  $Cste \cdot e^{-\delta_T P_u}$ .

## **I-5) Influence de la configuration d'introduction du gaz**

Une étude réalisée en configuration parallèle a révélé que celle-ci présentait un inconvénient majeur : l'apparition de perturbations au niveau de la décharge et l'observation des émissions issues de la recombinaison atomique et de l'IS en amont de cavité pour des pressions supérieures à 5 hPa. L'écoulement n'apparaît alors plus comme laminaire. Il nous a semblé cependant intéressant de mentionner certaines caractéristiques décrivant l'incidence de cette configuration sur les grandeurs étudiées lorsque les paramètres expérimentaux varient.

### **I-5-1) Etude spatiale**

L'étude spatiale a été menée spécifiquement à deux pressions : 2 et 3,5 hPa. Quelques résultats caractéristiques du fonctionnement à haute pression ( $p_{N_2} \geq 5$  hPa) sont donnés pour compléter l'étude.

#### **I-5-1-1) Mesures de $I(1^+)$ , $I(2^+)$ et $I(1^-)$**

L'évolution spatiale de  $I(1^+)$ ,  $I(2^+)$  et  $I(1^-)$  a été étudiée à 2 et 3,5 hPa. Elle présente la même allure globale que celle observée en configuration ( $\perp$ ). En particulier, le comportement de la décharge est globalement le même que celui observé en configuration ( $\perp$ ) pour les deux pressions. La distribution spatiale des émissions dans la zone d'Ionisation Secondaire présente deux maximums bien discriminés pour les trois systèmes, comme en configuration ( $\perp$ ).

#### **I-5-1-2) $T_v$ de $N_2(B^3\Pi_g)$**

La valeur de la température de vibration pour les niveaux  $v \leq 8$  de  $N_2(B^3\Pi_g)$  est de l'ordre de 8000 K en D et en  $L_{max1}$  (IS) et donc légèrement inférieure à celle mesurée (9000 K) en configuration ( $\perp$ ). On peut constater sur la figure I-5-1, lorsque l'IS apparaît en amont de D ( $p_{N_2} \approx 8$  hPa), que  $T_v$  est très élevée bien qu'inférieure à celle mesurée dans le cas où elle est présente en aval. La mesure a été réalisée au centre de l'IS ( $L \approx -45$  cm), sans recherche du

maximum. De plus, les niveaux  $v = 10, 11, 12$  sont très nettement surpeuplés, ce qui indique l'influence de la recombinaison de  $N(^4S)$ .

L'annexe située en fin de la première partie fournit quelques éléments de réponse sur cette apparition singulière de la recombinaison atomique et de l'IS en amont de cavité.

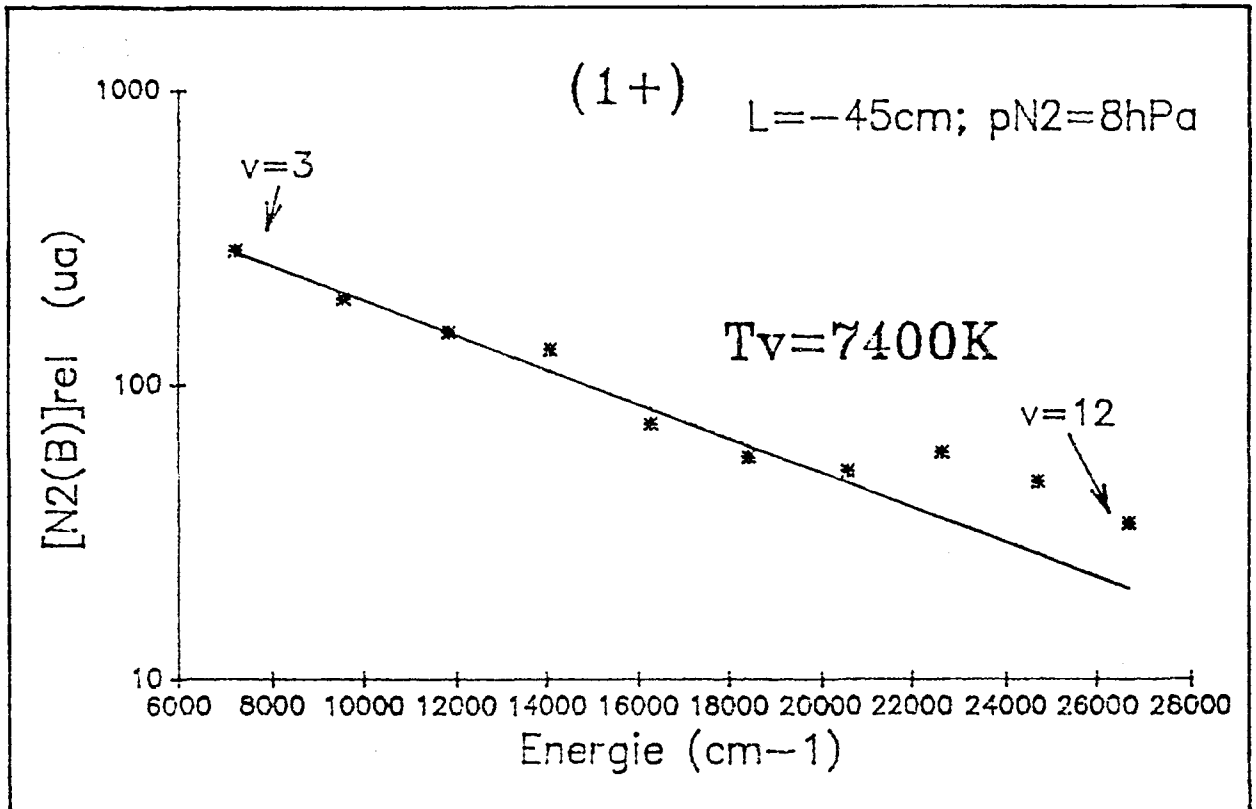


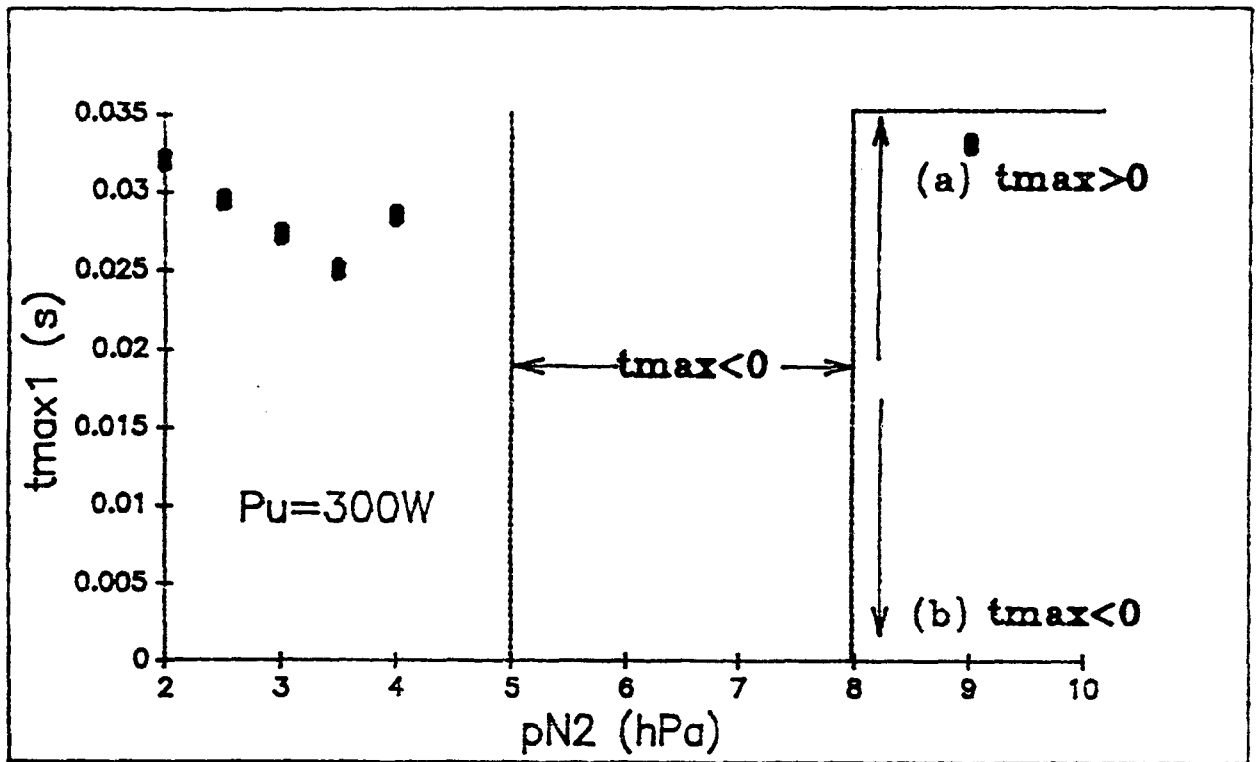
Figure I-5-1 Distribution vibrationnelle de  $N_2(B^3\Pi_g)_v$  pour les niveaux  $3 \leq v' \leq 12$  ( $p_{N_2} \approx 8 \text{ hPa}$ ) dans l'IS ( $L \approx -45 \text{ cm}$ )

### I-5-2) Dépendance par rapport à $p_{N_2} - P_u$ donnée

Les valeurs de  $t_d, t_{\text{max}1}, t_{\text{max}2}$  ne sont pas altérées par le type de configuration.

Le comportement de la zone IS est fondamentalement différent dans les deux types de configuration. La zone IS disparaît en aval de la décharge pour prendre naissance en amont de la cavité. Pour  $p_{N_2} \geq 8 \text{ hPa}$ , elle peut être localisée soit en aval (cas dénommé (a)) soit en amont de la décharge (cas (b)). La figure I-5-2 illustre les deux cas : les valeurs négatives de  $t_{\text{max}1}$  correspondantes n'ont pas été reportées car le dispositif d'étude n'est pas prévu pour la

détermination de  $L$ . Les valeurs de  $t_{\max 1}$  pour  $2 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) \leq 4,5$  et de  $p_{N_2}$  correspondant à la valeur minimale de  $t_{\max 1}$  (3 hPa en ( $\perp$ ), 3,5 hPa en ( $//$ )) sont peu différentes dans les deux cas. La valeur de  $t_{\max 1}$  à  $p_{N_2} = 9$  hPa (cas (a)), 32 ms, est supérieure à celle mesurée en configuration ( $\perp$ ) ( $t_{\max 1}$ ) = 25 ms à  $P_u = 200$  W (Fig. I-4-30) et supérieure à ( $t_{\max 1}$ )<sub>300W</sub> (Fig. I-4-47).



**Figure I-5-2** Variations de  $t_{\max 1}$  en fonction de  $p_{N_2}$  dans le cas de la configuration parallèle.  
Cas (a) : IS en aval, cas (b) : IS en amont ( $P_u = 300$  W)

L'intensité des émissions dans l'IS présentent le même type de singularité (I-5-3). En configuration ( $//$ ), la valeur maximum de  $I_{\max 1}$  est observée pour  $p_{N_2} = 3$  hPa (2,5 hPa en configuration ( $\perp$ )), puis décroît très brusquement pour  $3 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) \leq 5$ . En configuration ( $//$ ) (a), pour  $p_{N_2} > 8$  hPa,  $I_{\max 1}$  reste très faible et comparable à  $I_{\max 1}$  pour  $p_{N_2} = 5$  hPa.

Il peut être intéressant de considérer l'incidence de ce phénomène plus en aval de l'IS, notamment en PDL ( $L = 250$  cm). On constate en effet que les variations de la densité atomique en fonction de la pression sont également affectées (Fig. I-5-4). La courbe présente un minimum situé vers 6 hPa, valeur approximativement au centre du domaine de pression où l'IS apparaît en amont de cavité. On constate ainsi une diminution de la concentration résultante en  $N(^4S)$  au sortir de la décharge en configuration ( $//$ ) par rapport au cas de la configuration ( $\perp$ ) où celle-ci est proche du maximum (Fig. I-4-26).

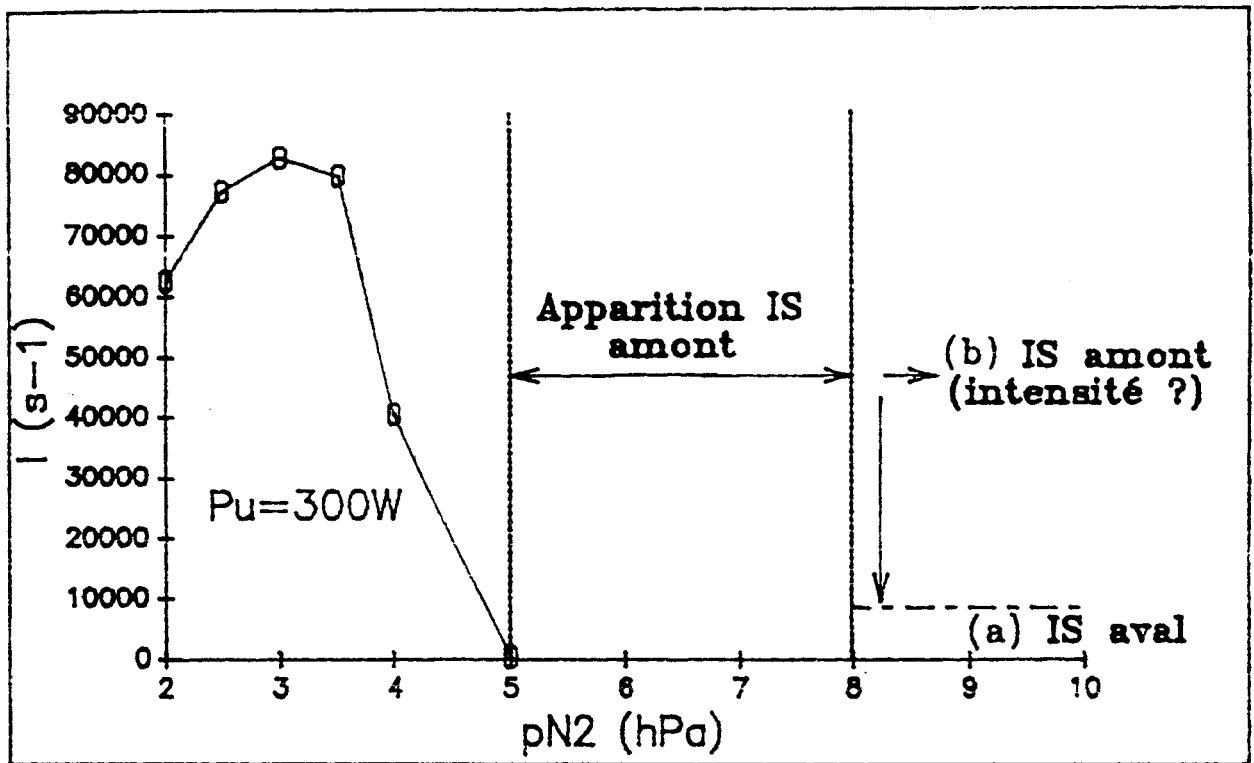


Figure I-5-3 Variations de  $I_{\max 1}(1^+)$  en fonction de  $p_{N_2}$  dans le cas de la configuration parallèle. Cas (a) : IS en aval, cas (b) : IS en amont ( $P_u = 300 W$ )

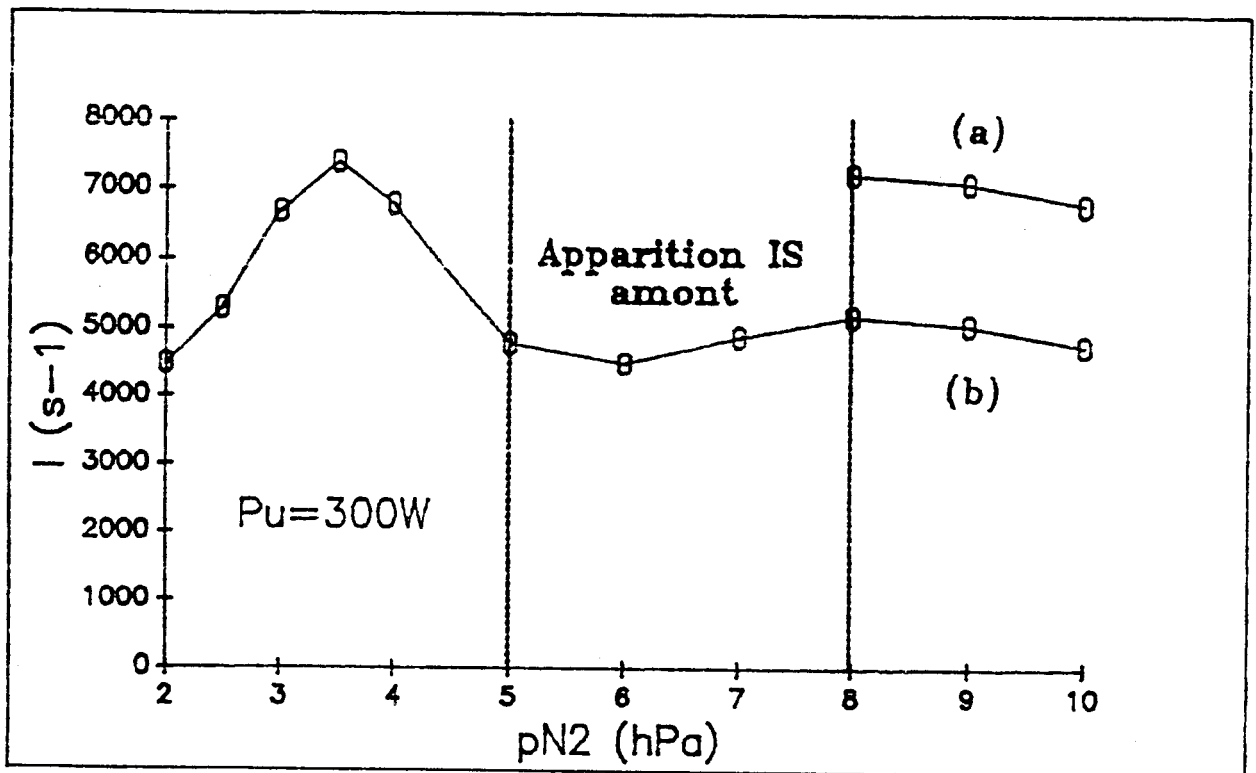


Figure I-5-4 Variations de  $I(1^+)$  en fonction de  $p_{N_2}$  dans le cas de la configuration parallèle en PDL ( $L = 250 cm$ ). Cas (a) : IS en aval, cas (b) : IS en amont ( $P_u = 300 W$ )

### I-5-3) Dépendance par rapport à $P_u - p_{N_2}$ donnée

Les études des émissions des trois systèmes en fonction de la puissance n'ont pas révélé de différences significatives. Les grandeurs  $I(1^+)$ ,  $I(2^+)$  et  $I(1^-)$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ , tant en D qu'en IS et en PDL suivent des lois du même type qu'en configuration ( $\perp$ ). Il en est de même pour  $t_{\max 1}$  étudié à  $p_{N_2} = 3,5$  hPa.

### I-5-4) Conclusion

La comparaison issue de l'étude des intensités des systèmes  $1^+$ ,  $2^+$  et  $1^-$  dans les deux types de configuration pour les pressions de 2 et 3,5 hPa permet de dégager les remarques suivantes. Les lois de variation des intensités des émissions des trois systèmes en fonction de  $L$  et en fonction de  $P_u$  ont des allures identiques dans les deux cas. Les coefficients décrivant leurs lois de dépendance ont des valeurs extrêmement voisines. Les grandeurs  $t_d$ ,  $t_{\max 1}$ ,  $t_{\max 2}$  sont indépendantes de la configuration et leur loi de variation avec  $P_u$  reste pratiquement inchangée.

Seule l'étude des intensités par rapport à la pression a permis d'établir clairement la différence entre les deux configurations. En effet, en configuration ( $//$ ), apparaissent certaines singularités liées à l'écoulement. Elles se caractérisent par une brusque chute du signal à 4 hPa, impliquant, pour des valeurs supérieures à 5 hPa, une IS en amont de décharge accompagnée de sa disparition en aval de D. A  $p_{N_2} = 8$  hPa, deux états stables sont observés, l'un entraînant une concentration résultante en atomes d'azote plus faible avec une IS en amont (cas (b)), que dans l'autre où l'IS est en aval de D (cas(a)).

### I-6) Conclusion générale des résultats

Les plasmas post-décharge microonde connaissent un essor constant dans le cadre des applications industrielles, notamment des traitements de surface et des dépôts assistés par plasmas différés (Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Dans le cas du plasma "différé" d'azote, l'existence d'espèces ioniques hors du plasma de décharge nécessite de préciser la nature et les concentrations respectives des espèces réactionnelles prépondérantes le long du tube à décharge. Il importe, en effet, suivant l'application recherchée, de connaître les caractéristiques des milieux réactionnels de localisation du substrat et d'injection éventuelle du réactif gazeux impliqué dans l'opération de dépôt.

L'étude spectroscopique spatiale des émissions du  $1^+$ ,  $2^+$  de  $N_2$  et du  $1^-$  de  $N_2^+$  pour  $2 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) \leq 10$  et  $150 \leq P_u(\text{W}) \leq 300$  permet de décrire trois zones bien distinctes : la décharge D, la zone d'ionisation secondaire IS et la Post-Décharge Lointaine PDL. L'objectif de

ce travail est de proposer des critères permettant de caractériser de façon non ambiguë ces deux dernières zones.

Les intensités des émissions des trois systèmes ont un comportement général identique dans D et IS, ce qui se traduit notamment dans la IS par la présence de plusieurs maxima successifs d'intensité et l'invariance en fonction de  $L(t)$  des rapports  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ , proportionnels respectivement à :

$$\alpha = \frac{[N_2(B)_{v=11}]}{[N_2^+(B)_{v=0}]} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{[N_2(B)_{v=11}]}{[N_2(C)_{v=0}]}$$

En  $t = 0$ ,  $\Gamma_1$  est indépendant de  $P_u$  quelle que soit la pression. Ce rapport est décroissant avec la pression dans le domaine  $1,5 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) \leq 3,5$  et approximativement constant pour les pressions supérieures.

Dans la zone IS,  $\Gamma_1$  est également indépendant de  $P_u$  quelle que soit la pression et a des valeurs voisines à  $p_{N_2} = 2$  et  $3,5$  hPa mais est nettement supérieur pour  $7$  hPa.

La durée de la décharge  $t_d$  est indépendante de  $P_u$  et de  $p_{N_2}$  pour  $p_{N_2} > 3$  hPa. Le temps correspondant à l'apparition du premier maximum de  $I(1^+)$  suit une loi à dépendance exponentielle en fonction de  $P_u$  et présente successivement un minimum et un maximum en fonction de  $p_{N_2}$ . La mesure de la température  $T_g$  du gaz au niveau du premier maximum d'intensité de l'IS, fait apparaître une valeur supérieure limite et une loi à dépendance également exponentielle en fonction de  $P_u$ . Le temps  $t^*$  caractérisant le début de la PDL (défini par  $\alpha \approx 10^3$ ) augmente faiblement avec  $p_{N_2}$  et  $P_u$ . En PDL, pour  $p_{N_2} \approx 4,5$  hPa,  $I(1^+)$  est maximum et la densité correspondante en atomes d'azote est de l'ordre de  $3,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  (0,35 % de celle de  $N_2$ ). Ce résultat, rapproché de celui indiquant le maximum de l'intensité du système  $1^+$  en  $L_{\text{max}1}$  à la pression de  $2,5$  hPa, semble illustrer l'indépendance de la densité résultante en atome d'azote par rapport à l'IS.

Un résultat surprenant est l'apparition de la zone d'IS en amont de cavité et sa disparition simultanée en aval pour  $5 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) \leq 8$  lorsque l'axe du tube d'introduction de  $N_2$  est parallèle à celui du tube à décharge. Elle se traduit par une concentration résultante en atomes d'azote moindre de l'azote dans ce domaine.

Les critères proposés pour caractériser les différentes zones décrites dans cette étude sont les suivants :

-  $\Gamma_1$  minimum et approximativement constant ( $\frac{\Delta\Gamma_1}{\langle\Gamma_1\rangle} = 0,5$ ), accompagnée d'une distribution vibrationnelle de l'état  $N_2 B^3\Pi_g$  très proche de l'équilibre dans la zone d'IS.

-  $\Gamma_1 > 2,3$  ( $\alpha \geq 10^3$ ) et surpopulation très marquée des niveaux 9, 10, 11 et 12 de l'état  $N_2 B^3\Pi_g$  (luminescence de Lewis - Rayleigh) dans la PDL.

La ZI entre les deux zones précédentes possède des caractéristiques intermédiaires et correspond donc à un milieu réactionnel par essence mal défini.



## Chapitre - II Etude bibliographique de certaines espèces présentes dans l'IS

Nous ferons dans ce chapitre une analyse de la bibliographie permettant d'appréhender l'état des connaissances concernant les espèces mises en évidence dans l'IS, ainsi que les mécanismes de leur création. Puis, nous établirons le bilan détaillé des réactions contrôlant les densités des espèces  $N_2(B)_{v=11}$ ,  $N_2^+(B)_{v=0}$ ,  $N_2(C)_{v=0}$ , que nous avons considérées dans nos mesures expérimentales ainsi que celle de  $N_2(A)$ .

### II-1) Ionisation Secondaire

Cette synthèse bibliographique est limitée à des conditions expérimentales voisines des nôtres, qui rappelons le, sont :

- Qualité du gaz "U" Air Liquide
- $2 \leq p_{N_2}$  (hPa)  $\leq 10$
- Vitesse moyenne du gaz  $5,9 \leq \langle U \rangle$  ( $ms^{-1}$ )  $\leq 6,2$  (à  $T_g = 300$  K)
- $100 \leq P_u$  (W)  $\leq 300$
- Rayon du tube à décharge  $R = 19$  mm

Le domaine de pression de travail nous permet de considérer que le milieu est fortement collisionnel.

#### II-1-1) Travaux expérimentaux

L'Ionisation Secondaire, communément appelée "Pink Afterglow" ou "Short duration afterglow" et caractérisée par une émission intense d'aspect rose, apparaît en aval de décharge dans l'azote, quand celui-ci est de haute pureté (gaz prépurifiés N46 passant dans un piège froid [Fairc I], [Che I], [Bas I] [Bea I]). Ce plasma autonome a été principalement mise en évidence dans le cas de décharges DC [Ben I] et microonde (2450 MHz) [Nor I], dans le domaine de pression 1 - 50 hPa. Les facteurs importants influençant l'intensité des émissions, outre la pureté du gaz, sont [Jan I] :

- Débit d'azote,
- Pression d'azote.

Les valeurs de débit et pression optimales  $(p_{N_2})_{opt}$  sont déterminées par le rayon du tube à décharge [Bas I] :

$$(p_{N_2})_{opt} \propto 1/R.$$

Pour  $R \sim 10$  mm, on a la vitesse  $\langle U \rangle \approx 10$   $ms^{-1}$  ( $T_g = 300$  K)

- Puissance microonde absorbée par le gaz,
- Température du gaz en sortie de décharge,
- Nature et état de désorption des parois du tube à décharge.

L'IS est caractérisée principalement par les émissions conjointes des systèmes  $1^- (N_2^+(B)_{v' \leq 15} \rightarrow N_2^+(X))$  [Fairc I], [Pra I],  $1^+ (N_2(B)_{v' \leq 21} \rightarrow N_2(A))$  et  $2^+ (N_2(C) \rightarrow N_2(B))$  [Bea I] atteignant un maximum après la fin de décharge à un temps  $t_0$  variant entre 5 et 10 ms suivant les conditions expérimentales. La zone séparant D et l'IS présente un minimum d'émission. Notons que l'application d'un champ électrique alternatif sur l'IS éteint ces émissions, alors qu'un champ microonde focalisé est sans effet [Ank I], [You I]. Seuls quelques rares auteurs relatent la présence de plusieurs maximums (2 ou 3 [Pra I], [Bea I]) dans l'IS et l'extinction du second maximum par l'application d'un champ électrique au niveau du premier maximum.

Outre les espèces responsables des émissions déjà mentionnées, ont été identifiées dans l'IS les espèces suivantes :

- **électrons** ( $n_e \approx 10^8 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ), [Che I] (mesures de sonde triple), [Broi I] (électrodes sondes flottantes), [Bröm I], [Jan I], [Nor I] (cavité résonnante). Leur énergie cinétique caractéristique notée  $T_e$  (lire  $\frac{kT_e}{e}$  en eV) car confondue par les auteurs avec leur température cinétique a été estimée entre 0,4 - 0,7 eV et [Broi I] et 4 eV [Che I].

- **ions**

-  $N_2^+$  ( $X^2\Sigma_g^+$ ),  $N_3^+$ ,  $N_4^+$ ,  $N^+$  : [Lun II] (spectrométrie de masse),  
 $(N_2^+ : N_3^+ : N_4^+) =$  (1 : 1,31 : 0,17) à 4 hPa,  
(1 : 1,9 : 0,64) à 6 hPa  
et (1 : 1,29 : 2,26) à 8,8 hPa [Bröm II].

Ces derniers rapports sont en contradiction avec ceux énoncés par [Ank I] indiquant  $[N_2^+] \approx 0,7 n_e$ . On peut toutefois considérer qu'en dessous de 4 hPa,  $N_2^+$  devient l'ion majoritaire et de  $[N_2^+] \approx n_e$  est une bonne approximation.

-  $N(^4S^o)$  :  $[N(^4S^o)] \approx [N(^4S^o)]_D \approx 10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (dosage par NO),

-  $N(^2D^o)$ ,  $N(^2P^o)$  : (mesure par absorption photonique) [Fairc I],

-  $N(3s^2P)$  :  $E = 10.7 \text{ eV}$  (mesure par émission VUV [Bas I], [You II],

-  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$  :  $v \leq 29$  [Tan I],  $v \leq 20$  et  $[N_2(X)_{v \geq 8}] \approx 10\% [N_2(X)]$  [Bas I]

(mesures par absorption VUV),

-  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  : (noté  $N_2(A)$ ) Analyse par faisceau moléculaire à vitesse thermique excité par faisceau d'électrons

$[N_2(A)] \approx 4 \cdot 10^9 - 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  [Dug I],

mesure indirecte par sondes électrostatiques [Che I],

$[N_2(A)] \approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  à  $p_{N_2} = 10 \text{ hPa}$

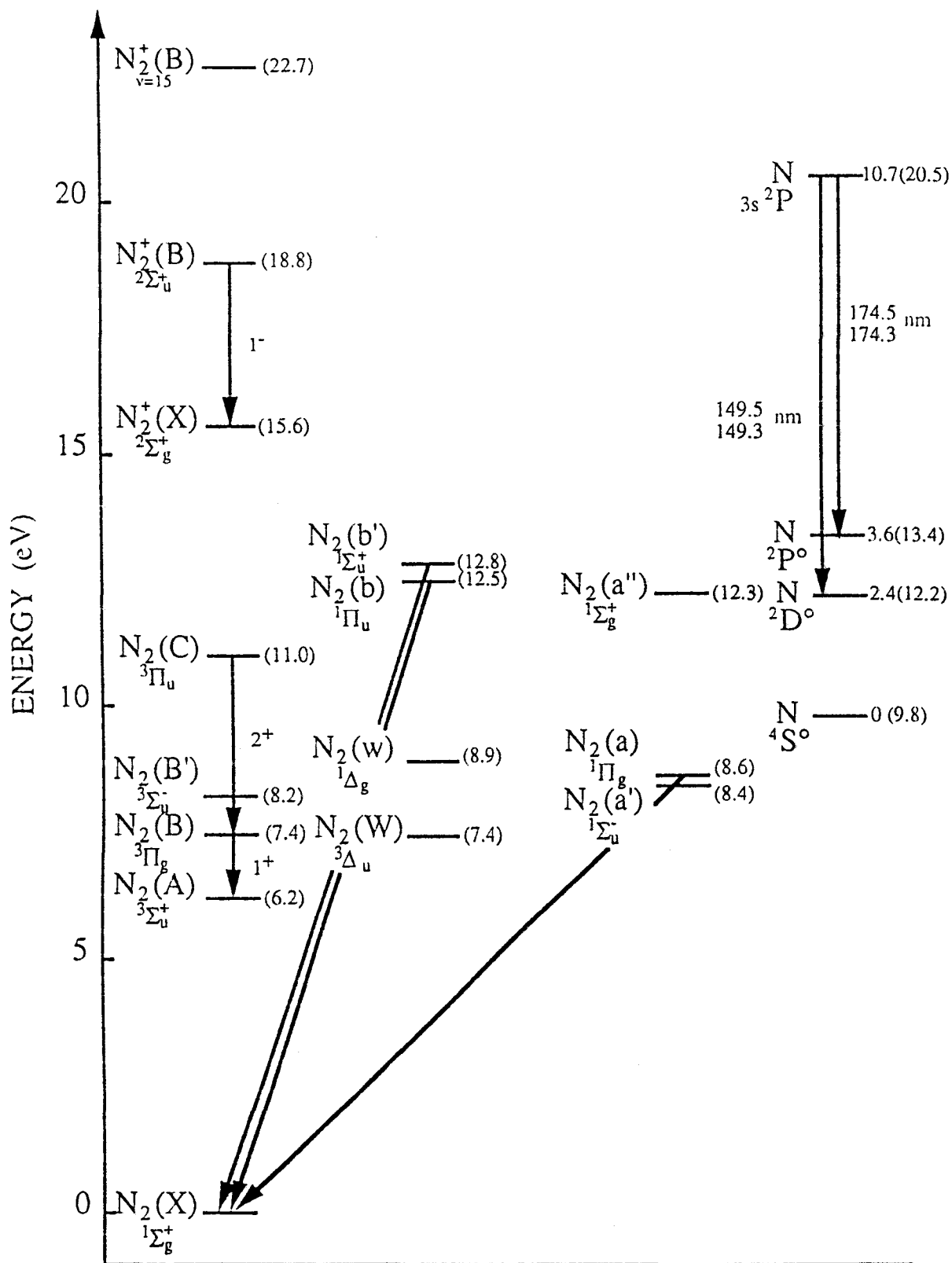


Figure II-1-1 Diagramme énergétique des différentes états des espèces rencontrées dans l'IS et représentation des transitions observées.

- $N_2(a^1\Pi_g)$  : (E = 8,6 eV) (Emission du système Lyman Birge Hopfield [Bas I] [Tan I],
- $N_2(b^1\Pi_u), N_2(b'^1\Sigma_u^+)$  : Observation d'une faible émission VUV [Tan I].

Par ailleurs, Piper [Pip II] a observé les émissions  $N_2(a^1\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$  en VUV en post-décharge d'un mélange He -  $N_2$ , ce qui laisse supposer que  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ , noté  $N_2(a')$  puisse jouer un rôle en post-décharge ( $\tau_{rad} \sim 23 \cdot 10^{-11}$  ms). Il a cependant démontré que cet état était très efficacement désexcité par  $N_2$ .

Une autre espèce,  $N_2(a''^1\Sigma_g^+)$  (E = 12,26 eV), rencontrée en décharge a été étudiée en mode pulsé [Pol I]. La conclusion de l'étude est que cette espèce peut constituer un précurseur de l'ionisation secondaire. Le diagramme énergétique (II-1-1) rassemble les différentes espèces mentionnées ci-dessus.

Les mécanismes proposés pour rendre compte des observations expérimentales sont nombreux et complexes. On se propose, à partir des réactions de formation et de destruction des différentes espèces présentes dans l'IS, de discuter si ces mécanismes peuvent contribuer à l'établissement d'un modèle satisfaisant, cohérent avec les données expérimentales et théoriques.

### II-1-1-1) Population et énergie électronique ( $n_e, T_e$ )

En décharge comme en post-décharge, la densité électronique  $n_e$  est gouvernée par l'équation de cinétique :

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = D_a \Delta n_e - \alpha n_e n^+ + A(t) \quad (\text{II-1})$$

où  $D_a$  désigne le coefficient de diffusion ambipolaire ( $D_a \cdot p_{N_2} = 2100 \text{ cm}^2 \cdot \text{Torr s}^{-1}$  [Bröm I]) décrivant le terme des pertes aux parois,  $\alpha$  la constante de recombinaison volumique prenant en compte les différents ions  $N_2^+, N_3^+, N_4^+$  et  $N^+$  dont la densité totale est  $n^+ = n_e$ . Le terme  $A(t)$  décrit le terme d'ionisation. L'équation II-1 ne prend pas en compte le terme de capture par les éventuels ions négatifs, négligés dans cette étude. Brömer [Bröm I] a expérimentalement et théoriquement établi que les pertes d'électrons sont principalement dues, pour  $p_{N_2} \leq 4 \text{ hPa}$ , à la recombinaison sur les parois démontrant ainsi l'influence du rayon du tube sur l'IS. Utilisant une décharge pulsée, il met en évidence :

- pour des durées d'impulsion de décharge  $t_A \leq 20 \text{ ms}$ , la décroissance exponentielle de  $n_e$  avec le temps,
- pour  $20 \text{ ms} < t_A < 15 \text{ mn}$ , conjointement à cette décroissance, une augmentation de  $n_e$  au bout d'un temps  $\sim 6 \text{ ms}$ .

Il s'agit là d'une démonstration irréfutable du phénomène d'ionisation secondaire. Le calcul de l'intégrale  $\int A(t)dt$  au niveau du maximum de  $n_e$  indique que 5 fois plus d'électrons sont créés qu'à l'instant initial.

Le coefficient de diffusion ambipolaire est proportionnel à  $(T_e + T_g)$  [Bröm I], [Ank I] où  $T_e$  est la température cinétique des électrons et  $T_g$  celle du gaz, ce qui implique que  $D_a$  varie avec le temps de post-décharge. De plus,  $T_e$  décroît avec  $p_{N_2}$  [Broi I].  $T_e$  diminue durant la décroissance de  $n_e$  passe par un minimum  $T_e \sim 1,5$  eV [Che I] pour atteindre ensuite un maximum apparaissant quelques ms avant celui de  $n_e$  ( $T_e \sim 4$  eV). Notons que [Broi I] indique  $T_e \sim 0,4 - 0,7$  eV, ce qui est en désaccord avec [Che I]. Ce dernier auteur indique que la Fonction de Distribution en Energie des Electrons (FDEE) est très probablement limitée dans les hautes énergies, ce qui rend le rôle des électrons négligeable dans l'ionisation. De plus, une valeur aussi élevée n'est pas atteinte en (D), ce qui la rend improbable en (IS). Des valeurs de  $T_e$  de l'ordre de 0,8 - 1 eV sont plus compatibles avec le domaine de pression utilisé. En effet, considérée souvent à tort comme décrivant un équilibre,  $T_e$  doit en fait être définie comme la "température" caractéristique de la FDEE, car celle-ci est non maxwellienne dans  $N_2$ . En effet [Che I] caractérise, par mesure de sondes flottantes, deux domaines de population, l'un minoritaire ( $T_e \sim 1$  eV), l'autre majoritaire ( $T_e \sim 4$  eV).

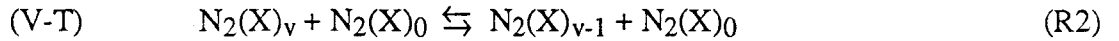
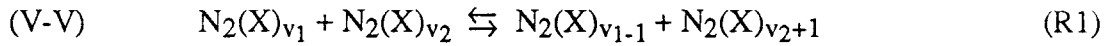
Du fait de la pression élevée, les collisions avec les neutres déterminent la forme de la FDEE dans le cadre des collisions inélastiques et superélastiques nombreuses, donc pratiquement réversibles. Peu de travaux relatent la mesure de la FDEE dans  $N_2$  et dans les gaz moléculaires en général. [Gorb I], par mesure de sonde différentielle dans une décharge pulsée, a mis en évidence les collisions superélastiques avec les métastables  $N_2(A)$  et les molécules  $N_2(X)_{v=1,2,3,4}$ . La FDEE est affectée par les métastables pour des temps de séjour courts du gaz dans (D), et par  $N_2(X)_v$  pour les temps longs [Gorb I]. Bien qu'appliquée à (D), l'étude de [Gorb I] met en relief les mécanismes régissant la FDEE et le couplage important existant avec les vecteurs d'énergie moléculaires. [Broc I] a mentionné l'existence de ce couplage dans l'IS, notamment avec la Fonction de Distribution Vibrationnelle de  $N_2(X)_v$  (FDV).

### II-1-1-2) Population $N_2(X^1\Sigma_g^+)$

Le caractère métastable (durée de vie  $\sim 10$  ms) de  $N_2(X)_v$  est responsable d'un fort peuplement des niveaux vibrationnels élevés suivant une cinétique hors d'équilibre. Des mesures de concentration par DRASC des niveaux  $v < 15$  ont été réalisées en aval d'une décharge DC (temps de post-décharge  $\sim 10$  ms) [Rica I]. Les mesures pour des  $v > 15$  sont rendues délicates

par l'incertitude intrinsèque à cette méthode. Les densités des niveaux  $v = 10, 11$  surpeuplés étaient alors de  $3,4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  (0,1 % de  $N_2(X)_{v=0}$ ). Le couplage de la FDV avec la FDEE se réalise par les processus de relaxation.

D'autant plus élevées que le temps de séjour dans (D) est grand, les populations des niveaux  $v \gg 1$  sont contrôlées au travers des échanges :



L'efficacité des échanges d'énergie avec les électrons provient des densités élevées de  $N_2(X)_v$  à faible énergie ( $v$  faibles très peuplés) et à haute énergie ( $E_0 > 5 \text{ eV}$ ) intervenant dans l'ionisation et la dissociation.

Les mécanismes sont divers et complexes. Ils nécessitent des travaux théoriques nombreux, faute de méthodes directes de mesure suffisamment sensibles (DRASC,  $[N_2(X)_v] \approx 10^{13}-10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , [Pip III]) pour estimer la population de tous les niveaux  $v$  de  $N_2(X)_v$ . Nous passerons en revue ultérieurement les principales conclusions émanant des modèles théoriques qui tentent de décrire les processus de relaxation de  $N_2(X)_v$ .

Nous devons cependant citer les travaux expérimentaux de Anketell [Ank III] et De Benedictis [Deb I]. De Benedictis décrit la population de  $N_2(X)_v$  dans le cadre du transfert résonnant avec CO, illustrant la distribution non Boltzmannienne dite de Treanor [Trea I] [Rica I] [Ank III] (surpeuplement des  $v$  élevés quand  $T_g$  et  $T_{vib}$  sont tels que  $T_{vib} \gg T_g$ ), ainsi qu'un plateau apparaissant pour  $10 \leq v \leq 30$  pour des temps caractéristiques de l'ordre de la ms. Il confirme ainsi les conclusions de l'étude antérieure de Anketell [Cale I], [Hsu I], [Ank III].

La FDV est caractérisée par sa température de vibration de Treanor  $\theta_1$  calculée à partir du niveau  $v = 1$ , d'après la relation :

$$\theta_1 = \frac{-E_{01}}{k \text{ Ln} \left( \frac{N_1}{N_0} \right)} \quad (II-2)$$

où  $E_{01}$  est l'énergie le niveau  $v = 1$  le séparant du niveau  $v = 0$ ,  $N_1$  sa densité,  $N_0$  celle du niveau  $v = 0$  et  $k$  la constante de Boltzmann. La compréhension du rôle de  $N_2(X)_{v\text{élevé}}$  qui est actuellement l'espèce énergétique métastable vraisemblablement la plus peuplée avec  $N(4S)$  dans

l'IS du fait de son caractère non stationnaire, passe par la mise en oeuvre des techniques sélectives de création de cette espèce. Piper a entrepris des recherches dans ce sens [Pip I].

### II-1-1-3) Ionisation

#### II-1-1-3-1) $N_2^+$

Le mécanisme de l'ionisation secondaire générant les ions  $N_2^+$ ,  $N_3^+$ ,  $N_4^+$  est encore controversé. L'existence d'une zone sombre avant l'IS a rapidement suggéré que l'ionisation mettait en jeu des espèces neutres de longue durée de vie. Ces dernières sont alors les vecteurs d'énergie induisant l'IS [Fon I] [Pra I] [Lun I]. Innes et Oldenberg [Inn I] ont postulé l'existence d'un métastable atomique  $N(^6S^o)$ . Très énergétique ( $E = 17,2$  eV), il serait responsable de l'ionisation dans un processus binaire du type :



Son autoionisation possible rend toute tentative de calcul de sa durée de vie difficile. Prag a suggéré la formation de la molécule  $N_4$ , comme vecteur d'énergie nécessaire à la formation de  $N(^6S^o)$  [Pra I]. Toutefois, ni  $N_4$ , ni  $N(^6S^o)$  n'ont pu être mis en évidence, ce qui rend improbable la validité du modèle de Prag.

Les mécanismes d'ionisation majeurs peuvent alors n'être que du type [Broc I] :



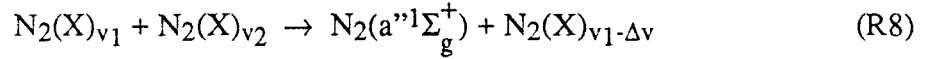
ceux-ci sont compatibles avec les mesures des populations ioniques relatives réalisées par [Bröm II], indiquant des concentrations comparables de  $N_2^+$ ,  $N_3^+$  et  $N_4^+$  dans l'IS.

Le processus R4 a été suggéré par Briglia [Bröm II], sans que soit toutefois précisée la nature des métastables  $N^*$  et  $N_2^*$ . La constante  $k_4$  proposée par Brömer,  $k_4 = 5.10^{-12} \text{ cm}^{-3}$ , ne semble pas suffisante pour assurer un terme d'ionisation conséquent. Le mécanisme principal d'ionisation ne peut donc pas être attribué à R4.

Les processus R5 et R6 mettant en jeu deux molécules excitées semblent dès lors les plus probables. Polak [Pol I] suggère que  $a''^1\Sigma_g^+$ , produit dans la décharge par impact électronique :



est responsable de l'ionisation secondaire selon un processus du type R6 où les  $N_2^*$  sont  $N_2(a''^1\Sigma_g^+)$  et  $N_2(X)_{v \geq 13}$ .  $N_2(X)_v$  est le seul candidat proposé pour expliquer la présence de  $N_2(a''^1\Sigma_g^+)$  en quantité significative hors de la décharge. Le mécanisme de formation de  $N_2(a''^1\Sigma_g^+)$  est alors :



Notons que ce transfert est extrêmement favorisé du fait de la conservation du spin total. Si la réaction R8 est le mécanisme régissant, hors de D, la formation de  $N_2(a'')$ , espèce à l'origine de l'ionisation, il faut alors supposer tout d'abord une faible population des niveaux  $v_1$  et  $v_2$  de  $N_2(X)$  durant la diminution de  $n_e$  rendant ainsi la réaction R8 improbable (existence de l'espèce sombre). Le peuplement significatif de ces niveaux rend la réaction R8 responsable de l'ionisation. Si Polak indique que la FDV varie de façon non monotone, il n'apporte pas de précision pouvant confirmer son hypothèse sur son allure, pas plus que d'arguments convainquants pour justifier l'intervention de l'état  $a''$  de  $N_2$ . Par ailleurs, peu de données sont disponibles à ce sujet.

La nature des états excités des deux molécules d'azote impliquées dans la réaction R5 est encore controversée. Lund [Lun II] estime, à partir de mesures de spectrométrie de masse et de la résolution de l'équation de  $n_e$  et des métastables  $N_2^*$  impliqués dans le processus R5, que un au moins des deux  $N_2^*$  est l'état  $a'^1\Sigma_u^-$ , l'autre étant soit identique soit un des états triplets.

Toutefois, les modes de création de cet état  $a'$  sont incompatibles avec les observations expérimentales de Piper [Pip II].

Plus récemment, Bol'shakova [Bol I] suggère que les deux états initiaux impliqués dans la réaction R5 sont  $N_2(X)_v \sim 30-40$  et un état triplet (A, B, B', W). Il considère dans son modèle l'évolution de la population vibrationnelle de  $N_2(X)_v$ , l'évaluant dans le cas de l'hypothèse d'un transfert résonant entre  $N_2(X)_v$  et  $CN(X)$  générant les états  $CN(A)_v$ ,  $CN(B)_v$ . Ce mécanisme univoque n'a pas présentement été vérifiée par recoupement avec une autre technique. Toutefois, le travail de Bol'shakova [Bol I] permet de mettre en relief une autre voie pour expliquer l'IS, confirmant le rôle de  $N_2(X)_v$  dans le cadre de la relaxation des électrons [Broc I]. Les démarches apparemment différentes de Polak et Bol'shakova conduisent en réalité à des mécanismes globaux très semblables. En effet  $N_2(X)_v$  intervient directement dans la synthèse des états électroniques considérés. Cependant Bol'shakova privilégie les niveaux vibrationnels d'énergie élevés  $v \sim 30-40$  nécessitant moins de collisions, à la différence de Polak faisant intervenir plus de collisions où interviennent des molécules  $N_2(X)_v$  d'énergie plus modeste ( $v \approx 13-25$ ).

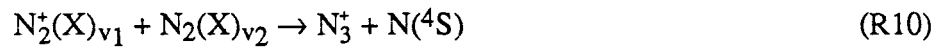


### II-1-1-3-2) $N_3^+$ , $N_4^+$

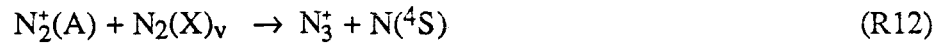
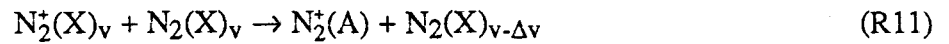
Les deux voies R5 et R6 sont sensiblement équivalentes du fait du fort couplage, bien établi, des ions  $N_2^+$  et  $N_4^+$ . Les réactions R9a et R9b :



sont en effet très rapides.  $k_{9a} \simeq 2,0 - 10,0 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  [War I], [Var I], [DheI], [Bol I]. Remarquons que Bol'shakova [Bol I] tient compte de cette réaction dans son modèle, déterminant  $k_{9b}$  dans le cadre de la réversibilité de R9. Le couplage de  $N_2^+$  et  $N_3^+$ , ainsi que le rapport des deux populations favorable à la dernière espèce établi par Brömer [Bröm II] peuvent résulter du processus [Pol I] :



Cette réaction est observée lorsque les ions ont une énergie cinétique  $E_c > 5 \text{ eV}$  et que  $v_2 = 0$  [Bröm II]. Elle peut être multi-étape [Pol I] :



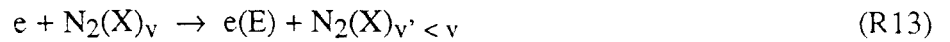
Les mécanismes d'ionisation mentionnés, s'ils rendent compte du comportement global de l'émission de  $N_2^+(B)$  (présence de l'espace sombre, apparition d'un maximum après l'espace sombre, augmentation de température dans l'IS) n'expliquent pas l'existence de maxima successifs dans l'IS. Seule, la non-stationnarité des populations  $N_2(X)_v$  justifie l'existence de ce phénomène. Young [You I] a également invoqué la non-stationnarité de certaines espèces stockant l'énergie, non identifiées conférant au système un comportement d'oscillateur amorti.

### II-1-2) Etudes théoriques

Aucun modèle théorique détaillé auto-cohérent ne permet actuellement de décrire l'ionisation secondaire. L'essentiel des efforts est concentré sur  $N_2(X)_v$ , responsable de la majorité des échanges et du stockage de l'énergie en décharge et en post-décharge.

Le seul travail théorique explicité relatif à l'ionisation secondaire, à notre connaissance, est celui de Brunet [Bru I]. Bien que ne traitant pas directement du phénomène d'ionisation secondaire en aval de D, Brunet introduit des mécanismes d'ionisation autres que ceux dûs aux

impacts électroniques en D pour rendre compte de l'ionisation observée en D. Son modèle décrit la FDEE et donc le terme d'ionisation direct par impact électronique par la résolution de l'équation de Boltzmann pour les électrons en présence d'un champ électrique E constant et homogène dans D et d'une densité totale  $N_x$  des neutres, ( $E/N_x$  faible ou modéré). Le paramètre de son étude est la température de vibration,  $T_v$ , caractéristique de la population  $N_2(X)_v$ , ( $v = 0 - 45$ ), supposée en équilibre de Boltzmann ( $T_v = 1500$  K, 3000 K et 6000 K). Il met en évidence le fort surpeuplement de la queue de la FDEE quand  $T_v$  augmente, du fait des collisions superélastiques :



Ses conclusions sont que l'ionisation secondaire est due à la collision de deux métastables  $a'^1\Sigma_u^-$ . Il confirme ainsi le mécanisme proposé par Lund [Lun I], la molécule  $a'^1\Sigma_u^-$  étant la seule espèce suffisamment peuplée selon son modèle.

Bien que qualitativement intéressante, son approche ne prend pas en compte l'évolution temporelle de la FDV au travers du temps de contact du gaz avec D. La distribution de Boltzmann considérée pour décrire le FDV est critiquable rendant ainsi son modèle invalide.

L'évolution temporelle de la FDV, ie sa relaxation, est un des éléments majeurs des études théoriques actuelles. En effet, très rapidement, une population, initialement Boltzmanienne, relaxe vers une distribution hors d'équilibre caractérisée par un surpeuplement des niveaux  $v$  élevés [Trea I] . La forme de la FDV dépend de l'instant considéré lors de la relaxation [Hsu I]. La modélisation de cette dernière passe par la résolution des équations différentielles de cinétique de peuplement des différents niveaux vibrationnels, au travers des échanges V-V et V-T. Pour rendre compte de la FDV en décharge, il faut résoudre simultanément l'équation de Boltzmann gouvernant la FDEE et celle décrivant la relaxation de la FDV et introduire l'effet des états électroniquement excités [Gors I] [Nag I]. Il existe deux modèles principaux se différenciant essentiellement par le nombre de niveaux électroniquement excités intervenant (A, B, C [Gors I]) et (A, B, B', W, C, a', a, w [Nag I] ; en ce sens les travaux de [Nag I] semblent plus exacts. Citons le travail similaire de Loureiro [Lou I] [Lou II]. Bien que ne décrivant pas le rôle des états électroniquement excités ni l'évolution temporelle, Loureiro étudie l'effet des parois sur  $N_2(X)$  et son incidence sur le taux de dissociation en D.

L'étude de la post-décharge nécessite avant tout celle de la décharge. Bien que Gorse et Nagpal aient procédé de façon similaire, nous nous attacherons au travail de Gorse du fait de son caractère synthétique. Gorse [Gors I] s'intéresse dans un premier temps au régime de décharge, décrivant ensuite les mêmes grandeurs ainsi que la FDV durant la post-décharge.

L'évolution des différentes quantités  $\theta_1$ , FDEE, des densités  $N_A$ ,  $N_B$ ,  $n$  et  $n_e$  respectivement de  $N_2$  (A),  $N_2$  (B),  $N(^4S)$  et des électrons avec le temps de contact du gaz avec D,  $t_d$  est étudiée. Il apparaît qu'à  $t_d$  faible ( $\sim 0,1$  ms), la cinétique est dominée par des états électroniquement excités, le degré d'excitation vibrationnelle étant faible. Pour des temps  $t_d$  importants ( $\sim 200$  ms), la contribution des états électroniques est masquée par l'effet des molécules  $N_2(X)_v$  en très grand nombre dans les niveaux  $\gg 1$ . La relaxation du système est donc extrêmement dépendante des conditions de décharge initiales.

En régime de post-décharge, étudié jusqu'à des temps de l'ordre de 10 ms ou plus,  $\theta_1$  est pratiquement invariant jusqu'à  $t = 0,1$  ms de post-décharge.

Au-delà de ce temps,  $\theta_1$  est croissant s'il est de faible valeur ( $\approx 1000$  K), décroissant dans le cas contraire ( $\geq 4000$  K). En post-décharge, la FDV, dont la forme initiale dépend de  $\theta_1$  (ou encore de  $t_d$ ), tend à présenter un plateau pour les valeurs de  $v$  comprises entre 10 et 30, fortement surpeuplés. [Gors I] indique que ce plateau est d'autant plus marqué que la réaction de destruction de  $N_2(A)$  par "Energy Pooling" (voir en II-2-2 et II-2-4) est efficace. L'énergie moyenne des électrons  $\epsilon$  évolue de façon voisine de  $\theta_1$ , confirmant le couplage existant entre les populations de  $n_e$  et  $N_2(X)_v$ . Dans le même temps, la FDEE relaxe brusquement pour atteindre un état quasi-stationnaire après  $0,1 \mu s$  à  $10 \mu s$  suivants la valeur initiale de  $\theta_1$  (ou de  $t_d$ ) [Gors I] [Nag I]. Cet état de la FDEE peut bien sûr n'être que temporaire. Des travaux très récents de ces équipes sur la relaxation de  $N_2(X)_v$  par le processus :  $N_2(v) + N \rightarrow N_2(w) + N$  limitant le peuplement des niveaux supérieurs à 30 [Arm I],[Nag II], ont été menés.

Remarquons que ces modèles, riches en information sur la cinétique des espèces actives en décharge et en post-décharge, ne prennent cependant en compte que l'ionisation par impact électronique, l'excitation de  $N_2(X)_v$  par impact électronique étant elle-même limitée à  $v \leq 20$  négligeant ainsi les collisions moléculaires binaires ionisantes. Probablement due au manque de données expérimentales et à un degré de difficulté supplémentaire, cette lacune doit être comblée pour entamer une étude théorique complète de l'ionisation secondaire en post-décharge.

### II-1-3) Conclusion

Les travaux expérimentaux nombreux ainsi que les approches théoriques décrits dans ce chapitre ne suffisent pas à décrire l'IS de façon univoque. Toutefois quelques conclusions peuvent être dégagées. Des espèces métastables neutres, stockant et convertissant l'énergie durant l'écoulement, génèrent l'IS et lui confère un caractère non stationnaire. Selon les études expérimentales les plus récentes, l'espèce impliquée est  $N_2(X)_v$ . Le non équilibre de sa fonction de distribution en énergie se manifeste par l'existence de population dans des niveaux d'énergie aussi élevée que 6 à 9 eV. Seul Bol'shakova [Bol I] établit, dans le cadre de travaux expérimentaux et théoriques, la dépendance quadratique du terme d'ionisation par rapport à

$N_2(X)_v$ . Bien qu'incomplets, les travaux théoriques sur la relaxation des décharges étayent cette hypothèse. La population de  $N_2(X)_v$ , au travers de nombreuses collisions, gouverne celle des états électroniquement excités. La nature et le rôle de ces derniers ne sont pas définitivement établis ; il peut s'agir d'état singulet ou triplet de  $N_2$ . L'IS apparaît alors par collision binaire, où l'un au moins des réactifs est  $N_2(X)_v$ . La valeur de  $v$  très élevée ( $13 \leq v \leq 40$ ) dépend de l'énergie possédée par le partenaire. L'ion produit dans cette réaction peut être  $N_2^+$  ou  $N_4^+$ . Les mécanismes de conversion d'ions très efficaces permettent d'expliquer l'existence conjointe et le parallélisme d'évolution des concentrations des ions  $N_2^+$ ,  $N_3^+$ ,  $N_4^+$  pour  $p_{N_2} \geq 4$  hPa. Il convient à présent de décrire la cinétique des émetteurs rencontrés.

## II-2) Mécanismes réactionnels régissant les densités de $N_2(B)_{v=11}$ , $N_2^+(B)_{v=0}$ , $N_2(C)_{v=0}$ et $N_2(A)_{v=0}$ .

Pour chacune de ces espèces, nous envisageons leurs mécanismes généraux de production. Dans un deuxième temps, nous avons établi le bilan cinétique régissant les densités des émetteurs étudiés expérimentalement  $N_2(B)_{v=11}$ ,  $N_2^+(B)_{v=0}$ ,  $N_2(C)_{v=0}$ . La cinétique de  $N_2(A)$  est également étudiée du fait du rôle important que cette espèce peut avoir sur la densité des particules mentionnées ci-dessus. Ce bilan est effectué pour des pressions voisines de 2 hPa pour lesquelles nous pouvons considérer que  $N_2^+$  est l'ion majoritaire ( $N^+ \sim n_e$ ).

### II-2-1) Notations

Pour la description des termes cinétiques, les notations suivantes ont été adoptées pour exprimer la densité de chaque espèce considérée :

$$N_{Bv} = [N_2(B)_v]$$

$$N_B = \sum_{v=0}^{12} N_{Bv}$$

$$N_C = [N_2(C)_{v=0}]$$

$$N_A = [N_2(A)_{v=0,1}]$$

$$n_e = \text{densité électronique}$$

$$N_v = [N_2(X)_v]$$

$$N_x = \sum_{v=0}^{46} N_v$$

$$n = [N]$$

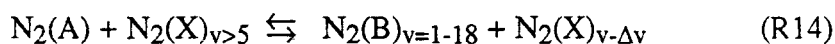
$$N_v^+ = [N_2^+(X)_v]$$

$$N^+ = [N_2^+(X)]$$

$$N_B^+ = [N_2^+(B)]$$

## II-2-2) $N_2(B)$

### II-2-2-1) Termes de production

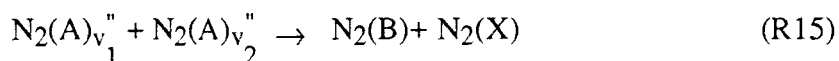


[Hay II] [Broc I] [Pip VI] [Pip IX] [Golu I]. Piper indique que l'excitation de  $N_2(B)$  se fait par transfert d'énergie de  $N_2(A)$  sur  $N_2(X)_v$ . Cette réaction est la seule pouvant expliquer la valeur de  $v = 18$  de  $N_2(B)$  observée expérimentalement dans l'IS. Notre étude expérimentale n'a porté que sur le seul niveau  $v = 11$  de l'état  $N_2(B)$ . Une estimation du coefficient de réaction a été faite par Golubovskii [Golu IV],  $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  pour le niveau  $v' = 12$  de  $N_2(B)$ . Une autre étude a été réalisée par Piper [Pip VI]. L'auteur n'a pas indiqué de dépendance de  $k_{14}$  par rapports aux niveaux vibrationnels de  $N_2(X)_v$ . Néanmoins, les niveaux  $v' = 1-12$  de  $N_2(B)$  ont été excités à partir des niveaux  $v'' = 4-15$  de  $N_2(X)_v$ . La valeur du coefficient  $k_{14}$  a été successivement estimée par Piper à  $3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Pip VI], puis,  $5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Pip IX]. D'après l'auteur, les transferts résonnants sont les plus probables dans ce cas. Faute d'information sur l'efficacité des transferts non résonnants, nous ne prenons en compte que les niveaux voisins de  $v'' = 12,13$ . Aussi, le taux de production de  $N_2(B)_{v=11}$  par ce mécanisme est donné par :

$$G_{14} = \left( \frac{dN_{B11}}{dt} \right)_{14} = k_{14} N_A (N_{12} + N_{13}) \quad (II-1)$$

Il faut noter que dans ces deux travaux, Piper suppose  $N_2(A)_{v=0}$  est le seul niveau présent, ce qui n'est certainement pas le cas dans la zone IS. Les niveaux  $v > 0$  de  $N_2(A)$  sont en effet excités. Les mécanismes de relaxation de ces niveaux sont d'autant plus efficaces en présence d'azote  $N_2(X)_v$  vibrationnellement excité que  $v''$  est élevé [Cer I]. Seuls les niveaux  $v = 0, 1, 2, 3, 4$  sont significativement peuplés. Bien que ce ne soit pas rigoureusement exact

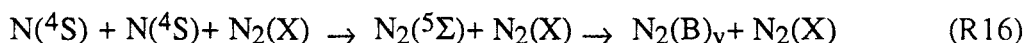
et pour des raisons de simplification du présent travail, seul le niveau  $v = 0$  de  $N_2(A)$  est retenu pour cette étude.



Cette réaction est communément nommée "Energy Pooling" [Hay I], [Pip IV]. Ce mécanisme est particulièrement efficace dans la décharge où les métastables  $N_2(A)$  sont en quantité importante. La distribution vibrationnelle résultant de  $N_2(B)$  présente un surpeuplement des niveaux  $v = 2, 3, 10$ . La constante globale de production de  $N_2(B)$  a été estimée à  $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  par Hays et Oskam [Hay II]. Cette valeur excessive de  $k_{15}$  est due à la production d'espèces métastables en quantité non négligeable dans leur expérience. Piper [Pip IV] propose, à partir de son étude où  $N_2(A)$  est présent avec les niveaux  $v'' = 0$  et  $1$ , les valeurs  $k_{15} (v''_1=0, v''_2=0) = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  et  $k_{15} (v''_1=1, v''_2=1) = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  pour exciter le niveau  $v' = 11$  (Tableau II-2-1). Afin de tenir compte de la contribution du niveau  $v'' = 1$ , la valeur moyenne des deux coefficients est retenue, soit  $k_{15} = 6,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  à  $T_g = 300 \text{ K}$ . La dépendance de ce coefficient par rapport à  $T_g$  sera abordée, du fait du parallélisme de ce mécanisme avec celui produisant  $N_2(C)$  (cf II-2-4-1). La valeur de  $k_{15}$  adoptée sera alors précisée.

Le taux de production de  $N_2(B)_{v=11}$  s'écrit donc :

$$G_{15} = \left( \frac{dN_{B11}}{dt} \right)_{15} = k_{15} N_A^2 \quad (II-2)$$

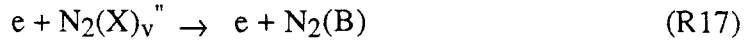


La recombinaison de l'azote atomique a fait l'objet de nombreux travaux [Yam I], [Bröm III], [Par I]. La valeur de  $k_{16}$  est relativement bien établie à  $300 \text{ K}$ . Notons celle donnée par Campbell et Thrush [Cam I] :  $k_{16} = 7,6 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$  ( $T_g = 300 \text{ K}$ ). Seule sa dépendance par rapport à  $T_g$  reste controversée. Des mesures récentes de  $k_{16}$  [Called I] ont été réalisées dans un mélange  $N_2/\text{Ar}$ . Sa dépendance par rapport à la température du gaz a été établie :

$$k_{16} (T_g) = 6 \cdot 10^{-33} e^{-0,4 \left( \frac{T_g}{296} \right)^2} \quad (II-3)$$

L'argon se comporte de façon semblable à l'azote moléculaire  $N_2(X)$  en tant que troisième corps. Les coefficients  $k_{16}$  correspondant peuvent être considérés comme identiques. Le terme cinétique résultant est :

$$G_{16} = \left( \frac{dN_{B11}}{dt} \right)_{16} = k_{16} N_x n^2 \quad (\text{II-4})$$



Le coefficient  $k_{17}$  nécessite la connaissance de la section efficace d'excitation de l'état électronique à partir de  $v'' = 0$ . Celle-ci a été mesurée par Cartwright [Car I]. De plus, Cartwright et Al [Car II] ont estimé le coefficient d'excitation électronique de l'état global  $N_2(B)$  dans l'hypothèse d'une FDEE maxwellienne ( $\approx 3.10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  pour  $T_e \approx 1 \text{ eV}$ ). Ces travaux ont été récemment confirmés par ceux de Morrill [Mor I] dans le cadre de la même hypothèse. Dans notre cas, le coefficient d'excitation doit tenir compte de l'existence des différents niveaux  $v'' > 0$  et doit donc être déterminé pour chaque transition ( $v'', v'$ ).

Le terme cinétique de peuplement de  $N_2(B)_{v'=11}$  a donc pour expression :

$$G_{17} = \left( \frac{dN_{B11}}{dt} \right)_{17} = n_e \sum_{v''=0}^{46} k_{17}(v'', v'=11) N_{v''} \quad (\text{II-5})$$

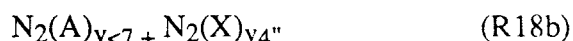
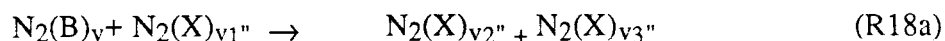
Toutefois, les valeurs des coefficients  $k_{17}(v'', v'=11)$  nécessitent la donnée des facteurs de Franck-Condon. Ces derniers ne sont disponibles que pour les valeurs  $v'' \leq 20$  [Lof I].

La méthode développée par Borst et Chang [Bor I] et reprise par Ferreira et Al [Fer I] permet le calcul de ces coefficients. Les calculs sont développés dans la suite de ce mémoire.

Par commodité d'écriture, on adoptera la notation suivante pour l'expression II-5 :

$$G_{17} = \left( \frac{dN_{B11}}{dt} \right)_{17} = n_e \sum_{v''=0}^{20} k_{17}(v'') N_{v''} \quad (\text{II-6})$$

## II-2-2-2) Termes de destruction



De nombreux travaux ont été consacrés à cette réaction [She I] [Pip III] [Pip IV]. Un bon accord relatif existe entre les différentes valeurs. La valeur la plus récente sera adoptée pour ce travail,  $k_{18} \approx 3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Pip III]. Les rapports de branchement de la réaction R18 ont été étudiés. Seul Gorse [Gors II] mentionne une valeur de  $k_{18b} \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Bien qu'aucune dépendance de  $k_{18}$  par rapport au niveau vibrationnel  $v_1$  de  $N_2(X)_v$  n'ait été mentionnée, il est peu probable que la collision de  $N_2(B)_{v=11}$  avec une molécule très excitée vibrationnellement ( $v'' > 30$ ) conduise à  $N_2(A)$ . La molécule  $N_2(X)_v''$  avec  $v'' > 30$  possède en effet assez d'énergie pour que la collision soit ionisante [Golu I]. Par conséquent, la présente étude prendra en compte les niveaux  $v'' < 30$  pour décrire la réaction R18. On a alors :

$$P_{18} = \left( \frac{dN_{B11}}{dt} \right)_{18} = - k_{18} N_{B11} \sum_{v''=0}^{30} N_{v''} \approx - k_{18} N_{B11} N_x \quad (II-7)$$



La durée de vie radiative de  $N_2(B)$ ,  $\tau_{19}$ , a été mesurée et estimée pour  $v = 11$  à  $4,1 \mu\text{s}$  par Piper [Pip VI],  $4,7 \mu\text{s}$  par Shemansky [She I] et  $4,2 \mu\text{s}$  par Eyler [Eyl I]. La valeur de Eyler semble par conséquent une bonne approximation compte tenu des pourcentage d'erreur annoncés par les auteurs. Ceci conduit à une valeur  $A_{19} = \frac{1}{\tau_{19}} = 2,38 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Le terme cinétique est :

$$P_{19} = \left( \frac{dN_{B11}}{dt} \right)_{19} = - A_{19} N_{B11} \quad (II-8)$$

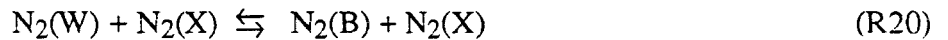


### II-2-2-3) Remarque

Dans la description qui précède, les mécanismes faisant intervenir l'état triplet  $N_2(W^3\Delta_u)$  n'ont pas été spécifiquement décrits. En effet, il existe entre les niveaux  $N_2(B^3\Pi_g)_{v_1}$  et  $N_2(W^3\Delta_u)_{v_2}$  un couplage collisionnel important dont la description est délicate. Les travaux récents de Bachmann [Bac I], confirmant semi-quantitativement ceux de Rotem et Al [Rot I], montrent que la section efficace  $\sigma$  de transfert de  $N_2(W)$  vers  $N_2(B)$  est décrite par :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{|\Delta E|}{E_0}\right)} \quad (\text{II-9})$$

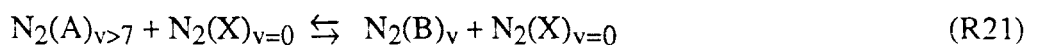
où  $\sigma_0 = 10,9 \text{ \AA}$ ,  $E_0 = 312 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta E$  représente le défaut d'énergie caractérisant l'écart entre les deux niveaux. Le coefficient de réaction correspondant étant donné par  $k_0 = \sigma_0 \langle v \rangle$  où  $\langle v \rangle$  est la vitesse thermique. Nous obtenons en considérant  $T_g = 950 \text{ K}$ ,  $\langle v \rangle \approx 8,5 \cdot 10^4 \text{ cm s}^{-1}$  :  $k_0 = 9,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . La valeur élevée de cette constante et la forme de l'expression II-9 permettent de penser que le couplage collisionnel entre ces deux niveaux est très efficace du fait de leur quasi-résonance énergétique. La pression relativement élevée utilisée dans le présent travail permet de considérer le quasi-équilibre des niveaux  $N_2(B)_{v_1}$  et  $N_2(W)_{v_2}$  adjacents [Bac I]:



avec 
$$k_{-20} = k_{20} e^{-\left(\frac{|\Delta E|}{kT_g}\right)} \quad (\text{II-10})$$

Par exemple, pour la transition  $N_2(W)_{v_1=13} \rightleftharpoons N_2(B)_{v_2=11}$ , on obtient  $k_{20} = 3,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  et  $k_{-20} = 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . On constate que les deux coefficients dans ces conditions sont très voisins. Du fait du caractère pratiquement équiprobable de leur mécanisme d'excitation et de desexcitation principalement collisionnels, il est légitime de concevoir un niveau triplet unique. La durée de vie radiative importante de l'état  $N_2(W)$  (370 ms ( $v=4$ ) - 70 ms ( $v=13$ )) [Bac I]) implique ainsi un niveau de peuplement élevé de  $N_2(B)$ .

Un raisonnement similaire peut être fait pour les états  $N_2(B)$  et  $N_2(A)$ , bien que la section efficace de couplage  $N_2(A) \rightarrow N_2(B)$  soit plus faible ( $\sigma_0 = 2 \text{ \AA}$ ,  $E_0 = 150 \text{ cm}^{-1}$  [Bac I]) :



Cette remarque ne concerne bien sûr que les niveaux  $v \geq 7$  de  $N_2(A)$ . En particulier, le niveau  $N_2(A)_{v=25}$  est voisin du niveau  $N_2(B)_{v=11}$  ( $\Delta E = -117 \text{ cm}^{-1}$ ), on a ainsi  $k_{21} = 7,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  et  $k_{-21} = 9,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  pour  $T_g = 950 \text{ K}$ . Ainsi, les deux réactions R20 et R21 sont totalement réversibles. Les longues durées de vie des états  $N_2(W)$  et  $N_2(A)$  rendent très probables un peuplement identique des trois niveaux. On peut donc considérer les états  $N_2(B)_v$  comme l'image de ce pseudo-niveau triplet dont la densité est :

$$[\text{Triplet, } E > 7,4 \text{ eV}] = [N_2(B)] + [N_2(A)_{v \geq 7}] + [N_2(W)] \approx 3 [N_2(B)] \quad \text{(II-11)}$$



Ceci constitue bien entendu une approximation grossière du couplage collisionnel complexe existant entre ces trois espèces. Il nous permet cependant de ne pas rendre compte de la cinétique des niveaux  $v$  élevés de  $[N_2(A)]$  et de celle de  $[N_2(W)]$ , pour lesquels nous disposons de très peu de données expérimentales et théoriques.

#### II-2-2-4) Expression générale de $N_{B11}$

Le bilan des termes cinétiques du niveau  $N_2(B)_{v=11}$  décrits ci-dessus, en tenant compte des constantes tabulées dans le tableau II-2-1, peut s'exprimer par :

$$\frac{dN_{B11}}{dt} = k_{14} N_A (N_{12} + N_{13}) + k_{15} N_A^2 + k_{16} N_x n^2 + n_e \sum_{v''=0}^{20} k_{17}(v'') N_{v''} - (k_{18} N_{B11} N_x + A_{19} N_{B11}) \quad \text{(II-12)}$$

L'établissement très probable d'un régime quasi-stationnaire des réactions mises en jeu permet une description locale de la densité  $N_{B11}$  par l'expression :

$$N_{B11} = \frac{k_{14} N_A (N_{12} + N_{13}) + k_{15} N_A^2 + k_{16} N_x n^2 + n_e \sum_{v''=0}^{20} k_{17}(v'') N_{v''}}{k_{18} N_x + A_{19}} \quad \text{(II-13)}$$

Réactions	Conditions (v'', v')	Coefficient	Réf. auteur
$N_2(A) + N_2(X)_v \xrightarrow{k_{14}} N_2(B)_{11} + N_2(X)$	-	(*) $3,5 \cdot 10^{-11}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) $1,1 \cdot 10^{-10}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	[Pip IX] [Golu IV]
$N_2(A)_{v''} + N_2(A)_{v''} \xrightarrow{k_{15}} N_2(B)_{11} + N_2(X)$	Global Global (0, 0) (1, 1) Moyen pour (v'=0 et 1), 950 K	$1,1 \cdot 10^{-9}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) $7,7 \cdot 10^{-11}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) $3,2 \cdot 10^{-12}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) $1,0 \cdot 10^{-11}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) (*) $2,0 \cdot 10^{-12}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	[Hay II] [Pip IV] [Pip IV] [Pip IV] Présente étude
$N + N + M \xrightarrow{k_{16}} N_2(B)_{11} + M$ (M = N <sub>2</sub> (X), Ar)	N <sub>2</sub> , 300 K N <sub>2</sub> , 300 K N <sub>2</sub> , 300 K N <sub>2</sub> /Ar, 300 K 950 K	$7,2 \cdot 10^{-33}$ (cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> ) $6,9 \cdot 10^{-33}$ (cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> ) $7,6 \cdot 10^{-33}$ (cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> ) $4,0 \cdot 10^{-33}$ (cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> ) (*) $1,0 \cdot 10^{-34}$ (cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )	[Yam I] [Bröm III] [Camp I] [Rica III] [Rica III]
$N_2(B)_{11} + N_2(X) \xrightarrow{k_{18}} N_2(X) + N_2(X)$ $\xrightarrow{k_{18}} N_2(A) + N_2(X)$	-	$2,8 \cdot 10^{-11}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) $2,0 \cdot 10^{-11}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) (*) $3,0 \cdot 10^{-11}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	[Pip IV] [Shem I] [Pip IX]
$N_2(B)_{11} \xrightarrow{A_{19}} N_2(A) + h\nu$	-	$2,43 \cdot 10^5$ (s <sup>-1</sup> ) $2,47 \cdot 10^5$ (s <sup>-1</sup> ) (*) $2,38 \cdot 10^5$ (s <sup>-1</sup> )	[Pip VIII] [Gil I] [Eyl I]

(\* valeur retenue pour cette étude - voir texte)

Tableau II-2-1

## II-2-3) N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B)

### II-2-3-1) Termes de production

L'excitation de N<sub>2</sub><sup>+</sup>(X) vers N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B) peut se faire par impact électronique:



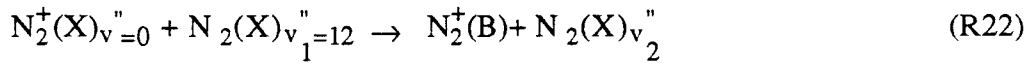
La section efficace  $\sigma_9$  de cette réaction a été mesurée par Crandall et Al [Cran I]. Le calcul du coefficient  $k_{21}$  peut donc se faire par la donnée de la FDEE et est développé ultérieurement.

Le terme cinétique rendant compte de  $R_{21}$  est donc :

$$G_{21} = \left( \frac{dN_B^+}{dt} \right)_{21} = n_e \sum_{v''=0}^{21} k_{21}(v'', 0) N_{v''}^+ \quad (\text{II-14})$$

Le manque d'information sur la FDV de  $N_2^+(X)$  nous impose de ne considérer que le niveau  $v = 0$  de l'ion. Cette approximation conduit à l'expression suivante :

$$G_{21} = \left( \frac{dN_B^+}{dt} \right)_{21} = k_{21} n_e N^+ \quad (\text{II-15})$$

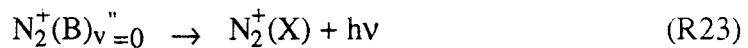


La constante de cette réaction a été estimée par Anketell [Ank II] et Golubovskii [Golu II]. Pour des raisons que nous expliquons à la fin de ce paragraphe (II-2-3-4), nous n'avons retenu aucune de ces deux données et nous proposons  $k_{22} = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . La prise en compte des niveaux  $v \neq 12$  est délicate du fait du caractère non résonnant des réactions où ils interviennent. Nous ne les considérons donc pas pour cette étude. Le taux de réaction résultant est :

$$G_{22} = \left( \frac{dN_B^+}{dt} \right)_{22} = k_{22} N_{12} N^+ \quad (\text{II-16})$$

### II-2-3-2) Termes de destruction

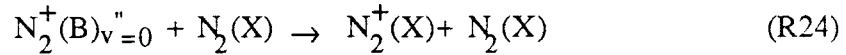
La désexcitation de  $N_2^+(B)$  peut se faire de façon radiative :



Cette réaction a fait l'objet d'une somme considérable de travaux expérimentaux et théoriques [Lof I] [Gil I] [Pip I] afin de déterminer le coefficient d'Einstein  $A_{23}$ . Nous adoptons la valeur moyenne tenant compte des résultats de Lofthus ( $1,6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ) [Lof I] et Gilmore ( $1,8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ) [Gil I], soit  $A_{23} = 1,7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ .

On obtient ainsi :

$$P_{23} = \left( \frac{dN_B^+}{dt} \right)_{23} = -A_{23} N_B^+ \quad (\text{II-17})$$



La réaction de désexcitation collisionnelle a été étudiée par de nombreux auteurs. Smelley [Sme I] a estimé le coefficient  $k_{24}$  à  $2,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Une autre valeur,  $7,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , a été déterminée par Tellinghuisen [Tel I]. Notons également la valeur proposée par Flagan,  $k_{24}(\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}) = 2,7 \cdot 10^{-10} e^{-\left(4,31 \cdot 10^{-4} T_g(\text{K})\right)}$ , soit  $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  à  $T_g = 950 \text{ K}$ , qui confirme la mesure de Smelley. Cependant, les mesures récentes par Fluorescence Induite par Laser (FIL) réalisées par Plain [Plai I] ont amené à la valeur  $8,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  indépendante de  $T_g$  entre 300 et 500 K. Nous avons retenu pour nos calculs la valeur  $k_{24} = 7,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  de Tellinghuisen, compromis entre les diverses données. Cette réaction est donc très efficace du fait du grand nombre de molécules  $N_2(X)$ .

Le terme cinétique s'écrit :

$$P_{24} = \left( \frac{dN_B^+}{dt} \right)_{24} = -k_{24} N_x N_B^+ \quad (\text{II-18})$$

### II-2-3-3) Expression générale de $N_B^+$

Comme pour  $N_{B11}$ , nous pouvons estimer la densité  $N_B^+$  à partir de l'hypothèse du régime stationnaire :  $\frac{dN_B^+}{dt} = 0$ . Ceci implique :

$$N_B^+ = \frac{k_{21} n_e + k_{22} N_{12}}{A_{23} + k_{24} N_x} N^+ \quad (\text{II-19})$$

En supposant  $N^+ \approx n_e$  nous obtenons l'expression finale :

$$N_B^+ \approx \frac{k_{21} n_e + k_{22} N_{12}}{A_{23} + k_{24} N_x} n_e \quad (\text{II-20})$$

Les valeurs des coefficients de réaction intervenant dans l'expression de  $N_B^+$  sont rassemblées dans le tableau II-2-2.

Réactions	Conditions	Coefficients	Réf. Auteur
$N_2^+(X) + N_2(X) \xrightarrow{v_1} N_2^+(B) + N_2(X)$	$v_1 \geq 11$ (800 K)	$1,0 \cdot 10^{-11}$ ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )	[Ank II]
	$v_1 = 11$ (950 K)	$1,2 \cdot 10^{-11}$ ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )	[Golu II]
	$v_1 = 12$ (950 K)	$4,1 \cdot 10^{-11}$ ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )	[Golu II]
	$v_1 = 12$ (950 K)	(*) $1,4 \cdot 10^{-10}$ ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )	présent travail
$N_2^+(B) \xrightarrow{A_{23}} N_2^+(X) + h\nu$	-	$1,6 \cdot 10^7$ ( $\text{s}^{-1}$ ) (*) $1,7 \cdot 10^7$ ( $\text{s}^{-1}$ )	[Lof I] [Gil I]
$N_2^+(B) + N_2(X) \xrightarrow{k_{24}} N_2^+(X) + N_2(X)$	-	$2,2 \cdot 10^{-10}$ ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )	[Sme I]
		(*) $7,5 \cdot 10^{-10}$ ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )	[Tel I]
		$2,1 \cdot 10^{-10}$ ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )	[Fla I]
		$8,2 \cdot 10^{-10}$ ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )	[Plai I]

(\* valeur retenue pour cette étude - voir texte)

Tableau II-2-2

### II-2-3-4) Nouvelle évaluation de la constante de production de $N_2^+(B)$

La valeur du coefficient  $k_{22}$  n'est pas actuellement clairement établie. Seuls Anketell [Ank II], s'appuyant sur les résultats de Brömer [Bröm I], et Golubovskii [Golu II], sur ceux de Flagan [Fla I], ont indiqué une valeur. Cependant, leur méthode semble critiquable.

#### II-2-3-4-1) Estimation d'Anketell

L'auteur utilise les résultats expérimentaux donnés par Brömer [Bröm I], i.e. le taux d'émission photonique de  $N_2^+(B)$  (probablement  $v = 0$ ) :

$$\left( \frac{dN_B^+}{dt} \right)_{h\nu} \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (\text{II-21})$$

qui constitue une valeur caractéristique pour  $2,5 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) \leq 13,3$ . En se situant dans les conditions typiques d'obtention de l'IS ( $p_{N_2} = 6,7 \text{ hPa}$ ,  $T_g = 800 \text{ K}$ ), Anketell évalue la densité totale de  $N_2(X)_v$ ,  $v = 12, 13$  et  $14$  (niveaux indiqués comme proches de la résonance) à  $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  en s'appuyant sur les résultats de Bass [Bas I] ( $\sum_{v \geq 8} N_v \sim 0,1 N_x$ ) dans l'hypothèse

d'une FDV boltzmanienne. Il en déduit donc que  $N_{12} \approx 0,01 N_x$ . En considérant une densité ionique majoritairement constituée de l'espèce  $N_2^+$  ( $N^+ \approx 0,7 n_e$ , avec  $n_e = 5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ), Anketell établit, en supposant que le mécanisme R22 est prépondérant par rapport à R21, une valeur de la section efficace  $\sigma \sim 10^{-16} \text{ cm}^2$ . On obtient, à  $T_g = 800 \text{ K}$ , en utilisant :

$$k_{22} \approx \sigma \cdot \langle v \rangle \quad (\text{II-22})$$

où  $\langle v \rangle = \left( \frac{8kT_g}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$  et  $\mu = \frac{M}{2}$  où  $M$  est la masse moléculaire de  $N_2^+$ , la valeur :

$k_{22} = 8,5 \cdot 10^{-12} \approx 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . Cependant, l'analyse d'Anketell semble présenter trois points faibles.

En effet, à la pression mentionnée,  $N_2^+$  n'est plus l'ion majoritaire. Brömer [Bröm II] a établi qu'à  $5,9 \text{ hPa}$ , pression voisine de celle utilisée par Anketell pour son raisonnement,  $N^+ \approx 0,28 n_e$ . Les ions  $N_3^+$  et  $N_4^+$  constituent ainsi les charges positives majoritaires.  $N^+$  a donc été surestimée d'un facteur  $\sim 3$ .

Un autre point de désaccord est la non prise en compte apparente de la désactivation collisionnelle.

Le troisième problème relevé dans le raisonnement d'Anketell est que les niveaux  $v = 13$  et  $14$  ne sont pas en résonance énergétique ( $\Delta E \approx 0,31 \text{ eV}$  et  $\Delta E \approx 0,55 \text{ eV}$ ) si l'on considère l'énergie thermique  $\frac{kT_g}{e} \approx 0,07 \text{ eV}$ . Donc, seul le niveau  $v = 12$  ( $\Delta E \approx 0,06 \text{ eV}$ ) est à prendre en compte au premier ordre.

#### II-2-3-4-2) Estimation de Golubovskii

Le coefficient  $k_{22}$  a été évalué par Golubovskii en considérant la réversibilité de la réaction R24. L'auteur calcule, à partir de mesures réalisées en décharge (colonne positive pulsée), les poids des chemins réactionnels mettant en jeu les niveaux  $N_2(X)_v$ ,  $v=11, 12, 13$  par la relation :

$$k_{22} = \alpha_{v''} k_{24} e^{-\left( \frac{\Delta E_{v''}}{kT_g} \right)} \quad (\text{II-23})$$

( $\Delta E_{v''}$  est l'écart à la résonance énergétique et  $\alpha_{v''}$ , à déterminer, le coefficient de pondération relatif au niveau vibrationnel considéré). Sa conclusion est que seuls les niveaux  $v'' = 11, 12$  sont à prendre en compte. La constante  $k_{24}$  utilisée est celle de Flagan [Fla I] et les valeurs de  $k_{22}$ , dépendantes de  $T_g$ , sont :

$$k_{22}(v''=11) = 1,9 \cdot 10^{-10} e^{-\left(4,31 \cdot 10^{-4} T_g + \frac{2204}{T_g}\right)} \quad (\text{II-24})$$

$$k_{22}(v''=12) = 1,9 \cdot 10^{-10} e^{-\left(4,31 \cdot 10^{-4} T_g - \frac{696}{T_g}\right)} \quad (\text{II-25})$$

On obtient, à  $T_g = 800$  K, respectivement  $k_{22}(v = 11) = 8,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  et  $k_{22}(v = 12) = 5,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Le raisonnement suivi par Golubovskii présente une faiblesse importante qui est le choix du coefficient de la réaction R24. En effet, la loi donnée par Flagan a été établie à  $T_g > 4000$  K. Le prolongement de cette loi jusqu'à  $T_g = 500$  K est pour le moins hasardeux. On obtient toutefois à cette dernière température la valeur  $k_{22} \approx 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  et à 800 K,  $k_{22} \approx 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . La valeur obtenue à 500 K est inférieure à celle retenue pour notre étude ( $7,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) d'un facteur 3,4.

### II-2-3-4-3) Estimation proposée

Les hypothèses que nous avons retenues dans notre démarche sont :

- réaction R22 prépondérante par rapport à R21 (excitation électronique) et faisant intervenir le seul niveau  $v = 12$  de  $N_2(X)_v$
- Calcul à  $p_{N_2} = 6,7$  hPa,  $T_g = 800$  K :  $N_x = 6,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
- $N^+ \sim 0,28 n_e$  ( $\Rightarrow N^+ \approx 1,4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ )

Dans ces conditions, en utilisant la relation II-19 simplifiée, on a :

$$k_{22} = \frac{A_{23} + k_{24} N_x}{N_{12} N^+} \cdot N_B^+ \quad (\text{II-26})$$

On obtient ainsi :  $k_{22} \approx 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur est supérieure d'un ordre de grandeur à celle déterminée par Anketell et d'un facteur  $\sim 3$  à celle donnée par Golubovskii.

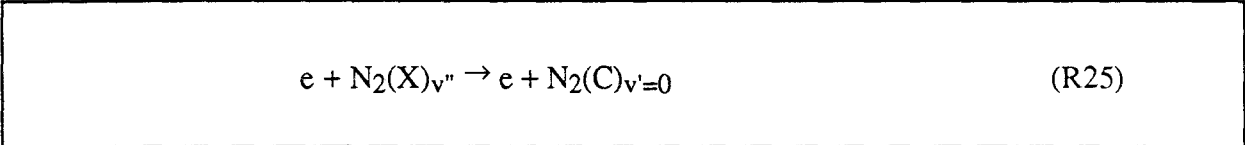


La section efficace résultante  $\sigma \sim 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ . Les valeurs de  $k_{22}$  correspondant respectivement aux températures de 950 et 1350 K sont de  $1,4 \cdot 10^{-10}$  et  $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Notons qu'une grande imprécision entache cette nouvelle évaluation, principalement du fait de l'estimation de  $N^+$ .

## II-2-4) $N_2(C)$

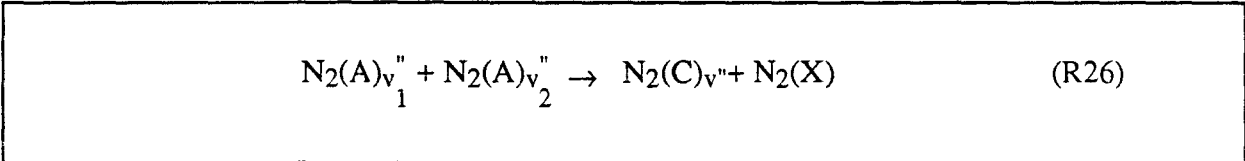
### II-2-4-1) Termes de production

Les processus d'excitation de  $N_2(C)$  clairement établis sont les suivants :



Le coefficient  $k_{25}(v'', v')$  se calcule par le même moyen que celui employé pour le calcul de  $k_{17}(v'', v')$ . Leur détermination est abordée dans la suite de ce travail. Les valeurs des coefficients de Franck-Condon nécessaires au calcul de  $k_{25}$  sont celles de Gilmore [Gil I] et ne sont disponibles que pour  $v'' \leq 10$ . Nous écrivons alors :

$$G_{25} = \left( \frac{dN_C}{dt} \right)_{25} = n_e \sum_{v''=0}^{10} k_{25}(v'', v'=0) N_{v''} \quad (II-26)$$



Les travaux pour déterminer le coefficient d'excitation  $k_{26}$  sont nombreux. On peut citer principalement ceux de Hays [Hay I] ( $2,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ), de Nadler [Nad I] ( $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ), de Piper [Pip V] ( $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , mais  $2,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  pour le seul niveau  $v' = 0$ ). Les coefficients ont été déterminés à  $T_g = 300 \text{ K}$ , température très inférieure à celle des présents travaux. Seul Golubovskii [Golu V] spécifie la dépendance de  $k_{26}$  par rapport à  $T_g$  :

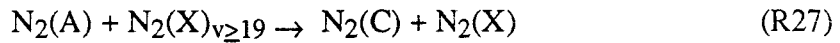
$$k_{26}(T_g) = 1,6 \cdot 10^{-10} \left( \frac{T_g}{300} \right)^{-2,64} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (II-27)$$

( $900 \leq T_g \text{ (K)} \leq 1200$ ). On obtient donc à 950 K,  $k_{26} = 7,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Le terme cinétique décrivant R26 est :

$$G_{26} = \left( \frac{dN_C}{dt} \right)_{26} = k_{26} N_A^2 \quad (\text{II-28})$$

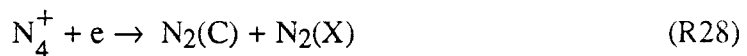
Les processus R16 et R26 étant du même type, il semble légitime de penser que leur dépendance vis à vis de  $T_g$  est voisine. Compte tenu de cette remarque et du facteur 3,4 existant entre la valeur de  $k_{26}$  à 300 K et à 950 K, la valeur  $k_{26} = \frac{6,6 \cdot 10^{-12}}{3,4} \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  est adoptée pour nos calculs.



Golubovskii [Golu I] a mis expérimentalement en évidence l'existence de la réaction R27 conduisant à  $N_2(C)$  comme produit. L'existence d'un plateau dans la FDV de  $N_2(X)_v$  incite à considérer que R27 est extrêmement favorisée. Le même auteur a mesuré la valeur du coefficient  $k_{27}$ , soit  $4,4 \pm 1,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Golu IV]. On peut cependant s'étonner que cette réaction ne soit mentionnée dans aucun des travaux théoriques [Gors I], [Nag I], [Nag II] et expérimentaux [DeB I], [Cer I], [Coi I].

Cette réaction a donc été considérée comme un paramètre de cette étude, afin de tester la valeur proposée par Golubovskii. La résonance énergétique est obtenue pour  $v'' = 19$  ( $\Delta E \leq 0,04 \text{ eV}$ ). Le terme cinétique résultant est :

$$G_{27} = \left( \frac{dN_C}{dt} \right)_{27} = k_{27} \cdot N_A \cdot N_{19} \quad (\text{II-29})$$



Cao [Cao I] a mis en évidence expérimentalement cette réaction suggérée par Bates [Bat I]. Dans le cadre de cette étude, menée à la pression de 2 hPa, cette réaction n'est pas prise en compte, la densité d'ions  $N_4^+$  étant négligeable.

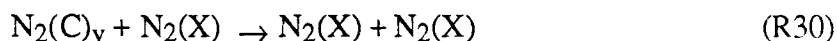
## II-2-4-2) Termes de destruction

La destruction de  $N_2(C)$  s'opère par les réactions suivantes :



La durée de vie radiative de  $N_2(C)$ ,  $\tau_{29}$ , est très faible et bien établie. (36,8 ns [Wer I], 37,1 ns [Gil I]). On calcule la constante d'émission  $A_{29}$  à partir de la valeur moyenne des deux durées de vie données précédemment, soit :  $A_{29} = 2,7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ . Le terme cinétique correspondant s'écrit :

$$P_{29} = \left( \frac{dN_C}{dt} \right)_{29} = - A_{29} N_C \quad (II-30)$$



Le coefficient  $k_{30}$  de désactivation collisionnelle est donnée par Slovetsky [Slo I],  $1 \cdot 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  et par Smelley [Sme I],  $7,1 \pm 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Pour la présente étude, la valeur moyenne résultante de ces deux estimations est adoptée, soit :  $k_{30} \approx 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . La dépendance de  $k_{30}$  par rapport au niveaux vibrationnels n'est pas connue. On la suppose identique pour tous les niveaux  $v''$  de  $N_2(X)_v''$ . Ceci conduit à l'expression approximative :

$$P_{30} = \left( \frac{dN_C}{dt} \right)_{30} \approx - k_{30} N_C N_X \quad (II-31)$$

## II-2-4-3) Expression générale de $N_C$

La très faible durée de vie radiative de  $N_2(C)$  justifie parfaitement l'établissement d'un régime stationnaire pour la population de cet état. L'expression  $\frac{dN_C}{dt} = 0$  peut donc être utilisée pour déterminer  $N_C$ .

$$N_C = \frac{n_e \sum_{v''=0}^{10} k_{25}(v'') N_{v''} + k_{26} N_A^2 + k_{27} N_A N_{19}}{A_{29} + k_{30} N_X} \quad (II-31)$$

Les coefficients intervenant dans cette expression sont rassemblés dans le tableau II-2-3.

Réactions	Conditions	Coefficients	Réf. Auteur
$N_2(A)_{v=1}'' + N_2(A)_{v=2}'' \rightarrow N_2(C) + N_2(X)$  $\xrightarrow{k_{26}} N_2(C)_{v=0} + N_2(X)$	300 K	$2,6 \cdot 10^{-10}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	[Hay I]
	300 K	$2,5 \cdot 10^{-10}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	[Nad I]
	300 K	$1,5 \pm 0,4 \cdot 10^{-10}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	[Pip V]
	300 K	$2,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-11}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	[Pip V]
	300 K	$2,1 \cdot 10^{-11}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	[Golu I]
	950 K	(*) $7,6 \cdot 10^{-12}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	[Golu I]
$N_2(A) + N_2(X)_{v''=19} \xrightarrow{k_{27}} N_2(C)_{v=0} + N_2(X)_{v=2}''$	-	(*) $4,4 \pm 1,5 \cdot 10^{-12}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	[Golu IV]
$N_2(C)_{v=0} \xrightarrow{A_{29}} N_2(B) + h\nu$	-	(*) $2,69 \cdot 10^7$ (s <sup>-1</sup> )	[Gil I]
		$2,72 \cdot 10^7$ (s <sup>-1</sup> )	[Wer I]
$N_2(C)_{v=0} + N_2(X) \xrightarrow{k_{30}} N_2(X) + N_2(X)$	-	$1-2 \cdot 10^{-11}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	[Slo I]
		$7,1 \cdot 10^{-12}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	[Sme I]
		(*) $1 \cdot 10^{-11}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	Présent travail

(\* valeur retenue pour cette étude - voir texte)

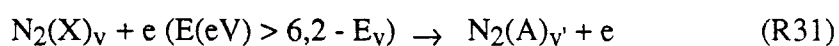
**Tableau II-2-3**

## II-2-5) N<sub>2</sub>(A)

Comme l'ont démontré les descriptions des différents termes cinétiques relatifs aux espèces N<sub>2</sub>(B) et N<sub>2</sub>(C), l'état N<sub>2</sub>(A) joue un rôle important. Il convient donc de décrire les divers processus contrôlant sa population. Sa désactivation radiative, trop lente pour être prise en compte dans les équations cinétiques (t ~ 2 s [Gil I]), en fait un vecteur d'énergie essentiel.

### II-2-5-1) Termes de production

Toutes les réactions de formation de N<sub>2</sub>(A) font intervenir N<sub>2</sub>(X)<sub>v</sub>, le partenaire collisionnel pouvant être e<sup>-</sup>(E), N<sub>2</sub>(X)<sub>v</sub>, N<sub>2</sub>(B), N ou N\*. La réaction R31 :



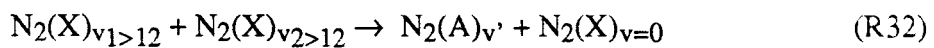
est très efficace. En décharge, elle est l'un des processus majeurs de peuplement de  $N_2(A)$ . La réaction R31 est réversible par collision superélastique et affecte considérablement la FDEE. La présence de niveaux vibrationnels élevés de  $N_2(X)_v$  favorise l'existence de la réaction inverse de R31 dans l'IS. Les études de Cartwright [Car I] et Morrill [Mor I] permettent de déterminer  $k_{31}$  pour l'ensemble de l'état électronique  $N_2(A)$  dans le cadre d'une FDEE maxwellienne pour  $v'' = 0$ , mais ne sont pas exploitables dans le cas présent. L'excitation par impact électronique de  $N_2(A)$  répond au même formalisme que celles de  $N_2(B)$  et  $N_2(C)$  mentionnées dans les paragraphes précédents. On considère, dans ce qui suit, les valeurs de sections efficaces mesurées par Cartwright [Car I]. Le calcul de  $k_{31}$  est traité dans la suite de ce document. Les facteurs de Franck-Condon interviennent dans le calcul de  $k_{31}$  ne sont disponibles que pour  $v'' \leq 20$ . On écrit le terme cinétique correspondant :

$$G_{31} = \left( \frac{dN_A}{dt} \right)_{31} = n_e \sum_{v''=0}^{20} k_{31}(v'', v'=0) N_{v''} \quad (\text{II-32})$$

On peut simplifier II-32 en écrivant:

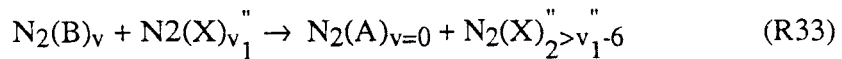
$$G_{31} = \left( \frac{dN_A}{dt} \right)_{31} = n_e \sum_{v=0}^{20} k_{31}(v) N_v \quad (\text{II-33})$$

$N_2(A)$  peut être également excité par collision binaire entre vecteurs d'énergie moléculaires.  $N_2(X)_v$  est le candidat qui s'impose, du fait de son peuplement important :



La constante  $k_{32}$  est connue et vaut  $10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Slo I], [Gors II]. Sa dépendance par rapport à  $v_1$  et  $v_2$  n'est pas précisée. On doit, en toute rigueur tenir compte de tous les cas remplissant la condition  $E_{v_1} + E_{v_2} \geq 6,2 \text{ eV}$ . Le terme cinétique est :

$$G_{32} = \left( \frac{dN_A}{dt} \right)_{32} = k_{32} \sum_{12 \leq v_1 \leq v_2} N_{v_1} N_{v_2} \quad (\text{II-34})$$



Le coefficient de la réaction R33 est donné par Hill [Hil I] et est estimé à  $2.10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Sa dépendance par rapport aux niveaux  $v$  et  $v''$ , n'a pas été établie. Le terme cinétique s'écrit donc :

$$G_{33} = \left( \frac{dN_A}{dt} \right)_{33} = k_{33} N_x \sum_{v=0}^{12} N_{Bv} \quad (II-34)$$



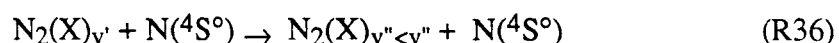
Cette réaction caractérise les cascades radiatives constituant le premier système positif de l'azote.  $A_{34}$  est relativement bien connu pour toutes les transitions [Lof I], [Gil I], [Pip VI]. Nous avons pris pour nos calculs les valeurs données par le dernier auteur. Le terme cinétique correspondant est :

$$G_{34} = \left( \frac{dN_A}{dt} \right)_{34} = \sum_{v=0}^{12} A_{34}(v) N_{Bv} \quad (II-35)$$

Un autre mécanisme peut apparaître, faisant intervenir l'excitation vibrationnelle élevée de  $N_2(X)_v$  [Golu I] [Bol I] :



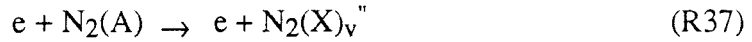
L'état initial de N peut être  $4S^\circ$ ,  $2P^\circ$  ou  $2D$ . En effet, la détermination de cet état dépend du niveau  $v$  de  $N_2(X)_v$ . Ces réactions pourraient être très importantes car la concentration de  $N(4S^\circ, 2P^\circ, 2D)$  sont significatives. Peu de données sont apparemment disponibles sur la réaction R35, qui reste à cautionner dans nos conditions expérimentales. De plus, un mécanisme concurrent, la relaxation vibrationnelle de  $N_2(X)_v$  par  $N(4S^\circ)$  :



qui semble plus probable [Arm I]. Ce dernier point apporte un argument supplémentaire pour négliger la réaction R35 dans notre étude.

### II-2-5-2) Termes de destruction

La destruction de  $N_2(A)$  peut s'opérer par de nombreux chemins, notamment par :



Les collisions superélastiques sont en effet très probables étant donnée la durée de vie radiative de  $N_2(A)$ . Le coefficient  $k_{37}$  peut être déterminé à partir du principe de micro-réversibilité, i.e. la relation de Klein-Rosseland, appliqué à la réaction R31. Cette relation relie la section efficace d'excitation de  $N_2(A)$  ( $\sigma_{31}$ ) à celle de la réaction inverse ( $\sigma_{37}$ ).

On a, en effet :

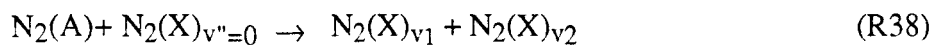
$$g_x \cdot [E + \Delta E] \cdot \sigma_{31}(E + \Delta E) = g_A \cdot [E] \cdot \sigma_{37}(E) \quad (II-36)$$

où  $E$  est l'énergie de l'électron considéré,  $\Delta E$  la différence d'énergie entre les deux niveaux,  $g_x$ ,  $g_A$  leur poids statistiques respectifs ( $g_x = 1$ ;  $g_A = 3$ ). On peut alors calculer :

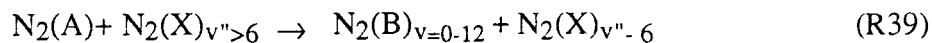
$$\sigma_{37}(E) = \frac{\sigma_{31}(E + \Delta E)}{3} \cdot \left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right) \quad (II-37)$$

La donnée de  $\sigma_{31}(E)$  permet de déduire  $\sigma_{37}(E)$ . Dans le cas présent,  $\Delta E = 6,2$  eV. On peut alors calculer  $k_{37}$ . La détermination de  $\sigma_{37}$  ainsi que le calcul de  $k_{37}$  sont abordés ultérieurement. On a donc :

$$P_{37} = \left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{37} = - k_{37} n_e N_A \quad (II-38)$$



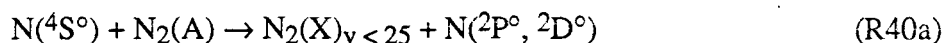
Le coefficient de cette réaction, extrait de [Gors II], est très faible ( $k_{38} = 3 \cdot 10^{-18}$  cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>). Ce constat nous permet de négliger la contribution de cette réaction.



La réaction R39 n'est autre que la réaction R14 généralisée à tous les niveaux de  $N_2(B)$ . Le coefficient  $k_{39}$  peut donc être estimé à  $3,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ , si on considère l'excitation de tous les niveaux  $v$  de  $N_2(B)$  comme équiprobable. L'expression du terme cinétique est :

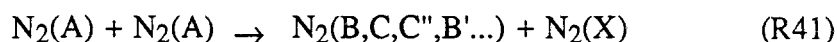
$$P_{39} = \left( \frac{dN_A}{dt} \right)_{39} = - k_{39} N_A \sum_{v''=6}^{17} N_{v''} \quad (II-38)$$

La valeur supérieure de  $v''$  est 17 car elle correspond à l'énergie nécessaire à l'excitation du niveau  $v' = 18$  de  $N_2(B)$  (quasi-résonance  $\Delta E \leq 0,03 \text{ eV}$ ).



La destruction de  $N_2(A)$  par  $N(^4S^0)$  est très efficace et la constante  $k_{40}$  a été mesurée à de nombreuses reprises. Une bibliographie abondante faite par Piper [Pip VII] indique une valeur de  $k_{40}$  proche de  $5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [Nad I], [Mey I]. Ce même auteur mesure, quant à lui,  $k_{40} = 4,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . Cette dernière valeur semble en bon accord avec celles déterminées antérieurement. Nous retenons pour cette étude la valeur moyenne  $4,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . On a de plus :

$$P_{40} = \left( \frac{dN_A}{dt} \right)_{40} = - k_{40} n N_A \quad (II-39)$$



Les travaux de Hays et Oskam [Hay I] ont conduit à la valeur de  $k_{41} = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  (300K). Les produits de réaction sont nombreux, notamment  $N_2(B)$ ,  $N_2(W)$ , ... ce qui explique la valeur de  $3-5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  obtenue pour l'excitation des seuls états  $N_2(B)$ ,  $N_2(C)$ ,  $N_2(C'')$  par Piper [Pip IV]. Il est probable que les états  $N_2(B')$ ,  $N_2(W)$ ,  $N_2(a)$  apportent une contribution du même ordre que celle de  $N_2(B)$  ( $\sim 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [Pip IV]) au coefficient  $k_{41}$ . On peut donc penser que le coefficient  $k_{41}$  sera de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  à 300 K. Il faut cependant tenir



compte de sa dépendance par rapport à  $T_g$ , comme nous l'avons fait pour les coefficients  $k_{15}$  et  $k_{26}$  relatifs respectivement à  $N_2(B)$  et  $N_2(C)$ . Nous utilisons donc l'expression :

$$k_{41}(T_g) = 1.10^{-9} \left( \frac{T_g}{300} \right)^{-2,64} \text{ cm}^3\text{s}^{-1} \quad (\text{II-40})$$

qui implique à  $T_g = 950 \text{ K}$ ,  $k_{40} \approx 5.10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ .

Le terme cinétique correspondant est donc :

$$P_{41} = \left( \frac{dN_A}{dt} \right)_{41} = - k_{41} N_A^2 \quad (\text{II-41})$$



La destruction de  $N_2(A)$  sur les parois est contrôlée par sa diffusion. La constante de diffusion  $D.p_0 \approx 160 \text{ cm}^2.\text{Torr}.\text{s}^{-1}$  (où  $p_0$  est la pression atmosphérique), valeur moyenne de  $(D.p_0)$  l'ensemble des deux niveaux  $v = 0, 1$  à  $300 \text{ K}$  [Zip I]. Le coefficient de diffusion est proportionnel à  $(T_g)^{\frac{3}{2}}$  à pression constante [Dal I]. Le régime de diffusion conduit à un profil de densité du type Bessel :

$$N_A = (N_A)_0 J_0\left(\frac{r}{\Lambda}\right) \quad (\text{II-42})$$

où  $r$  est la coordonnée radiale,  $J_0$  la fonction de Bessel d'ordre zéro de première espèce et  $\Lambda$  la longueur caractéristique de diffusion.  $\Lambda$  est donnée par la relation :

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left( \frac{2,4}{R} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{L} \right)^2 \quad (\text{II-43})$$

Dans nos expériences,  $R = 1,9 \text{ cm}$  et  $L = 250 \text{ cm}$ , ce qui implique  $\Lambda = 0,8 \text{ cm}$ . On peut donc exprimer la constante  $k_{42}$  de désactivation sur les parois par :

$$k_{42} = D \left( \frac{p_0}{PN_2} \right) \frac{1}{\Lambda^2} \left( \frac{T_g}{300} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{540}{PN_2(\text{ hPa})} \left( \frac{T_g(\text{K})}{300} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II-44})$$

Le terme cinétique peut être écrit comme suit :

$$P_{42} = \left( \frac{dN_A}{dt} \right)_{42} = - k_{42} N_A \quad (\text{II-45})$$

Rappelons enfin qu'un autre terme de consommation de  $N_2(A)$  est donné par la réaction R27.

### II-2-5-3) Expression générale de $N_A$

Le régime fortement collisionnel impose l'établissement d'un régime stationnaire pour  $N_A$ . Cette densité peut être déterminé par la résolution de l'équation :

$$k_{41} N_A^2 + \left( k_{42} + k_{40} n + k_{39} \sum_{v=6}^{17} N_v + k_{37} n_e + k_{27} N_{19} \right) N_A - \left( n_e \sum_{v=0}^{20} k_{31}(v) N_v + k_{32} \sum_{12 \leq v_1 \leq v_2} N_{v_1} N_{v_2} + \sum_{v=0}^{12} (k_{33} N_x + A_{34}(v)) N_{Bv} \right) = 0 \quad (\text{II-46})$$

Les constantes de réaction intervenant dans cette expression sont réunies dans le tableau II-2-4.

Réactions	Conditions	Coefficients	Réf. Auteur
$N_2(X)v_1'' + N_2(X)v_2'' \xrightarrow{k_{32}} N_2(A) + N_2(X)v_3''$	-	(*) $10^{-16}$ ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ )	[Slo I]
$N_2(B)v + N_2(X) \xrightarrow{k_{33}} N_2(A) + N_2(X)$	-	(*) $2.10^{-12}$ ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ )	[Hil I]
$N_2(B)v \xrightarrow{A_{34}(v)} N_2(A) + N_2(X)$	suivant v	$1,12 - 1,82.10^5$ ( $\text{s}^{-1}$ ) (*) $0,83 - 2,5.10^5$ ( $\text{s}^{-1}$ ) $0,88 - 2,54.10^5$ ( $\text{s}^{-1}$ )	[Lof I] [Pip VI] [Gil I]
$N_2(A) + N_2(X)v''=0 \xrightarrow{k_{38}} N_2(X) + N_2(X)$	-	$3.10^{-18}$ ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ )	[Gors II]
$N_2(A) + N_2(X)v_1'' \xrightarrow{k_{39}} N_2(B)v + N_2(X)v_2''$	-	(*) $3,5.10^{-11}$ ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ )	[Pip VI]
$N_2(A) + N \xrightarrow{k_{40}} N_2(X)v=0 + N$	-	$5.10^{-11}$ ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ) (*) $4.10^{-11}$ ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ )	[Mey I] [Nad I] [Pip VII]
$N_2(A) + N_2(A) \xrightarrow{k_{41}} \text{Produits}$	300 K 300 K 950 K	$1,5.10^{-9}$ ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ) $1.10^{-9}$ ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ) (*) $5.10^{-11}$ ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ )	[Hay I] Présente étude
$N_2(A) + \text{Parois} \xrightarrow{A_{42}} N_2(X)$	$T_g$	(*) $\frac{540}{PN_2} \left( \frac{T_g}{300} \right)^{\frac{3}{2}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	[Zip I] [Dal I]

(\* valeur retenue pour cette étude - voir texte)

Tableau II-2-4

### II-3) Conclusion

Une étude bibliographique générale concernant l'état des connaissances sur les mécanismes pouvant contrôler la cinétique de l'IS, tant d'un point de vue expérimental que théorique, est accomplie.

Les expressions des densités  $N_{B_{11}}$ ,  $N_B^+$  et  $N_C$ , caractérisant les espèces étudiées expérimentalement, ainsi que celle de  $N_A$ , sont établies après une analyse critique détaillée des valeurs des coefficients de réaction donnés par la littérature. Certaines valeurs des coefficients de réaction ont été à nouveau estimées.

## Chapitre III - Modèle cinétique simple de l'IS fondé sur les données spectroscopiques

Un modèle cinétique complet décrivant les mécanismes régissant l'ionisation Secondaire est pour l'heure impossible à développer du fait du trop grand nombre de données manquantes. On peut toutefois dans le cadre de notre étude expérimentale valider certaines hypothèses comme l'existence d'une FDV de  $N_2(X)_v$  hors d'équilibre thermodynamique caractérisée par le couple  $(\theta_1, T_g)$  et d'une cinétique dominée par cette dernière. La base de ce modèle est assurée par l'utilisation d'une FDV en post-décharge décrite analytiquement par la donnée de  $\theta_1$  et  $T_g$ , d'une densité  $n_e$  compatible avec celle donnée par la littérature et une FDEE maxwellienne. On se propose, à partir de la détermination de  $N_{12} = [N_2(X)_{v=12}]$ , d'estimer à posteriori la "température" cinétique des électrons et la densité de  $N_2(A)$  dans le cas où  $p_{N_2} = 2$  hPa, dans l'hypothèse simplificatrice où  $N_2^+$  est l'ion majoritaire ( $[N_2^+] \sim n_e$ ).

### III-1) Données expérimentales

L'organigramme décrivant la méthode développée dans ce chapitre est représenté sur la figure III-1-1. Le présent modèle cinétique nécessite la donnée de :

- $p_{N_2}$  (hPa)
- $T_g$  (K) =  $f(L)$
- $I(1^+)$  =  $f(L)$
- $T_v(1^+) = f(L)$
- $\Gamma_1$  =  $f(L)$
- $\Gamma_2$  =  $f(L)$
- $[N] = n$  (à  $L = 250$  cm)

### III-2) Hypothèses de calcul

Dans le cadre de la description de la cinétique, outre la densité  $N_A$ , certaines caractéristiques du milieu doivent être précisées. En effet, la densité  $n_e$  et la FDEE des électrons ne nous sont pas accessibles, de même que la FDV de  $N_2(X)_v$ . Nous devons donc établir quelques hypothèses concernant ces quantités.

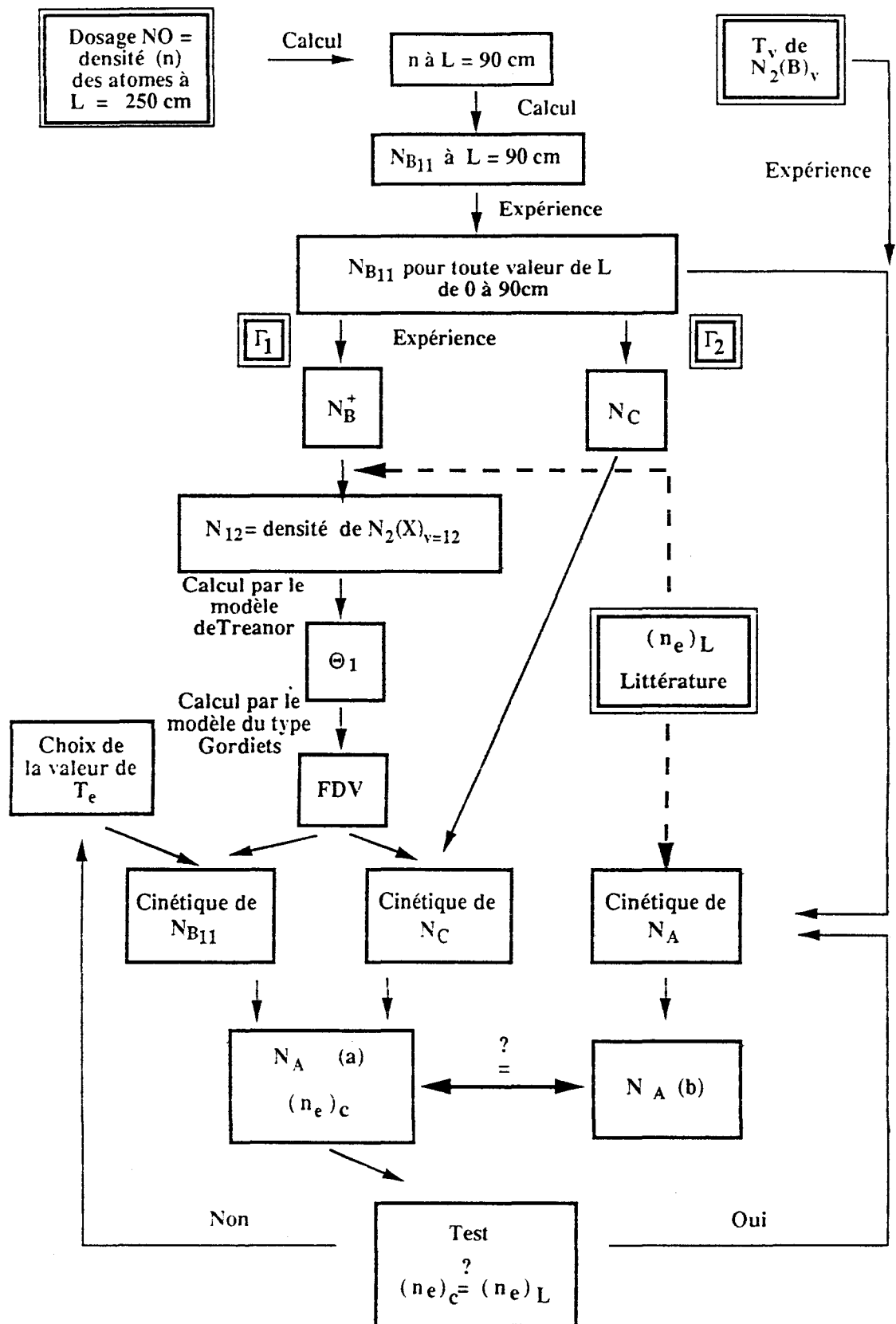


Figure III-1-1 Organigramme illustrant la méthode de développement du modèle cinétique

## III-2-1) Electrons

### III-2-1-1) Densité électronique

Les études mentionnées dans la caractérisation bibliographique de l'IS nous permettent de considérer une densité  $n_e$  de  $6.10^8 \text{ cm}^{-3}$  en  $L = L_d$  (minimum d'intensité précédent l'IS) et de  $5.10^9 \text{ cm}^{-3}$  en  $L = L_{\text{max1}}$  (IS).

### III-2-1-2) FDEE

Comme cela a été précisé antérieurement un aspect important de la FDEE dans l'IS est son caractère non maxwellien, notamment dans la partie des hautes énergies ( $E > 3 \text{ eV}$ ), où celle-ci semble tronquée. Cependant, aucune description de son aspect n'est actuellement fournie. Dans ce cadre, l'hypothèse maxwellienne reste la plus constructive afin de rendre compte des mécanismes d'excitation des états électroniques de l'azote dans l'IS. Puisque ces derniers concernent la partie des énergies  $E \geq 3,2 \text{ eV}$  pour  $N_2^+(B)$ ,  $E \geq 7,4 \text{ eV}$  pour  $N_2(B)$ ,  $E \geq 11,0 \text{ eV}$  pour  $N_2(C)$ , nous utilisons cette hypothèse pour calculer les coefficients d'excitation par impact électronique de ces états. Comme l'indique la littérature, la température cinétique des électrons a été estimée inférieure à  $1 \text{ eV}$ . Afin de vérifier ces conclusions, nous avons prospecté le domaine  $0,5 \leq T_e (\text{eV}) \leq 1,5$ .

### III-2-1-3) Coefficients d'excitation par impact électronique

#### III-2-1-3-1) Procédure de calcul

La théorie cinétique des gaz permet de décrire la FDEE lorsqu'elle est maxwellienne par :

$$f(v_e) = \frac{dN_e(v_e)}{dv_e} = n_e \left( \frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\left( \frac{m_e v_e^2}{2k T_e} \right)} \quad (\text{III-1})$$

où  $v_e$  et  $m_e$  sont, respectivement, la vitesse et la masse de l'électron. On peut ainsi calculer la densité  $N_e$  des électrons de vitesse comprise entre  $v_e$  et  $v_e + dv_e$  par :

$$\frac{dN_e(v_e)}{dv_e} = f(v_e) 4 \pi v_e^2 \quad (\text{III-2})$$

Il est plus pratique d'exprimer la FDEE en terme d'énergie  $u$ .  $v_e$  est relié à  $u$  par la relation

$$u = \frac{1}{2} m_e v_e^2.$$

En utilisant III-1 et III-2, on obtient la forme :

$$F(u) = \frac{dN_e(u)}{du} = n_e \frac{2}{kT_e} \left( \frac{u}{\pi kT_e} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\left( \frac{u}{kT_e} \right)} \quad (\text{III-3})$$

La normalisation est obtenue en calculant l'intégrale :

$$\frac{1}{n_e} \int_0^{+\infty} \frac{2}{kT_e} \left( \frac{u}{\pi kT_e} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\left( \frac{u}{kT_e} \right)} du = 1 \quad (\text{III-4})$$

L'expression III-4 permet alors de calculer la valeur moyenne  $\langle A \rangle$  d'une quantité A par :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n_e} \int_0^{+\infty} A F(u) du \quad (\text{III-5})$$

La fonction F(u) est calculée à partir de l'expression III-3 où  $T_e$ , une de nos inconnues, est introduit comme paramètre.

Le coefficient  $k_e$  d'excitation par impact électronique d'un état quantique donné a pour expression :

$$k_e = \langle \sigma_e(v_e) v_e \rangle \quad (\text{III-6})$$

ou encore

$$k_e = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \langle \sigma_e^u \sqrt{u} \rangle \quad (\text{III-7})$$

où  $\sigma_e$  et  $\sigma_e^u$  représentent la section efficace décrivant la transition exprimée respectivement en fonction de la vitesse des électrons  $v_e$  et de leur énergie cinétique u. Rappelons que  $m_e$  est la masse de l'électron. Dans le cas d'un gaz moléculaire, l'énergie de seuil  $E_s$  pour l'excitation d'un niveau vibrationnel  $v'$  donné, dépend du niveau  $v''$  de l'état initial (Fig. III-2-1). Cette dépendance a été décrite par Borst [Bors I]. L'approche de cet auteur consiste à prendre en compte le décalage  $\Delta E_v$  de l'énergie de seuil  $E_s$  lorsque l'on passe d'un niveau  $v''$  à un niveau  $v''+1$  comme indiqué sur les figures III-2-1 et III-2-2.

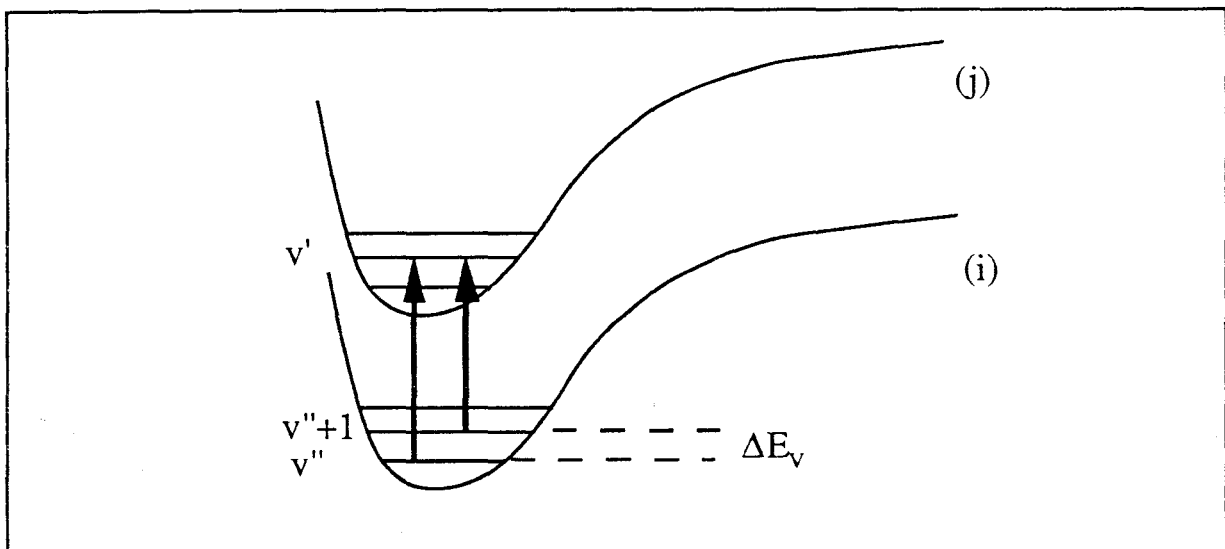


Figure III-2-1 Représentation schématique d'une transition entre deux états électroniques moléculaires

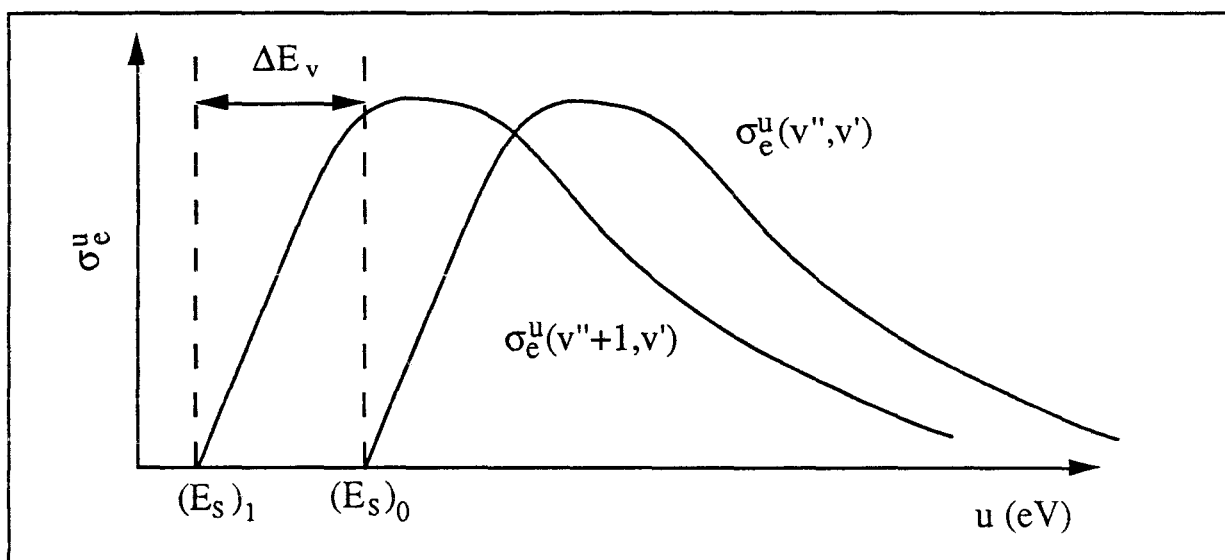


Figure III-2-2 Représentation schématique de la section efficace pour l'excitation d'un même niveau  $v'$  à partir de deux niveaux  $v''$  et  $v''+1$

$\sigma_e(v'', v')$  est calculé par la donnée de la section efficace d'excitation directe  $\sigma_{ed}^u$  et du facteur de Franck-Condon  $q(v'', v')$ . On adopte l'écriture suivante :

$$\begin{aligned} \sigma_e^u(v'', v') &= 0 && \text{pour } u < E_s(v'', v') \\ \sigma_e^u(v'', v') &= \sigma_{ed}^u \cdot q(v'', v') && \text{pour } u \geq E_s(v'', v') \end{aligned} \quad (\text{III-8})$$



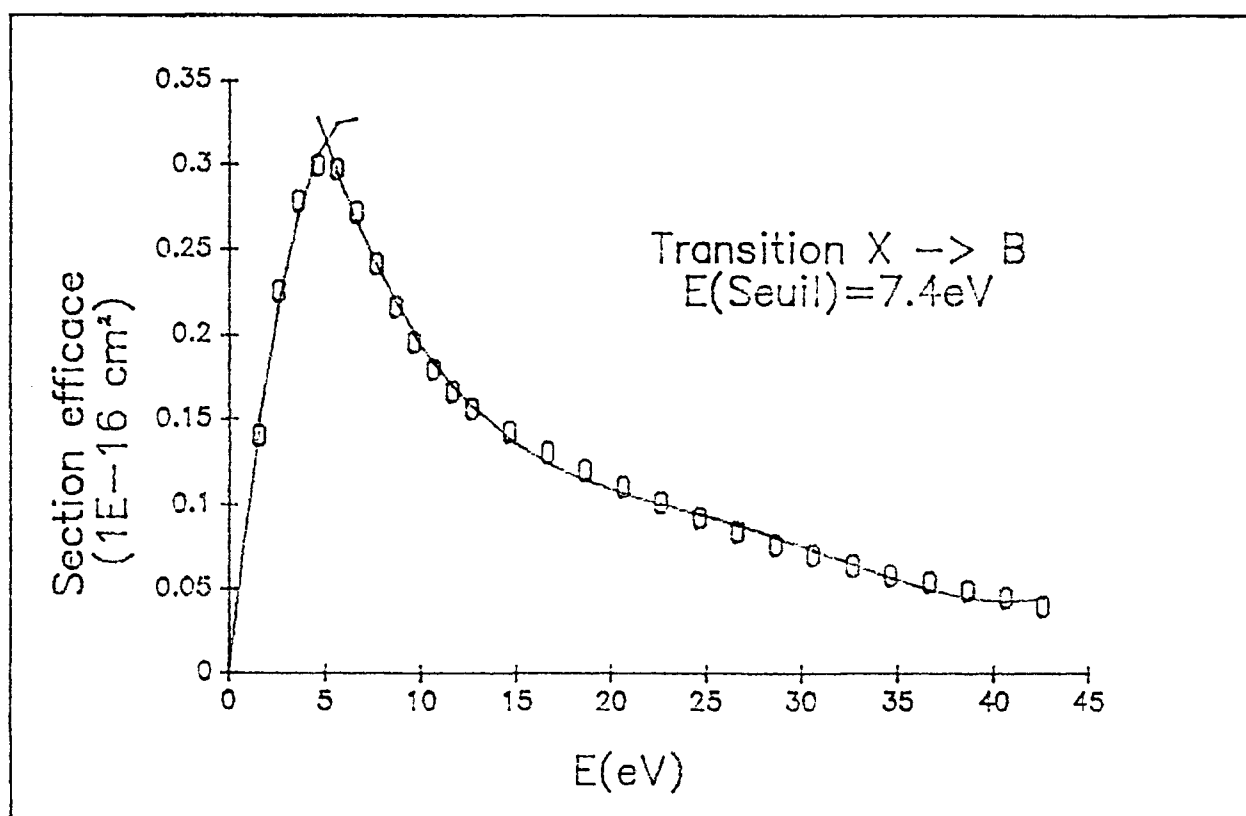
La valeur de la constante d'excitation devient donc dépendante de  $v''$  et  $v'$  :

$$k_e(v'', v') = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \langle \sigma_e^u(v'', v') \sqrt{u} \rangle \quad (\text{III-9})$$

Cette dernière expression a été utilisée pour calculer les constantes  $k_{17}$  ( $N_2(X \rightarrow B)$ ),  $k_{21}$  ( $N_2^+(X \rightarrow B)$ ),  $k_{25}$  ( $N_2(X \rightarrow C)$ ),  $k_{31}$  ( $N_2(X \rightarrow A)$ ) et  $k_{37}$  ( $N_2(A \rightarrow X)$ ).

### III-2-1-3-2 Transition X $\rightarrow$ B

La section efficace d'excitation de l'état  $N_2(B)$  par impact électronique  $\sigma_{X \rightarrow B}^u$ , tirée de [Car I], est représentée sur la figure III-2-3

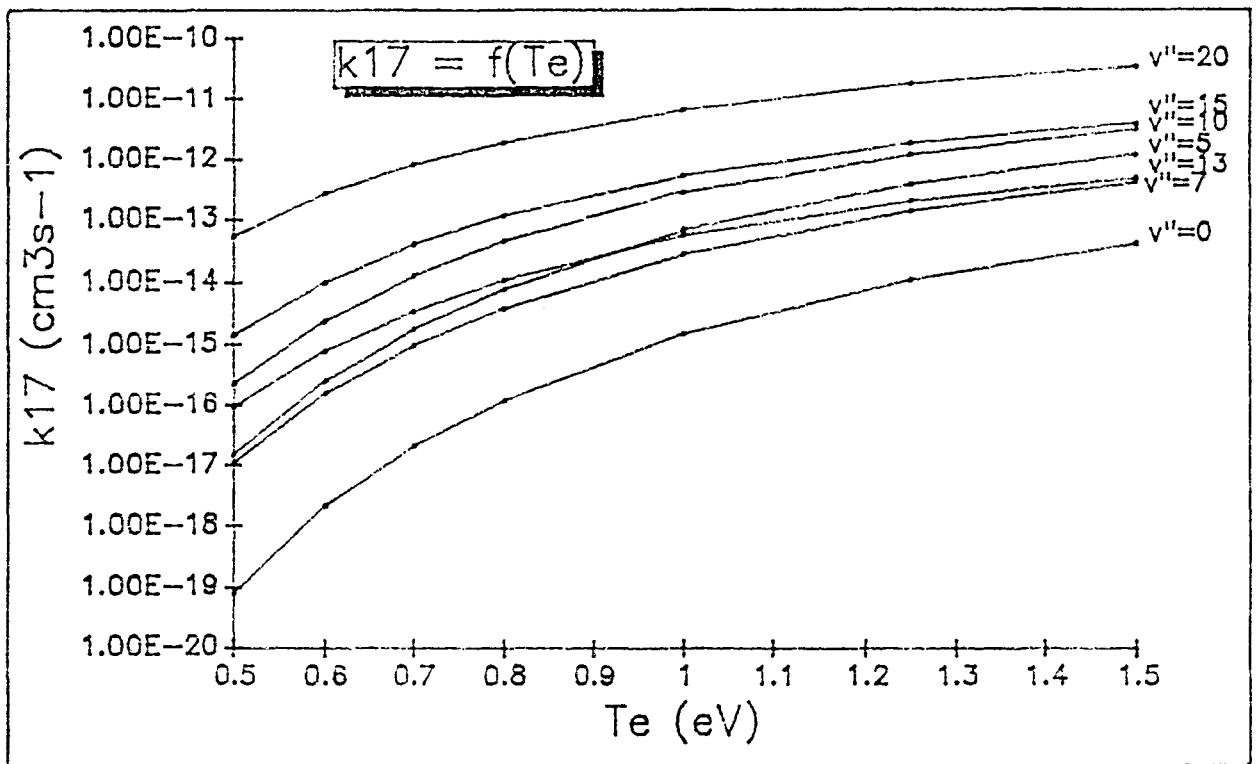


**Figure III-2-3** Section efficace d'excitation électronique de l'état  $N_2(B)$  [Car I] et courbe d'interpolation polynomiale correspondante.

Un calcul d'interpolation polynomiale à partir de ces données a été réalisé pour disposer d'une forme analytique pour déterminer  $\sigma_{X \rightarrow B}^u(v'', v')$ .  $\sigma_{X \rightarrow B}^u$  a été définie par partie comme suit :

$$\begin{aligned} \sigma_{X \rightarrow B}^u &= 0 & u \text{ (eV)} < 7,4 \\ &= 3,845 \cdot 10^{-2} u - 1,161 \cdot 10^{-3} u^2 & 7,4 \leq u \text{ (eV)} \leq 12 \\ &= 0,501 - 3,349 \cdot 10^{-2} u^2 - 7,45 \cdot 10^{-6} u^3 & 12 \leq u \text{ (eV)} \leq 45 \end{aligned} \quad \text{(III-10)}$$

L'accord avec les données de Cartwright est satisfaisant au regard de la figure III-2-3. On peut à présent calculer  $k_{17}(v'')$  en fonction de  $T_e$ . Le résultat est représenté par la figure III-2-4.



**Figure III-2-4** Résultat du calcul du coefficient  $k_{17}(v'')$  d'excitation par impact électronique de  $\text{N}_2(\text{B})$  pour plusieurs valeurs de  $v''$  en fonction de  $T_e$ .

### III-2-1-3-3 Transition $X^+ \rightarrow B^+$

En suivant la même procédure que pour  $k_{17}$  et en utilisant la section efficace  $\sigma_{X^+ \rightarrow B^+}^u$ , estimée par Crandall [Cra I] et représentée sur la figure III-2-5, on détermine le coefficient  $k_{21}(v'')$ .

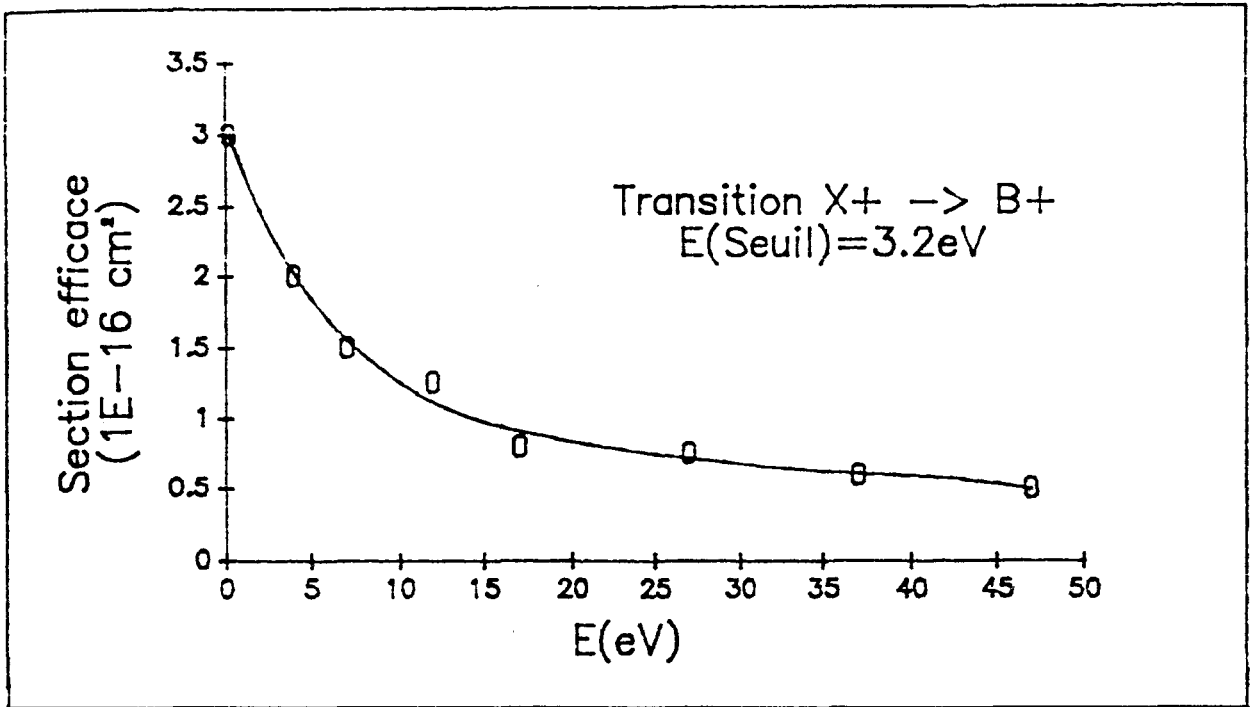


Figure III-2-5 Section efficace d'excitation électronique de l'état  $N_2^+(B)$  [Cra I] et courbe d'interpolation polynomiale correspondante.

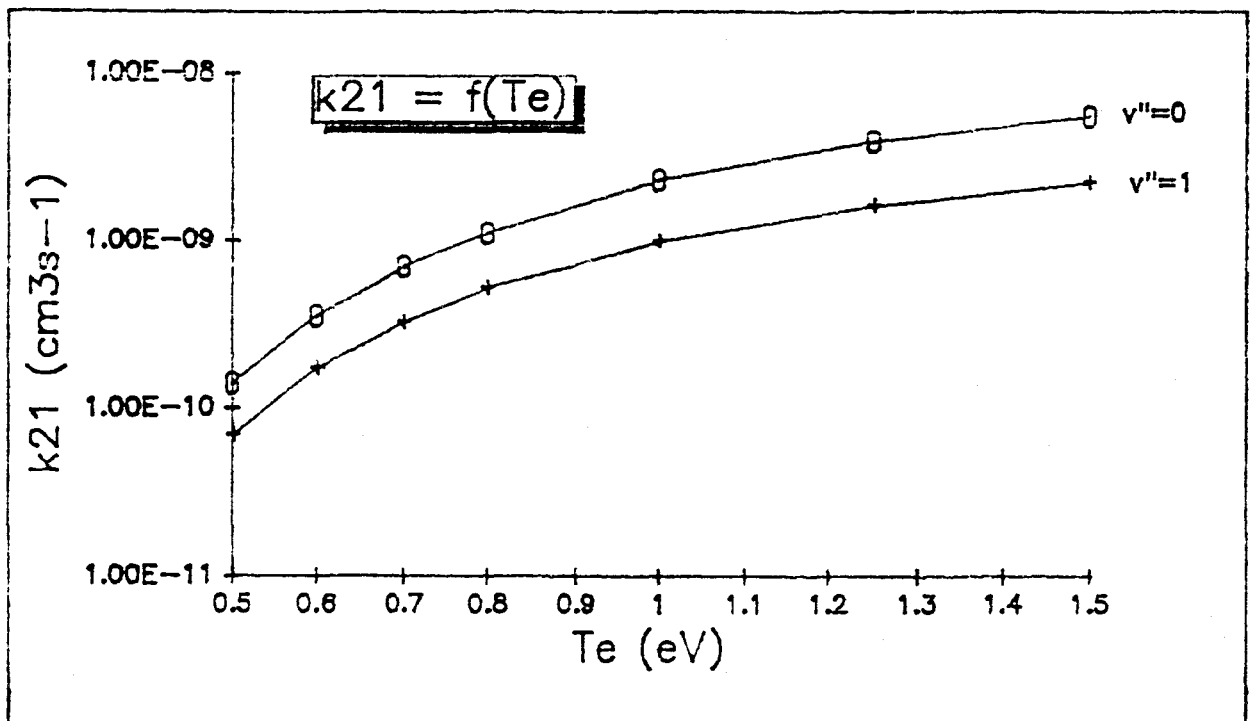


Figure III-2-6 Résultat du calcul du coefficient  $k_{21}(v'')$  d'excitation par impact électronique de  $N_2^+(B)$  pour les valeurs de  $v'' = 0$  et 1 en fonction de  $T_e$ .

L'expression de la section efficace est la suivante :

$$\begin{aligned}
 \sigma_{X^+ \rightarrow B^+}^u &= 0 & u \text{ (eV)} < 3,17 \\
 &= 3,0565 - 0,3296 u + 2,07 \cdot 10^{-2} u^2 + 5,185 \cdot 10^{-4} u^3 \\
 &\quad + 1,161 \cdot 10^{-5} u^4 + 7,7 \cdot 10^{-8} u^5 & 3,17 \leq u \text{ (eV)}
 \end{aligned}
 \tag{III-11}$$

La valeur de  $k_{21}(v'')$  pour  $v'' = 0$  et 1 est donnée par la figure III-2-6.

### III-2-1-3-4) Transition X $\rightarrow$ C

La section efficace  $\sigma_{X \rightarrow C}^u$  utilisée est également celle de Cartwright [Car I] et représentée sur la figure III-2-7. L'expression analytique obtenue pour décrire celle-ci est :

$$\begin{aligned}
 \sigma_{X \rightarrow B}^u &= 0 & u \text{ (eV)} < 11,03 \\
 &= 0,1531 u - 1,295 \cdot 10^{-3} u^2 & 11,03 \leq u \text{ (eV)} \leq 14 \\
 &= 0,82 - 0,1646 u + 1,516 \cdot 10^{-2} u^2 + 6,9 \cdot 10^{-4} u^3 \\
 &\quad + 1,51 \cdot 10^{-6} u^4 + 1,26 \cdot 10^{-7} u^5 & 14 \leq u \text{ (eV)} \leq 40
 \end{aligned}
 \tag{III-12}$$

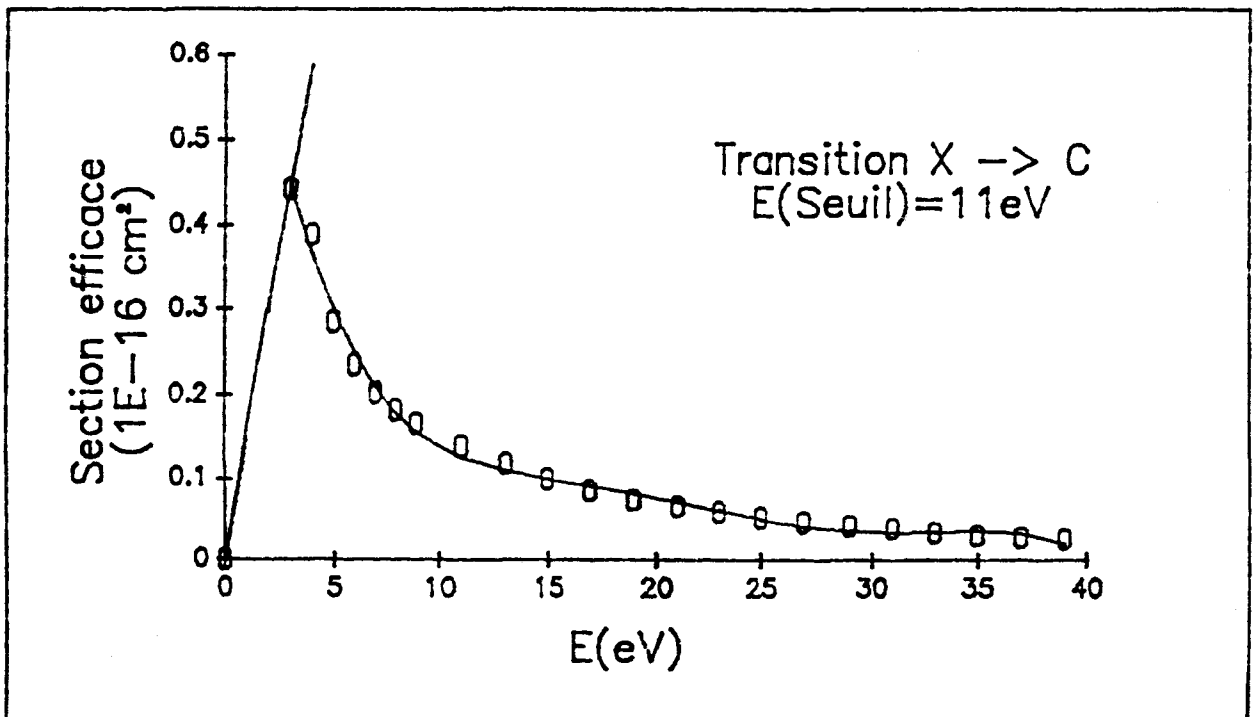


Figure III-2-7 Section efficace d'excitation électronique de l'état  $N_2(C)$  [Car I] et courbe d'interpolation polynomiale correspondante.

On obtient le coefficient  $k_{31}(v'')$  dont le graphe est dessiné sur la figure III-2-8 pour quelques valeurs de  $v''$  (0 à 10).

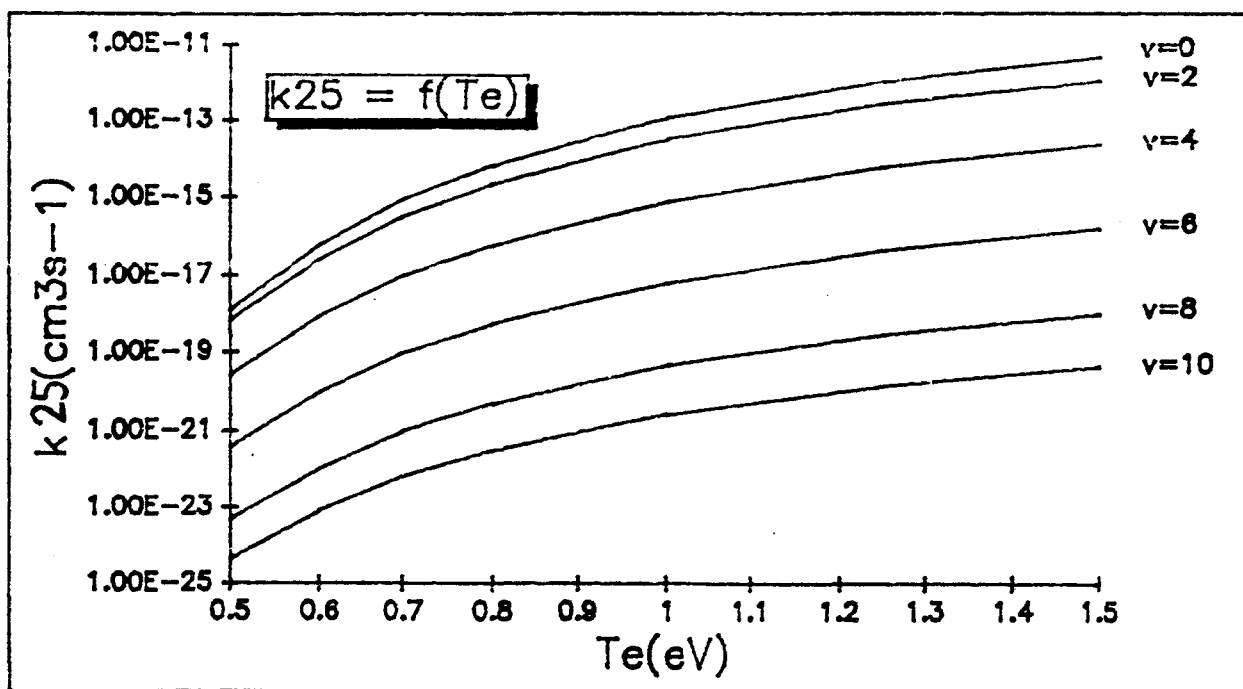


Figure III-2-8 Résultat du calcul du coefficient  $k_{25}(v'')$  d'excitation par impact électronique de  $N_2(C)$  pour plusieurs valeurs de  $v''$  en fonction de  $T_e$ .

### III-2-1-3-5) Transition X $\rightarrow$ A

En appliquant la même méthode que précédemment à partir de l'expression analytique de la section efficace déterminée par Cartwright [Car I] (Figure III-2-9) :

$$\begin{aligned}
 \sigma_{X \rightarrow A}^u &= 0 & u \text{ (eV)} < 6,17 \\
 &= 3,845 \cdot 10^{-2} u - 1,61 \cdot 10^{-3} u^2 & 6,17 \leq u \text{ (eV)} \leq 17 \\
 &= 0,50 - 3,35 \cdot 10^{-2} u + 8,554 \cdot 10^{-4} u^2 - 7,45 \cdot 10^{-6} u^3 & 17 \leq u \text{ (eV)} \leq 45
 \end{aligned}
 \tag{III-13}$$

on détermine le coefficient  $k_{31}(v'')$  représenté en fonction de  $T_e$  (Figure III-2-10) pour plusieurs valeurs de  $v''$ .

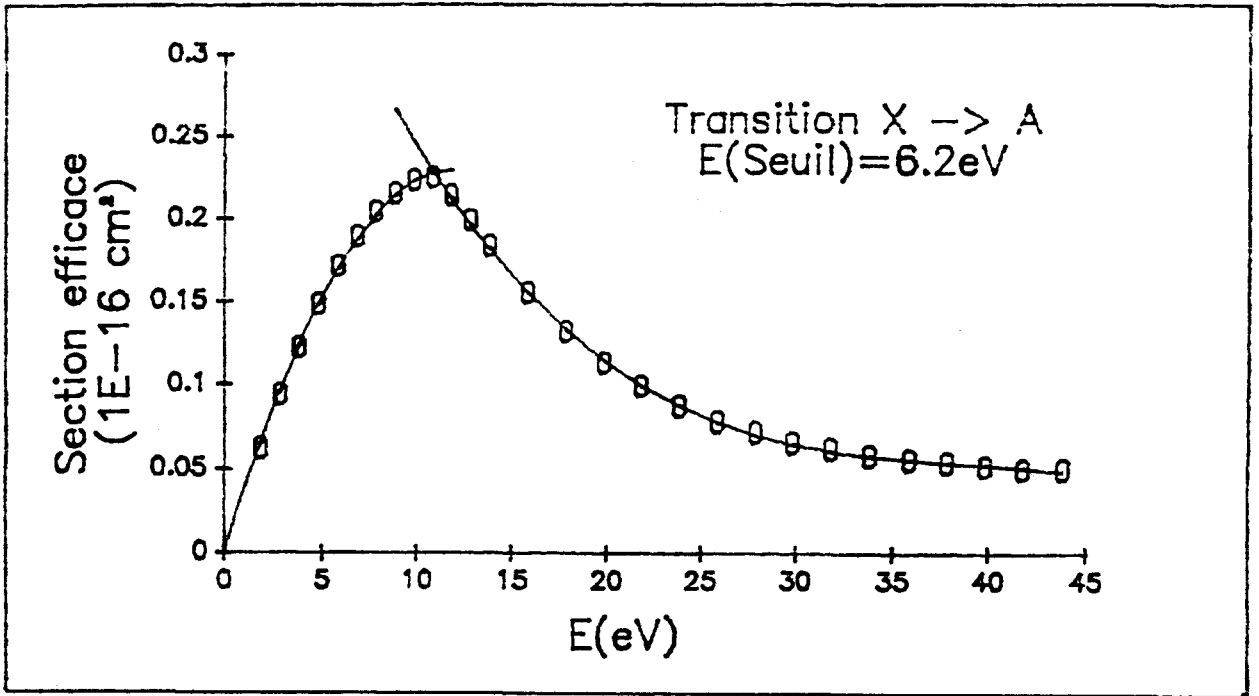


Figure III-2-9 Section efficace d'excitation électronique de l'état  $N_2(A)$  [Car I] et courbe d'interpolation polynomiale correspondante.

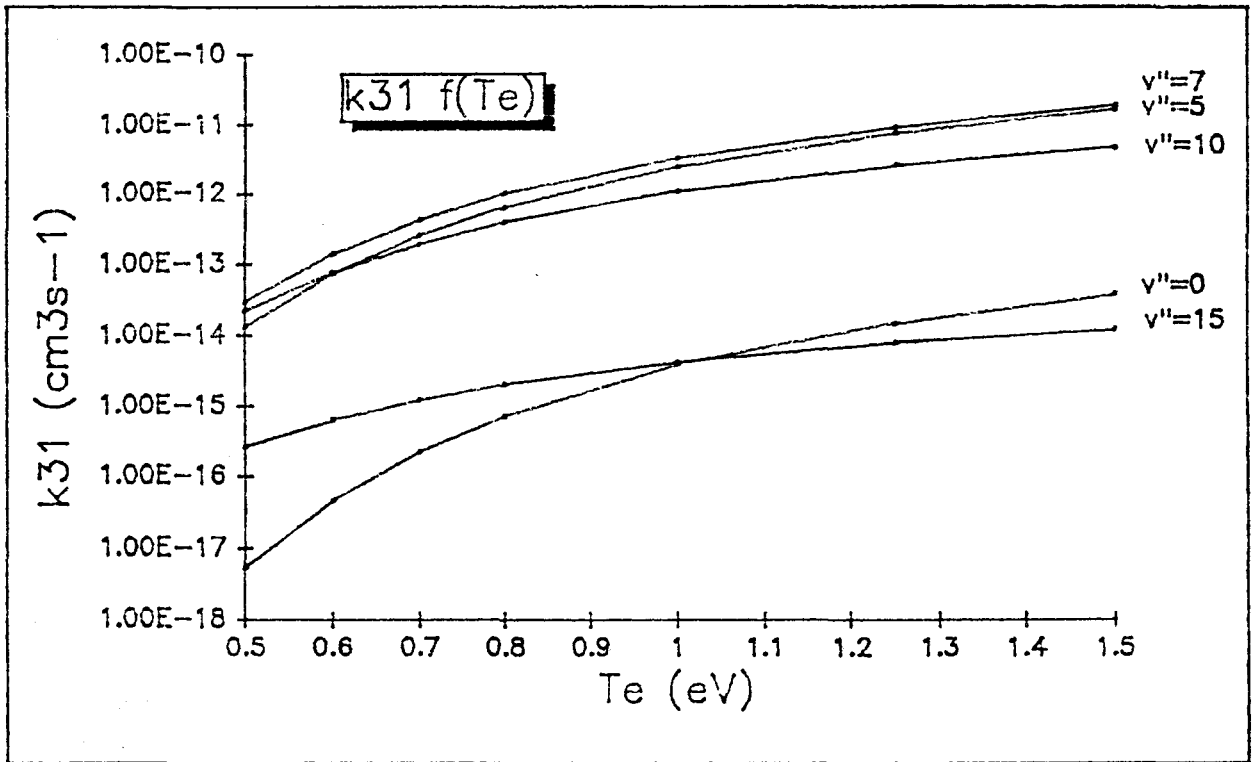


Figure III-2-10 Résultat du calcul du coefficient  $k_{31}(v'')$  d'excitation par impact électronique de  $N_2(A)$  pour plusieurs valeurs de  $v''$  en fonction de  $T_e$ .

### III-2-1-3-6) Transition A → X

La section efficace du processus inverse étant décrite par la relation III-13 et la relation de microréversibilité II-37, nous pouvons calculer la section efficace de collision superélastique  $\sigma_{A \rightarrow X}^u$  de la molécule  $N_2(A)$  avec les électrons. Le coefficient  $k_{37}$  s'en déduit alors en supposant que seul le niveau  $v' = 0$  de  $N_2(A)$  contribue à ce processus peuplant les niveaux  $v''$  du fondamental. La figure III-2-11 représente les variations de  $k_{37}$  avec  $T_e$  paramétrée en  $v''$ .

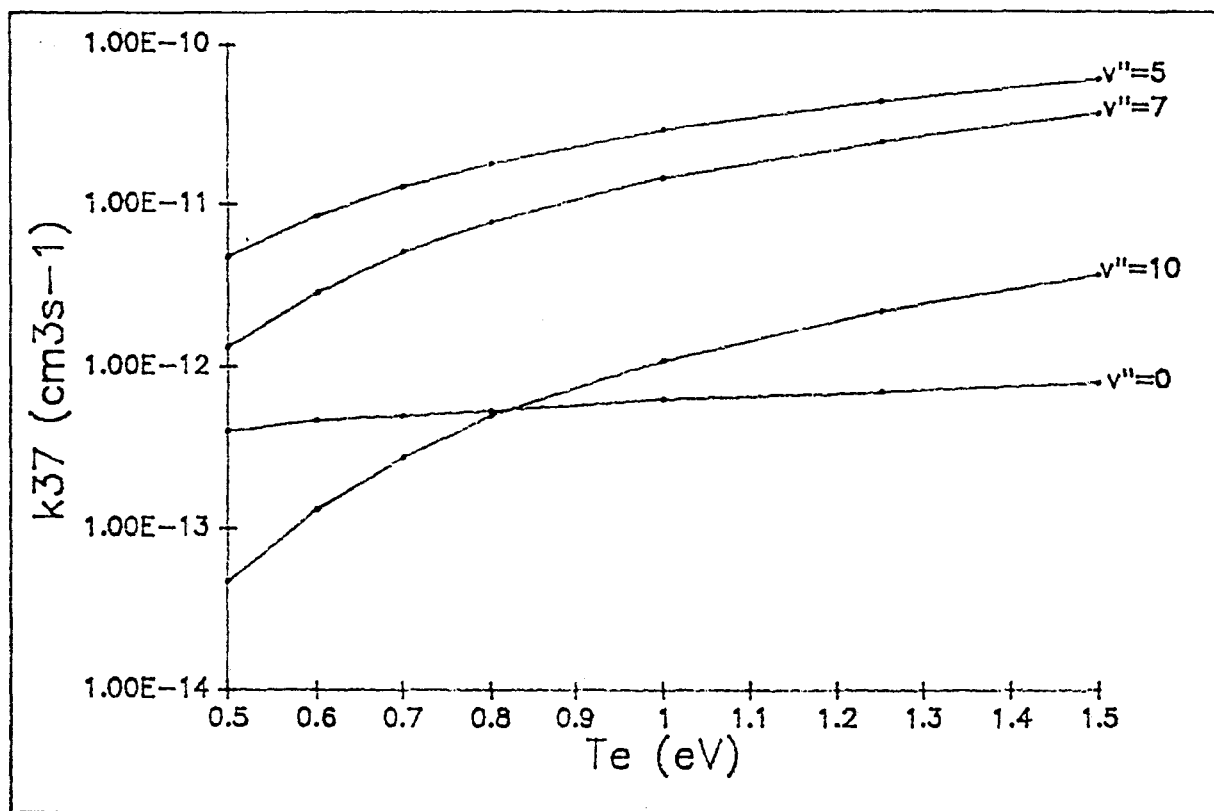


Figure III-2-11 Résultat du calcul du coefficient  $k_{37}(v'')$  de désactivation par impact électronique de  $N_2(A)$  pour plusieurs valeurs de  $v''$  en fonction de  $T_e$ .

### III-3) Estimation des densités $N_{B11}$ , $N_B^+$ et $N_C$ en $L_d$ et $L_{max1}$

L'étude cinétique de ces densités nécessite la connaissance d'une grandeur permettant de déterminer la valeur absolue de l'une d'elles. Cela est rendu possible pour  $N_{B11}$  par la mesure de  $n = [N]$  (cf Figure III-1-1). On en déduit les valeurs de  $N_B^+$  et  $N_C$  en  $L_d$  et en  $L_{max1}$ .

#### III-3-1) Calcul de $N_{B11}$

Une mesure de  $n$  à  $p_{N_2} = 2$  hPa en PDL ( $L = 250$  cm) peut être obtenue à partir de la figure I-4-28. La valeur estimée est  $n \approx 2,75 \pm 0,25 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Dans cette région, le peuplement

de  $N_2(B)_{v=11}$  est assuré principalement par le mécanisme R16, les mécanismes de perte étant R18 et R19. On a dans ce cas l'expression II-13 simplifiée comme suit :

$$N_{B11} = \frac{k_{16} N_x n^2}{k_{18} N_x + A_{19}} \quad (\text{III-14})$$

La figure I-4-1 nous permet en effet de connaître  $N_{B11}$  en tout point  $4 \leq L(\text{cm}) \leq 90$ . Bien que la zone  $L = 90$  cm ait été attribuée à la ZI, on peut penser, à la lumière de la distribution vibrationnelle de  $N_2(B)_v$  (Fig. I-4-13), que le niveau  $v = 11$  est bien peuplé en majorité par la réaction R16. Or nous savons que  $n$  varie très peu avec  $L$  en PDL [Mut I], [Wri I], [Nor I] dans nos conditions de pression. Il est donc légitime de supposer que  $n$  en  $L = 90$  cm est proche de  $n$  en  $L = 250$  cm. Une étude cinétique simple de  $n$  tenant compte de R16 et de :



permet de s'en convaincre.

A partir de l'étude cinétique, on établit le bilan suivant:

$$\frac{dn}{dt} = -k_{16} N_x n^2 - k_{43} n \quad (\text{III-15})$$

La densité est supposée non stationnaire. La solution de cette équation différentielle de Riccati existe sous la forme analytique suivante :

$$\frac{1}{n(t)} = \left( \frac{1}{n(t_i)} + \frac{k_{16} N_x}{k_{43}} \right) e^{(k_{43} (t - t_i))} - \left( \frac{k_{16} N_x}{k_{43}} \right) \quad (\text{III-16})$$

La donnée de  $n(t) = n(L = 250 \text{ cm})$  nous permet de connaître  $n(t_i) = n(L = 90 \text{ cm})$  :

$$n(t_i) = \frac{1}{\left( \frac{1}{n(t)} + \frac{k_{16} N_x}{k_{43}} \right) e^{- (k_{43} (t - t_i))} - \left( \frac{k_{16} N_x}{k_{43}} \right)} \quad (\text{III-17})$$



Le coefficient  $k_{43}$  se calcule par la relation :

$$k_{43} = \frac{\gamma \langle v \rangle}{2 R} \quad (\text{III-18})$$

où  $\gamma$  est la probabilité de recombinaison ( $3,2 \cdot 10^{-6} \leq \gamma \leq 10^{-4}$  pour des parois de pyrex [Yam I] [Mas I]) et  $v$  la vitesse thermique des atomes. Une valeur moyenne de  $\gamma \approx 10^{-5}$  est en accord avec des mesures réalisées au laboratoire, ce qui conduit à  $k_{43} = 0,135 \text{ s}^{-1}$ .

La température du gaz en  $L = 90 \text{ cm}$  est supérieure à celle pouvant régner en  $L = 250 \text{ cm}$ , voisine de  $300 \text{ K}$  [Nor I]. Les valeurs mesurées dans l'IS, voisines de  $700 \text{ K}$ , nous amènent à considérer une température moyenne pour le calcul de  $k_{16}$  à partir de l'expression II-3 sur le domaine  $90 \leq L(\text{cm}) \leq 250$  de l'ordre de  $400\text{-}500 \text{ K}$ . Le calcul de  $n(t_i)$  à partir de l'expression III-17 conduit à  $n \sim \text{Cste}$ . Nous retiendrons donc la valeur  $n(L = 90 \text{ cm}) \sim 2,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  pour nos calculs.

La proximité de l'IS et les résultats de l'étude de Normand-Chave [Nor I], indiquant que la température diminue lentement en sortie d'IS, implique que la température en  $L = 90 \text{ cm}$  diffère peu de celle régnant dans l'IS. Nous prendrons par conséquent la valeur de  $650 \text{ K}$ . Le coefficient  $k_{16}$  ( $650 \text{ K}$ ) vaut alors  $8,7 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ .

La valeur de  $N_{B11}$ , à cette température impliquant  $N_x \sim 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , est donc :

$$N_{B11}(L = 90 \text{ cm}) \sim 1,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \quad (\text{III-19})$$

La figure I-4-1 nous permet de voir que l'on peut ainsi déterminer la valeur de  $N_{B11}$  en tout point  $L$ .

Nous avons limité notre étude aux deux points  $L = L_d$  et  $L = L_{\text{max}1}$  pour les raisons indiquées auparavant. Les valeurs résultantes de  $N_{B11}$  sont indiquées dans le tableau III-3-1.  $N_{B11}$  est bien sûr entachée d'une erreur relative importante due au choix de  $T_g$ . Elle constitue cependant une valeur raisonnable. A partir de la mesure de  $N_{B11}$  et de celle la température de vibration de  $N_2(B)_v$ ,  $T_v$  ( $T_v(2 \text{ hPa}) \sim T_v(3,5 \text{ hPa})$  - Fig. I-4-12), pour les niveaux  $v = 3 - 12$  nous pouvons déduire les densités absolues  $N_{Bv}$ ,  $v = 1 - 12$ . En effet, la densité totale  $N_B$  se

détermine par  $N_B \sim \sum_{v=0}^{12} N_{Bv}$ , où  $N_{B11} = N_{B0} e^{-\left(\frac{\Delta E_{11}}{kT_v}\right)}$  et  $\Delta E_{11}$  est l'énergie du niveau

$\nu = 11$ .  $N_{B0}$ , donc la somme  $N_B$  sont alors calculables. Les valeurs de ces deux grandeurs sont rassemblées dans le tableau III-3-1.

L	$L_d$	$L_{max1}$
$\frac{I(L)}{I(90 \text{ cm})}$	15,6	192
$N_{B11}(\text{cm}^{-3})$	$2,3 \cdot 10^7$	$2,9 \cdot 10^8$
$T_v \text{ (K)}$	$\sim 7000$	$\sim 9000$
$N_{B0}(\text{cm}^{-3})$	$7,9 \cdot 10^8$	$4,5 \cdot 10^9$
$N_B(\text{cm}^{-3})$	$2,7 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^{10}$
$N_B^+(\text{cm}^{-3})$	$1,9 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^6$
$N_C(\text{cm}^{-3})$	$7,3 \cdot 10^3$	$8,2 \cdot 10^4$

Tableau III-3-1

### III-3-2) Calcul de $N_B^+$ et $N_C$

Les résultats expérimentaux ont permis d'établir le lien entre  $N_{B11}$  et  $N_B^+$  par la relation I-10 définissant  $\Gamma_1$ . Nous disposons à présent d'une estimation de  $N_B^+$  grâce à la connaissance de  $N_{B11}$ . Le résultat est donné dans le tableau III-3-1. La même méthode que pour  $N_B^+$  est utilisée pour  $N_C$  en remplaçant  $\Gamma_2$  par  $\Gamma_1$  (voir tableau III-3-1).

### III-3-3) Calcul de $N_{12} = [N_2(X)_{\nu=12}]$

En utilisant la valeur de  $N_B^+$  déduite de l'expérience et l'expression II-20, le terme  $N_{12} = [N_2(X)_{\nu=12}]$  se calcule par :

$$N_{12} \approx \frac{N_B^+ (A_{23} + k_{24} N_x) - k_{21} n_e^2}{k_{22} n_e} \quad (\text{III-20})$$

Cette expression dépend de  $n_e$ , non mesurée dans notre cas. Les valeurs de  $n_e$  utilisées pour notre étude ont été choisies compatibles avec les mesures rencontrées dans la littérature [Bröm I],[Jan I] pour  $L = L_d$ , [Bröm I], [Broi I], [Nor I] pour  $L = L_{max1}$ . Les valeurs adoptées sont indiquées dans le tableau III-3-2.

La valeur de  $k_{21}$  calculée antérieurement pour  $0,5 \leq T_e \text{ (eV)} \leq 1,5$  est telle que la contribution du terme  $k_{21} n_e^2$  est négligeable. On peut donc simplifier l'expression III-20 permettant d'obtenir  $N_{12}$  et écrire :

$$N_{12} \approx \frac{N_B^+ (A_{23} + k_{24} N_x)}{k_{22} n_e} \quad \text{(III-21)}$$

Les valeurs  $T_g$ ,  $N_x$  nécessaires au calcul ainsi que celles de  $N_{12}$  sont indiquées dans le tableau III-3-2.

L	$L_d$	$L_{max1}$
$T_g \text{ (K)}$	1350	950
$N_x \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$1,1 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^{16}$
$n_e \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\sim 6 \cdot 10^8$	$\sim 5 \cdot 10^9$
$N_{12} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\sim 4,7 \cdot 10^{13}$	$\sim 1,3 \cdot 10^{14}$

**Tableau III-3-2**

On constate donc qu'un écart d'un facteur  $\sim 9$  entre les valeurs de  $n_e$  en  $L_d$  et  $L_{max1}$  implique un rapport des concentrations  $N_{12}$  de l'ordre de 3, ce qui est relativement peu.

#### III-4) Calcul de la FDV de $N_2(X)_v$

Aucun modèle décrivant la FDV dans l'IS n'existe pour l'heure. Nous avons pris parti d'utiliser des modèles qui, grâce à une forme analytique, nous permettraient une approche de ces conditions. La connaissance de  $N_{12}$ ,  $N_x$  et  $T_g$  permet ainsi le calcul la FDV dans le cadre d'un

modèle décrivant des conditions de non-équilibre thermodynamique. A cette fin, nous avons envisagé deux d'entre eux.

Le premier, le plus simple, s'inspire de celui utilisé par Piper [Pip I] pour décrire la FDV du gaz quittant une décharge dans l'azote. L'auteur ne mentionne pas l'existence d'une IS. La FDV résultante de nos travaux est tronquée aux valeurs élevées de  $v$ .

Le deuxième est le modèle de Gordiets [Gord I] modifié permettant de décrire, contrairement au premier modèle, la population de l'ensemble des niveaux vibrationnels ( $v \leq 46$ ).

L'établissement de formes analytiques est rendu possible par la résolution des équations cinétiques de chaque niveau vibrationnel, notamment par les travaux de Treanor [Trea I], Hsu [Hsu I] et Caledonia [Cale I]. Nous ne développons dans ce travail que les principaux résultats nous permettant le calcul de la FDV.

### III-4-1) Modèle "tronqué"

Le modèle utilisé par Piper s'appuie essentiellement sur le modèle dit de Treanor pour les premiers niveaux vibrationnels. La FDV est en effet décrite par la solution du système d'équations :

$$\frac{dN_v}{dt} = \left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{v,v} + \left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{rad} \quad (III-22)$$

dans le cas où la molécule  $N_2(X)_v$  est décrite par un potentiel anharmonique du type :

$$E_v = hc\omega_e \left( \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \right) \quad (III-23)$$

où le second terme  $(hc\omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2)$  représente l'anharmonicité. Dans l'équation III-22,  $\left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{v,v}$  est le terme cinétique décrivant les échanges V-V (lire Vibration - Vibration) entre les niveaux  $v$  et  $v+1$  et  $\left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{rad}$  celui décrivant les pertes radiatives pouvant ici être négligées.

En effet, aucune radiation infrarouge émanant directement de  $N_2(X)_v$  n'a été observée directement en phase gaz [Wri I].

#### III-4-1-1 Expression de la FDV

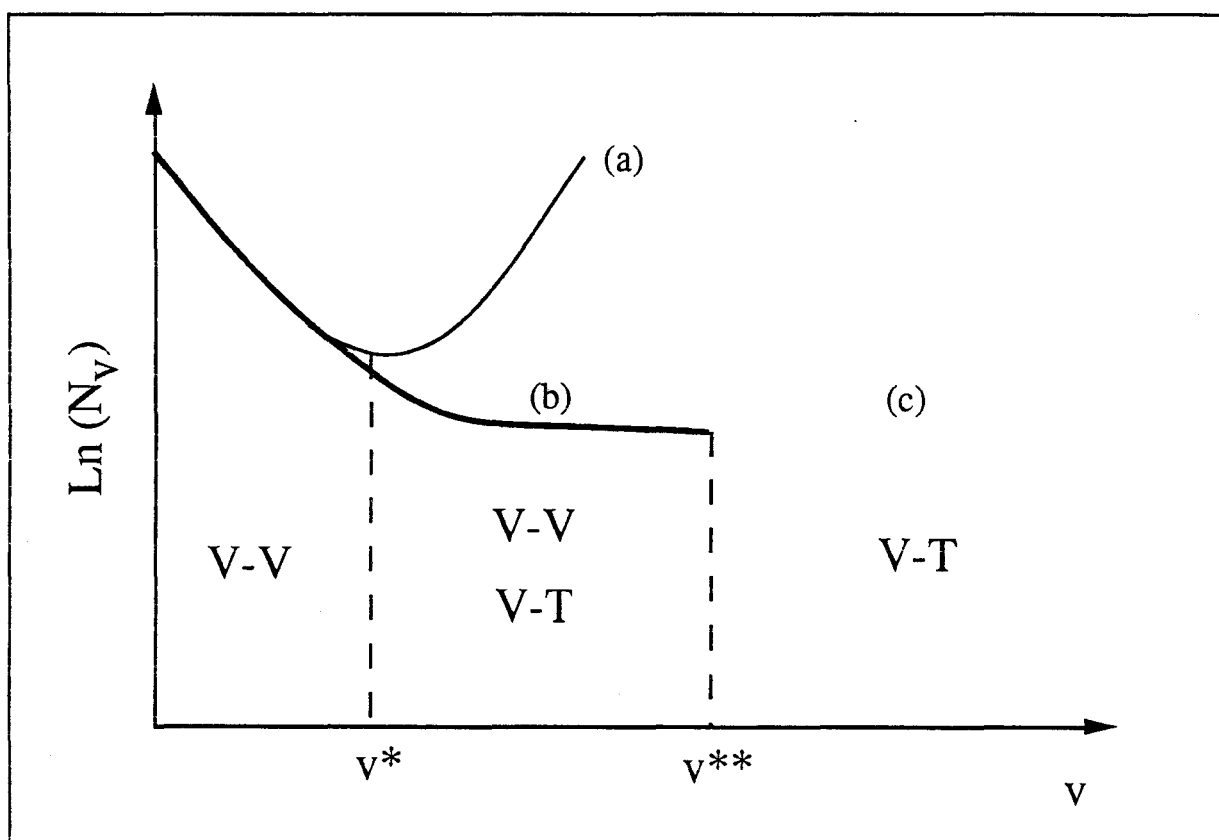
La solution de III-22 prend la forme :

$$\frac{N_v}{N_0} = \exp \left( -v \left( \frac{E_{01}}{k\theta_1} - (v-1) \frac{\Delta E}{kT_g} \right) \right) \quad v \leq v^* \quad (III-24)$$

où  $E_{01}$  est l'énergie du niveau  $v = 1$  et  $\Delta E = hc\omega_e x_e$ .  $v^*$  représente la valeur de  $v$  pour laquelle cette solution atteint un minimum (minimum de Treanor).  $v^*$  a pour expression :

$$v^* = \frac{E_{01}}{2\Delta E} \frac{T_g}{\theta_1} + 0,5 \quad (\text{III-25})$$

Au delà de cette valeur  $v^*$ , les collisions V-T (lire Vibration- Translation), ie de conversion d'énergie de vibration en énergie de translation prennent de l'importance par rapport aux collisions V-V. Le coefficient  $k_{V,T}$  est en effet croissant avec  $v$  et  $T_g$  [Cale I]. La figure III-4-1 illustre les domaines de prépondérance des principaux mécanismes d'échange d'énergie vibrationnelle.



**Figure III-4-1** Représentation schématique de l'allure de la FDV et des domaines de prépondérance des échanges d'énergie vibrationnelle - (a) : échanges V-V dominants (solution de Treanor) ; (b) : échanges V-V + V-T ( $v N_v \sim \text{Cste}$ ) ; (c) : échanges V-T dominants

Pour  $v$  tel que  $v^* \leq v$ , le modèle de Piper admet que le produit  $v.N_v$  est approximativement constant.

On obtient ainsi :

$$\frac{N_v}{N_0} = \frac{v^{*-1}}{v} e^{-\left((v^{*2} - 1) \frac{\Delta E}{kT_g}\right)} \quad v^* \leq v \quad (\text{III-26})$$

Cette solution ne nous paraissant pas réaliste pour la description des niveaux  $v$  élevés ( $v > 20$ ), nous avons tronqué la FDV (III-26) à partir de la valeur  $v^{**}$  déterminée par le critère de Caledonia [Cale I], en posant  $N_v = 0$ . Le domaine  $v > v^{**}$  décrit en effet les valeurs de  $v$  pour lesquelles les échanges V-T sont dominants et contribuent donc à dépeupler les niveaux considérés.

### III-4-1-2) Calcul de $v^{**}$

Caledonia [Cale I] donne le critère d'évaluation de  $v$  suivant :

$$\frac{P_{VT}^{v^{**}, v^{**}-1}}{Q_{1,0}^{1,2}} = v^{**} \left( \frac{v^{*} N_{v^{*}}}{N_0} \right) e^{-\left( \frac{2hc\omega_e x_e}{kT_g} \right)} \quad (\text{III-27})$$

où  $P_{VT}^{v^{**}, v^{**}-1}$  représente la probabilité de transition V-T et  $Q_{1,0}^{1,2}$  la probabilité de transition V-V ( $1 \rightarrow 0, 1 \rightarrow 2$ ).  $P_{VT}^{v, v-1}$  peut se calculer à partir des expressions décrivant les échanges d'énergie dans le cadre de la théorie Schwartz - Slawsky - Herzfeld (SSH) [Schw I], [Schw II], [Lou I].

$$P_{VT}^{v, v-1} = Z P T_g \frac{v}{1 - x_e v} F(y_{v, v-1}) \quad (\text{III-28})$$

$$\text{où} \quad Z = \pi d^2 \left( \frac{8kT_g}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-29})$$

avec  $\mu = \frac{M}{2}$  et  $d = 3,75 \text{ \AA}$ .  $P$  est une constante dont la valeur a été estimée par Loureiro [Lou I] à partir de données expérimentales :  $P = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ .  $F$  est le facteur d'adiabaticité [Schw I], [Schw II], défini par :

$$F(y) = 8 \left( \frac{\pi}{3} \right)^{\frac{1}{2}} y^{\frac{7}{3}} e^{-\left( 3y^{\frac{2}{3}} \right)} \quad (\text{III-30})$$

dans le cas où  $y > 20$ .

Pour  $0 \leq y \leq 20$ ,  $F(y)$  prend la forme :

$$F(y) = \frac{1}{2} \left( 3 - e^{-\left(\frac{2y}{3}\right)} \right) e^{-\left(\frac{2y}{3}\right)} \quad (\text{III-31})$$

$y_{v,v-1}$  est défini par :

$$y_{v,v-1} = g (1 - x_e v) \quad (\text{III-32})$$

avec

$$g = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\Theta'}{T_g}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-33})$$

( $\Theta' = 5,39 \cdot 10^6$  K)

Dans l'expression III-27,  $Q_{1,0}^{1,2}$  peut se calculer à partir de la relation :

$$Q_{v-1,v}^{w,w-1} = Q_{v,v-1}^{w-1,w} e^{\left(\frac{2 E_I x_e (v - w)}{kT_g}\right)} \quad (\text{III-34})$$

(Equation de la balance détaillée) où  $E_I = 0,29243$  eV et de :

$$\begin{aligned} Z Q T_g \left(\frac{v}{1 - x_e v}\right) \left(\frac{w}{1 - x_e w}\right) F(y_{v,v-1}^{w-1,w}) &= Q_0(v,w) \quad \text{pour } w \leq v \\ Q_{v,v-1}^{w-1,w} &= \\ Q_0(v,w) e^{-\left(\frac{2 E_I x_e (v - w)}{kT_g}\right)} &\quad \text{pour } w > v \end{aligned} \quad (\text{III-35})$$

$$\text{où} \quad y_{v,v-1}^{w-1,w} = 2 x_e g |v - w| \quad (\text{III-36})$$

( $Q = 3,7 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>).

Par la donnée de  $T_g$ ,  $Q_{1,0}^{1,2}$  peut être évalué. Nous présentons ici un exemple de calcul :

$$\begin{aligned} T_g = 950 \text{ K} &\Rightarrow Z = 5,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}; g = 26,63 \\ &\Rightarrow y_{2,1}^{0,1} = 0,3233 \quad \Rightarrow F(y_{2,1}^{0,1}) = 0,884 \\ &\Rightarrow Q_{2,1}^{0,1} = 3,35 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$Q_{1,0}^{1,2} = 3,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

(III-37)

On peut à présent calculer  $v^{**}$  à partir de la relation III-27. Les valeurs de  $v^*$  et de  $v^{**}$  résultantes de ce modèle sont indiquées pour quelques couples  $(T_g, \theta_1)$  dans le tableau III-4-1.

On constate que plus le rapport  $\frac{\theta_1}{T_g}$  est grand, plus la valeur de  $v^*$  est faible et plus celle de  $v^{**}$  est élevée.

En réalité, il est nécessaire de prendre en compte les mécanismes V-V et V-T pour les valeurs  $v < v^{**}$ . Ainsi, lorsque  $v \geq v^{**}$ , la FDV tend vers une fonction de distribution de type Boltzmann. Le présent résultat contribue donc à surestimer les niveaux vibrationnels élevés.

$T_g$ (K)	$\theta_1$ (K)	$v^*$	$v^{**}$
1000	4000	28	7
1000	5000	17	22
1000	6000	14	29
1200	6000	17	22
1400	6000	19	14
1600	6000	22	5

Tableau III-4-1

### III-4-1-3) Calcul de $\theta_1$

Ne connaissant pas  $N_0$ , nous ne pouvons pas déterminer  $\theta_1$  directement à partir de l'expression III-24. Il est nécessaire de calculer à priori la FDV paramétrée en  $\theta_1$ , à partir des relations III-24 et III-26, jusqu'à l'obtention de la valeur de  $N_{12}$  estimée antérieurement. Le résultat du calcul de  $\theta_1$  ainsi que les valeurs de  $v^*$  et  $v^{**}$  sont donnés dans le tableau III-4-2 et les FDV correspondantes représentées sur la figure III-4-2.



L	$L_d$	$L_{max1}$
$T_g$ (K)	1350	950
$\theta_1$ (K)	6250	6180
$v^*$	18	13
$v^{**}$	18	32

Tableau III-4-2

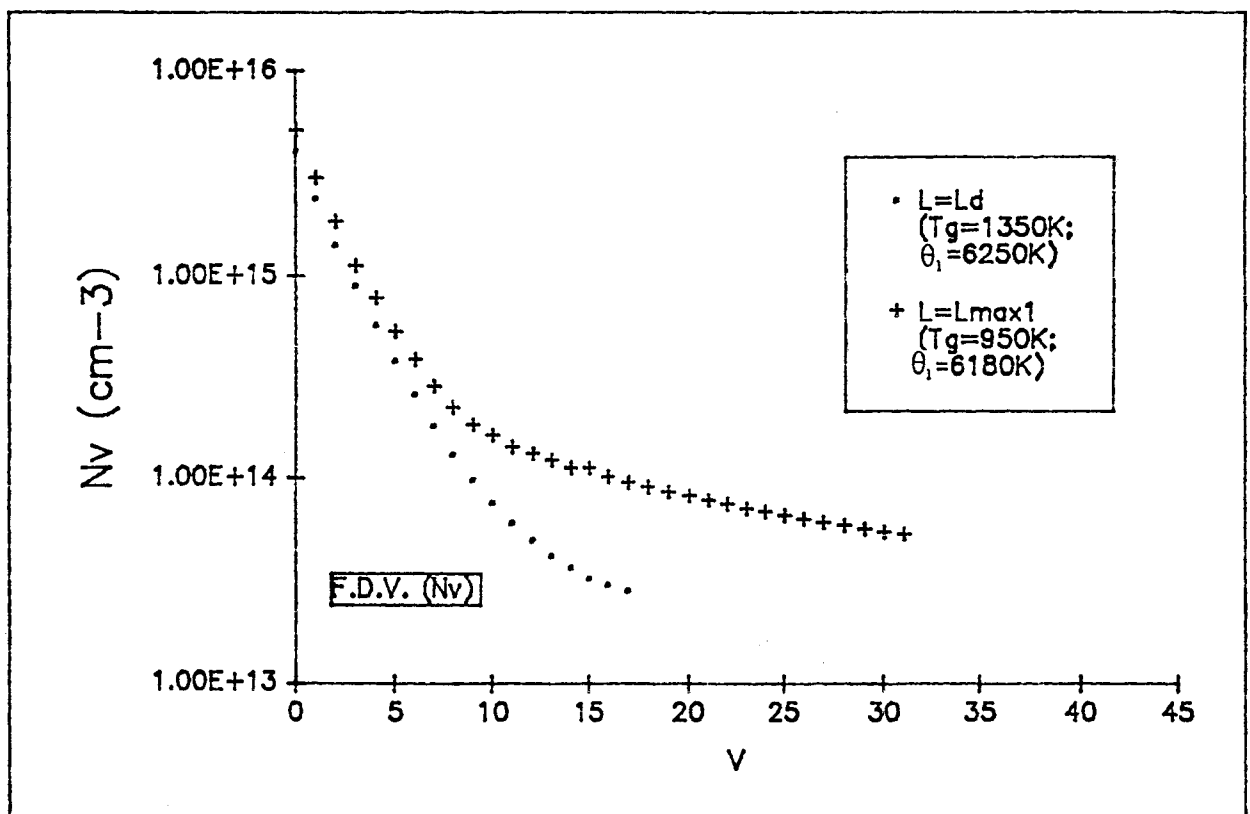


Figure III-4-2 FDV d'après le modèle "tronqué" pour  $L = L_d$  et  $L = L_{max1}$ .

On constate que ce modèle, bien que simpliste, rend compte de la sensibilité de la FDV déduite de nos mesures par rapport à la température du gaz. Il ne présente malgré tout pas la précision

suffisante pour envisager son utilisation dans le cadre d'un modèle cinétique, notamment pour les niveaux  $v$  élevés. Il convient donc de développer un modèle de FDV décrivant tous les niveaux.

### III-4-2) Modèle de Gordiets modifié

#### III-4-2-1) Expression de la FDV

Le modèle de Gordiets [Gord I] est actuellement le plus achevé pour la description de la cinétique de la FDV hors d'équilibre thermodynamique à l'aide d'une forme analytique. Il nécessite également la donnée de la température du gaz et de la température de vibration de  $N_2(X)_v$ .

L'expression de la FDV, reprenant le formalisme utilisé précédemment, est donnée par les relations suivantes:

$$\begin{aligned} \frac{N_v}{N_0} &= e^{-\left(v \left(\frac{E_{01}}{k\theta_1} - (v-1)\frac{\Delta E}{kT_g}\right)} & v^* \leq v \\ \frac{N_v}{N_0} &= \frac{C}{v+1} - \frac{P_{10}}{xQ_{10}^{01}} e^{\delta_{VT}v} & v^* \leq v \leq v^{**} \\ \frac{N_v}{N_0} &= 0 & v > v^{**} \end{aligned} \tag{III-38}$$

avec  $v^*$  défini par la relation III-25,  $C$ ,  $x$  et  $v^{**}$  respectivement par :

$$C = (v^* + 1) N_v e^{-\left((v^*)^2 \frac{\Delta E}{kT_g} - 0,5\right)} + \frac{P_{10}}{xQ_{10}^{01}} e^{\delta_{VT}v^*} \tag{III-39}$$

$$x \sim 36 \left( \frac{\Delta E}{T_g \delta_{vv}^3} \right) \tag{III-40}$$

$$e^{\delta_{VT}v^*} = C \delta_{VT} \frac{xQ_{10}^{01}}{P_{10}} \tag{III-41}$$

en ne prenant en compte que les forces à courte portée, ce qui, dans le cas de l'azote, est une bonne approximation. Les coefficients  $\delta_{VV}$  et  $\delta_{VT}$  sont fonctions de l'anharmonicité, de la masse de la molécule et de  $T_g$ .  $\delta_{VV}$  peut être déterminé en identifiant la relation III-35 à celle se déduisant de [Gord I].

Cette dernière s'écrit:

$$Q_{v,v-1}^{w-1,w} = \frac{vw}{2} Q_{10}^{01} e^{(\delta_{VV} | v - w |)} \left( 3 - e^{-(\delta_{VV} | v - w |)} \right) \quad (\text{III-42})$$

Ainsi :

$$\delta_{VV} = \frac{4}{3} x_e g \quad (\text{III-43})$$

et

$$Q_{10}^{01} = Z Q T_g \quad (\text{III-44})$$

$\delta_{VT}$  est plus délicat à déterminer. Il nécessite l'identification de la relation :

$$P_{VT}^{v,v-1} = v P_{10} e^{(\delta_{VT} v)} \quad (\text{III-45})$$

et de la relation III-28.

On obtient ainsi l'expression de  $\delta_{VT}$  :

$$\delta_{VT} = \frac{1}{v-1} \text{Ln} \left( \frac{Z P}{P_{10}} \frac{1}{1-x_{eV}} F(y_{v,v-1}) \right) \quad (\text{III-46})$$

Cette méthode a été développée par Capitelli [Cap I]. La forme des deux termes étant différente,  $\delta_{VT}$  doit être déterminé numériquement. La figure III-4-3 indique les variations de  $\delta_{VT}$  avec  $v$ .

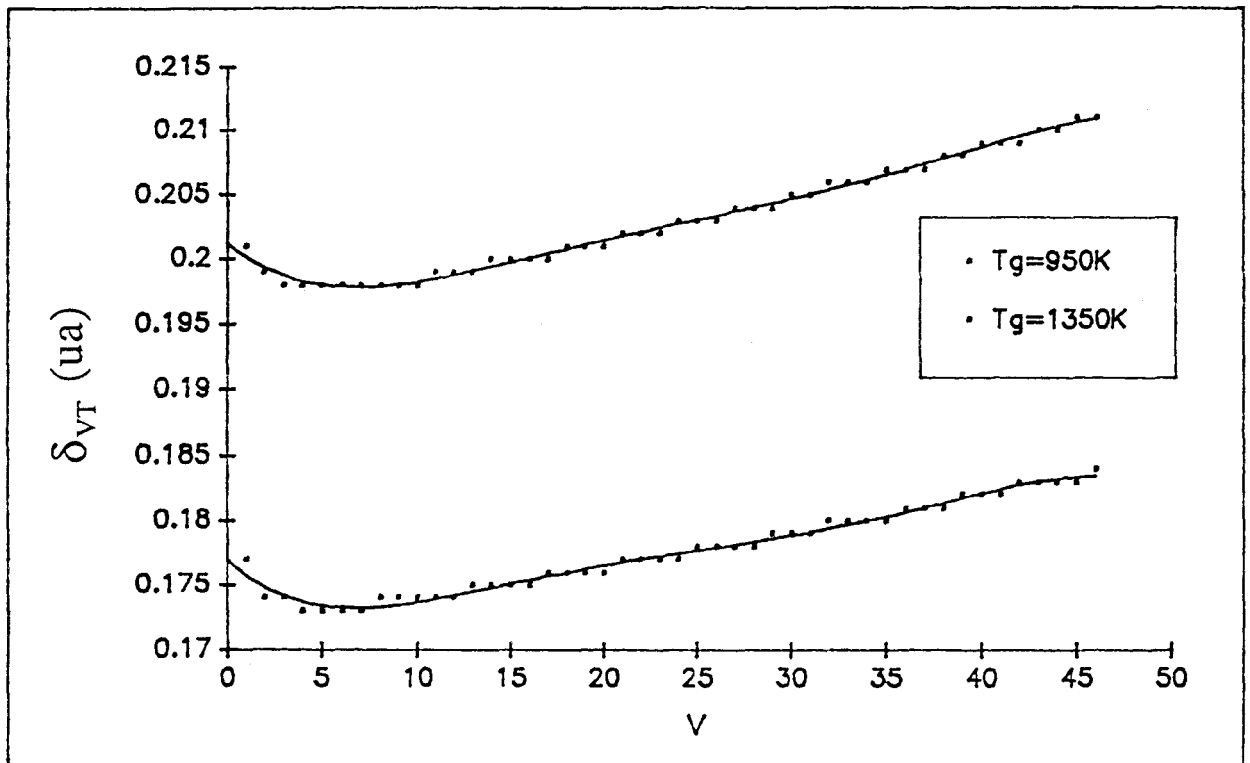


Figure III-4-3 Variations de  $\delta_{VT}$  en fonction de  $v$  et du paramètre  $T_g$

La dépendance de ce coefficient par rapport à  $v$  est à priori surprenante, cependant nous constatons que  $\delta_{VT}$  varie dans des proportions inférieures à 10%.

Nous avons considéré la valeur de  $\delta_{VT}$  moyennée sur les niveaux  $v \geq 25$ . Ceci est compatible avec le fait que  $\delta_{VT}$  intervient dans nos calculs pour la description des niveaux  $v > v^*$ . La FDV déterminée dans ces conditions n'est donc pas en total accord avec celle décrite par Gordiets. La précision relative est cependant suffisante pour l'étude.

### III-4-2-2) Calcul de $\theta_1$

Tous les paramètres nécessaires au calcul de l'expression III-38 sont donc déterminés par la donnée de  $T_g$ ,  $N_x$  et  $\theta_1$ . Connaissant  $N_{12}$ , nous pouvons donc déduire  $\theta_1$  par la même méthode que celle utilisée en III-4-1. Les calculs sont faits dans les conditions correspondant aux données du tableau III-3-2 pour les deux valeurs de  $L_d$  et  $L_{max1}$ . Le tableau III-4-3 donne le résultats émanant du modèle de Gordiets modifié développé dans la section ci-dessus.

L	$L_d$	$L_{max1}$
$T_g$ (K)	1350	950
$\theta_1$ (K)	6250	6180
$v^*$	18	13
$v^{**}$	28	41

**Tableau III-4-3**

Les valeurs  $v^*$  et  $v^{**}$  correspondantes sont également indiquées. La figure III-4-4 représente les FDV afférentes. La forme de la FDV ne présente ainsi plus de discontinuité et peut donc s'intégrer à notre modèle cinétique qui est développé ci-dessous. Les niveaux à  $v$  très élevés, non peuplés en  $L_d$ , le sont en revanche en  $L_{max1}$ . Cette observation permet de comprendre, si ces niveaux sont impliqués dans le phénomène d'ionisation secondaire, comment ce dernier est rendu possible.

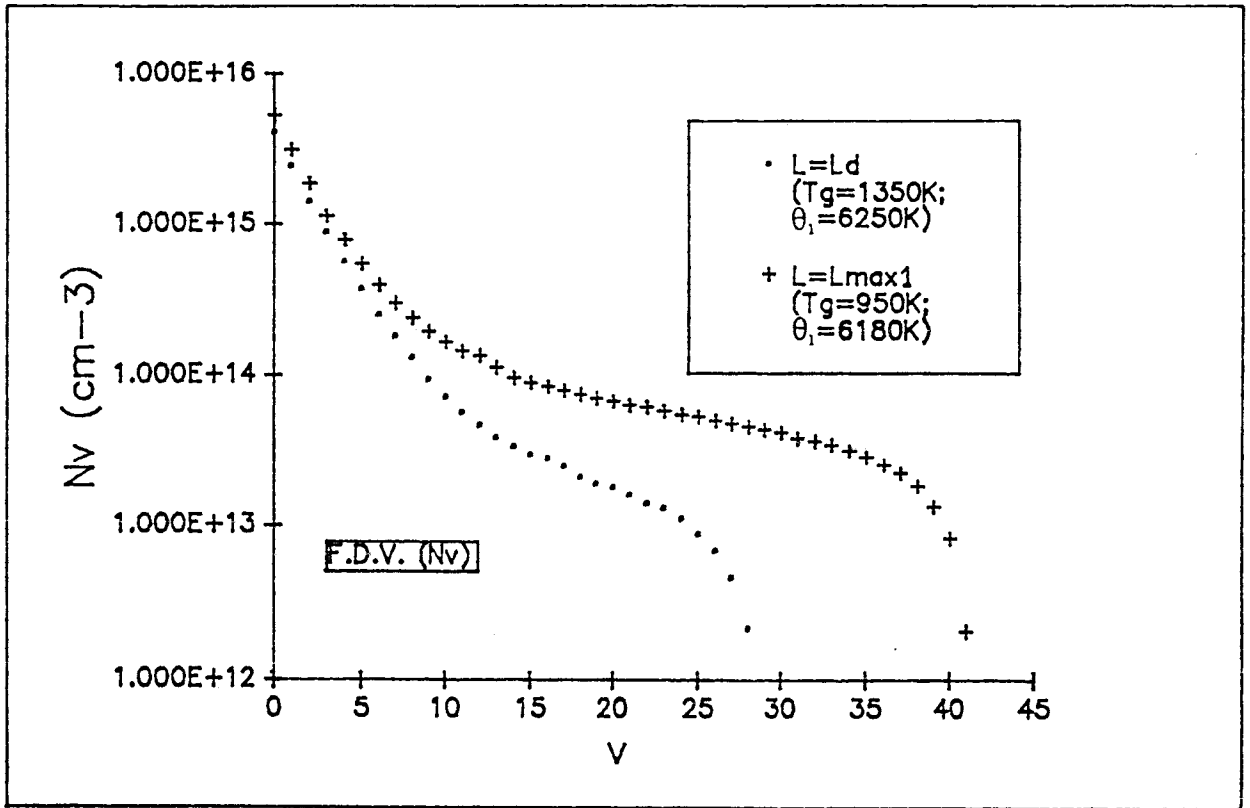


Figure III-4-4 FDV de  $N_2(X)_v$  d'après le modèle de Gordiets modifié pour  $L = L_d$  et  $L = L_{max1}$ .

### III-5) Estimation de $T_e$ et $N_A$

La connaissance de la FDV de  $N_2(X)_v$  calculée par le modèle de Gordiets modifié autorise à présent le calcul des termes cinétiques de collisions inélastiques de  $N_2(X)_v$  avec les électrons conduisant aux états électroniques  $N_2(B)_{v=11}$  et  $N_C$  comme indiqué dans l'organigramme III-1-1. Ceci est possible en utilisant les coefficients décrits en III-2-1-3.

$T_e$  et  $N_A$  se déduisent des équations bilan II- 13 et II-31 constituant le système :

$$k_{15} N_A^2 + k_{14} N_A (N_{12} + N_{13}) + n_e \sum_{v''=0}^{20} k_{17}(v'', T_e) N_{v''} - N_{B11} (k_{18} N_x + A_{19}) = 0 \tag{III-47}$$

$$k_{26} N_A^2 + k_{27} N_A N_{19} + n_e \sum_{v''=0}^{10} k_{25}(v'', T_e) N_{v''} - N_C (A_{29} + k_{30} N_x) = 0$$

où  $N_{B11}$  et  $N_C$  sont donnés par l'expérience.

On adopte les notations suivantes :

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= k_{14} (N_{12} + N_{13}); \\ \alpha_2 &= \sum_{v''=0}^{20} k_{17}(v'', T_e) N_{v''}; \\ \alpha_3 &= N_{B11} (k_{18} N_x + A_{19}); \\ \alpha_4 &= k_{27} N_{19}; \\ \alpha_5 &= \sum_{v''=0}^{10} k_{25}(v'', T_e) N_{v''}; \\ \alpha_6 &= N_C (A_{29} + k_{30} N_x).\end{aligned}$$

On peut réécrire le système III-47 :

$$\begin{aligned}k_{15} N_A^2 + \alpha_1 N_A + \alpha_2 n_e - \alpha_3 &= 0 \\ k_{26} N_A^2 + \alpha_4 N_A + \alpha_5 n_e - \alpha_6 &= 0\end{aligned}\tag{III-48}$$

Après réarrangement de III-48, on a :

$$\begin{aligned}(k_{26}\alpha_2 - k_{15}\alpha_5) N_A^2 + (\alpha_1\alpha_5 - \alpha_2\alpha_4) N_A - (\alpha_3\alpha_5 - \alpha_2\alpha_6) &= 0 \\ n_e &= \left( \frac{\alpha_3 - k_{15} N_A^2 - \alpha_1 N_A}{\alpha_2} \right)\end{aligned}\tag{III-49}$$

La détermination de  $N_A$ ,  $T_e$  passe par la résolution du système III-48, c'est à dire par la recherche du couple solution  $(N_A, n_e)$  qui s'obtient numériquement avec  $T_e$  comme paramètre. Pour une meilleure appréhension de la démarche, on peut se référer au diagramme III-1-1. La première équation du système III-47 est une équation du second degré dont la solution  $N_A$  s'obtient aisément, ce qui permet de déduire la solution  $n_e$  de la deuxième équation du système III-47. On considère le système résolu lorsque la valeur atteinte de  $(n_e)_c$  est en accord avec  $(n_e)_L$  donnée par la littérature, ce qui détermine le couple  $N_A$ ,  $T_e$  recherché.

Les calculs ont été réalisés selon deux hypothèses :

- la première (a) ne tenant pas compte du mécanisme d'excitation de  $N_2(C)$  R27, du fait de l'incertitude existant sur la valeur du coefficient de réaction;

- la deuxième (b) prenant en compte ce mécanisme, avec une constante  $k_{27}$  inférieure à la valeur donnée par Golubovskii indiquée dans le tableau II-2-3.

En effet, la valeur de Golubovskii ne conduit à aucune solution physique pour le système III-48. Les résultats des calculs ainsi que les valeurs de  $n_e$  sont indiqués dans le tableau III-5-1.

	L	$L_d$	$L_{max1}$
	$n_e$ (cm <sup>-3</sup> )	$6.10^8$	$5.10^9$
(a)	$T_e$ (K)	1	0,95
	$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	$3,9.10^9$	$2,3.10^{10}$
(b)	$T_e$ (K)	1	0,85
	$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	$4,1.10^9$	$2,4.10^{10}$

(a)  $k_{27} = 0$ ; (b)  $k_{27} = 1.10^{-12}$  cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>.

**Tableau III-5-1**

La valeur de  $k_{27}$  indiquée ci-dessus constitue la limite supérieure compatible avec nos expériences. Elle diffère donc de celle donnée par Golubovskii (cf Tableau II-2-3) d'un facteur  $\sim 4,4$ . Notons que cet écart est du même ordre que celui observé pour les valeurs de la constante  $k_{14}$  déterminée d'une part par Piper [Pip III] et d'autre part par Golubovskii [Golu IV] (cf Tableau II-2-1).

Les résultats des cas (a) et (b) diffèrent essentiellement par la valeur de  $T_e$  dans l'IS.  $T_e$  (b) est par ailleurs en bon accord relatif avec les mesures de Broida ( $T_e \sim 0,7$  eV)[Broi I].

Les valeurs de  $N_A$  sont dans l'intervalle de densité  $5.10^9 - 10^{12}$  cm<sup>-3</sup> estimé par Dugan [Dug I]. Toutefois, ceci ne constitue pas une contrainte suffisante pour valider nos résultats. Nous considérons dans ce qui suit les valeurs (b) résultantes du calcul, utilisant le coefficient  $k_{27} \sim 10^{-12}$  cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, car qualitativement en accord avec les résultats de Golubovskii [Golu IV].

### III-6) Cinétique et calcul de $N_A$

Dans l'étude précédente, nous avons calculé le couple ( $T_e, N_A$ ) à partir de  $N_{B11}, N_C, n_e$  et de la FDV. Une autre voie de calcul de  $N_A$  est à présent envisageable par la donnée du couple

( $n_e$ ,  $T_e$ ) satisfaisant le calcul précédent (cf Figure III-1-1). Une donnée supplémentaire, la densité de tous les niveaux  $N_2(B)_v$ , est nécessaire. Cette dernière se calcule à partir de  $N_{B0}$  et  $T_v$  déterminés antérieurement (cf Tableau III-3-1).  $N_A$  est alors calculable par la résolution de l'équation bilan II-46 de la cinétique de l'état  $N_2(A)$ . La solution de cette équation du deuxième degré en  $N_A$  est obtenue aisément.

Les résultats de ce calcul sont regroupés dans le tableau III-6-1. Leur comparaison avec ceux du tableau III-5-1 indique qu'ils sont du même ordre de grandeur. L'écart relatif est cependant supérieur dans le cas  $L = L_d$ . Ces résultats constituent donc bien une validation des calculs de la section III-5.

L	$L_d$	$L_{max1}$
$n_e$ (cm <sup>-3</sup> )	$6.10^8$	$5.10^9$
$T_e$ (K)	1	0,85
$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	$7,8.10^9$	$3,0.10^{10}$

Tableau III-6-1

### III-7) Mécanismes prépondérants en $L_d$ et $L_{max1}$

Les valeurs de  $n_e$ ,  $T_e$  et  $N_A$  étant déterminées, il semble à présent intéressant de préciser les termes prépondérants dans le calcul des différentes grandeurs  $N_{B11}$ ,  $N_B^+$ ,  $N_C$ ,  $N_A$  en  $L_d$  et  $L_{max1}$ . Les résultats sont rassemblés dans le tableau III-7-1. On rappelle que les termes G et P sont respectivement les termes de Gain et de Perte. Les états intervenant dans les collisions sont représentés en notation simplifiée.

Les mécanismes prépondérants de formation et de destruction de  $N_2(B)_{v=11}$ ,  $N_2^+(B)$ ,  $N_2(C)$ ,  $N_2(A)$  sont les mêmes en  $L_d$  et  $L_{max1}$ . Il en est de même pour l'ordre de grandeur de leur importance relative pour les trois premières espèces.

$N_2(B)_{v=11}$  et  $N_2^+(B)$  sont principalement créés par les réactions de  $N_2(X)_v$  respectivement avec  $N_2^+(X)$  et  $N_2(A)$ . Leur destruction s'opère par désactivation collisionnelle avec  $N_2(X)$  et radiative.  $N_2(A)$  est essentiellement peuplé par la désexcitation radiative de  $N_2(B)_v$  et désactivé par collision avec  $N_2(X)_v$ . Cependant, le peuplement de  $N_2(B)_v$  est contrôlé par celui de  $N_2(A)$ .



Terme $\left(\frac{dn}{dt}\right)$	Valeur du terme ( $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ )		
		$L_d$	$L_{\text{max1}}$
$N_2(B)_{v=11}(B_{11})$			
$X_{12,13} + A$	G <sub>14</sub>	(f)(*) 1,3 (13)	(*) 2,0 (14)
$A + A$	G <sub>15</sub>	1,8 (7)	5,0 (8)
$N + N + X$	G <sub>16</sub>	-	-
$e + X_v$	G <sub>17</sub>	2,2 (11)	2,8 (12)
$B_{11} + X$	P <sub>18</sub>	(*) 7,4 (12)	(*) 1,3 (14)
$B_{11} (h\nu)$	P <sub>19</sub>	(*) 5,5 (12)	(*) 6,9 (13)
$N_2^+(B)_{v=0} (B^+)$			
$e + X_v^+$	G <sub>21</sub>	3,6 (8)	2,5 (10)
$X^+ + X_{12}$	G <sub>22</sub>	(*) 4,7 (12)	(*) 9,3 (13)
$B^+ (h\nu)$	P <sub>23</sub>	(*) 1,5 (12)	(*) 3,7 (13)
$B^+ + X$	P <sub>24</sub>	(*) 3,2 (12)	(*) 5,6 (13)
$N_2(C)_{v=0} (C)$			
$e + X_v$	G <sub>25</sub>	(*) 1,2 (11)	3,0 (11)
$A + A$	G <sub>26</sub>	1,3 (8)	3,5 (9)
$X_{19} + A$	G <sub>27</sub>	(*) 7,5 (10)	(*) 1,9 (12)
$C (h\nu)$	P <sub>29</sub>	(*) 2,0 (11)	(*) 2,2 (12)
$C + X$	P <sub>30</sub>	7,9 (8)	1,3 (10)
$N_2(A)_{v=0} (A)$			
$e + X_v$	G <sub>31</sub>	2,9 (12)	9,7 (12)
$X_v + X_v$	G <sub>32</sub>	6,5 (12)	9,2 (13)
$B_v + X$	G <sub>33</sub>	4,1 (13)	3,8 (14)
$B_v (h\nu)$	G <sub>34</sub>	(*) 3,3 (14)	(*) 2,2 (15)
$e + A$	P <sub>37</sub>	< 2,0 (10)	< 7,8 (11)
$A + X_0$	P <sub>38</sub>	< 1,0 (8)	< 1,0 (9)
$A + X_{v<16}$	P <sub>39</sub>	(*) 2,9 (14)	(*) 2,3 (15)
$A + X_{19}$	P <sub>27</sub>	1,6 (11)	2,1 (12)
$A + N$	P <sub>40</sub>	8,8 (13)	3,7 (10)
$A + A$	P <sub>41</sub>	6,8 (10)	4,4 (13)
$A + \text{Parois}$	P <sub>42</sub>	2,0 (12)	1,6(13)

(f) lire  $1,3 \cdot 10^{13}$  - (\*) mécanismes prépondérants

Tableau III-7-1

$N_2(B)_v$  ne peut donc pas être considéré comme l'espèce contrôlant la densité de  $N_2(A)$ . Ce sont les mécanismes de moindre importance qui limitent en fait la densité de l'une et l'autre de ces deux espèces.

Les mécanismes principaux de formation de  $N_2(C)$  sont l'excitation par impact électronique et par collision de  $N_2(A)$  avec  $N_2(X)_{v=19}$ . Remarquons que l'importance relative des ces deux réactions s'inverse par passage de  $L_d$  à  $L_{max1}$ , le second devenant prépondérant par suite de l'augmentation conjointe de  $N_A$  et de  $N_{19}$ .

### III-7-1) $N_{B11}$

La cinétique de  $N_{B11}$  est extrêmement rapide et gouvernée par les mécanismes R14, R18 et R19.  $N_{B11}$  s'exprime donc comme suit en  $L_d$  et  $L_{max1}$  :

$$N_{B11} = \frac{k_{14} N_A (N_{12} + N_{13})}{k_{18} N_X + A_{19}} \quad (\text{III-50})$$

Le peuplement de  $N_2(B)_{v=11}$  dépend donc directement des densités  $N_A$ ,  $N_{12}$  et  $N_{13}$ .

### III-7-2) $N_C$

Les réactions R25, R27 et R29 sont les mécanismes dominants, ce qui conduit à simplifier l'expression II-31 de  $N_C$ .

On obtient :

$$N_C = \frac{n_e \sum_{v''=0}^{10} k_{25}(v'') N_{v''} + k_{27} \cdot N_A \cdot N_{19}}{A_{29}} \quad (\text{III-51})$$

On peut remarquer qu'en  $L_{\max 1}$ , la contribution de la réaction R27 devient prépondérante par rapport à celle de R25. On peut donc considérer en première approximation que R25 y est négligeable devant R27, ce qui implique :

$$N_C = \frac{k_{27} \cdot N_A \cdot N_{19}}{A_{29}} \quad \text{(III-52)}$$

### III-7-3 $N_A$

Aucune expression simple ne peut être obtenue pour  $N_A$  au regard du tableau III-7-1, hormis celle le reliant aux densités  $N_{Bv}$ , du fait du couplage très étroit de  $N_2(A)$  et  $N_2(B)$ . En effet, les deux réactions R34 et R39 s'équilibrent pratiquement dans l'IS.

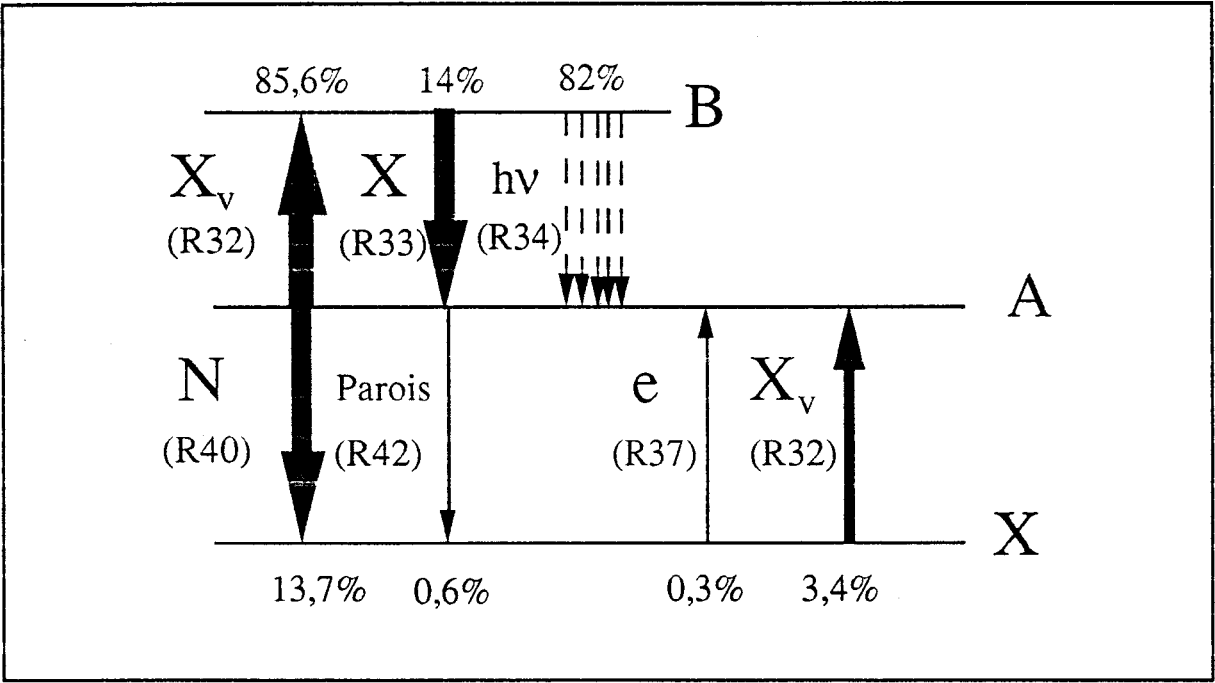


Figure III-7-1 Représentation schématique de la cinétique de  $N_2(A)$ .

Ce sont donc les réactions faisant intervenir l'état d'énergie inférieur à  $N_2(A)$ ,  $N_2(X)_v$  vibrationnellement excité ( $v < 25$ , résonance de  $v = 25$  avec  $N_2(A)$ ) ainsi que les mécanismes électroniques qui gouvernent  $N_A$ , c'est à dire principalement R31 et R32. On peut résumer la cinétique de  $N_2(A)$  dans l'IS par le schéma de la figure III-7-1.

### III-7-4) Expressions des rapports $\Gamma_1$ et $\Gamma_2$

Les expressions de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  se déduisent de celles de  $N_{B11}$  (III-50) de  $N_2^+(B)$  (II-19) et de  $N_C$  (III-52).

#### III-7-4-1) $\Gamma_1$

En  $L_d$  et  $L_{max1}$ ,  $\Gamma_1$  s'exprime :

$$\Gamma_1 = \beta_1 \frac{N_{B11}}{N_B^+} \sim \beta_1 \left( \frac{A_{23} + k_{24} N_x}{k_{18} N_x + A_{19}} \right) \left( \frac{k_{14} \cdot N_A (N_{12} + N_{13})}{k_{22} N_{12} N^+} \right) \quad (III-53)$$

avec  $\beta_1 = 1,73 \cdot 10^{-3}$ , soit :

$$\Gamma_1 = K_1 \delta_1(N_x) \frac{N_A}{N^+} \quad (III-54)$$

en faisant l'approximation :  $N_{12} \sim N_{13}$  et en écrivant  $\delta_1(N_x) = \left( \frac{A_{23} + k_{24} N_x}{k_{18} N_x + A_{19}} \right)$ , le terme dépendant de  $N_x$ .  $K_1$  est une constante globale.

#### III-7-4-2) $\Gamma_2$

L'expression générale de  $\Gamma_2$  est :

$$\Gamma_2 = \beta_2 \frac{N_{B11}}{N_C} \sim \beta_2 \left( \frac{A_{29}}{k_{18} N_x + A_{19}} \right) \left( \frac{k_{14} \cdot N_A (N_{12} + N_{13})}{10 \left( n_e \sum_{v''=0} k_{25}(v'') N_{v''} + k_{27} N_A N_{19} \right)} \right) \quad (III-55)$$

En  $L_{max1}$ , après simplification et réarrangement, on peut écrire :

$$\Gamma_2 = \beta_2 \left( \frac{A_{29}}{k_{18} N_x + A_{19}} \right) \left( \frac{k_{14} \cdot N_A (N_{12} + N_{13})}{k_{27} \cdot N_A \cdot N_{19}} \right) \quad (III-56)$$

ou

$$\Gamma_2 = K_2 \delta_2(N_x) \frac{N_{13}}{N_{19}} \quad (III-57)$$

en écrivant  $N_{12} \sim N_{13}$ ,  $\delta_2(N_x) = \left( \frac{A_{29}}{k_{18} N_x + A_{19}} \right)$  et  $K_2$ , une constante.

### III-8) Conclusion

Une étude détaillée des processus mécanistiques gouvernant la cinétique des émissions étudiées expérimentalement dans l'IS a été accomplie pour la pression  $p_{N_2} = 2$  hPa. Par des considérations simples et la mesure de  $T_g$ ,  $n(L = 250 \text{ cm})$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ , et  $I(1^+)$  en  $L = 90 \text{ cm}$ ,  $L_d$  et  $L_{\max 1}$ , une estimation des densités absolues  $N_{B_{11}}$ ,  $N_B^+$  et  $N_C$  a été effectuée (voir organigramme de la figure III-1-1).

Le calcul de  $N_B^+$  nous a, notamment, permis de déterminer la densité de  $N_2(X)_{v=12}$  en utilisant une valeur de  $n_e$  compatible avec la littérature. Une estimation de la température de vibration de  $N_2(X)_v$ ,  $\theta_1$ , dans le cadre de deux expressions analytiques décrivant la FDV a été faite. Les valeurs voisines de 6200 K en  $L_d$  et  $L_{\max 1}$  indiquent que la population des premiers niveaux de  $N_2(X)_v$  n'évolue pratiquement pas depuis la sortie de la décharge jusqu'au premier maximum de l'IS.

A partir de l'étude cinétique de  $N_{B_{11}}$  et  $N_C$ , la valeur de la "température" cinétique des électrons,  $T_e$ , a été déterminée dans le cadre de l'hypothèse simplificatrice d'une FDEE maxwellienne. L'influence de l'introduction d'un mécanisme d'excitation de  $N_2(C)$  par collision de  $N_2(A)$  avec  $N_2(X)_v$  [Golu IV] a été étudiée. Ce mécanisme semble être confirmé par notre modèle qui met cependant en lumière une surestimation d'un facteur 4,4 du coefficient de réaction. Notons que ce mécanisme devient dominant en  $L_{\max 1}$ . Dans ce cadre,  $T_e$  décroît de 1 eV en  $L_d$  à 0,85 en  $L_{\max 1}$ . La densité de la molécule  $N_2(A)$  a été déduite du modèle et estimée à  $4 \cdot 8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$  en  $L_d$  et à  $2,4 \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  en  $L_{\max 1}$ .

Cette étude, au travers d'un modèle cohérent, confirme le rôle essentiel de  $N_2(X)_v$  dans la cinétique des émetteurs rencontrés dans l'IS.

## Chapitre IV - Exploitation des expressions calculées et comparaison avec l'expérience

Dans le chapitre de modélisation de l'IS, les expressions de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  ont été établies. Leur comparaison avec les valeurs expérimentales est donc possible en fonction des différents paramètres  $p_{N_2}$ ,  $P_u$ .

### IV-1) Etude en fonction de la pression

#### IV-1-1) $\Gamma_1, \Gamma_2$ dans l'IS ( $L \geq L_{max1}$ )

L'étude en fonction de la pression des expressions III-54 de  $\Gamma_1$  et III-57 de  $\Gamma_2$  peut être envisagée en analysant les termes  $\delta_1$  et  $\delta_2$  en fonction de  $N_x$  ( $N_x = \frac{p_{N_2}}{kT_g}$ ) en fonction et en considérant  $T_g$  peu différente de 950 K en  $L_{max1}$  quel que soit  $p_{N_2}$ .

Afin de comparer la dépendance de  $\delta_1$  et  $\delta_2$  par rapport à  $p_{N_2}$  avec celle des valeurs expérimentales  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  données dans le tableau I-4-4, nous avons normalisé toutes les grandeurs par rapport à celles obtenues à 2 hPa. Les différentes quantités sont rassemblées dans le tableau IV-1-1.

$p_{N_2}$ (hPa)	2 (f)	3.5	7
$\Gamma_1(*)$	1	0.7	2.5
$\Gamma_2(*)$	1	0.7	0,4
$I(B^+ \rightarrow X^+)(*)$	1	1.2	0.013
$\delta_1$	1	0.9	0.8
$\delta_2$	1	0.7	0.4

(\*) Expérimental ; (f) pression de référence

Tableau IV-1-1

Des valeurs relatives voisines de  $\Gamma_i$  et  $\delta_i$  pour deux pressions impliquent, pour ces pressions l'invariance de  $\frac{N_A}{N^+}$  pour  $i = 1$  et  $\frac{N_{13}}{N_{19}}$  pour  $i = 2$ .

$\Gamma_2 \sim \delta_2$  à 3,5 et 7 hPa, aussi le rapport  $\frac{N_{13}}{N_{19}}$  peut - il être considéré comme constant pour  $2 \leq p_{N_2} \text{ (hPa)} \leq 7$ , témoignant ainsi que la forme de la FDV de  $N_2(X)_v$  est peu modifiée dans ce domaine de pression.

$\Gamma_1 \sim \delta_1$  à 3,5 hPa, ce qui implique que  $\frac{N_A}{N^+}$  reste approximativement constant sur le domaine relativement étroit  $2 \leq p_{N_2} \text{ (hPa)} \leq 3,5$ . L'écart significatif entre  $\Gamma_1$  et  $\delta_1$  à 7 hPa (facteur  $\sim 3,3$ ) peut trouver son origine d'une part dans la présence d'ions  $N_3^+$  et  $N_4^+$  dans ce domaine de pression, d'autre part de l'augmentation avec la pression du rapport  $\frac{N_A}{N^+}$ . L'augmentation de pression entraîne en effet une diminution conjointe de  $N_A$  et  $n_e$ , mais cette dernière est particulièrement marquée comme en témoigne la diminution d'intensité de l'émission du système  $B \rightarrow X$  de  $N_2^+$ .

#### IV-1-2) Calcul de $N_A$ en $L_{\max 1}$ dans l'hypothèse de l'invariance de $\theta_1$ avec la pression

A partir de la courbe  $I_{\max 1}(1^+) = f(p_{N_2})$  ( $P_u = 300 \text{ W}$ ) (Fig. I-4-23), et de l'expression (III-48) décrivant  $N_{B_{11}}$ , il est intéressant d'étudier les variations de  $N_A$  en fonction de la pression pour  $L = L_{\max 1}$ . Cela est rendu possible dans le cadre de l'hypothèse  $T_g = \text{Cste}$  pour  $2 \leq p_{N_2} \text{ (hPa)} \leq 7$ .

##### IV-1-2-1) Variations de $N_A$ en fonction de la pression

L'expression III-50 permet d'écrire :

$$I_{\max 1}(1^+) = \frac{KN_A(N_{12} + N_{13})}{k_{18} N_x + A_{19}} \quad (\text{IV-1})$$

où  $K$  est une constante.

Les variations de  $\Gamma_2$  en fonction de  $p_{N_2}$  suggèrent que  $\frac{N_{13}}{N_{19}}$  varie relativement peu dans le domaine  $2 \leq p_{N_2} \text{ (hPa)} \leq 7$ . On peut alors envisager l'hypothèse supplémentaire, notée **(H)**, de la proportionnalité de  $(N_{12} + N_{13})$  avec la pression :

$$\text{(H)} \quad (N_{12} + N_{13}) \sim 2 N_{13} \sim 2 (N_{13})_{2\text{hPa}} \cdot \frac{p_{N_2}(\text{hPa})}{2} \quad (\text{IV-2})$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{(H)} \quad (N_{12} + N_{13}) \sim (N_{13})_{2\text{hPa}} \cdot p_{N_2}(\text{hPa})} \quad (\text{IV-3})$$

L'hypothèse (H) revient à considérer que  $\theta_1$  est approximativement constant en  $L_{\max 1}$ .

Ainsi les relations IV-1 et IV-3 impliquent :

$$N_A = \frac{I_{\max 1}(1^+) \left( k_{18} \frac{p_{N_2}}{kT_g} + A_{19} \right)}{K(N_{13})_{2\text{hPa}} p_{N_2}(\text{hPa})} \quad (\text{IV-4})$$

soit 
$$N_A \sim K' \left( \frac{A_{19}}{p_{N_2}} + \frac{k_{18}}{kT_g} \right) I_{\max 1}(1^+) \quad (\text{IV-5})$$

avec 
$$K' = \frac{1}{K(N_{13})_{2\text{hPa}}}$$

On peut ainsi calculer la valeur du rapport  $\frac{(N_A)_{p_{N_2}}}{(N_A)_{2\text{hPa}}}$  (Tableau IV-1-2).

$p_{N_2}$ (hPa)	2	3.5	7
$N_A$ (ua)	36870	27308	920
$\frac{(N_A)_{p_{N_2}}}{(N_A)_{2\text{hPa}}}$	1	0,74	0,025

**Tableau IV-1-2**

Plus généralement,  $N_A$  peut être calculé pour toute pression en calibrant les densités grâce à la valeur  $N_A = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  (tableau III-5-1) obtenue à l'aide du modèle cinétique. Le résultat est représenté sur la figure IV-1-1.

Notons que l'hypothèse (H) implique que l'ordre de grandeur de  $N_A$  semble être le même et maximum pour le domaine  $2 \leq p_{N_2} \text{ (hPa)} \leq 3,5$ . La brusque diminution de  $N_A$  s'amorçant au delà de 3,5 hPa pour atteindre une valeur de  $\sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$  à 7 hPa semble excessive car cette dernière valeur est peu réaliste. Nous ne disposons cependant pas d'éléments complémentaires nous permettant de tester cette hypothèse (H) pour des valeurs trop éloignées du maximum ( $p_{N_2} \sim 2,5 \text{ hPa}$ ). Nous pouvons cependant estimer, à la lumière de la figure III-7-1, que cette



hypothèse implique que les processus R31 et R32 ont une importance croissante avec la pression, ce qui est incompatible avec la faible valeur de  $N_A$  observée sur la figure IV-1-1 pour les hautes pressions.

Les processus de pertes, R40 pratiquement invariant entre 5 et 10 hPa, R42 décroissant avec  $p_{N_2}$  ne permettent pas d'expliquer la faible densité  $N_{B11}$  aux hautes pressions qui ne peut trouver son origine que dans une valeur de  $\theta_1$  inférieure à 6200 K. L'hypothèse (H) n'est donc pas applicable aux hautes pressions.

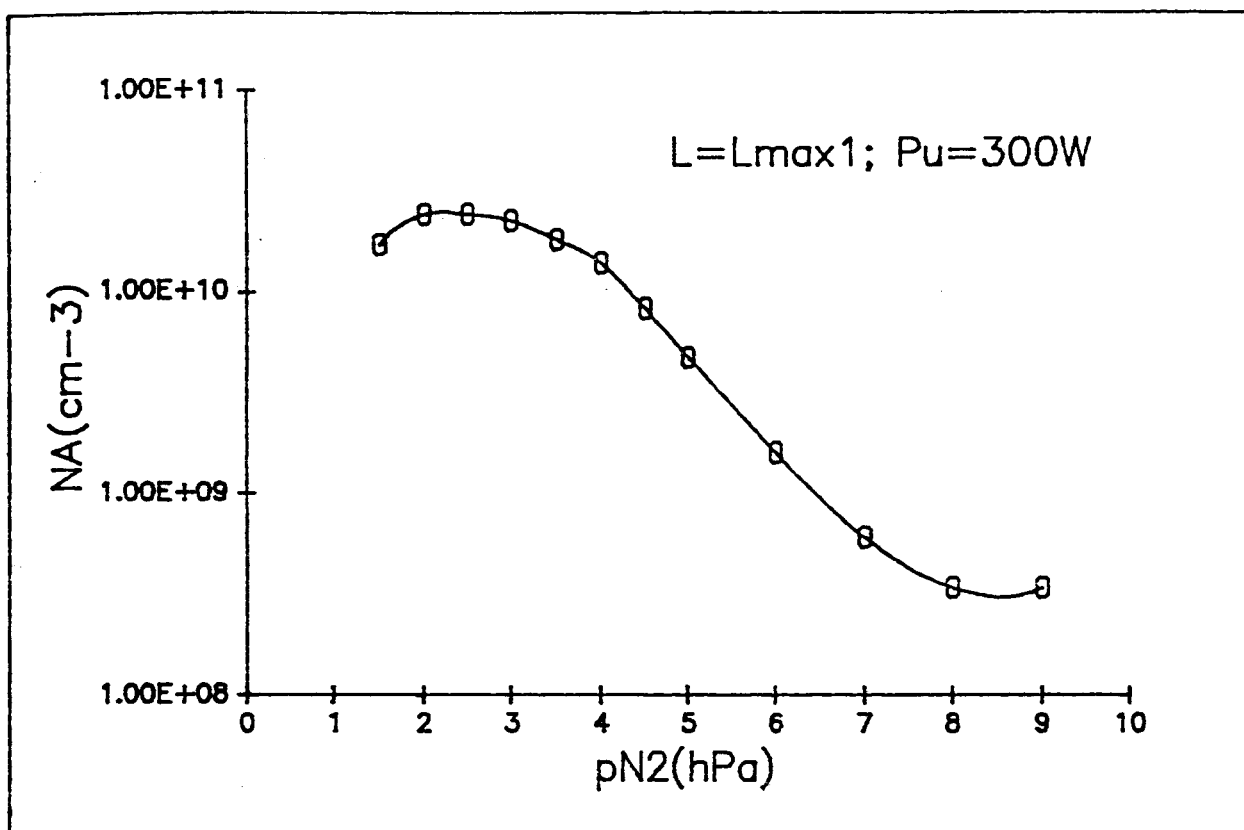


Figure IV-1-1 Variations de  $N_A$  calculé dans le cadre de l'hypothèse (H) en fonction de la pression.

#### IV-1-2-2 Calcul de $N^+$ à 3,5 et 7 hPa

L'hypothèse (H) permet également le calcul du rapport  $\frac{(N^+)_{p_{N_2}}}{(N^+)_{2hPa}}$  en utilisant à nouveau

la courbe  $I_{max1}(1^+)$  en fonction de la pression de la figure I-4-23, l'expression de  $N_B^+$  (II-19) et les valeurs expérimentales de  $\Gamma_1$  (tableau IV-1-1).

On a ainsi :

$$\frac{I_{\max 1}(1^-)_{\text{PN}_2}}{I_{\max 1}(1^-)_2} = \frac{(\Gamma_1)_2}{(\Gamma_1)_{\text{PN}_2}} \cdot \frac{I_{\max 1}(1^+)_{\text{PN}_2}}{I_{\max 1}(1^+)_2} \quad (\text{IV-6})$$

soit :

$$\frac{I_{\max 1}(1^-)_{\text{PN}_2}}{I_{\max 1}(1^-)_2} = \left( \frac{N^+ N_{12}}{A_{23} + k_{24} \frac{\text{PN}_2}{kT_g}} \right)_{\text{PN}_2} \cdot \left( \frac{A_{23} + k_{24} \frac{\text{PN}_2}{kT_g}}{N^+ N_{12}} \right)_2 \quad (\text{IV-7})$$

On a finalement :

$$\frac{(N^+)_{\text{PN}_2}}{(N^+)_2} = \frac{(N_{12})_2}{(N_{12})_{\text{PN}_2}} \cdot \frac{(\Gamma_1)_2}{(\Gamma_1)_{\text{PN}_2}} \cdot \frac{I_{\max 1}(1^-)_{\text{PN}_2}}{I_{\max 1}(1^-)_2} \beta \quad (\text{IV-8})$$

avec  $\beta = \frac{\left( A_{23} + k_{24} \frac{\text{PN}_2}{kT_g} \right)_{\text{PN}_2}}{\left( A_{23} + k_{24} \frac{\text{PN}_2}{kT_g} \right)_2}$  et (H)  $\frac{(N_{12})_2}{(N_{12})_{\text{PN}_2}} = \frac{2}{\text{PN}_2}$

Les résultats du calcul ainsi que les densités correspondantes  $(N^+)_{\text{th}}$  considérant  $(n_e)_{2\text{hPa}} \sim 5.10^9 \text{ cm}^{-3}$  sont indiqués dans le tableau IV-1-3.

$\text{PN}_2$ (hPa)	2	3.5	7
$\beta$	1	1,3	2
$\frac{(N_A)_{\text{PN}_2}}{(N_A)_{2\text{hPa}}}$	1	0,89	$7,5 \cdot 10^{-3}$
$(N^+)_{\text{th}}$	$5,00 \cdot 10^9$	$4,45 \cdot 10^9$	$3,75 \cdot 10^7$

Tableau IV-1-3

On constate que, dans le cadre de l'hypothèse (**H**),  $N^+$  varie peu de 2 à 3,5 hPa, mais diminue considérablement jusqu'à 7 hPa. Ce dernier cas n'a qu'une valeur indicative puisque la densité électronique afférente ( $L = L_{\max 1}$ ) est très inférieure à celle déterminée en  $L_d$  dans la littérature.

Ce désaccord peut être réduit en admettant une valeur de  $\theta_1$  inférieure à 6200 K. Cette observation indique une nouvelle fois l'invalidité de l'hypothèse (**H**) au delà de 3,5 hPa. Rappelons également que la densité  $N^+$  ne représente à 7 hPa qu'une faible fraction de la densité ionique totale (cf [Bröm II]), ce qui va dans le sens de la faible valeur de  $N^+$  observée à cette pression.

### IV-1-2-3) Calcul de $N_A$ à 3,5 hPa dans le cadre du modèle

La densité relative estimée dans la section IV-1-2-1 à 3,5 hPa peut être calculée également à l'aide de la valeur de  $N_{B11}$  se déduisant de la figure I-4-23 et du modèle cinétique développé dans le chapitre III.

On a en effet :

$$(N_{B11})_{3,5} = (N_{B11})_2 \cdot \frac{1,4}{1,6} = 2,54 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}.$$

Rappelons par ailleurs que  $T_v \sim 9000 \text{ K}$  (cf figure I-4-10). A l'aide des valeurs  $\Gamma_1 \sim 0,11$  et  $\Gamma_2 \sim 2,4$  (tableau I-4-4) et de leurs expressions respectives I-10 et I-11, on peut déterminer  $N_C$  et  $N_B^+$  (cf Figure III-1-1), soit :

$$N_C = 1,06 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} ;$$

$$N_B^+ = 4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}.$$

L'hypothèse (**H**) ( $\theta_1 \sim \text{Cste}$  pour  $2 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) \leq 3,5$ ) nous permet de considérer que  $\theta_1 \sim 6200 \text{ K}$  et que la densité  $n_e \sim N^+$  se déduit du tableau IV-1-3.

Toutes les données nécessaires au calcul de  $N_A$  par le modèle cinétique de  $N_{B11}$  et  $N_C$  (a) et de  $N_A$  (b) (cf III, Figure III-1-1) sont à présent réunies. Le tableau IV-1-4 rassemble les résultats de calcul dans ces deux cas.

$P_{N_2}$ (hPa)	$(N_A)_{3,5}$ ( $10^{10} \text{cm}^{-3}$ )	$(N_A)_2$ ( $10^{10} \text{cm}^{-3}$ )	$\frac{(N_A)_{3,5}}{(N_A)_2}$
(a)	1,78	2,4	0,74
(b)	2,11	3,0	0,70

**Tableau IV-1-4**

Une bonne compatibilité des résultats du modèle avec ceux établis avec l'hypothèse (H) (cf tableau IV-1-2 ) s'obtient lorsque l'intensité des émissions de l'IS est proche du maximum.

#### **IV-2) Etude en $L_{\max 1}$ en fonction de la puissance ( $p_{N_2} = 3,5$ hPa)**

La donnée des variations respectives de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  en  $L_{\max 1}$  par rapport à  $P_u$  et de leur expression les reliant respectivement aux rapports  $\frac{N_A}{N^+}$  (III-54) et  $\frac{N_{13}}{N_{19}}$  (III-57) nous permet, connaissant la température du gaz correspondante (figure I-4-64), de déterminer les quatre grandeurs  $\theta_1$ ,  $n_e$ ,  $N_A$  et  $T_e$ .

##### **IV-2-1) Calcul de $\theta_1$**

$\frac{N_{13}}{N_{19}}$  peut se calculer par la relation :

$$\frac{N_{13}}{N_{19}} \sim \frac{\Gamma_2}{K_2 \delta_2(N_x)} \quad (\text{IV-9})$$

La constante  $K_2$  intégrant notamment les paramètres expérimentaux vaut  $5,78 \cdot 10^{-4}$ .

Les résultats obtenus grâce à l'expression IV-9 sont rassemblés dans le tableau IV-2-1, où l'on utilise la valeur de  $\Gamma_2$ , invariant avec  $P_u$ , donnée par le tableau I-4-4 et compatible avec les données de la figure I-4-52.

$P_u$ (W)	$T_g$ (K)	$\delta_2$	$\frac{N_{13}}{N_{19}}$	$\theta_1$ (K)
150	750	21,5	1,93	4900
200	875	24,3	1,71	5700
250	925	25,4	1,63	6050
300	950	25,9	1,6	6200

Tableau IV-2-1

On déduit par itération la valeur de  $\theta_1$  de la FDV calculée par le modèle de Gordiets modifié (section III-4-2) satisfaisant la valeur du rapport  $\frac{N_{13}}{N_{19}}$ .

La figure IV-2-1 représente la courbe  $\theta_1 = f(P_u)$ , où l'on tient compte de la valeur de  $\theta_1 \sim 300$  K à  $P_u = 80$  W, valeur à laquelle la décharge s'amorce. Il apparaît que l'allure de cette

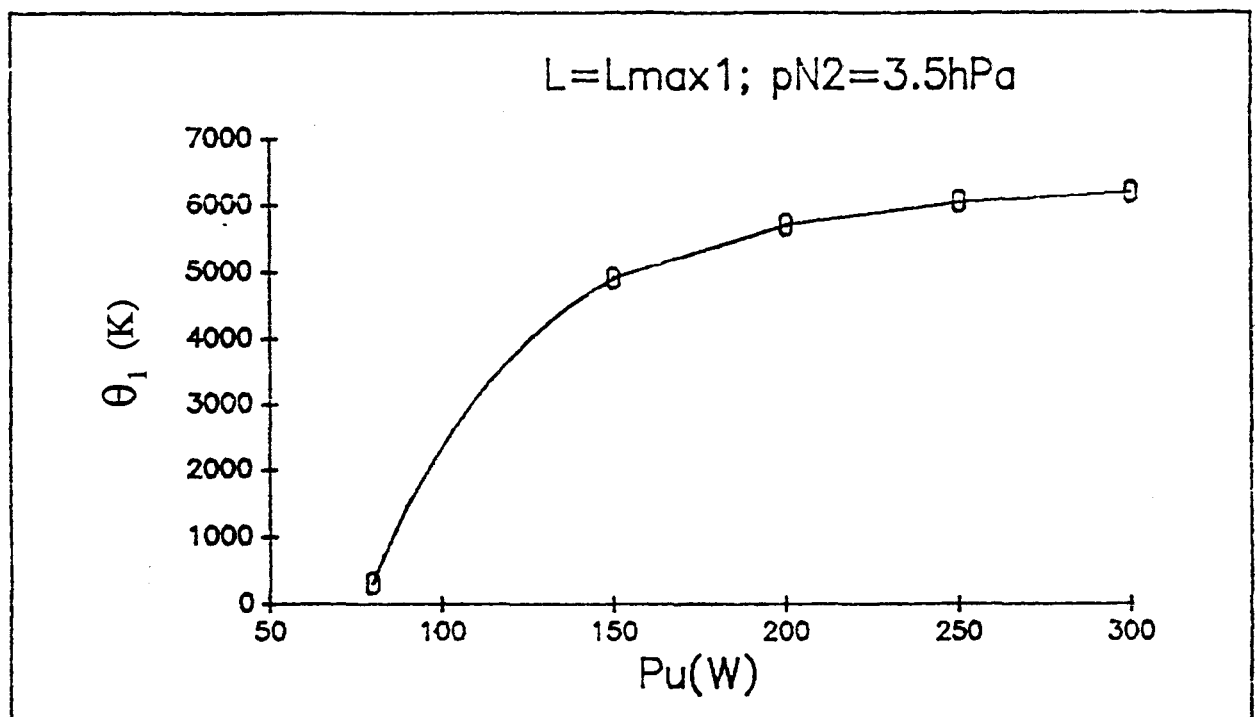


Figure IV-2-1 Variations de  $\theta_1$  en fonction de la puissance

courbe est très semblable à celle de  $T_g = f(P_u)$  (figure I-4-64). Ceci est confirmé par l'invariance du rapport  $\frac{\theta_1}{T_g}$ , dont la valeur est de  $\sim 6,5$  (figure IV-2-2), excepté au voisinage de la puissance d'amorçage.

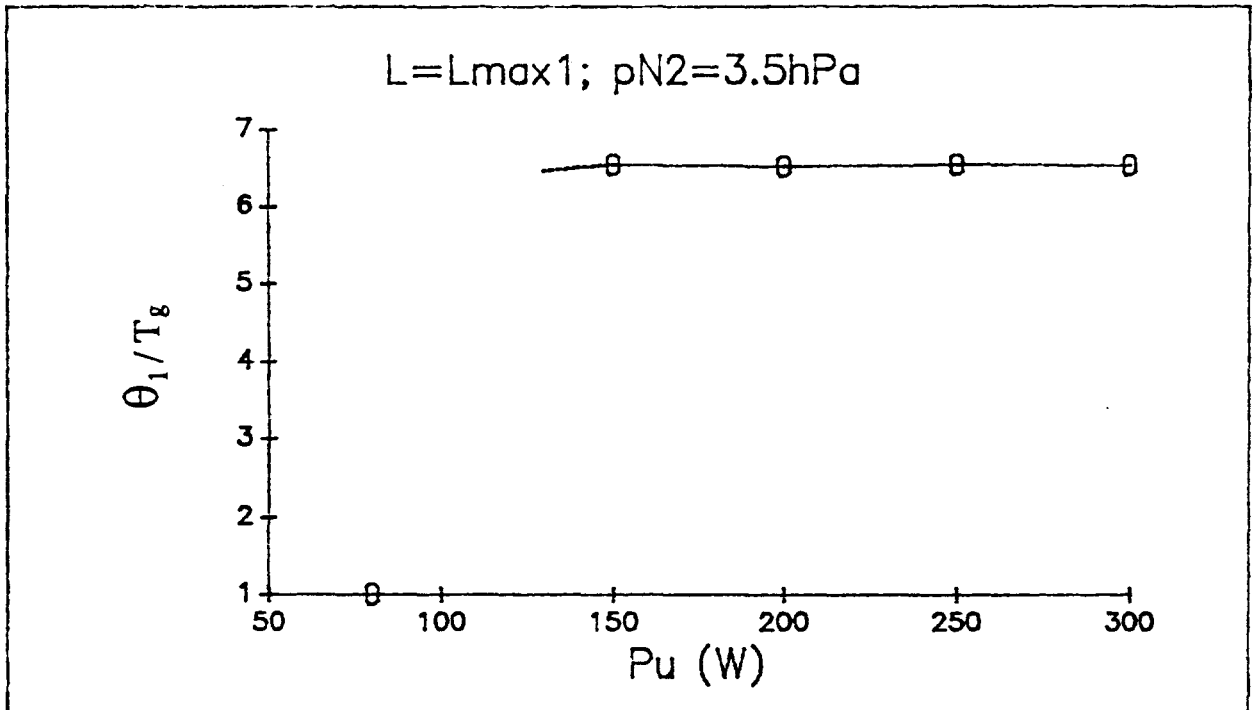


Figure IV-2-2 Variations du rapport  $\frac{\theta_1}{T_g}$  en fonction de la puissance

Cette valeur du rapport  $\frac{\theta_1}{T_g}$  semble être intrinsèque à notre système et caractérise la condition d'apparition du premier maximum d'ionisation secondaire.

#### IV-2-2) Calcul de $N_A$ , $n_e$ , $T_e$

De la relation III-54, on déduit :

$$\frac{N_A}{N^+} \sim \frac{\Gamma_1}{K_1 \delta_1(N_x)} \quad (IV-10)$$

avec  $K_1 = 8,65 \cdot 10^{-4}$  (ua).

$\Gamma_1 \sim 0,11$  est invariant avec  $P_u$  et extrait du tableau I-4-4, en accord avec les données de la figure I-4-52. La figure I-4-49 nous permet de connaître  $N_{B11}$  pour chaque valeur de  $P_u$ . On obtient ainsi par la relation I-11 les valeurs de  $N_C$ . Le tableau IV-2-2 regroupe les résultats du calcul de ces quantités.

$P_u$ (W)	$T_g$ (K)	$\delta_1$	$\frac{N_A}{N^+}$	$N_{B11}$ ( $10^8\text{cm}^{-3}$ )	$N_C$ ( $10^4\text{cm}^{-3}$ )	$n_e$ ( $10^9\text{cm}^{-3}$ )	$N_A$ ( $10^9\text{cm}^{-3}$ )	$T_e$ (eV)
150	750	33,8	3,76	0,7	2,8	2,3	8,8	0,68
200	875	34,0	3,64	1,4	5,8	3,3	12,0	0,78
250	925	35,4	3,59	2,2	9,0	4,4	16,0	0,81
300	950	35,6	3,56	2,54	10,6	5	17,8	0,83

**Tableau IV-2-2**

A partir du rapport  $\frac{N_A}{N^+}$  expérimental,  $n_e$ ,  $N_A$  et  $T_e$  se calculent grâce au modèle cinétique (chapitre III). Cet ensemble de grandeurs constitue la solution unique des équations cinétiques de  $N_{B11}$  et  $N_C$  par la donnée de  $\theta_1$ ,  $N_{B11}$  et  $N_C$ .

On constate, au regard du tableau IV-2-2 où sont regroupées les valeurs calculées, que  $n_e$  et  $N_A$  ont pratiquement doublé lorsque que la puissance passe de 150 à 300 W. Leur loi, représentée par la figure IV-2-3, ne semble pas très éloignée de la linéarité vis à vis de la puissance en première approximation, tout comme les densités  $N_{B11}$  et  $N_C$  au travers des intensités  $I(1^+)$  et  $I(2^+)$  (figure I-4-49).

La température électronique, plus faiblement affectée par la variation de puissance, augmente de  $\sim 0,7$  à  $\sim 0,8$  eV.

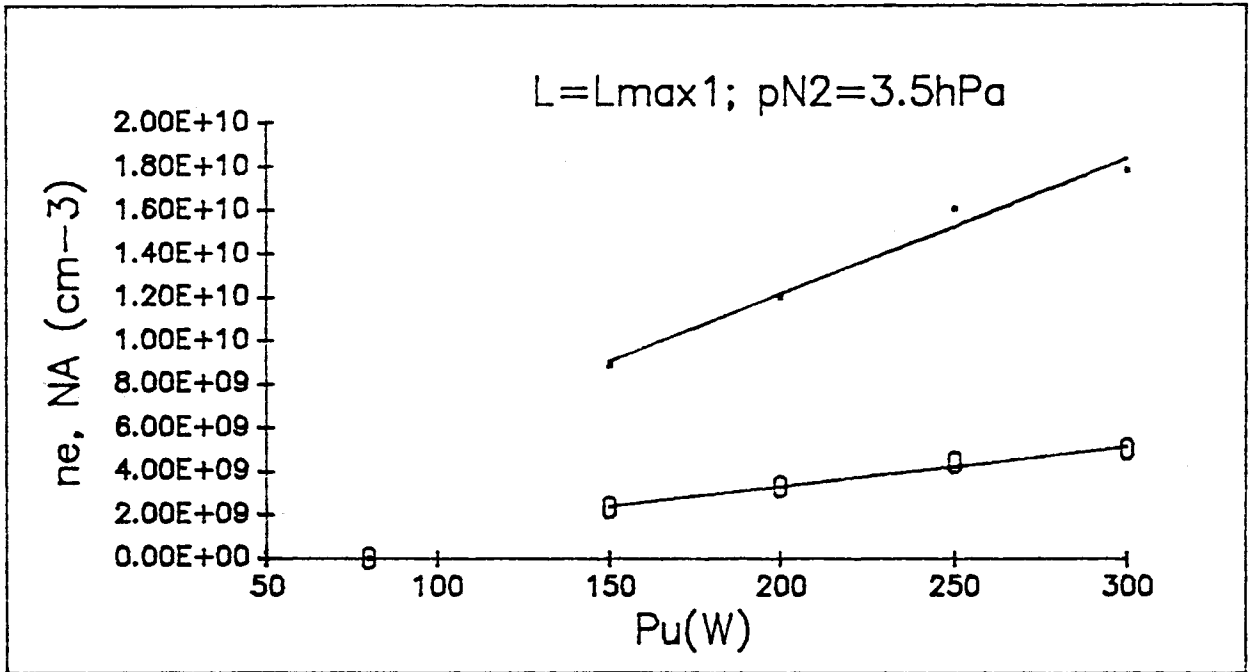


Figure IV-2-3  $n_e$  et  $N_A$  calculés en fonction de  $P_u$  d'après les données du tableau IV-2-2

### IV-2-3) Apparition des maximums d'intensité dans l'IS

#### IV-2-3-1) Temps d'apparition du 1<sup>er</sup> maximum d'intensité dans l'IS ( $t_{max1}$ )

Nous avons établi la loi corrélatrice I-49 décrivant les variations du temps,  $t_{max1}$ , d'apparition du maximum d'intensité des émissions présentes dans l'IS à  $p_{N_2} = 3,5$  hPa (fig. I-4-47).

Le rôle de la FDV de  $N_2(X)_v$  a été clairement illustré par le modèle cinétique et par les résultats de sa confrontation en  $L = L_{max1}$  avec ceux de l'étude des émissions des trois systèmes ( $1^+$ ,  $2^+$  et  $1^-$ ). Notamment, un des résultats importants de cette étude est que le maximum d'intensité des émissions apparaissant en  $L_{max1}$  (à  $t_{max1}$ ) satisfait la relation  $\frac{\theta_1}{T_g} \sim Cste$ .

La loi de variation de  $t_{max1}$  en fonction de  $P_u$  semble indiquer que la FDV présente un surpeuplement des niveaux  $v \leq 12$  pour des temps d'autant plus élevés que  $P_u$  est faible. Or, comme nous pouvons le noter dans le chapitre III, le surpeuplement des niveaux  $v$  élevés est d'autant plus important que le rapport  $\frac{\theta_1}{T_g}$  est grand. La mesure du profil de température



$T_g = f(L)$  (fig. I-4-18) indique une forte décroissance de  $T_g$  depuis D jusqu'à l'IS ( $L_{max1}, t_{max1}$ ) ( $\Delta T_g \sim 1000$  K). La FDV, proche d'une distribution de Boltzmann en D, évolue quand  $L \rightarrow L_{max1}$  ( $t \rightarrow t_{max1}$ ) vers une distribution hors d'équilibre atteignant son plein développement vers les valeurs de  $v$  élevées en  $L_{max1}$ . On comprend donc que la FDV atteindra la saturation pour une valeur de  $T_g = f(L)$  d'autant plus faible que  $\theta_1$  est faible. Les figures IV-2-4 et IV-2-5 illustrent ces propos.

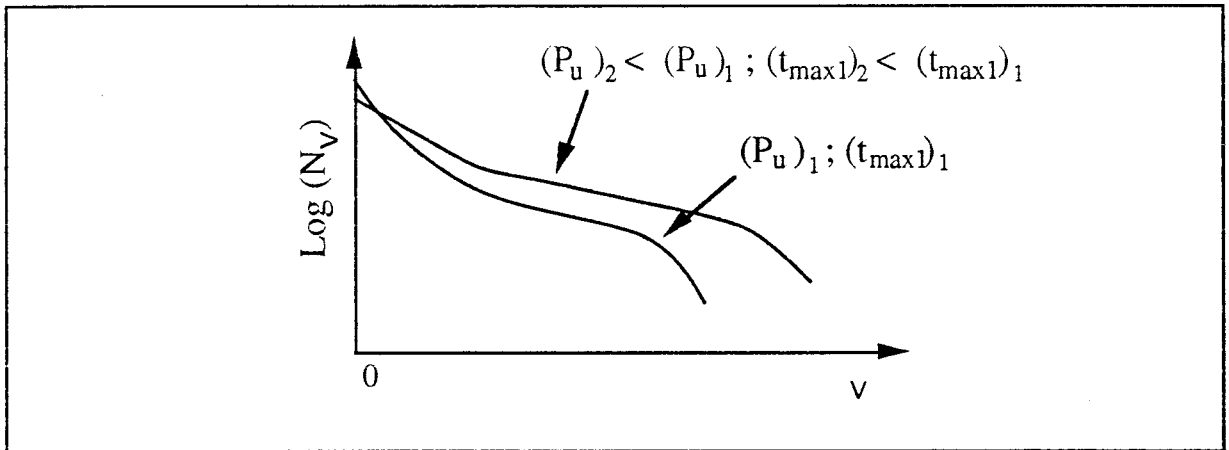


Figure IV-2-4 Représentation schématique de la FDV pour plusieurs valeurs de  $P_u$  et  $t_{max1}$ .

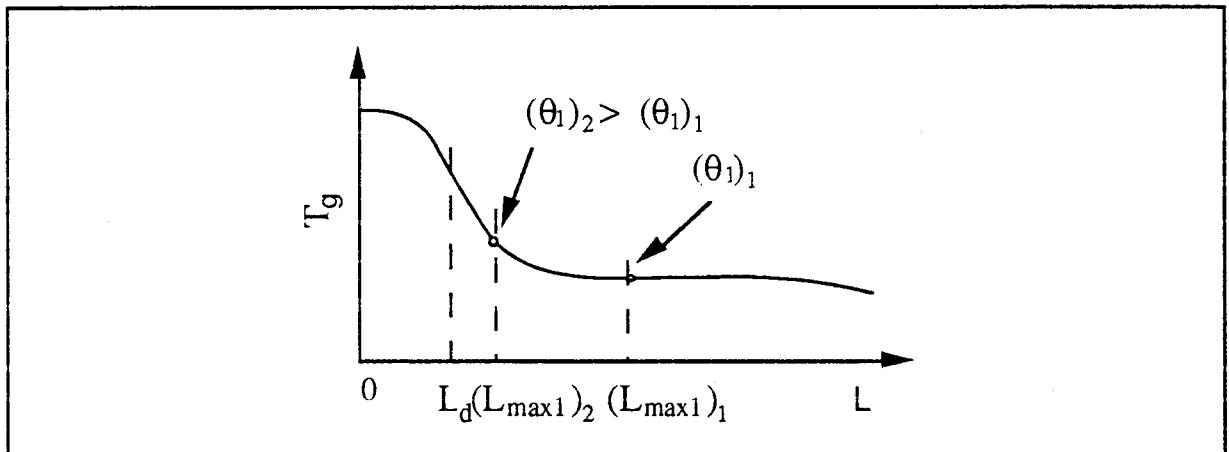


Figure IV-2-5 Représentation schématique du profil de température illustrant la dépendance de  $L_{max1}$  ( $t_{max1}$ ) par rapport à  $\theta_1$

Par ailleurs, si l'on se positionne sur la courbe  $T_g = f(L)$ , établie à 300 W, les valeurs de  $L_{max1}$  ( $t_{max1}$ ) obtenues aux différentes puissances  $150 \leq P_u(W) \leq 300$  (I-4-47), on obtient des valeurs de  $T_g$  très voisines de celles obtenues pour l'établissement de la loi  $T_g = f(P_u)$ . Cela semble indiquer qu'il existe un lien univoque entre  $L$  et  $T_g$ , quelle soit la puissance  $P_u$ .

### IV-2-3-2) Maximum secondaire

Comme il l'a été mentionné dans la partie expérimentale, l'IS présente un deuxième maximum, moins marqué que le premier. Les remarques du paragraphe précédent laissent à penser que, pour ce maximum secondaire, la valeur du rapport  $\frac{\theta_1}{T_g}$  est probablement plus faible. Etant donné les faibles variations de  $T_g$  observées, l'apparition de ce maximum ne peut s'expliquer que par une nouvelle augmentation de  $\theta_1$ , qui doit décroître brusquement après le premier maximum. L'énergie dépensée dans l'ionisation apparaissant au premier maximum est alors redistribuée aux niveaux vibrationnels d'énergie inférieure de  $N_2(X)_v$  et le processus de pompage vers les niveaux de  $v$  élevés, favorisé par une température du gaz modérée, peut alors être amorcé.

### IV - 3) Conclusion

Le rapprochement des résultats spectroscopiques (Chap. I) avec les expressions émanant de l'étude cinétique (Chap III) reliant les densités des émetteurs observés a été effectuée dans le cas de l'IS ( $L \sim L_{\max 1}$ ).

On a pu ainsi conclure que les rapports  $\frac{N_A}{n_e}$  et  $\frac{N_{13}}{N_{19}}$  sont faiblement variables sur le domaine de pression  $2 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) \leq 3,5$ , où l'IS présente le maximum d'intensité d'émission.

Suite à ce constat, l'hypothèse la constance de la valeur du rapport  $\frac{N_{13}}{N_{19}}$ , quelque soit  $p_{N_2}$ , a été testée afin de déterminer, en  $L_{\max 1}$ , la valeur des densités  $N_A$ ,  $N^+$  se déduisant des émissions du  $1^+$  et du rapport  $\Gamma_1$ . Il apparaît que cette hypothèse n'est acceptable que sur le seul domaine de pression mentionné ci-dessus.

Les variations de  $\theta_1$ ,  $N_A$ , et  $N^+$  en fonction de  $P_u$  ont par ailleurs été déterminées à l'aide du modèle, mettant en évidence une saturation de  $\theta_1$  et une loi proche de la linéarité pour  $N_A$ ,  $n_e$ .

Une explication qualitative de l'apparition des maximums est proposée, s'articulant autour de la valeur du rapport  $\frac{\theta_1}{T_g}$ .

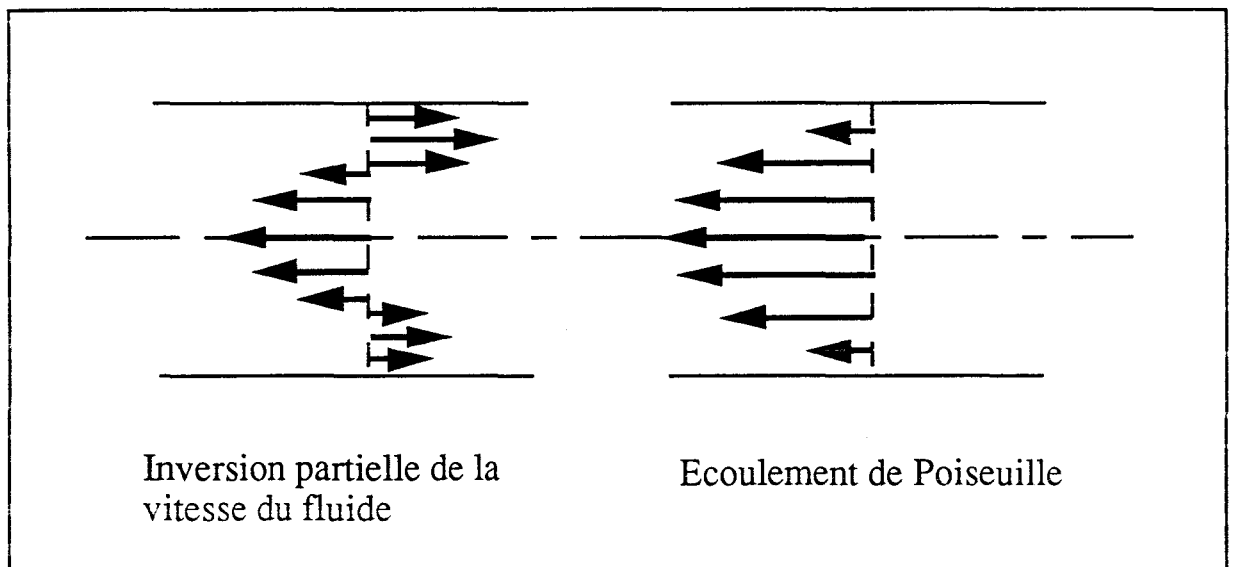
# Annexe

## Commentaires sur l'apparition de l'IS en amont de décharge

L'apparition de l'IS en amont de cavité nous donne une information qualitative permettant de mieux appréhender le phénomène d'ionisation secondaire. L'observation des émissions du système 1<sup>+</sup> avec une distribution présentant un surpeuplement des niveaux 10, 11 et 12 est la preuve de la présence des atomes d'azote. Ces derniers sont créés dans la décharge et ne peuvent donc qu'être rétrodiffusés en amont de celle-ci. Leur longue durée de vie (~ 20 s dans notre système) les y autorise. Les distances d'observation de l'IS en amont de décharge sont importantes ( $L \sim 45$  cm) et le libre parcours moyen à 7 hPa et  $T_g \sim 1000 - 2000$  K est :

$$l.p.m. = \frac{1}{\sqrt{2} N_x \pi \sigma^2} \sim 3 - 6 \mu\text{m}$$

où  $\sigma$  est le diamètre apparent de la molécule  $N_2$  ( $\sigma \sim 1,8 \text{ \AA}$ ). La rétrodiffusion n'est alors possible que par une inversion partielle de la vitesse du flux gazeux (cf Fig. A). Ce type d'écoulement très complexe peut être le résultat de turbulences apparaissant au niveau de la



**Figure A** Illustration du phénomène d'inversion du flux gazeux au niveau de la décharge

décharge et pouvant être induite par la conjonction d'un profil de température fortement affecté par une rupture de symétrie dans le profil de vitesse.

Dans ce cas, on peut envisager le fait que seules les espèces de durée de vie comparable à celle de  $N(^4S)$  peuvent être à l'origine de ce phénomène d'ionisation. Notons que peu de particules satisfont cette condition, sinon la molécule  $N_2(X)_v$ , dont le niveau d'excitation moyen

peut progresser durant la rétrodiffusion. De plus, le contact de  $N_2(X)_v$  avec le gaz froid favorise le pompage V-V. La disparition conjointe de l'IS en aval est probablement due à la modification des profils de vitesse et donc du volume d'échange du plasma avec le gaz. Ce dernier est, en effet, moins excité vibrationnellement lorsque l'IS apparaît en amont de décharge.

## Liste des références bibliographiques

- [Ank I] : J. Anketell and C.H. Dugan, *J. Chem. Phys.*, 50, 1893 (1969)
- [Ank II] : J. Anketell, *Can., J. Phys.*, 55, 1134 (1977)
- [Ank III] : J. Anketell and B. Brocklehurst, *J. Phys. B, Atom. Molec. Phys.*, 7, 14, 1937 (1974)
- [Arm I] : I. Armenise, M. Capitelli, E. Garcia, C. Gorse, A. Lagana and S. Longo, *Chem. Phys. Lett.*, 200, 6, 597 (1992)
- [Bac I] : R. Bachmann, X.Li, Ch. Ottinger and A.F. Vilesov, *J. Chem. Phys.*, 96, 7, 5151 (1992)
- [Bas I] : A.M. Bass, *J. Chem. Phys.*, 40, 3, 695 (1964)
- [Bat I] : D.R. Bates, *J. Phys. B, Atom. Molec. Phys.*, 24, 703 (1991)
- [Bea I] : G.E. Beale Jr and H.P. Broida, *J. Chem. Phys.*, 31, 4, 1030 (1959)
- [Ben I] : R. Benferhat, H. Malvos and A. Ricard, *Le Vide, Les Couches Minces*, 250, 1 (1990)
- [Bol I] : L.G. Bol'shakova, Yu B. Golubovskii, V.M. Telezhko and D.G. Stoyanov, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 35, 6, 665 (1990)
- [Bor I] : W.L. Borst and S.L. Chang, *J. Chem. Phys.*, 59, 11, 5830 (1973)
- [Broc I] : Brocklehurst and R.W. Nicholls, *Nature*, 223, 824 (1969)
- [Broi I] : H.P. Broida and I. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 36, 1, 236 (1962)
- [Bröm I] : H.H. Brömer and F. Döbler, *Z. Physik*, 185, 278 (1965)
- [Bröm II] : H.H. Brömer and J. Hesse, *Z. Phys.*, 219, 269 (1969)
- [Bröm III] : H.H. Brömer and J. Hesse, *Z. Naturforsch.*, 24a, 118 (1969)
- [Bru I] : H. Brunet, P. Vincent and J. Rocca Serra, *J. Appl. Phys.*, 54, 9, 4951 (1983)

- [Cac I] : M. Cacciatore, M. Capitelli and C. Gorse, *Chem. Phys.*, 66, 141 (1982)
- [Cale I] : G.E. Caledonia and R.E. Center, *J. Chem. Phys.*, 55, 2, 552 (1971)
- [Caleb I] : F. Callebert, O. Dessaux and P.Goudmand, *ISPC -10*, Bochum ,2.3-3 p1 (1991)
- [Caleb II] : F. Callebert, C. Dupret, O. Dessaux and P.Goudmand, *Int. Pat. Appl.*, W0 92/03591
- [Caleb III] : F. Callebert, P. Supiot, O. Dessaux and P.Goudmand, *Brevet français*, n°93 01484 (1993)
- [Called I] : G. Callede, J. Deschamps, J.L.Godart and A Ricard, *J. Phys. D : Appl. Phys*, 24, 909 (1991)
- [Cam I] : I.M. Campbell B.A. Thrush, *Proc. Roy. Soc.*, A296, 201 (1967)
- [Cao I] : Y.S. Cao and R. Johnsen, *J. Chem. Phys.*, 95, 10 , 7356 (1991)
- [Cap I] : M. Capitelli and M. Dilonardo, *Rev. Phys. Appl.*, 13, 115 (1978)
- [Car I] : D.C. Cartwright, S. Trajmar, A. Chutjan and W. Williams, *Phys. Rev. A*, 16, 3, 1041 (1977)
- [Car II] : D.C. Cartwright, *J. Appl. Phys.*, 49, 3855 (1978)
- [Cer I] : G. Cernogora, C.M. Ferreira, L. Hochard, M. Touzeau and J. Loureiro, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 17, 4429 (1984)
- [Che I] : S.L.Chen and J.M. Goodings, *J. Chem. Phys.*, 50, 10, 4335 (1969)
- [Cho I] : B.L. Chow and D.J. Whittle, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 2, 5, 363 (1988)
- [Coi I] : H. Coitout, *Thèse Université Paris XI* (1993)
- [Cra I] : D.H. Crandall, W.E. Kauppila, R.A. Phaneuf, P.O. Taylor and G.H. Dunn, *Phys. Rev A.*, 9, 6, 2545 (1974)
- [Dal I] : A.Dalgarno in *Atomic and Molecular Processes*, Acad Press N.Y., 646 (1962)
- [DeB I] : S. De Benedictis and F. Cramarossa, *Chem. Phys.*, 112, 363 (1987)

- [Des I] : O. Dessaux, B. Mutel and S. Szarzynski, *European Patent*, n° 029 6002 (1991)
- [Dhe I] : S. Dheandhanoo and R. Johnsen, *Planet. Space Sci.*, 31, 933 (1983)
- [Dic I] : K.A. Dick, W. Benesch, H.M. Crooswhite, S.G. Tilford, R.A. Gottscho and R.W. Field, *J. Molec. Spectr.*, 69, 95 (1978)
- [Dug I] : C.H. Dugan, *J. Chem. Phys.*, 47, 4, 1512 (1967)
- [Dup I] : C. Dupret, *Ancienne thèse d'Université, Lille* , n°130 (1993)
- [Eyl I] : E.E. Eyler and F.M. Pipkin, *J. Chem. Phys.*, 79, 3654 (1983)
- [Fairc I] : C.E. Fairchild, A.B. Prag and K.C. Clark, *J. Chem. Phys.*, 39, 3, 794 (1963)
- [Faire I] : A.C. Faire and K.S.C. Champion, *Phys. Rev.* , 113, 1, (1959)
- [Fer I] : C.M. Ferreira, M. Touzeau, L. Hochard and G. Cernogora, *J. Phys. B: Mol. Phys.*, 17, 4439 (1984)
- [Fla I] : R.C. Flagan and J.P. Appleton, *J. Chem. Phys.*, 56, 3, 1163 (1972)
- [Foe I] : R. Foerch and D.H. Hunter, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, 3, 279 (1992)
- [Fon I] : S.N. Foner and R.L. Hudson, *J. Chem. Phys.*, 37, 8, 1662 (1962)
- [Gil I] : F. Gilmore, R.R. Laher and P.J. Espy, *J. Phys.Chem. Ref. Data.*, 21, 5, 1005 (1992)
- [Golu I] : Yu B. Golubovskii, V.M. Telezhko and G.G. Stoyanov, *Optic. Spectroscopy (USSR)*, 69, 2, 195(1990)
- [Golu II] : Yu B. Golubovskii and V.M. Telezhko, *Zh. Prikl. Spektrosk* , 32, 220 (1980)
- [Golu III] : Yu B. Golubovskii and V.M. Telezhko, *Zh. Prikl. Spektrosk* , 39, 983 (1983)
- [Golu IV] : Yu B. Golubovskii and V.M. Telezhko, *Teplo. Vys. Temp.*, 22, 5, 996 (1984)

- [Gold I] : M.F. Golde and B.A. Thrush, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 330, 79 (1972)
- [Gorb I] : N.A. Gorbunov, N.B. Kolokolov and A.A. Kudryavtsev, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 33, 9, 1104 (1988)
- [Gord I] : B.F. Gordiets, S.S. Mamedov and L.A. Shelepin, *Sov. Phys.-JETP*, 40, 4, 640 (1975)
- [Gors I] : C. Gorse, M. Cacciatore, M. Capitelli, S. De Benedictis and G. Dilecce, *Chem. Phys.*, 119, 63 (1988)
- [Gors II] : C. Gorse and M. Capitelli, *J. Appl. Phys.*, 62, 4072 (1987)
- [Gou I] : P. Goudmand, O. Dessaux, A. Ben Taleb and C. Cannesson, *Brevet INPI n° 90 08602* (1990)
- [Hal I] : J.L. Hall, C.A.L. Westerdahl, A.T. Devine and M.J. Bodnar, *J. Appl. Polym.Sci.*, 13, 2085 (1969)
- [Hol I] : J.L. Hollahan and B.B.Stafford, *J. Appl. Polym.Sci.*, 13, 807 (1969)
- [Hay I] : G.N. Hays and H.J Oskam, *J. Chem. Phys.*, 59, 11, 6088 (1973)
- [Hay II] : G.N. Hays and H.J. Oskam, *J. Chem. Phys.* 59, 3, 1507 (1973)
- [Her I] : G. Herzberg, in *Molecular spectra and molecular structure*, Vol.1, Ed. D. Van Nostrand Comp., Inc., Princeton (1950)
- [Hil I] : R.M. Hill, R.A. Gutscheck, D.L. Huntisi, D. Mukherjee and D.C. Lorentz, *Stanford Research Institute Report*, N°MP 74-39, July 31 (1974)
- [Hsu I] : C.T. Hsu and L.D. Mc Millen, *J. Chem. Phys.*, 56, 11, 5327 (1972)
- [Inn I] : F.R. Innes and O. Oldenberg, *J. Chem. Phys.*, 37, 2427 (1962)
- [Jam I] : C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre and J. Grimblot, *Surf. Interface Anal.*,20, 283 (1993)
- [Jan I] : J. Jança, M. El Kattan Nagah and A. Talsky, *Proceeding of the XIII Int. Conf. on Phen. in Ionized Gases, I, LEIPZIG*, 57 (1977)



- [Jau I] : J.L. Jauberteau, D. Conte, M.I. Baraton, P. Quintard, J. Aubreton and A. Catherinot, *Plasma Chem. and Plasma Proc.*, 10, 3, 401 (1990)
- [Kov I] : I. Kovacs, in *Rotational structure in the spectra of diatomic molecules*, Ed. Adam Hilger, London (1969)
- [Lah I] : R.R. Laher and F.R. Gilmore, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20, 4, 687 (1991)
- [Inn I] : F.R. Innes and O. Oldenberg, *J. Chem. Phys.*, 37, 2427 (1962)
- [Lef I] : M. Lefebvre, M. Péalat, B. Massabieaux, A. Pilorget and A. Ricard, *ISPC-8.*, Tokyo (1987)
- [Loft I] : A. Lofthus and P.H. Krupenie, *J. Phys.Chem. Ref. Data.*, 6, 1(1977)
- [Lou I] : J. Loureiro and C.M. Ferreira, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 19, 17 (1986)
- [Lou II] : J. Loureiro, *Chem. Phys.* , 157, 157 (1991)
- [Lun I] : R.E. Lund and H.J. Oskam, *J. Chem. Phys.*, 48, 1, 109 (1968)
- [Lun II] : R.E. Lund and H.J. Oskam, *Z. Pys.*, 219, 131 (1969)
- [Mag I] : L. Magne, *Thèse Université Paris XI*, n°2029 (1991)
- [Mey I] : J.A. Meyer and D.W. Setser and D.H. Stedman, *J. Phys. Chem.*, 74, 2238 (1970)
- [Mor I] : J.S. Morrill, W.M. Benesch and K.G. Widing, *J. Chem. Phys.* , 94, 1, 262 (1991)
- [Mut I] : B. Mutel, *Thèse Université Lille I*, n° 704 (1986)
- [Mut II] : B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre and J. Grimblot, *Surf. Interface Anal.*,18, 751 (1992)
- [Nad I] : I. Nadler, D. Setser and S. Rosenwaks, *Chem. Phys. Lett.*, 72, 536 (1980)
- [Nag I] : R. Nagpal and P.K. Ghosh, *J. Phys. B, At. Mol. Opt. Phys.*, 24, 3295 (1991)
- [Nag II] : R. Nagpal and P.K. Ghosh, *Chem. Phys. Lett.*, 183, 1-2, 129 (1991)

- [Nas I] : H. Nassar and A. Czernichowski, *J. de Phys., Colloque de Phys. CS, Supplément n°18*, 51, 289 (1990)
- [[Nor I] : C. Normand-Chave, *Thèse Université Paris XI*, n°2210 (1991)
- [Par I] : H Partwidge, S.R. Langhoff and C.W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.*, 88, 3174 (1988)
- [Pip I] : L.G. Piper and W.J. Marinelli, *J. Chem. Phys.*, 89, 5, 2918 (1988)
- [Pip II] : L.G. Piper, *J. Chem. Phys.*, 87, 3, 1625 (1987)
- [Pip III] : L.G. Piper, K. Donohue, W.J. Kessler, T.R. Tuckler, W.P. Cummings and W.J. Marinelli, *Laser Based Diagnostic of N<sub>2</sub> (X,v) ; PSIN 1045/TR960* (1990)
- [Pip IV] : L.G. Piper, *J. Chem. Phys.*, 88, 11, 6911 (1988)
- [Pip V] : L.G. Piper, *J. Chem. Phys.*, 88, 1, 231 (1988)
- [Pip VI] : L.G. Piper, *J. Chem. Phys.*, 91, 2, 864 (1989)
- [Pip VII] : L.G. Piper, *J. Chem. Phys.*, 90, 12, 7087 (1989)
- [Pip VIII] : L.G. Piper, K.W. Holtzclaw and B.D. Green, *J. Chem. Phys.*, 90, 10, 5337 (1989)
- [Pip IX] : L.G. Piper, *J. Chem. Phys.*, 97, 1, 260, (1992)
- [Pla I] : H. Plain and J. Jolly, *Chem. Phys. Lett.*, 111, 133 (1984)
- [Pol I] : L.S. Polak and D.I. Slovetsky, *Proceeding of the XIII Int. Conf. on Phen. in Ionized Gases, I, LEIPZIG*, 51 (1977)
- [Pol II] : L.S. Polak, P.A. Sergeev and D.I. Slovetsky, *Proceeding of the XIII Int. Conf. on Phen. in Ionized Gases, I, LEIPZIG*, 55 (1977)
- [Pol III] : L.S. Polak, P.A. Sergeev and D.I. Slovetsky, *High Temp.*, 15 (1977) (en Russe)
- [Pra I] : A.B. Prag and C. Clark, *J. Chem. Phys.*, 39, 3, 799 (1963)
- [Rica I] : A. Ricard, *Rev. Phys. Appl.*, 24, 251 (1989)

- [Rica II] : A. Ricard, J. Deschamp, J.L. Godard, L. Falk and H. Michel, *Materials Science and Engineering*, A139, 9 (1991)
- [Rot I] : A. Rotem and S. Rosenwaks, *Opt. Eng.*, 22, 564 (1983)
- [Sch I] : R.N.Schwartz, Z.I. Slawsky and K.F. Herzfeld, *J. Chem. Phys.*, 20, 1591 (1952)
- [Sch II] : R.N.Schwartz and K.F. Herzfeld, *J. Chem. Phys.*, 22, 767 (1954)
- [She I] : D.E. Shemansky,, *J. Chem. Phys.*, 64, 2, 565 (1976)
- [Slo I] : D.I. Slovetsky, *Chemical reaction mechanisms in non-equilibrium plasmas (Moscow : Nauka)*, 132 (1980)
- [Sme I] : A.R. Smelley, *Master's thesis, "Reaction rates for collisional de-excitation of the state  $B^2\Sigma_u^+$  state of  $N_2^+$  and the  $C^3\Pi$  state of  $N_2$* , June (1969)
- [Tan I] : Y. Tanaka, F.R. Innes, A.S. Jursa and M Nakamura, *J. Chem. Phys.*, 42, 4, 1183 (1965)
- [Tel I] : J.B. Tellinghuisen, *J. Chem. Soc. Fard. Trans.*, 2, 68, 833 (1972)
- [Trea I] : C.E. Treanor, J.W. Rich and R.G. Rehm, *J. Chem. Phys.*, 48, 4, 1798 (1968)
- [Var I] : R.N. Varney, *Phys. Rev.*, 174, 165 (1968)
- [War I] : P. Warneck, *J. Chem. Phys.*, 46, 165 (1968)
- [Wer I] : H.J. Werner, J. Kalcher and E.A. Reinsch, *J. Chem. Phys.*, 81, 5, 2420 (1984)
- [Wri I] : A.N. Wright and C.A. Winkler, *Active Nitrogen.*, Acad. Press New York and London (1968)
- [Yam I] : T. Yamashita, *J. Chem. Phys.*, 70, 9, 4248 (1979)
- [You I] : R.A. Young, *J. Chem. Phys.*, 36, 11, 2854 (1962)
- [Zip I] : E.C. Zipf Jr, *J. Chem. Phys.*, 38, 2034 (1963)

## Deuxième partie

# I - Spectroscopic Study of the Reaction of Tetramethyldisiloxane with a Cold Remote Nitrogen Plasma. Effect of Dioxygen Addition in the Reactive Mixture.

Ph. Supiot, F. Callebert, O. Dessaux and P. Goudmand

---

*The interaction of the 1.1.3.3-tetramethyldisiloxane with a Cold Remote Nitrogen Plasma is studied by visible ultraviolet emission spectroscopy. Evolutions of emissions when dioxygen is added in the remote plasma region are correlated with the previously studied main characteristics of the polymeric deposition. The role of the energy vectors is discussed. New emissions are attributed to the triatomic Si-O-Si molecule.*

---

**KEY WORDS:** Cold Remote Nitrogen Plasma; siloxane; plasma polymerization; emission spectroscopy;  $\text{Si}_x\text{O}_y$

## 1. INTRODUCTION

Among the numerous plasma assisted deposition techniques, Remote Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (R.P.E.C.V.D.) is of considerable interest on account of its specific advantages: reduced substrate damages due to the absence of charged particles (ions, electrons) and improved process control (1,2). In a previous paper (3), we have pointed out the formation of a polymeric deposition using volumic reaction of an ion free Cold Remote Nitrogen Plasma (C.R.N.P.)<sup>(2)</sup> on siloxanes having mobile hydrogen. The reagent selected as model is the 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (T.M.D.S.)  $[\text{HSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$ . An interesting aspect of this study is the role of the adjunction of dioxygen in the remote plasma afterglow region as vector gas of the monomer. In the absence of dioxygen, an analysis of the deposition by ATR - FTIR spectroscopy indicated a silica-like structure (large and intense Si-O-Si band). The  $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$  function present in the monomer remains in the polymeric film. No nitrogen fixation seems to appear (absence of Si-N or  $\text{NH}_2$  bands on the FTIR spectra). Dioxygen addition induces an enhancement of hydrocarbonated  $\text{CH}_3$  radicals in the deposit. However,  $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$

functions disappear for the benefit of single CH<sub>3</sub> functions: Si-CH<sub>3</sub> which significantly appear. Simultaneously, nitrogen fixation and silanol (Si-OH) functions are evidenced. In addition, dioxygen adjunction implies very low surface energy of the deposit attributed to a selective orientation of the CH<sub>3</sub> radicals to the outside of the film.

The aim of this paper is the study by visible-ultraviolet emission spectroscopy of the reaction in the gaseous phase near the deposition area. Particular attention was paid to the dioxygen's role in this complex system.

## 2. EXPERIMENTAL

The experimental set-up is schematically shown in Fig.1. A nitrogen plasma is created in a 38 mm inside diameter Pyrex tube by a Dupret-Sommer<sup>(4)</sup> resonant coaxial cavity related to a 433 MHz microwave generator. The power absorbed by the plasma is maintained constant and equal to 300 Watts. Nitrogen is introduced with a constant flow rate of 1.8 slpm and evacuated by a 33 m<sup>3</sup>/h rotary pump. Under these conditions, a Pirani gauge measurement indicates a downstream pressure of ~ 4.2 hPa.

The reagent (TMDS) is introduced in the post-discharge by the way of a coaxial injector located at a distance  $L_1=1.5$  m downstream the coupling device. Such a distance avoids perturbations of the deposition area induced by the charged particles. The TMDS is provided by Aldrich (97% purity). It is vaporized under experimental conditions. Its flow rate, kept constant, has been measured by a mass flowmeter and is equal to 4 sccm. Dioxygen introduction in the system is performed by mixing it to the monomer. Thus, it is used as a vector gas. In a comparative study, Ar has also been used as vector gas. Their maximum flow rate are 98 sccm, corresponding to a percentage of the nitrogen flow rate  $\tau = 5.4 \pm 0.05\%$ . For low flow rates, typically  $\tau = 1\%$ , the maximal error on  $\tau$  is 0.1%. Used gas qualities are as follow: N<sub>2</sub> "U" (Air Liquide), O<sub>2</sub> "C" (Air Liquide), Ar "U" (Air Liquide). Their flow rates are controlled by mass flow controllers (Tylan).

A fused silica window located at a distance  $L_2 = 0.2$  m from the injector extremity allows spectroscopic diagnostic at right angle to the flow axis. The signal, focused by a fused silica lens, is recorded by an optical spectrometer (Czerny-Turner type, Jobin-Yvon THR1000, focal length = 1 m) equipped by either multichannel detection head (Princeton) or a photomultiplier tube (Hamamatsu R446) controlled by an IBM-PC

computer. The entrance slit (100  $\mu\text{m}$ ) allowed an approximate resolution of  $5 \cdot 10^{-2}$  nm. The acquisition time required for a satisfactory signal to noise ratio is 20s. Emissions are studied in the 190-660 nm spectral range.

### 3. RESULTS

Regarding the complexity of this reactive system, results can be presented by separating the study of the interaction of the CRNP with the monomer alone from the CRNP/TMDS/O<sub>2</sub> system study. An additional study has been accomplished to compare these emissions with those obtained in a CRNP/O<sub>2</sub> mixture. Only the directly useful experimental results are taken into account concerning this latter study which will be the subject of a future separate paper.

#### 3.1. CRNP/TMDS interaction

TMDS addition to CRNP induces a white-like luminescence. The emitters are atomic, diatomic or polyatomic. The energy levels of different identified emitters are summarized in Fig. 2. Their potential energies are compared to those of the main possible energy vectors of the CRNP.

##### 3.1.1. Atomic emissions

Only silicon emissions are observed. Energy levels of these emitters are equal or inferior to 6.8 eV (Si 5s  $1P_1^0$ ).

##### 3.1.2. Diatomic molecules emissions

The following emissions are recorded :

- First positive system of N<sub>2</sub> :  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$  transition with the non equilibrium Lewis-Rayleigh distribution. This emission is characteristic of the C.R.N.P.. Its vibrational distribution is not significantly altered by the monomer adjunction in the studied spectral range. It can then be assumed that no vibrational relaxation is induced by the particles resulting from the interaction. The 11-7 transition ( $\lambda = 580.4$  nm) intensity decreases of about 30% by TMDS adjunction.
- $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  transition of SiN for vibrational levels  $v' \leq 7$  : emissions are weak compared to those of Si\*.

- Violet system ( $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ ) and red system ( $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ ) of CN. These emissions are often observed in the interaction of carbonated compounds with active nitrogen, especially the red system.

- ( $A^2\Delta - X^2\Sigma$ ) 0-0 transition of the CH molecule at  $\lambda = 431.4$  nm.

No Si<sub>2</sub>, SiO, C<sub>2</sub>, OH or NH emissions are observed.

### 3.1.3. New emissions

Two systems with a similar complex structure are characterized in the spectral ranges 356-359 nm (28080-27850 cm<sup>-1</sup>) and 413-416 nm (24205-24030 cm<sup>-1</sup>). They are presented in Fig.3. Their structures, too complex for a diatomic molecule can be attributed to a triatomic molecule. They don't show any hydrogenated vibrational structure and cannot be attributed to known diatomic or triatomic emissions of the [Si, C, O, N] system.

## 3.2. CRNP/TMDS/O<sub>2</sub> interaction

In addition of those previously indicated, the following emissions have been observed :

- NH ( $A^3\Pi - X^3\Sigma$ ) 0-0 band

- NO systems :  $\gamma(A^2\Sigma - X^2\Pi)$ ,  $\beta(B^2\Pi - X^2\Pi)$

- OH ( $A^2\Sigma - X^2\Pi$ ) 0-0 transition with a large rotational structure.

A spectacular observation is the great sensitivity of the Si emissions to O<sub>2</sub> addition. Only the strongest emissions i.e. Si 4s  $3P_{0,1,2}^0 - 3p3p \ 3P_2$  and 4s  $1P_1^0 - 3p \ 1D_2$  transitions have significant intensities.

The intensities of the main encountered emissions have been followed versus  $\tau_{O_2}$  and are represented on Fig. 4, 5, 6 and 7. Fig. 8 shows the 11-7 (580.4 nm) band intensity of N<sub>2</sub>( $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ ) transition versus  $\tau_{O_2}$  in absence of TMDS, under the same above mentioned conditions. Spectroscopic study of this latter system indicates the presence of  $\gamma$ ,  $\beta$  and  $\delta$  emissions of NO. The intensity evolution of the (0-2) band (247.1 nm) of the  $\gamma$  system and of the (3-4) band (242.8 nm) of the  $\beta$  system of NO are shown in Fig. 9. The main results are :

- N<sub>2</sub>( $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ )11-7 emission (Fig. 4) : an important decrease of its intensity is observed for  $\tau_{O_2} \leq 3\%$  (about 90% for  $\tau_{O_2} = 3\%$ ) followed by



a less marked decrease for  $\tau_{O_2} > 3\%$ . This emission intensity is representative of the square of the  $N(4S)$  ground state atom concentration. So this dramatic decrease can be interpreted as a strong consumption of these atoms. The Fig. 8 indicates that it cannot be exclusively attributed to the  $O_2$  adjunction since, for  $\tau_{O_2} = 3\%$ , the intensity of the 11-7 band of the  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$  transition of  $N_2$  is the same that for pure dinitrogen and, for  $0 \leq \tau_{O_2} \leq 3\%$ , a maximum value of this intensity is observed ( $\tau_{O_2} = 0.5\%$ ) corresponding to an increase of about 30%.

- Si and SiN emissions (Fig. 4) : the Si  $4s^3P_2^0 - 3p3p^3P_2$  and  $4s^1P_1^0 - 3p^1D_2$  emissions, at respectively 251.6 nm and 288.2 nm and the ( $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ ) 5-5 transition of SiN at 427.7 nm are monitored. Their intensity  $I$  decreases in the same way and exponentially versus  $\tau_{O_2}$ . In our experimental conditions, these emissions completely disappear for  $\tau_{O_2} > 3\%$ . Thus, the kinetic for their excitation behaves as a pseudo-first order reaction :

$$I = I_0 \exp \left[ - \frac{\tau_{O_2}}{(\tau_{O_2})_c} \right] \quad (1)$$

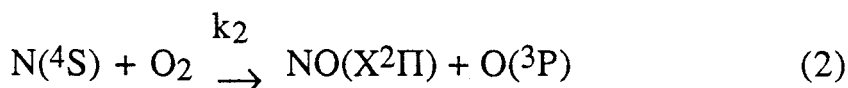
where  $(\tau_{O_2})_c$  is assumed to be a characteristic percentage for  $I(Si^*, SiN^*)$  decrease and  $I_0$  the intensity in absence of  $O_2$ . The radiative lifetimes of the  $Si^*$  excited states, typically a few nanoseconds, are much less than every characteristic collision times involved in the reactive system.  $Si^*$  emission can thus be considered as an instantaneous image of Si excitation. The slope of the intensity decrease is quite similar for the three emissions and leads to  $(\tau_{O_2})_c \simeq 0.5\%$ .

- CN and CH emissions (Fig. 5) : the emissions at 388.3 nm for the CN violet system and at 525.5 nm for the CN red system are monitored. The CH emission at 431.4 nm has clearly the same evolution as these latter. It shows a maximum for  $\tau_{O_2} = 1.5\%$ . At  $\tau_{O_2} = 5.4\%$ , the intensity remains greater than in absence of  $O_2$ . These emissions can be considered as the images of the methyl formation in the gas phase during the interaction.

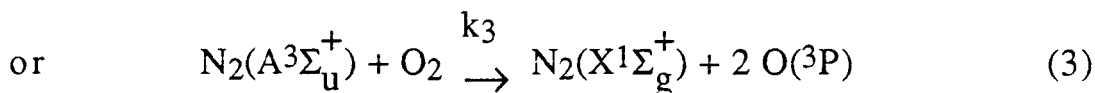
- New emissions (Fig. 6) : their evolutions versus  $\tau_{O_2}$  are quite parallel. Their intensity is maximum for  $\tau_{O_2} = 0.5 - 1\%$ . This value of  $\tau_{O_2}$  is close

to that of  $(\tau_{O_2})_c$  above mentioned and to that of  $\tau_{O_2}$  corresponding to the maximum value of the 11-7 band intensity of the  $N_2(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+)$  transition in the CRNP/ $O_2$  system (Fig.8). Above  $\tau_{O_2} = 1\%$ , a quick decrease of the signal leads to a smaller value than for  $\tau_{O_2} = 0$ .

- Specific emissions due to  $O_2$  addition (Fig. 7) : NH emission appears quickly and presents a flat maximum for  $\tau_{O_2} = 2.5\%$ , then slowly decreases. On the contrary, OH intensity seems to reach a constant value for  $\tau_{O_2} \simeq 3\%$  like that of  $NO(\gamma)$ . However, the latter shows a similar behavior as in absence of TMDS, i.e., NO emission is not related to the TMDS addition. Oxygenated particules like OH, NO require O atomic creation. It can originate from :

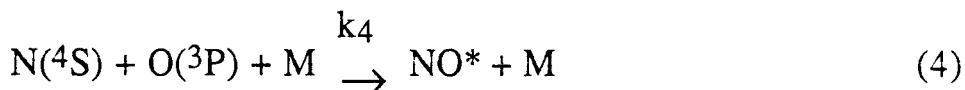


$$k_2 = 8.9 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (5 a,b)}$$

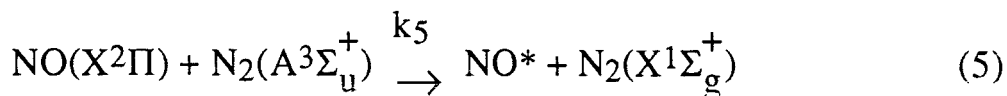


$$k_3 = 4.0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (6 a,b)}$$

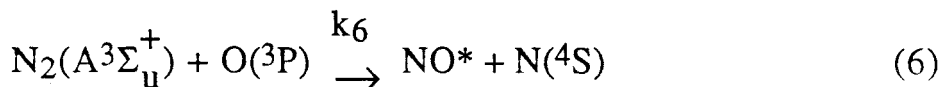
NO emissions can be explained by the following reactions :



$$k_4 = 1.1 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (7)}$$



$$k_5 = 7.0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (8)}$$



$$k_6 = 4.0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (6a)}$$

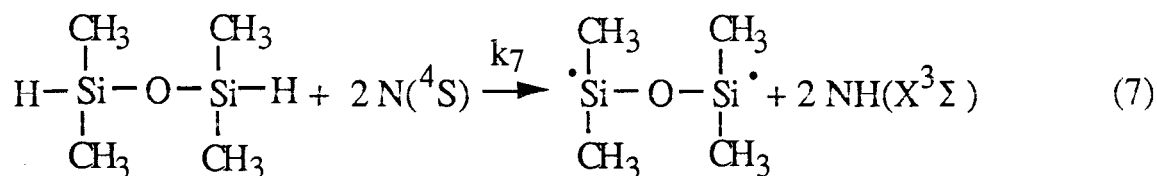
where  $NO^*$  is an electronically excited NO molecule.

## 4. INTERPRETATION AND DISCUSSION

Two aspects of this study need to be carefully inspected. Kinetic process modifications induced by O<sub>2</sub> addition on the one hand, new emissions on the other band. Evolution graphs of emission intensities versus  $\tau_{O_2}$  and FTIR spectra of the deposited polymeric films<sup>(3)</sup> are the guidelines of this discussion. The N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> - A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) transition intensity variations provide interesting qualitative informations. Unfortunately, we can't use it as quantitative data. Indeed, we can't assume, at first sight, its proportionality with the square of N(4S) concentration, as in the CRNP, for such a complex mixture.

### 4.1. Reaction mechanisms

Contrary to siloxanes polymerizations in discharge plasmas which can be described by the atomic model for high values of the W/FM ratio<sup>(9, 10)</sup>, where W, F and M are respectively the transmitted power, the monomer flow rate and the monomer mass, our polymerization system presents a high selectivity regarding the monomer type. It is consistent with the low values of the W/FM ratio. In our case, polymerization occurs only when siloxanes are owning mobile hydrogens. Under this condition, the primary reaction must be :



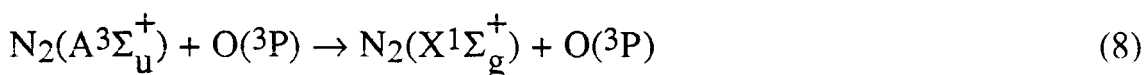
This hydrogen abstraction is commonly encountered in hydrogenated molecules attacked by N(4S) atoms<sup>(11)</sup>. It is efficient even in presence of dioxygen.

#### 4.1.1. Dioxygen role

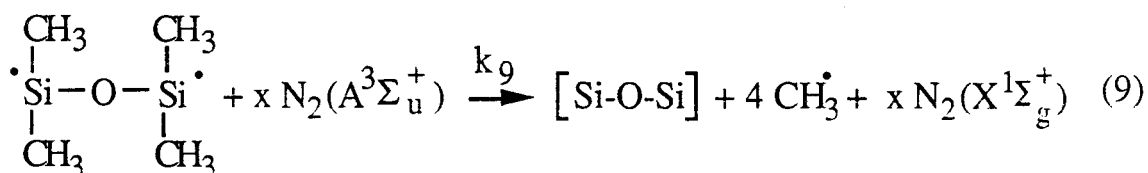
In order to prove the chemical role of O<sub>2</sub> to explain the dependence of the emission intensity of N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> - A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) at 580 nm versus  $\tau_{O_2}$ ,

shown in Fig. 8, a comparative study have been completed using argon instead of O<sub>2</sub>. The Fig. 10 represents the variations of the intensity of the emission at 580 nm versus  $\tau_{Ar}$ . We can clearly observe on this figure that there is no significant modification of the intensity by adjunction of Ar with  $\tau_{Ar} \leq 5.4\%$ . This is the evidence that there is no pressure effect in the CRNP/TMDS/O<sub>2</sub> system and the observed result in the last system is thus attributable to the O<sub>2</sub> reactivity.

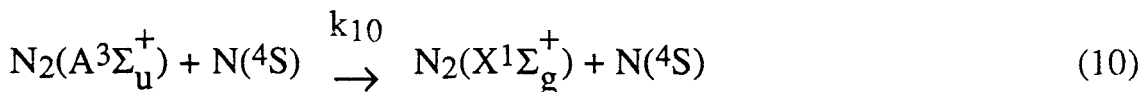
Dioxygen addition leads to a surprising result. The deposit is richer in CH<sub>3</sub>· radicals and more different from SiO<sub>2</sub> than in absence of O<sub>2</sub>. We can conclude that its effect is neither an oxydation nor an important destruction of N(4S) via the slow reaction (2). Thus, it can be the destruction of the N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) metastable (radiative lifetime = 1.9s)<sup>(11)</sup> by the reactions (3), (6) and :



The N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) molecule seems to be involved as a main energy vector in absence of O<sub>2</sub> according to the global mechanism :



where [Si-O-Si] means every radical with the Si-O-Si pattern. This reaction is not complete because of the competitive efficient reaction :

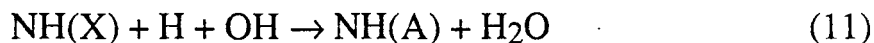


$$k_{10} = 5.0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (12)}$$

The k<sub>9</sub> and k<sub>10</sub> constants must be in the same order of magnitude to explain such a strong dissociation degree for TMDS. This mechanism allows to

explain the main characteristics of the deposit : remaining of the Si-O-Si skeleton and partially of the Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> structure. [Si-O-Si] is partially dissociated as shown by the Si and SiN emissions induced after their formation by excitation transfer from CRNP. Other emissions (CN, CH) can be interpreted by interaction of the CH<sub>3</sub><sup>•</sup> radicals with CRNP.

Another interesting observation is the excitation of NH (A<sup>3</sup>Π) after the dioxygen addition to the CRNP/TMDS system. The first remark is that no one of the potential energy vectors of the CRNP (N + N, N<sub>2</sub>(A), vibrationnally excited N<sub>2</sub>(X) molecules) is implicated in this excitation. Created in the reaction (7), NH(X<sup>3</sup>Σ) can be excited to the A<sup>3</sup>Π state by electronic energy transfer from either OH(A<sup>2</sup>Σ) or NO\*, or by the chemiluminescent reaction<sup>(13)</sup> :

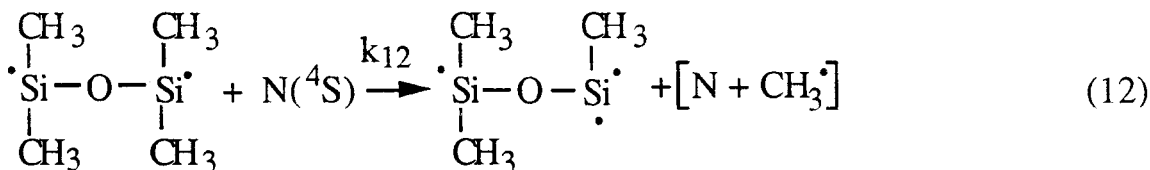


The exothermicity of the reaction (11), 5.2 eV, is enough to account for the NH(X) excitation.

#### 4.1.2. CRNP/TMDS/O<sub>2</sub> system

Oxygen introduction is responsible for growing of a solid phase with single methyl bonded silicon - the Si-O-Si structure being preserved - and for nitrogen fixation in agreement with the gas phase N(<sup>4</sup>S) concentration decrease. Simultaneously, Si and SiN emissions quickly disappear when τ<sub>O<sub>2</sub></sub> is increased, so it is possible to assume that the complete dissociation of the (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Si-O-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> radical does not occur. The efficient N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)

destruction induced by O<sub>2</sub> interaction implies that reactions like :



take place instead of reaction (9), creating Si(CH<sub>3</sub>)<sub>1</sub> functions. The inefficiency of the reaction (12) without O<sub>2</sub> can be explained by the smaller value of k<sub>12</sub> in comparison with that of k<sub>9</sub>. Moreover, nitrogen fixation in polymer can appear specifically in presence of O<sub>2</sub> by addition of N(<sup>4</sup>S) to

Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>1</sub> radicals induced by the reaction (12). We must assume, for such an approach, that the radicals involved in the main steps of reactions (7), (9) and (12) are stable enough to go into the surface of the growing film.

#### 4.2. New emissions attribution

Their structure may be attributed to a triatomic molecule. The close evolution of the emission of the two observed bands, the spectral width (about 3 nm) and their shape make evidence that these emissions come from the same molecule. Among the potential emitters, we can, at first sight, keep out SiO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub> and CN<sub>2</sub> the spectra of which are known. SiN<sub>2</sub> and SiON are good chemical candidates, but the absence of SiO emission, whatever  $\tau_{O_2}$  may be, and of Si and SiN for  $\tau_{O_2} > 3\%$ , shows the preservation of the Si-O-Si structure in these conditions and allows to reject this hypothesis. Thus, a logical candidate to interpret these emissions is Si-O-Si. This symmetrical molecule, with 14 valency electrons, is indeed isoelectronic of N-C-N linear molecule, either in its ground state  $^3\Sigma_g^-$  or in its excited states  $^3\Pi_u$ ,  $^1\Pi_u$  and  $^1\Delta_g$ <sup>(14)</sup>. The triplet ground state of Si<sub>2</sub>O molecule had been identified in gas phase by EPR<sup>(15)</sup>. The EPR spectrum has been initially attributed to the unsymmetrical Si-Si-O molecule, but a recent theoretical study<sup>(16)</sup> has demonstrated that the most stable configuration corresponds to the symmetrical isomer : Si-O-Si. The presence of this molecule in gas phase is in agreement with emission spectroscopic and solid state analysis results. Its electronic excitation can originate from the exothermicity of the N(<sup>4</sup>S) recombination (illustrated Fig.2) with the [Si-O-Si] third body. The observed transitions could correspond to the  $^3\Pi_u$ - $^3\Sigma_g^-$  and/or  $^1\Pi_u$  -  $^1\Delta_g$  transitions of Si-O-Si, similar to those of the isoelectronic NCN molecule which presents a similar spectral shape.

#### 5. CONCLUSION

The spectroscopic study of the volumic reaction of a CRNP on the TMDS and the effect of O<sub>2</sub> in the reactive media have been performed.

The role of  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  on the fast destruction of the  $(CH_3)_2\dot{S}i-O-\dot{S}i-(CH_3)_2$  skeleton has been proposed. In presence of dioxygen which can quench this metastable, a slower radicalar mechanism induced by  $N(^4S)$  is suggested for  $Si(CH_3)_1$  (nitrogenated or not) structure formation. The heterogeneous reaction of the radicals leads to the deposition of a polymeric film which has very low surface energy. A quantitative study of the reaction kinetics requires a specific measurement of  $N(^4S)$  and  $O(^3P)$  concentrations by a non destructive spectroscopic method. Two new molecular emissions have been observed. The proposed attribution is the Si-O-Si molecule which structure is preserved in all experimental conditions as evidenced by the ATR - FTIR analysis of the deposit. A more accurate analysis in progress should give further informations concerning these emissions.

## REFERENCES

- 1 W. Kulisch, M. Witt, H.J. Frenck and R. Kassing, *Material Science and Engineering*, A 140, 715 (1991).
- 2 O. Dessaux and P. Goudmand, Congrès International Microondes et Hautres fréquences, Nice, 57 (1991).
- 3 F. Callebert, P. Goudmand and O. Dessaux, 10<sup>th</sup> Int. Symp. on Plasma Chemistry, Bochum, 2.3, 3 (1991).
- 4 Sommer SA, Int. Patent W.O. 92/03591 (1992).
- 5(a) W.B. De More, M.J. Molina, S.P. Sander, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, D.M. Golden, C.J. Howard and Ravishankara, Evaluation n°8, NASA, JPL Publication 87-41, Sept. 15 (1987).
- 5(b) A.J. Barnett, G. Marston and R.P. Wayne, *J. Chem. Soc. Trans.*, **83**, 1453 (1987).
- 6(a) J.M. Thomas and F. Kaufman, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2900 (1985).
- 6(b) A.R. De Souza, M. Touzeau and M. Petitdidier, *Chem. Phys. Lett.*, **121**, 423 (1985).
- 7 R.R. Herm, B.J. Sullivan and M.E. Whitson, *J. Chem. Phys.*, **79**, 2221 (1983).
- 8 R.A. Young, G. Black and T.G. Slinger, *J. Chem. Phys.*, **50**, 303 (1969).
- 9 H.V. Boenig, *Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology* Technomic Pub. Co, Lancaster (1988).

- 10 G. Akovali and N. Dilsig, *Polymer Eng. Sc.*, **30**, 485 (1990).
- 11 A.N. Wright and C.A. Winkler, *Active Nitrogen.*, Acad. Press New York and London (1968).
- 12 K.L. Wray, *J. Chem. Phys.*, **44**, 623 (1966).
- 13 T.M. Sugden, E.M. Bulewicz and A. Demerdache, *Proceedings Stanford Research Institute*, San Francisco, California, April 18-20, Intersciences, 97 (1961)
- 14 H.W. Kroto, *J. Chem. Phys.*, **42**, 831 (1966).
- 15 R.J. Van Zee, R.F. Fevrante and W. Weltner, *Chem. Phys. Lett.*, **139**, 426 (1987).
- 16 R.L. Dekock, B.F. Yates and Y.F. Schaefer, *Inorg. Chem.*, **28**, 1680 (1989).



**Fig.1.** Experimental setup : reactor and spectroscopic device.

**Fig.2.** Comparison of potential energies of emitters involved in the TMDS/CRNP interaction energies of the different nitrogen excited states.

**Fig.3(a,b).** New emissions spectra.

**Fig.4.** Evolutions of  $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$  11-7,  $Si(4s\ 3P_2^0 \rightarrow 3p^2\ 3P_2)$ ,  $Si(4s\ 1P_1^0 - 3p\ 1D_2)$ ,  $SiN(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+)$  5-5 transition intensities versus  $\tau_{O_2}$  in the TMDS/CRNP/ $O_2$  system.

**Fig.5.** Evolutions of  $CN(B^3\Sigma \rightarrow X^2\Sigma)$  0-0,  $CN(A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma)$  5-0,  $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Sigma)$  0-0 band intensities versus  $\tau_{O_2}$  in the TMDS/CRNP/ $O_2$  system.

**Fig.6.** Variation of the new emissions intensities versus  $\tau_{O_2}$  in the TMDS/CRNP/ $O_2$  system.

**Fig.7.** Evolution of  $OH(A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi)$  0-0,  $NO(A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi)$  0-2  $NH(A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma)$  0-0 band intensities versus  $\tau_{O_2}$ .

**Fig.8.** Variation of the  $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$  11-7 band intensity emitted in the CRNP/ $O_2$  interaction versus  $\tau_{O_2}$ .  $P_{N_2} = 4.2$  hPa.

**Fig.9.** Variation of  $NO(A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi)$  0-2 and  $NO(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$  3-4 band intensities versus  $\tau_{O_2}$  in the CRNP/ $O_2$  system.

**Fig.10.** Evolution of the  $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$  11-7 band intensity emitted in the CRNP/TMDS/Ar system versus  $\tau_{Ar}$ .

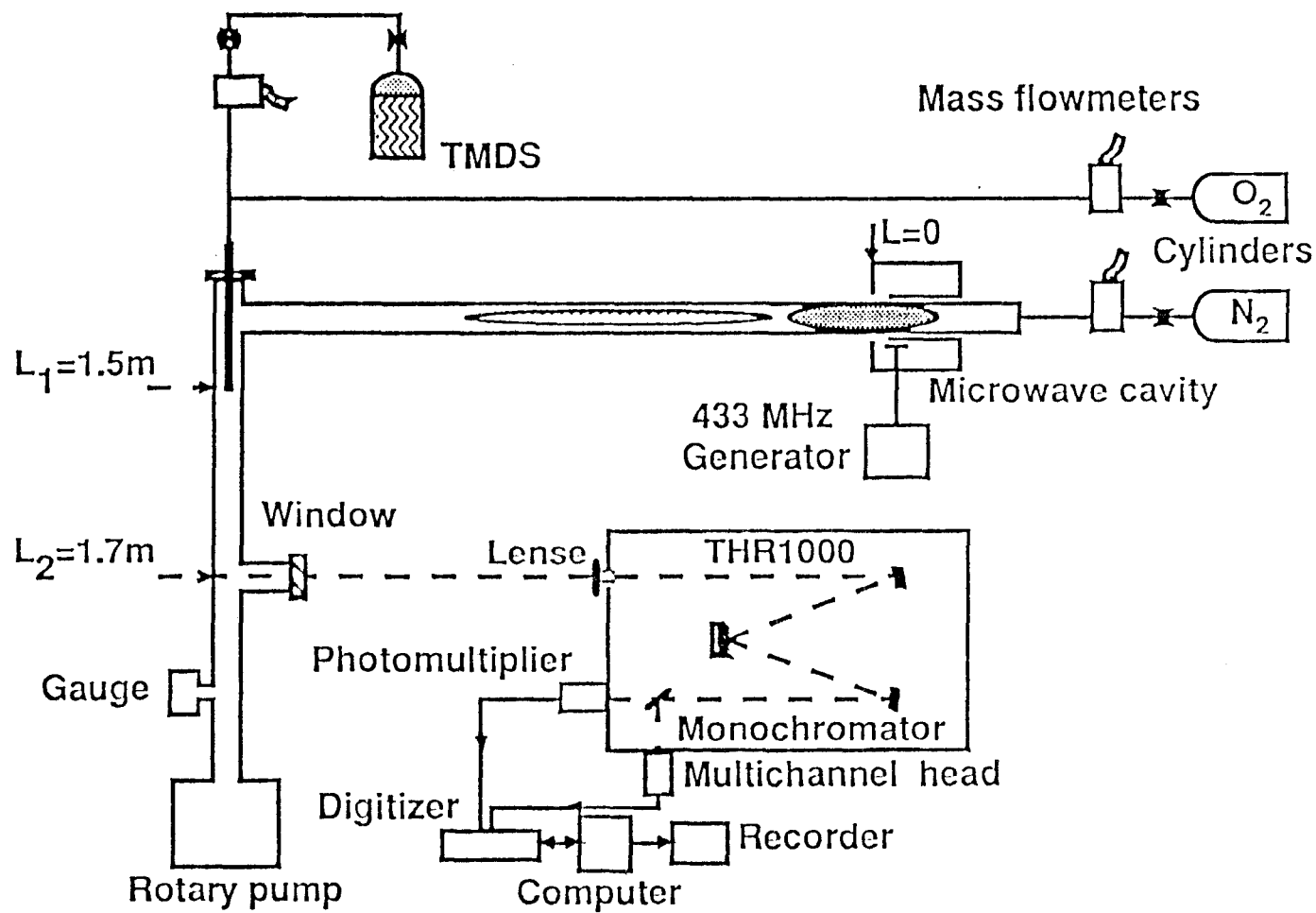


Fig.1. Experimental setup : reactor and spectroscopic device.

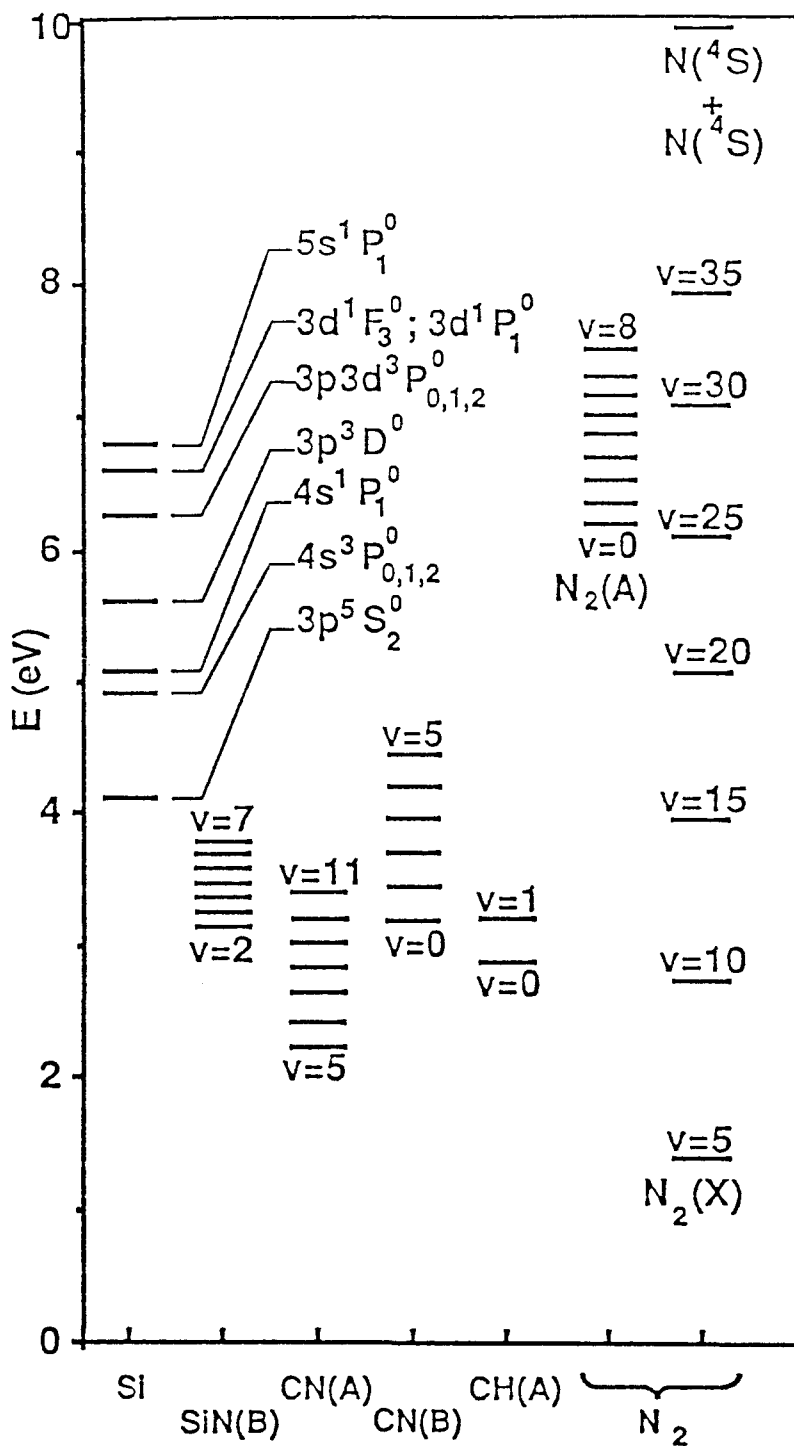


Fig.2. Comparison of potential energies of emitters involved in the TMDS/CRNP interaction energies of the different nitrogen excited states.

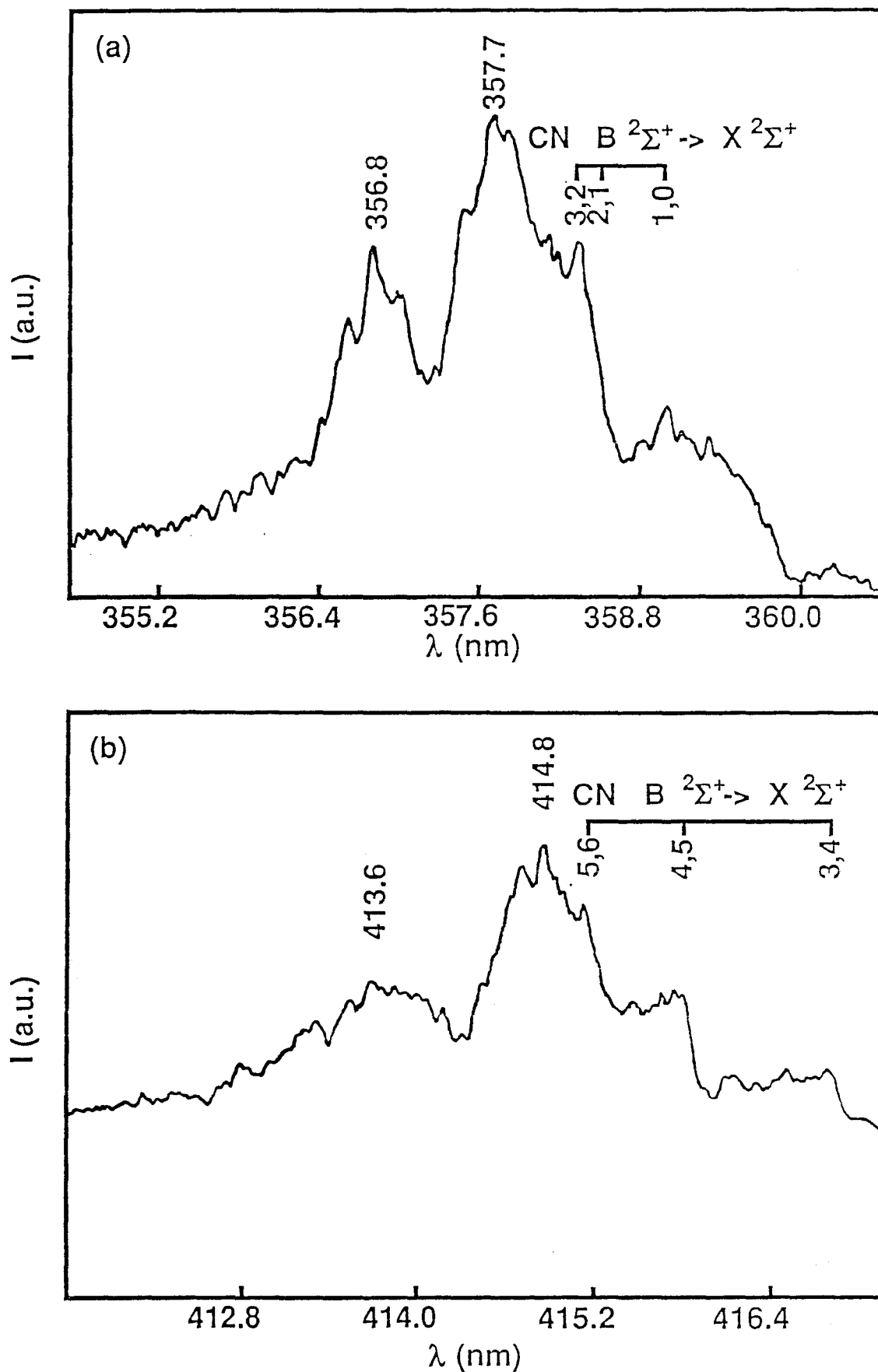


Fig.3(a,b). New emissions spectra.

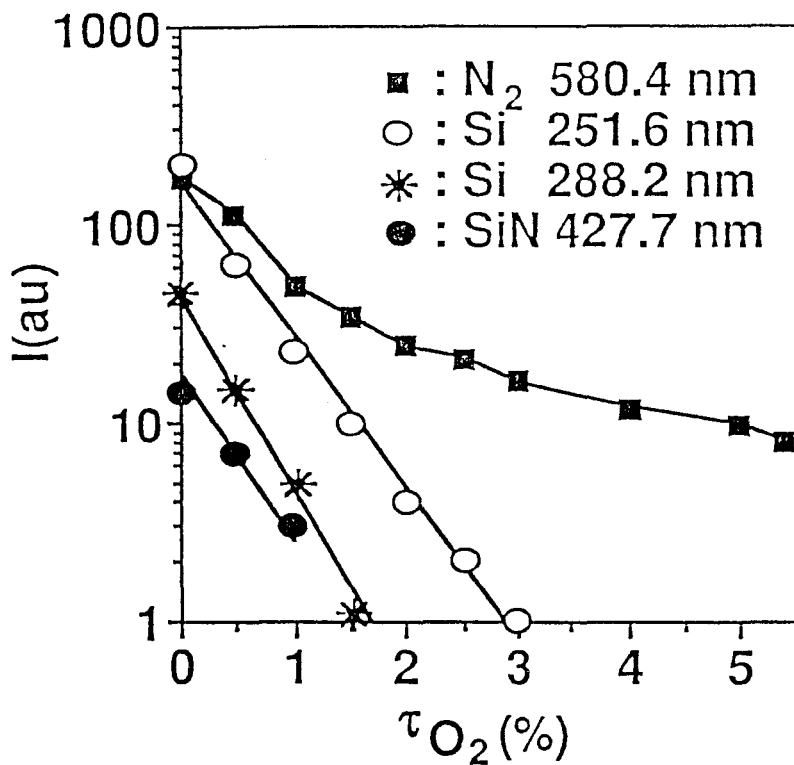


Fig.4. Evolutions of  $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$  11-7,  $Si(4s^3P_2^0 \rightarrow 3p^2^3P_2)$ ,  $Si(4s^1P_1^0 - 3p^1D_2)$ ,  $SiN(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+)$  5-5 transition intensities versus  $\tau_{O_2}$  in the TMDS/CRNP/ $O_2$  system.

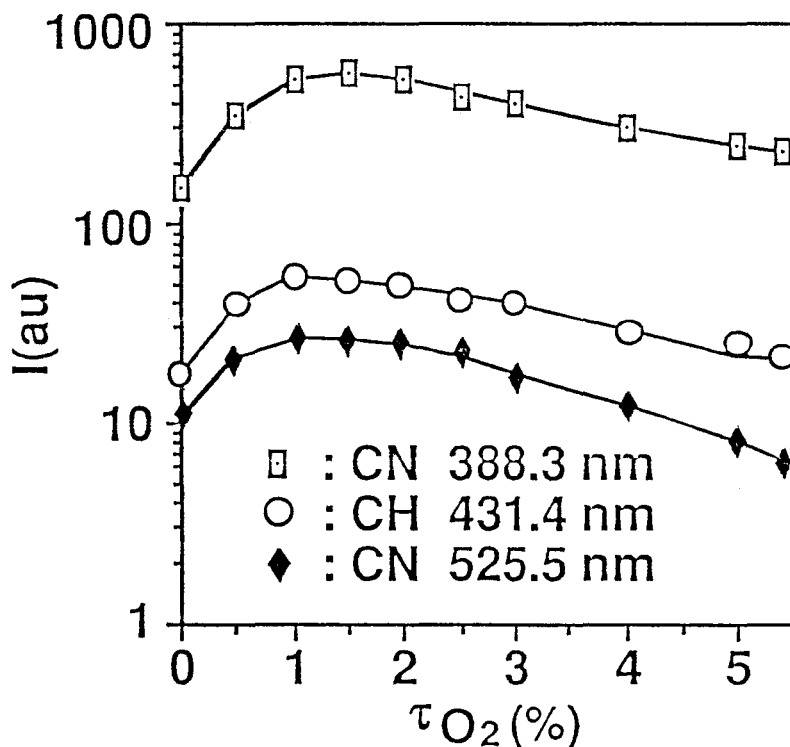


Fig.5. Evolutions of  $CN(B^3\Sigma \rightarrow X^2\Sigma)$  0-0,  $CN(A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma)$  5-0,  $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Sigma)$  0-0 band intensities versus  $\tau_{O_2}$  in the TMDS/CRNP/ $O_2$  system.

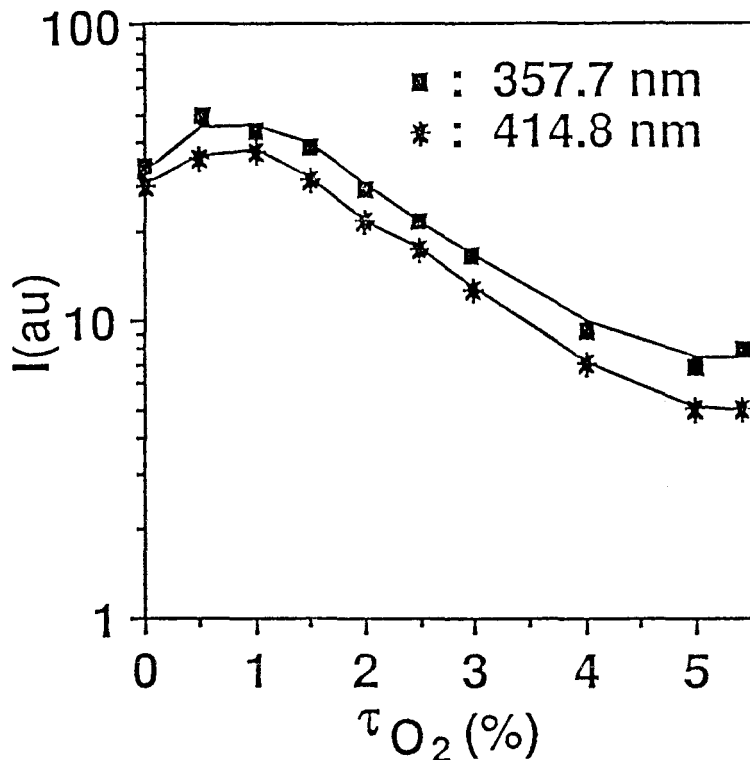


Fig.6. Variation of the new emissions intensities versus  $\tau_{O_2}$  in the TMDS/CRNP/O<sub>2</sub> system.

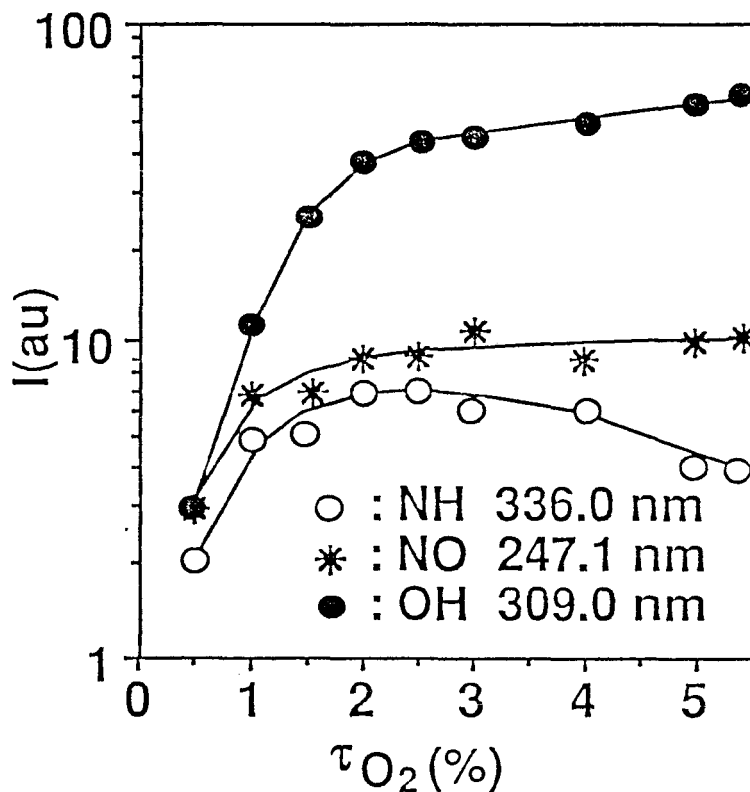


Fig.7. Evolution of OH( $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ ) 0-0, NO( $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ ) 0-2 NH( $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma$ ) 0-0 band intensities versus  $\tau_{O_2}$ .

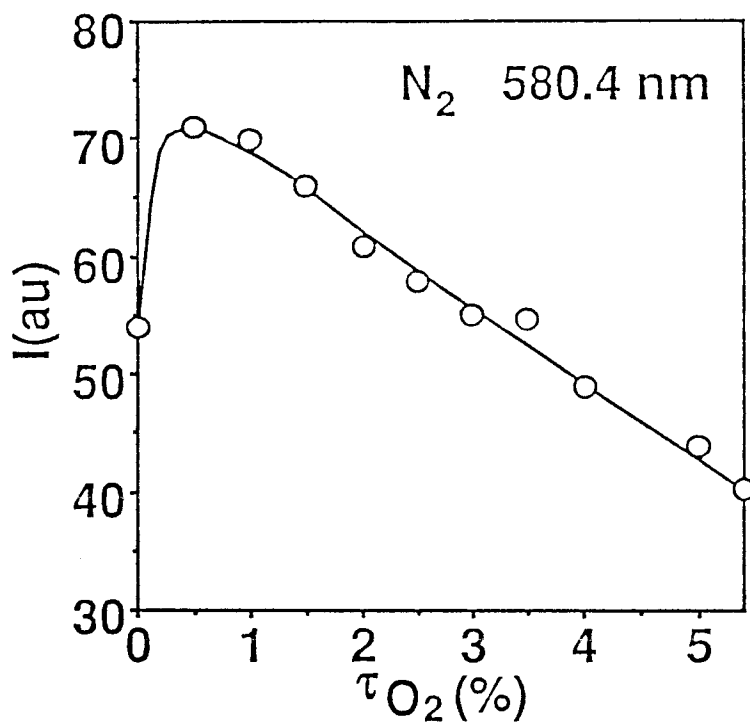


Fig.8. Variation of the  $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$  11-7 band intensity emitted in the CRNP/O<sub>2</sub> interaction versus  $\tau_{O_2}$ .  $P_{N_2} = 4.2$  hPa.

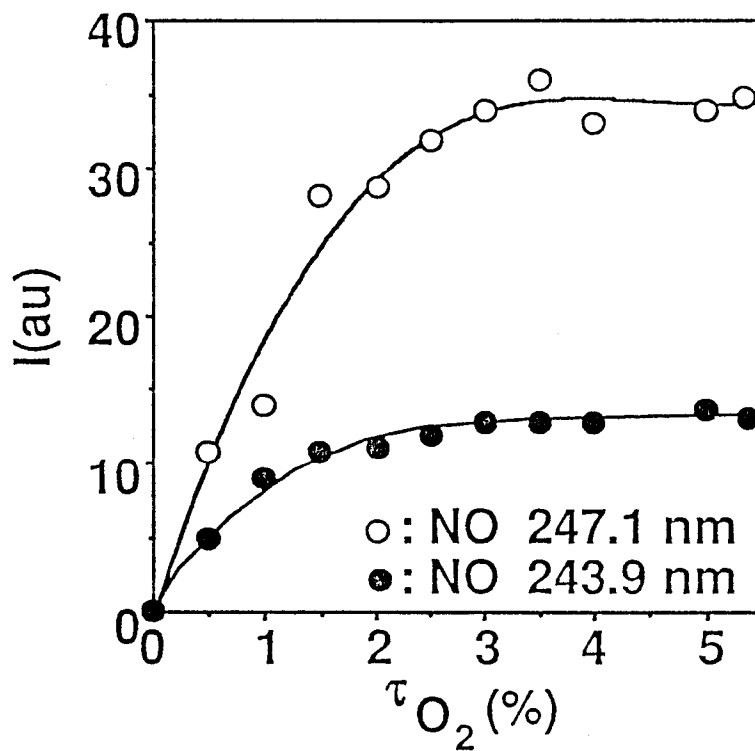


Fig.9. Variation of  $NO(A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi)$  0-2 and  $NO(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$  3-4 band intensities versus  $\tau_{O_2}$  in the CRNP/O<sub>2</sub> system.

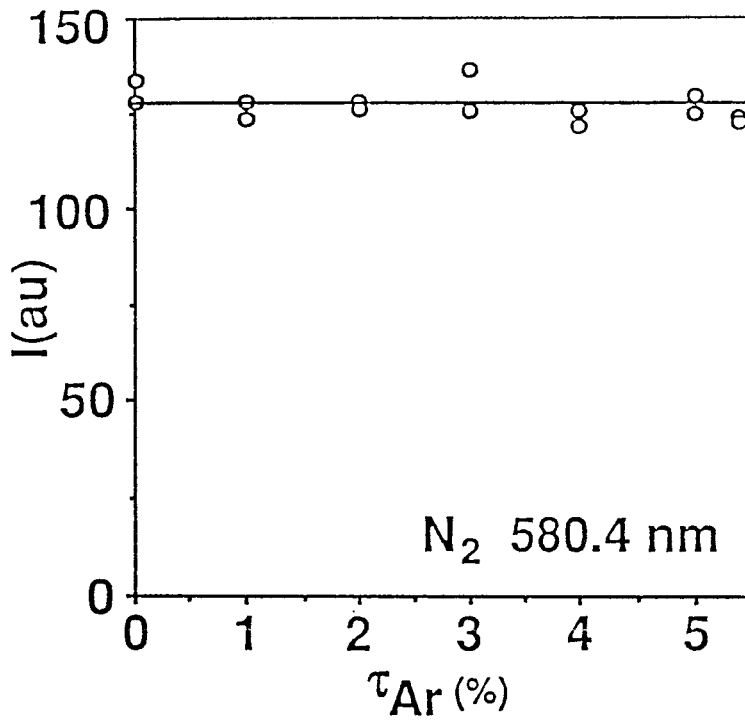


Fig.10. Evolution of the  $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$  11-7 band intensity emitted in the CRNP/TMDS/Ar system versus  $\tau_{Ar}$ .



## II - Cold Remote Nitrogen Plasma Polymerization from 1.1.3.3-Tetramethyldisiloxane / Oxygen Mixture

F. Callebert\*, Ph. Supiot\*, K. Asfardjani\*, O. Dessaux\*, P. Goudmand\*, P. Dhamelincourt\*\* and J. Laureyns\*\*

\*Laboratoire de Physicochimie, de l'Energétique et des Plasmas, LPCEP, Université des Sciences et des Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

\*\*Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, LASIR, CNRS UPR 2631L, Université des Sciences et des Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

### SYNOPSIS

Cold Remote Nitrogen Plasma (CRNP) selectively reacts with silane terminated organosiloxane compounds like the 1.1.3.3-tetramethyldisiloxane to give polymeric layers. Deposition rate measurements, FT-IR and Raman spectroscopy were performed. The chemical composition of the deposited film is closely dependent on the reactive gas composition and its flowing conditions. An original effect of dioxygen addition in the non-ionic reactive media is pointed out: dioxygen addition leads to a fast and highly hydrocarbonated polymer formation with a nitrogen fixation in a silazane structure. Polymerization is described by a model where  $\equiv\text{Si-O}^\bullet$  type radicals are the critical reactant. A global mechanism is proposed involving active species of the CRNP in initiation step of hydrogen abstraction and the nitrogen triplet state molecule  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$  in methyl abstraction on  $\equiv\text{Si}^\bullet$  type free radical. Dioxygen adjunction appears to limit the methyl abstraction steps. The efficient direct oxygen reaction on free radicals leads to an increase of the  $\equiv\text{Si-O}^\bullet$  radical density and, consequently of the average length of the growing polymeric fragments. Nitrogen fixation, involving oxygenated species, is discussed. Under defined conditions, a highly hydrophobic polymeric film is obtained with a volumic mass of  $1.34 \text{ g / cm}^3$  and a deposition rate of about  $12 \text{ mg / cm}^2 \text{ h}$  corresponding to a growth rate of  $200 \text{ \AA / s}$ .

### KEY WORDS

Cold Remote Nitrogen Plasma, siloxane,  $\text{N}(^4\text{S})$ ,  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ , oxygen, plasma polymerization, FT-IR spectroscopy, Raman spectroscopy

## INTRODUCTION

Plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) under pressure between  $10^{-2}$  and  $10^{-1}$  hPa have been subjected to numerous previous works<sup>1</sup>. Primary physicochemical processes in discharge involve electronic excitation and ionization of molecules by rapid electrons and high energy UV photons. They lead to free radicals formation and their homogeneous and heterogeneous phases recombination involve the growth of a polymeric film deposit.

This PECVD process is not selective for the polymerization precursor gas<sup>2-4</sup>; it has a poor deposition rate<sup>5</sup> by the fact of etching induced by electron and ion bombardment phenomena. Under such conditions, the deposition rate does not exceed  $0.6 \text{ mg / cm}^2 \text{ h}$  for organosiloxane compounds<sup>6</sup>.

We have developed an other trend for plasma deposition induced by Cold Remote Nitrogen Plasma<sup>7</sup> (CRNP). Specific industrial aspects of those plasma polymers have been protected by an international patent application<sup>8</sup>. This reactive and energetic media is obtained by flowing extraction of excited species from a microwave discharge under a pressure ranging from 3 to 20 hPa. Its reactivity is mainly due to long-lived particles : ground state atoms  $\text{N}(^4\text{S})$ , metastable triplet state  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  and ground state vibrationally excited  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)_v$  molecules. This highly thermodynamic non-equilibrium medium does not contain any electrons or photons with an energy sufficient to break chemical bonds. It can be obtained in large volumes<sup>9</sup>.

Organosiloxane compounds polymerization is described in the present paper. Their polymerizations by PECVD have been studied in numerous previous papers<sup>6,10-16</sup>.

CRNP offers advantages gathered in this study:

- no etching of the deposit by reactive species, leading to a higher deposition rate,
- the low viscosity of the non-ionic reactive media offers a good deposition homogeneity even on complex surfaces,
- CRNP treatment of the target surface increases adhesion of the deposited layer.

We will expose successively:

- observations and experimental results on the deposition rate versus the nature of the organosiloxane compound (M) and the reactive gas (RG) composition where RG is the mixture M+(Ar or O<sub>2</sub>). The important role of the ground state dioxygen molecule is pointed out,
- results concerning the influence of the RG composition on the physicochemical characteristic properties of the deposited layer.

## **EXPERIMENTAL**

### **General device**

Fig.1 shows the experimental setup of a CRNP assisted deposition reactor. Nitrogen is introduced, under 4.8 hPa at a flow rate of 1.8 slpm in a pyrex discharge tube of 33 mm outer diameter. Discharge plasma (CRNP precursor) excitation is created either with a 433 MHz excitation using a Dupret-Sommer<sup>8</sup> coaxial coupling device or with a Moreau type rectangular coupling device<sup>17</sup> at 2450 MHz. The discharge power is, in the co-current reactor, 300 W at 433 MHz and 700 W at 2450 MHz in the counter-current reactor.

The gas containing excited species is extracted from the discharge zone by a primary pump, Alcatel 33 m<sup>3</sup> / h. RG is injected in the reaction chamber, 1.5 m downstream the discharge in order to avoid retrodiffusion towards the discharge. Photoluminescence effects from the intense glow of the discharge are removed by a light-trap before the reaction chamber. Under those conditions, the nitrogen atoms density, estimated by NO titration, is about 1.10<sup>14</sup> atoms / cm<sup>3</sup>.

Nitrogen and argon are Air Liquide "U" grade, oxygen is Air Liquide "C" grade. The pressure of the reactive media is controlled by an Edwards PRH 10 Pirani type vacuum gauge. The flow rates of gases are regulated by Alphagaz RDM 280 mass flow regulators (MFR).

Monomers are 1.1.3.3-tetramethyldisiloxane 97% (TMDS) and hexamethyldisiloxane 97% (HMDS) purchased from Aldrich Chemical Co.. Monomer flow rate can be regulated from 0 to 160 sccm. Deposits are obtained on 5 cm<sup>2</sup> glossy aluminium disks and analysed by a Perkin-Elmer

FT-IR 1600 spectrometer with a 15° specular reflexion device and by a Dilor XY Raman microspectroscope. The Raman exciting source is the green line at 514.5 nm of an ionized argon laser. The deposition rate ( $V_D$ ) is evaluated by gravimetric determination and the thickness by a Alpha-Step piezoelectric stylus. Surface energy is evaluated by water drop contact angle measurement. The CRNP / RG reaction is followed by a Jobin-Yvon THR 1000 UV-VIS spectrometer.

### **Influence of reactor geometry**

This study has pointed out the mostly important influence of the reactive gas mixture on physicochemical properties, kinetic and localization of the deposit.

Two reaction set-up are used in this study

- a co-current reactor where the target is located normally to the flow, described in a previous paper<sup>18</sup>,
- a counter-current reactor where the target lays in the axis of the main gas flow (fig.1). A coplanar target network is then used to determine the precise location of the deposit.

## **RESULTS**

### **General considerations**

TMDS or HMDS injection in the CRNP involves a lilas chemiluminescence. The gas phase reaction of TMDS has been previously described<sup>18</sup>. The adjunction of argon to TMDS, at a flow rate from 0 to 150 sccm, does not modify the chemiluminescence; but, under the same conditions, dioxygen adjunction to TMDS leads to an intensification and a modification of volumic chemiluminescence phenomena.

No significant deposit is observed by HMDS injection in the CRNP, even with a vector gas. Furthermore, TMDS gives a deposit, with high deposition rate.  $V_D$  increases with dioxygen addition.

We will study the influence of TMDS / O<sub>2</sub> mixture on  $V_D$ , the FT-IR and Raman spectroscopy of the deposit.

### **V<sub>D</sub> in the co-current reactor**

In order to obtain homogeneous deposits, the target is located at 20 cm of the injector inlet. An adhesive hard film as well as an oily deposit can be obtained by variation of the O<sub>2</sub> flow rate in the reactive gas.

Fig.2 shows the oily and film region versus oxygen and monomer flow rates ( $\phi_{O_2}$  and  $\phi_{TMDS}$  respectively). A transition zone appears between the two types of deposits.

Fig.3 shows that, at constant  $\phi_{TMDS}$ , V<sub>D</sub> is enhanced when  $\phi_{O_2}$  increases and allows to tell the oily deposit from the film deposit.

The same result is given on fig.4 where  $\phi_{O_2}$  is kept constant. Fig.5 and Fig.6 represent respectively the influence of the stoichiometric parameter  $\tau_{TMDS}$  on V<sub>D</sub> for various  $\phi_{TMDS}$  (fig.5) and  $\phi_{O_2}$  (fig.6) where  $\tau_{TMDS}$  is given by:

$$\tau_{TMDS} = \frac{\phi_{TMDS}}{\phi_{TMDS} + \phi_{O_2}}$$

Under specific conditions, a hard film deposit can be obtained at a V<sub>D</sub> of 12 mg / cm<sup>2</sup> h. Thickness measurements, by the threshold method, give V<sub>D</sub> range of 200 Å / s, corresponding volumic mass being 1.34 g / cm<sup>3</sup>.

### **V<sub>D</sub> in the counter-current reactor**

In a such geometry, a point and a stopping area of gaseous flows appear. In this area, the flows are locally instable, leading to a high heterogeneity of the deposit.

V<sub>D</sub> is then dependent of the spacial location of the target from the injector inlet. V<sub>D</sub> reaches a maximum value in the stopping area and rapidly decreases downstream the injector inlet (fig.7). Water drop contact angle measurements show high values ( $\theta_w > 160^\circ$ ) on the deposit obtained in the stopping area and lower, similar to those obtained on silica ( $\theta_w \sim 50^\circ$ ), on the deposit obtained downstream of the injection zone.

## SPECTROSCOPIC RESULTS

### FT-IR and Raman analysis of plasma polymers in the co-current reactor

Chemical composition is closely dependent on  $\tau_{\text{TMDs}}$ . Fig.8 shows FT-IR 15° specular reflexion spectra of deposits without dioxygen addition. The increase of  $\phi_{\text{TMDs}}$  does not affect spectral characteristics: a sharp band assigned to the  $\text{CH}_3$  symmetric bending mode strongly coupled with Si-C stretching and H-Si-C bending motions<sup>19</sup> appears at 1270  $\text{cm}^{-1}$  and is characteristic of  $\text{Si}(\text{CH}_3)_1$  in a polysiloxane structure. Correlatively, the band observed at 800  $\text{cm}^{-1}$  is characteristic of a H-Si-C bending motion. The polymeric structure is evidenced by a broad band appearing between 1000 and 1150  $\text{cm}^{-1}$  which is assigned to the Si-O-Si stretching mode<sup>20</sup>.

At constant  $\phi_{\text{O}_2}$  (4 sccm) and for an increase of  $\phi_{\text{TMDs}}$ , a progressive intensification of the bands appearing in the 1410-1450  $\text{cm}^{-1}$  range is observed. These bands are characteristic of the bending modes of the methyl groups (fig.9). The bands observed at 2125 and 2215  $\text{cm}^{-1}$  are characteristic of Si-H stretching modes. The increase of the intensity of this last band with  $\phi_{\text{TMDs}}$  is indicative of the modification of the environment of the silicon atom linked to an hydrogen atom. NH group is evidenced by its vibration band at 3380 and 945  $\text{cm}^{-1}$ . A complex broad spectroscopic structure between 1170 and 1000  $\text{cm}^{-1}$  can be explained by the overlapping of the absorption of Si-O-Si and Si-NH-Si groups. This structure is accompanied, for high  $\phi_{\text{TMDs}}$ , by an increase of Si-NH-Si structure and a weakening of Si-O-Si absorption.

When dioxygen concentration is getting higher in the reactive media at fixed  $\phi_{\text{TMDs}}$  (20 sccm) (fig.10), an absorption band at 3400  $\text{cm}^{-1}$ , is observed which broadens and gradually transforms into a large band in the range of 3400-3300  $\text{cm}^{-1}$ . This one is assigned to an hydrogen bonded Si-OH group. Simultaneously, the band corresponding to the antisymmetric stretching mode of the methyl group sharpens and band corresponding to the symmetric bending of the methyl group, strongly coupled to Si-C stretching and H-Si-C bending motions, appear respectively at 1260 and 1250  $\text{cm}^{-1}$  for  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  and  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ .

Oily deposit FT-IR spectrum (fig.10f) does not show any evolution of the global structure of the polymer versus  $\phi_{\text{TMDs}}$  or  $\phi_{\text{O}_2}$ . A very intense absorption of Si-OH and Si-NH groups, a sharp band at  $1250\text{ cm}^{-1}$ , previously assigned to a Si-C stretching -  $\text{CH}_3$  bending mode in  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , a band at  $2130\text{ cm}^{-1}$  assigned to SiH motions and a non-assigned broad band at  $1660\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$  are the main characteristics of this deposit. The last band is systematically evidenced in CRNP assisted polymerization of silazanes.

Those spectroscopic results fit well with the micro-Raman spectrometry. Fig.11 shows the Raman spectra of fused silica (fig.11a), deposit without dioxygen addition (fig.11b) and deposit with dioxygen addition (fig.11c). The deposit without dioxygen addition differs from fused silica by the appearance of bands located at  $2904$  and  $2965\text{ cm}^{-1}$  which correspond to the symmetric and anti-symmetric stretching modes of the methyl groups. The band corresponding to the symmetric stretching mode of R-Si-O-Si-R is not observed. However, for the deposit with oxygen addition, a band at  $491\text{ cm}^{-1}$  corresponding to this mode appears clearly. Correlatively, bands are observed at  $171$ ,  $687$  and  $786\text{ cm}^{-1}$  which correspond to C-Si-O bending, Si-C stretching and H-Si-C bending motions, respectively. At last, bands corresponding to the bending modes of the methyl groups are observed at  $1260$  and  $1408\text{ cm}^{-1}$ .

### FT-IR analysis of plasma polymers in the counter-current reactor

Fig.12 shows FT-IR spectra of deposits in the stopping area (fig.12a) and downstream the injector inlet (fig.12b) where only bands assigned to stretching modes of methyl groups ( $2960\text{ cm}^{-1}$ ), Si-C stretching -  $\text{CH}_3$  bending modes in  $\text{Si}(\text{CH}_3)_1$  ( $1270\text{ cm}^{-1}$ ) and Si-O-Si antisymmetric stretching modes (between  $1150$  and  $1010\text{ cm}^{-1}$ ) are present.

The deposit obtained in the stopping area (fig.12a) shows a broad absorption band between  $3500$  and  $3300\text{ cm}^{-1}$  due to an overlapping of the OH band in silanol and the NH band in silazane. Methyl absorption bands are drastically more intense (CH stretching mode at  $2960\text{ cm}^{-1}$  and CH bending mode at  $1410\text{ cm}^{-1}$ ). The bands corresponding to Si-C stretching -  $\text{CH}_3$  bending modes are more complex and are a mixture of the bands assigned to CH in  $\text{Si}(\text{CH}_3)_1$  ( $1270\text{ cm}^{-1}$ ) and in  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  ( $1250\text{ cm}^{-1}$ ). The Si-O-Si band is broader and more complex too. The two bands observed at  $1170\text{ cm}^{-1}$  and

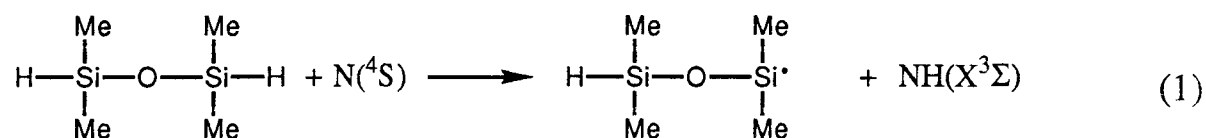
950  $\text{cm}^{-1}$  confirm the hypothesis of a silazane Si-NH-Si structure formation in the process with oxygen contribution.

## DISCUSSION

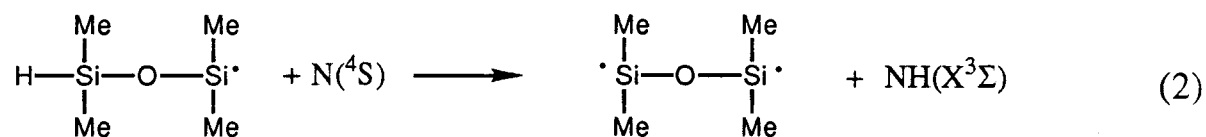
The results of the gas phase spectroscopic study<sup>18</sup> and the present spectroscopic analysis allow to propose successive steps. The first is an initiation step involving a  $\text{N}(^4\text{S})$  attack in an hydrogen abstraction, which is common for both CRNP / TMDS and CRNP / TMDS /  $\text{O}_2$  systems. Propagation steps are closely dependent, in each system, on the interaction mode of the energy carrier like  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$ ,  $\text{N}(^4\text{S})$  or its recombination products. In presence of dioxygen, the situation is quite complicated by the fact that the kinetics of the reaction between the CRNP and dioxygen is not clear and requires some further experimental and theoretical research. Moreover, in the CRNP / TMDS /  $\text{O}_2$  system, an active role of dioxygen in polymerization processes is given, interpreting more closely the spectacular enhancement of the deposition rate and the chemical deposit structure modification.

### $\text{N}(^4\text{S})$ initiated mechanisms common to both CRNP / TMDS and CRNP / TMDS / $\text{O}_2$ systems

Those mechanisms occur either with or without dioxygen in the reactive media. The first reaction is an initiation step which consists in an hydrogen abstraction by the  $\text{N}(^4\text{S})$  attack.



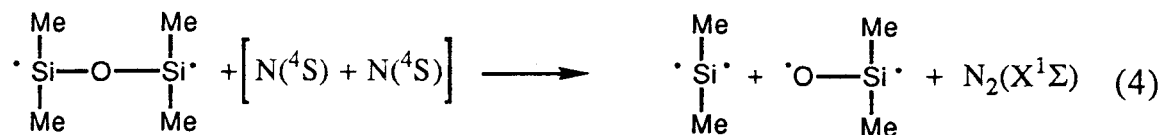
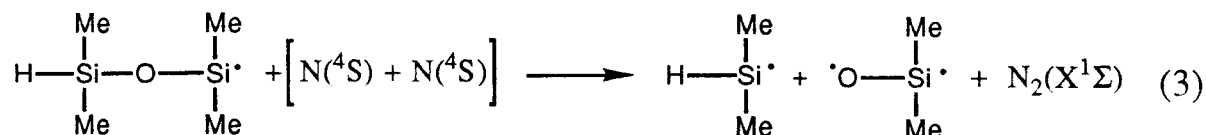
This step can be followed by a second hydrogen abstraction by  $\text{N}(^4\text{S})$  leading to the diradical formation:



The monoradical or the diradical which originates respectively from (1) or from (2) can lead to a fragmentation process by collision with two nitrogen

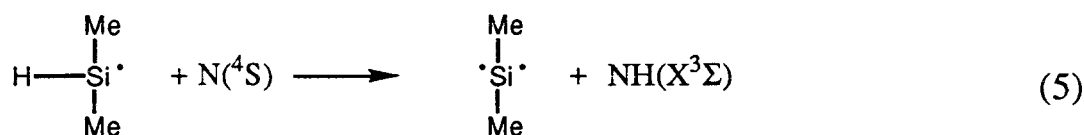


atoms N(<sup>4</sup>S). This fragmentation can be reinforced by the inductive effect of the methyl groups:

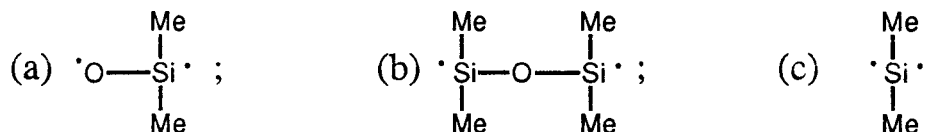


Each process (3) or (4) is meant to be the global scheme of a probable two steps reaction where two N(<sup>4</sup>S) atoms are successively involved.

The H-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si<sup>•</sup> radical is able to react with N(<sup>4</sup>S) by an hydrogen abstraction as follow:



The main patterns induced by the monomer degradation are:



The (a) radical or its isomeric form, the dimethylsilanone (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si=O which is expected to be the main dissociation product of TMDS<sup>21</sup>, is known to be highly reactive, promoting polymerization and by its insertion into other chemical bonds<sup>22</sup>.

### Mechanisms in the CRNP / TMDS system

The silica-like structure of the deposit (fig.11b) implies an efficient methyl removing. It can be achieved by N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ) and/or N(<sup>4</sup>S) + N(<sup>4</sup>S) which interaction with the intermediate radicals (a), (b) and (c), gives successive steps of one methyl abstraction leading mainly to <sup>•</sup>O-Si:, :Si-O-Si: and :Si: radicals.

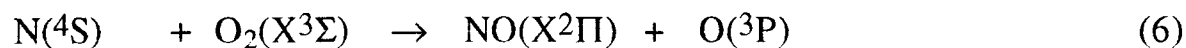
The probable higher reactivity of  $N_2(A^3\Sigma)$  with respect to free radicals, compared to that of  $N(4S)$ , balances its much lower concentration. The estimated  $N(4S)$  concentration of about  $10^{14}$  atoms /  $cm^3$  implies, for  $N_2(A^3\Sigma)$ , a steady state concentration, with respect of the kinetic of its well known major creation and destruction processes<sup>23,24</sup>, of about  $10^9$  molecules /  $cm^3$ . The hydrogen abstraction for TMDS, in the initiation step, is more efficient than methyl abstraction for HMDS. A much lower free radical production is expected in the last case. It is confirmed by the poor deposition rate in the CRNP / HMDS system. A conclusion is that methyl abstraction by  $N_2(A^3\Sigma)$  requires free radicals to occur.

The deposit shows a highly cross-linked structure which can be understood by the recombination of short and multiradicalar fragments. A more drastical requirement is the existence of a radical with an available oxygen site for creation of the "O" bridge of the silica-like structure. Among (a), (b) and (c) patterns, the only radical which fulfils this point is (a). The (b) Si-O-Si pattern can, hence, be considered as a main source of (a) type radicals by processes (3) and (4). Indeed, the remaining of the methyl abstracted (b) type radical fits well with the silica-like structure, but its direct deposition requires more methyl abstraction than for the (a) or (c) type radicals. It is reasonable to think that (b) does not play an important role in the polymerization process in itself. This remark implies that processes (3) and (4) are very efficient. It can be noted that the small radicals polymerization is consistent with the moderate deposition rate observed. The (c) pattern fragmentation is assumed to be the way of production of silicon atoms, which emission lines have been observed<sup>18</sup>. The other produced radicals, as  $CH_3$ , react rapidly with the CRNP to give diatomic molecules such as CN or CH. The last gaseous products diffuse towards the walls of the reactor and are evacuated by the pumping.

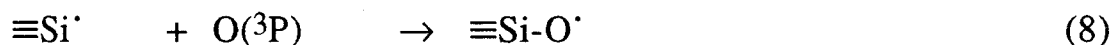
#### **CRNP / TMDS / O<sub>2</sub> system: Mechanisms induced by oxygen adjunction**

The significant fact of this dioxygen addition on the deposit structure is the high remaining of methyl groups in  $>Si-(CH_3)_2$ . Other distinctive features are the intensification of hydrogen bonded silanol  $\equiv Si-OH$  vibration and the

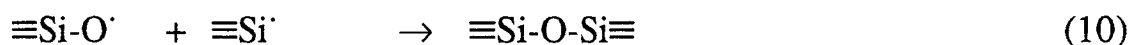
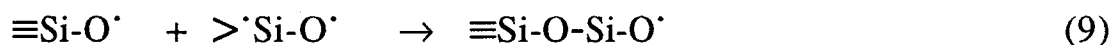
surprising selective nitrogen fixation in a silazane  $\equiv\text{Si-NH-Si}\equiv$  function. It would, a priori, appear that dioxygen  $\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma)$  addition inhibits reaction such methyl abstraction, but the real situation is rather complicated by efficient gas phase reactions<sup>25</sup> such:



The  $\text{O}(^3\text{P})$  oxygen atoms are known for their reactivity with respect to either hydrogenated molecules or radicals. They are, indeed, in competition with  $\text{N}(^4\text{S})$  and  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$  in the initiation steps and methyl abstraction. The  $\text{O}(^3\text{P})$  induced hydrogen abstraction leads to OH and  $\text{H}_2\text{O}$ . So, oxygen fixation can occur by the rapid reaction:



The  $\equiv\text{Si-O}^\cdot$  radicals which originates from (8) are able to participate to polymerization processes in a very efficient manner. It can be noted that those radicals can be formed whatever is the initial radical length. Consequently, (b) and (c) type radicals can play an active role on the polymerization processes:

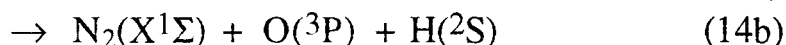
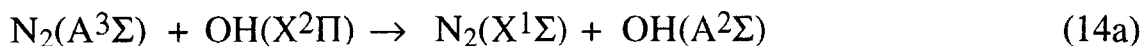
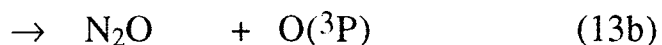
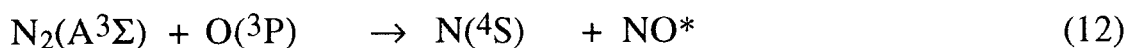


Reaction (10) can be proposed as a termination step. The probable high OH concentration allows to assume another termination way like:



As mentioned above, the gas phase OH density increases with  $\phi_{\text{O}_2}$  promoting mainly reaction (11). A consequence is the observation of the intensification of the hydrogen bonded silanol vibration in the FT-IR spectra (fig.10).

The inhibition of reaction of methyl abstraction may originate from the consumption of  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$  or its precursors by reaction such as (6) and (7) or reactions<sup>26,27</sup> like:



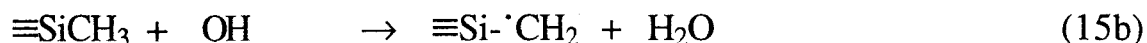
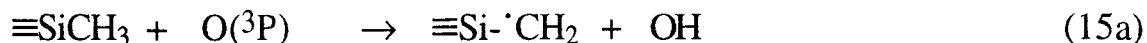
These global considerations allow a good understanding of the polysiloxane spectroscopic behaviour of the deposit. This model is also in quite good agreement with the spectacular enhancement of  $V_D$ .

Oily deposit occurrence, when  $\phi_{\text{Tot}} = \phi_{\text{O}_2} + \phi_{\text{TMDS}}$  increases, is well explained by quick OH termination reaction (11) of short chains. The efficient termination leads to the dropping of the crosslinking degree, and then, of the volumic mass of the bulk material. This hypothesis is confirmed by the relative low volumic mass of the oily deposit ( $1.13 \text{ g / cm}^3$ ) which is intermediate between the polydimethylsiloxane volumic mass ( $0.92$  to  $0.98 \text{ g / cm}^3$ ) than the hard film volumic mass ( $1.34 \text{ g / cm}^3$ ). The  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  groups at chain ends are assumed to arise in the reaction of  $\cdot\text{CH}_3$  on  $-\cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  or by a rearrangement of the bulk material.

### Nitrogen fixation in the CRNP / TMDS / O<sub>2</sub> system

Nitrogen fixation has been evidenced by FT-IR. Unfortunately, this technic does not allow a quantitative measurement of the N / O ratio in the deposit. This nitrogen fixation is a surprising feature of our results. Indeed, no nitrogen fixation is observed in the deposit from the CRNP / TMDS system. Moreover, the destruction of  $\equiv\text{Si}-\cdot\text{NH}$  radicals by reactive species of the CRNP is not very efficient because of its remaining in the tetramethyl-disilazane / CRNP assisted polymerization<sup>28</sup>. In our case, the direct NH reaction on  $\cdot\text{Si}\equiv$  radical is then unrealistic. These considerations and the increase of Si-NH-Si vibration in the FT-IR spectra versus  $\phi_{\text{O}_2}$  (fig.10) allow to propose that the nitrogen fixation needs an oxygenated intermediate to

occur. OH appear to be a probable candidate for this nitrogen fixation by the known reaction scheme<sup>29</sup>:

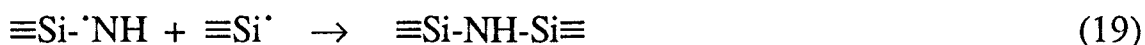


The  $\equiv\text{Si}\cdot\text{CH}_2$  radical which originates from (15) can react by the successive processes and promotes nitrogen fixation:



This last radical can be decomposed, giving  $\equiv\text{Si}\cdot\text{CH}_2$  and  $\text{:N-Si}\equiv$  radicals.

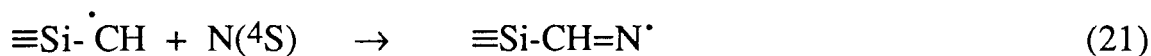
$\equiv\text{Si-N:}$  can react to give silazane function by its recombination with another  $\equiv\text{Si}\cdot$  radical by the processes:



An interesting feature of the FT-IR spectrum for high  $\phi_{\text{O}_2}$  (fig.10f), is the appearance of an absorption band in the range of 1660-1680  $\text{cm}^{-1}$ . This band cannot be easily attributed. The  $>\text{C}=\text{N}$ - absorption band in  $\equiv\text{Si-CH}=\text{N}$ -group can be proposed by analogy to the  $>\text{C}=\text{N}$ - absorption band in the chromophore  $\phi\text{-CH}=\text{N-R}$  (1654  $\text{cm}^{-1}$ ) and in aliphatic compounds  $\text{R-CH}=\text{N-R}$  (1673  $\text{cm}^{-1}$ ). Under those conditions, the OH concentration is meant to be important enough to lead to a similar reaction to (15):



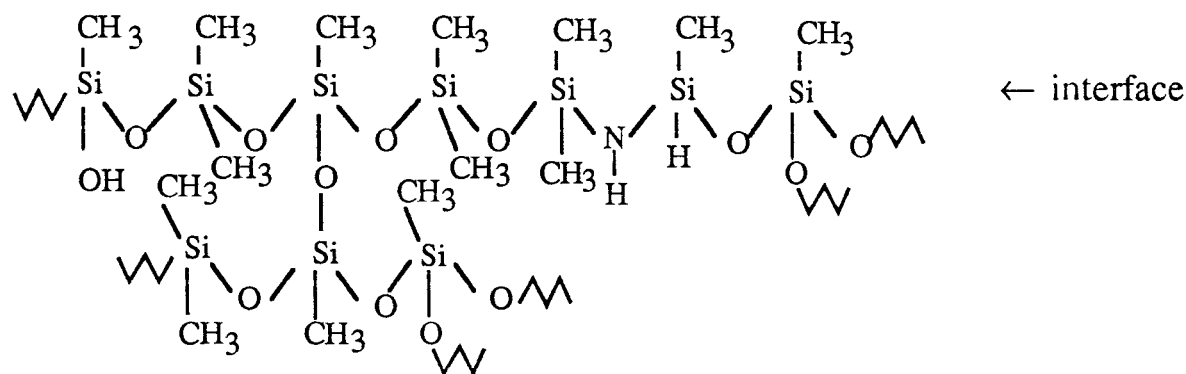
Nitrogen fixation on the diradical  $\equiv\text{SiCH}\cdot$  allows a good explanation of the  $>\text{C}=\text{N}$ - absorption band observed in the FT-IR spectrum:



### Flowing dependence of deposit formation

Experimental results show that the maximal  $V_D$  is obtained in the stopping area of the counter-current reactor where the flows speed is minimized. This characteristic can be interpreted by the very good homogeneity of the reaction zone which can optimize the radicals collision probability. In this case, the deposit presents a very low superficial energy due to a specific surface structure. This low superficial energy can be assumed by a preferential orientation of apolar methyl groups outside the interface. This particular geometrical distribution is allowed by an efficient piling up of molecular fragments.

The crosslinking of these fragments involves a conformational rearrangement of cumbersome radicals as  $\text{CH}_3$  outside of the interface as follow:



### CONCLUSION

Cold Remote Nitrogen Plasma assisted polymerization of siloxanes allows to obtain polymeric layers. This selective process is only efficient for silane terminated organosiloxane molecules.  $V_D$  are 10 to 100 times higher than in discharge plasma processes with the same compound and for a similar volumic mass range.

For both CRNP / TMDS and CRNP / TMDS /  $\text{O}_2$  systems studied, a reactions model has been developed involving an hydrogen abstraction from

monomer by formation of a  $\equiv\text{Si-O}^\bullet$  type radical which is the major polymerization promoter.

In the binary system, this last radical is mainly produced, after hydrogen abstraction by  $\text{N}(^4\text{S})$ , by the fragmentation of the Si-O-Si pattern induced either by  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$  or  $\text{N}(^4\text{S})$ .

In presence of dioxygen, this fragmentation mechanism is overshadowed by direct oxygen atom fixation on  $\equiv\text{Si}^\bullet$  terminations whatever the pattern length. The oxygen atoms are provided by oxygenated molecules dissociation products (eg.  $\text{O}_2$ , NO, OH, ...)

Methyl abstraction by  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$  is strongly inhibited by  $\text{O}_2$  adjunction. The increase of the radical polymeric fragment length with  $\text{O}_2$  adjunction, and consequently of the deposition rate, gives a good explanation to account for the remaining of the methyl groups on the deposit.

An important role of the hydroxyl radical (OH) is suggested in the termination processes and undirect nitrogen fixation.

This model is in quite good agreement with both the silica-like structure of the deposit obtained in the CRNP/TMDS system and the highly hydrocarbonated cross-linked polysiloxane network obtained in the CRNP/TMDS/ $\text{O}_2$  system.

It is clear that further investigations are required to corroborate this reactions model. A special effort should be done to support the multiradical intermediates mechanisms, both with spectroscopic diagnostics (Laser Induced Fluorescence, Electron Paramagnetic Resonance) and Mass Spectrometry measurements.

## REFERENCES

1. H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Acad. Press Inc., New York, 1985.
2. H. Yasuda and T. Hsu, *J. Polym. Sci. - Polymer Chem.*, **15**, 81 (1977).
3. M.R. Wertheimer and H.P. Schreiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2087 (1981).
4. M.R. Wertheimer, J.E. Klemberg-Sapieha and H.P. Schreiber, *Thin Solid Films*, **115**, 109 (1984).
5. H.V. Boenig, *Fundamentals in Plasma Chemistry and Technology*, Technomic Pub. Co., Lancaster-Basel, 1988.
6. G. Akovali and N. Dilsiz, *Polymer Eng. Sci.*, **30**, 485 (1990).
7. F. Callebert, O. Dessaux and P. Goudmand, *10th International Symposium on Plasma Chemistry*, Bochum, **3**, 2.3.3 (1991).
8. F. Callebert, C. Dupret, O. Dessaux and P. Goudmand, Intern. Patent Application, WO 92/03591 (1992).
9. O. Dessaux and P. Goudmand, *Congrès international Micro-Ondes et Hautes Fréquences*, Nice, **2**, 57 (1991).
10. G. Akovali and M.Y. Boluk, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 658 (1981).
11. A.M. Wrobel, M.R. Wertheimer, J. Dib and H.P. Schreiber, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A14** (3), 321 (1980)
12. A.M. Wrobel, J.E. Klemberg, M.R. Wertheimer and H.P. Schreiber, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A15** (2), 197 (1981)
13. E. Radeva, D. Tsankov, K. Bodev and L. Spassov, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
14. G. Akovali, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 662 (1981).
15. K. Kashiwagi, Y. Yoshida and Y. Muiyarama, *Jap. J. Appl. Phys.*, **30**, 1807 (1991).
16. A.M. Wrobel, M. Krysenki and M. Godziki, *Polymer*, **17**, 678 (1976).



17. G. Moreau, O. Dessaux and P. Goudmand, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16**, 1160 (1983).
18. P. Supiot, F. Callebert, O. Dessaux and P. Goudmand, *Plasma Chem. and Plasma Proc.*, **13** (3), 539 (1993).
19. J. Gnado and P. Dhamelincourt, *J. Raman Spectrosc.*, **24**, 63 (1993).
20. D.R. Anderson, in *Infra-red, Raman and Ultra-violet Spectroscopy, Analysis of silicone*, Wiley Interscience ed., New York, 1974.
21. S. Tobita and S. Tajima, *Organic Mass Spectrom.*, **25**, 39 (1990).
22. R.J. Buss, P. Ho and M.E. Weber, *Plasma Chem. and Plasma Proc.*, **13** (1), 61 (1993).
23. J.A. Meyer, D.W. Setser and W.G. Clark, *J. Chem. Phys.*, **76** (1), 1 (1972).
24. D.E. Shemanski, *J. Chem. Phys.*, **64** (2), 565 (1976).
25. A.N. Wright and C.A. Winkler, *Active Nitrogen*, Acad. Press ed., New York (1968).
26. M.P. Iannuzzi, J.B. Jeffries and F. Kaufman, *Chem. Phys. Lett.*, **87** (6), 570 (1982).
27. G.H. Ho and M.F. Golde, *J. Chem. Phys.*, **95** (12), 8866 (1991).
28. C. Jama, J.-D. Quensierre, P. Goudmand and O. Dessaux, *11th International Symposium on Plasma Chemistry*, Longborough, (1993)
29. R. Atkinson, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 863 (1991).

## FIGURES

Fig.1 - Experimental set-up: counter-current reactor.

Fig.2 - Co-current reactor: Film and oil region.

Fig.3 - Co-current reactor:  $V_D$  at fixed  $\phi_{\text{TMDs}}$  (in sccm): (a) 5; (b) 10; (c) 20; (d) 40; (e) 80; (f) 120; (g) 160.

Fig.4 - Co-current reactor:  $V_D$  at fixed  $\phi_{\text{O}_2}$  (in sccm): (a) 4; (b) 10; (c) 20; (d) 40; (e) 75; (f) 98.

Fig.5 - Co-current reactor:  $V_D$  vs stoichiometric parameter  $\tau_{\text{TMDs}}$  at fixed  $\phi_{\text{TMDs}}$  (in sccm): (a) 5; (b) 10; (c) 20; (d) 40; (e) 80; (f) 120; (g) 160.

Fig.6 - Co-current reactor:  $V_D$  vs stoichiometric parameter  $\tau_{\text{TMDs}}$  at fixed  $\phi_{\text{O}_2}$  (in sccm): (a) 4; (b) 10; (c) 20; (d) 40; (e) 75; (f) 98.

Fig.7 - Counter-current reactor: Longitudinal dependance of  $V_D$   
(a)  $\phi_{\text{TMDs}} = 120$  sccm; (b)  $\phi_{\text{TMDs}} = 120$  sccm,  $\phi_{\text{O}_2} = 20$  sccm.

Fig.8 - Co-current reactor: FT-IR spectra of deposit (TMDs without  $\text{O}_2$ ):  
(a)  $\phi_{\text{TMDs}} = 20$  sccm; (b)  $\phi_{\text{TMDs}} = 98$  sccm; (c)  $\phi_{\text{TMDs}} = 160$  sccm.

Fig.9 - Co-current reactor: FT-IR spectra of (a) monomer TMDs (ATR) and at fixed  $\phi_{\text{O}_2}$  (4 sccm) and for varying  $\phi_{\text{TMDs}}$  (in sccm): (b) 5; (c) 10; (d) 20; (e) 40; (f) 80; (g) 120; (h) 160.

Fig.10 - Co-current reactor: FT-IR spectra of (a) monomer TMDs (ATR) and at fixed  $\phi_{\text{TMDs}}$  (20 sccm) and for varying  $\phi_{\text{O}_2}$  (in sccm): (b) 0; (c) 4; (d) 20; (e) 40; (f) 80 (oil)

Fig.11 - Co-current reactor: Micro-Raman spectra of (a) fused silica; (in sccm) (b)  $\phi_{\text{TMDs}} = 20$ ,  $\phi_{\text{O}_2} = 0$ ; (c)  $\phi_{\text{TMDs}} = 20$ ,  $\phi_{\text{O}_2} = 20$ .

Fig.12 - Counter-current reactor: FT-IR spectra ( $\phi_{\text{TMDs}} = 120$  sccm /  $\phi_{\text{O}_2} = 20$  sccm mixture): (a) deposit in the stopping area (10 mm) and (b) 400 mm from the injector inlet (0 mm).

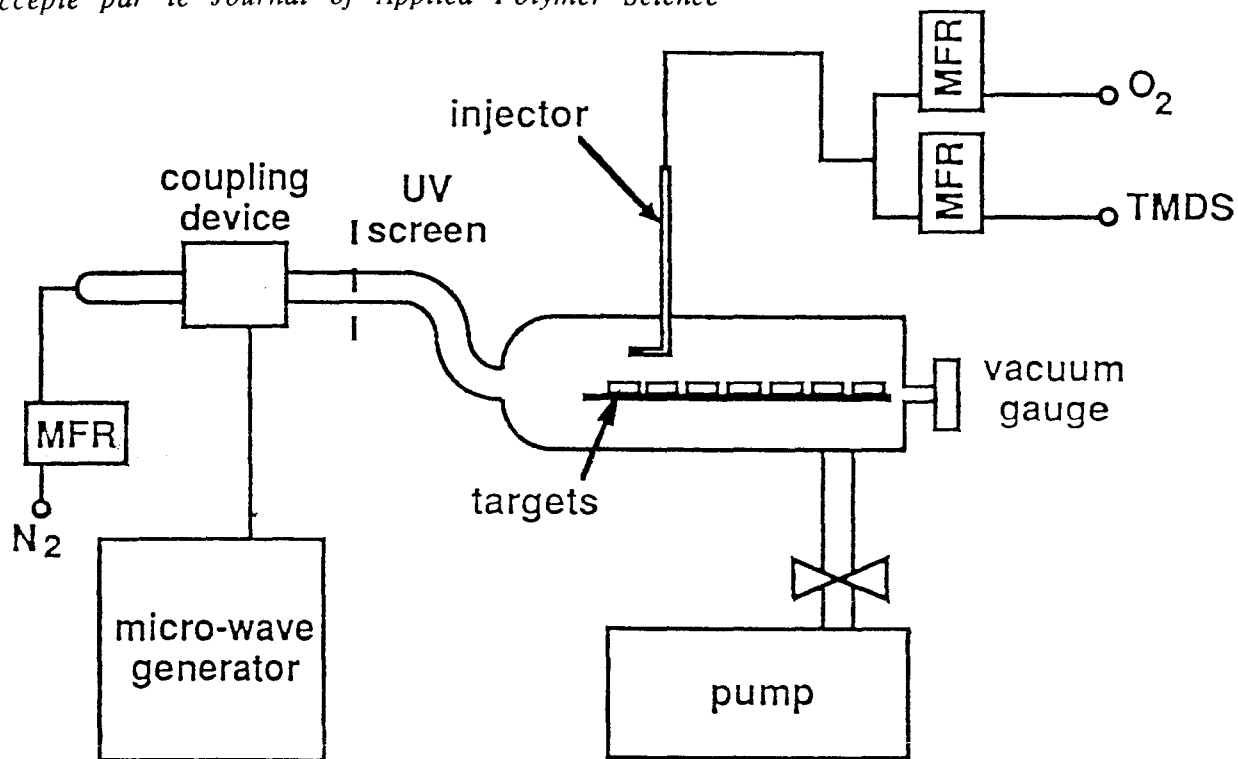


Fig.1 - Experimental set-up: counter-current reactor.

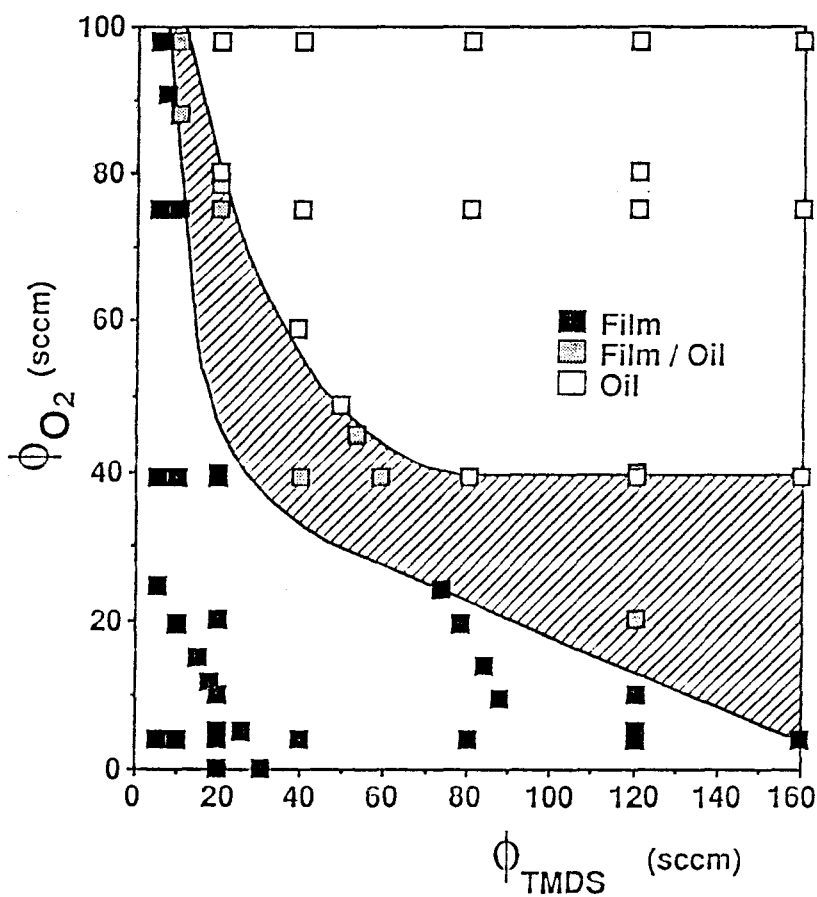


Fig.2 - Co-current reactor: Film and oil region.

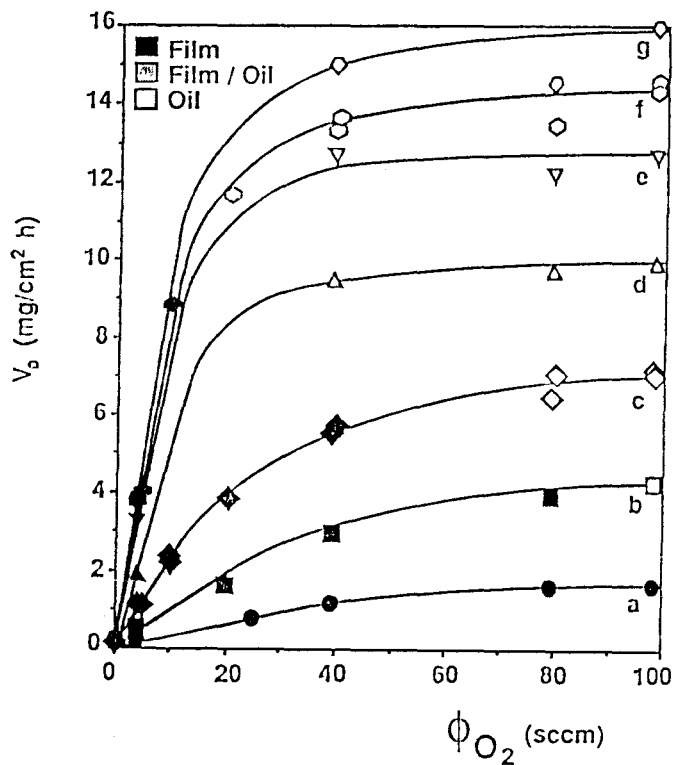


Fig.3 - Co-current reactor:  $V_D$  at fixed  $\phi_{TMDS}$  (in sccm): (a) 5; (b) 10; (c) 20; (d) 40; (e) 80; (f) 120; (g) 160.

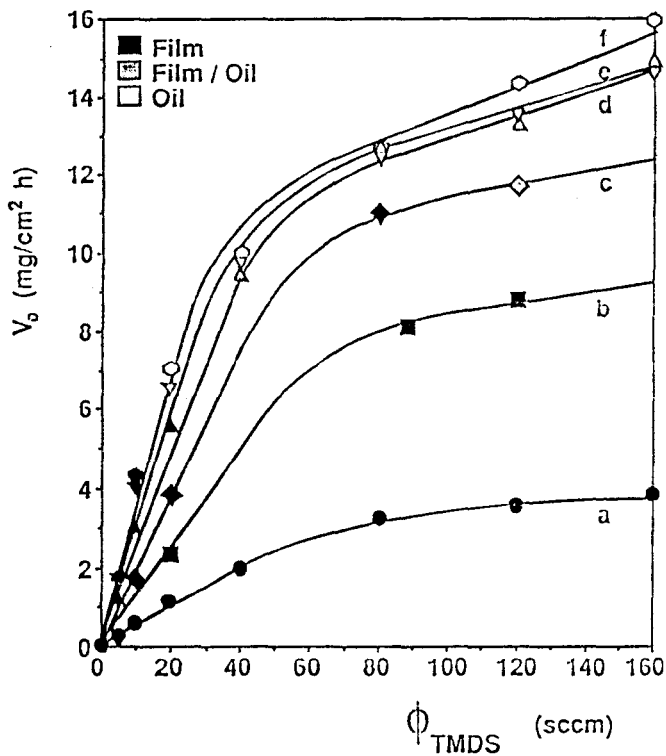


Fig.4 - Co-current reactor:  $V_D$  at fixed  $\phi_{O_2}$  (in sccm): (a) 4; (b) 10; (c) 20; (d) 40; (e) 75; (f) 98.

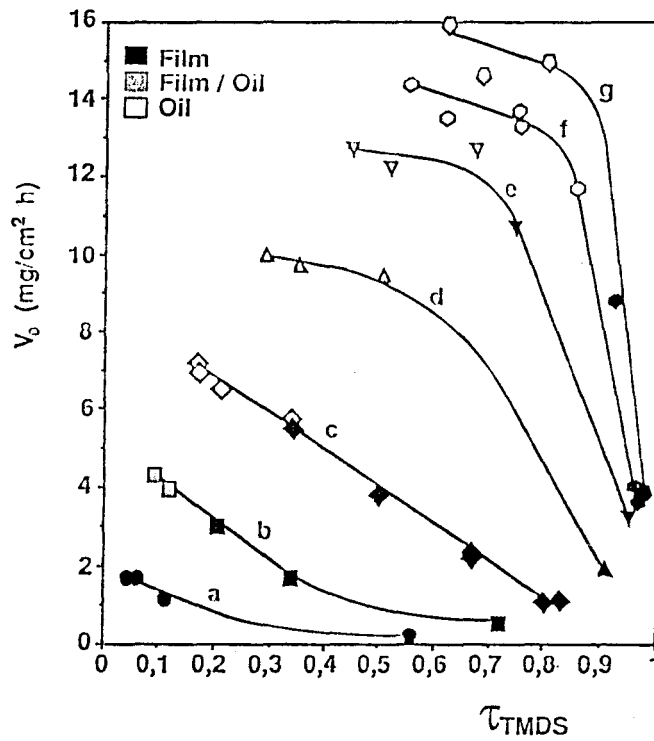


Fig.5 - Co-current reactor:  $V_D$  vs stoichiometric parameter  $\tau_{TMDS}$  at fixed  $\phi_{TMDS}$  (in sccm): (a) 5; (b) 10; (c) 20; (d) 40; (e) 80; (f) 120; (g) 160.

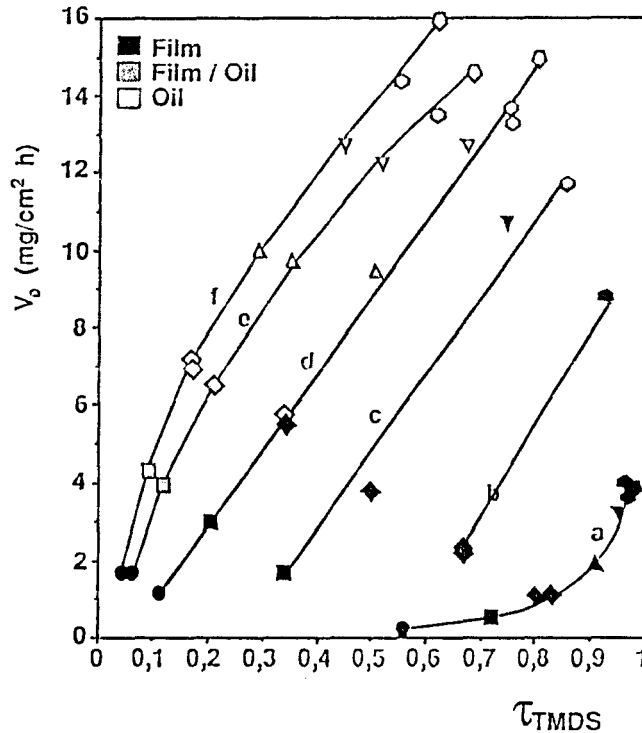


Fig.6 - Co-current reactor:  $V_D$  vs stoichiometric parameter  $\tau_{TMDS}$  at fixed  $\phi_{O_2}$  (in sccm): (a) 4; (b) 10; (c) 20; (d) 40; (e) 75; (f) 98.

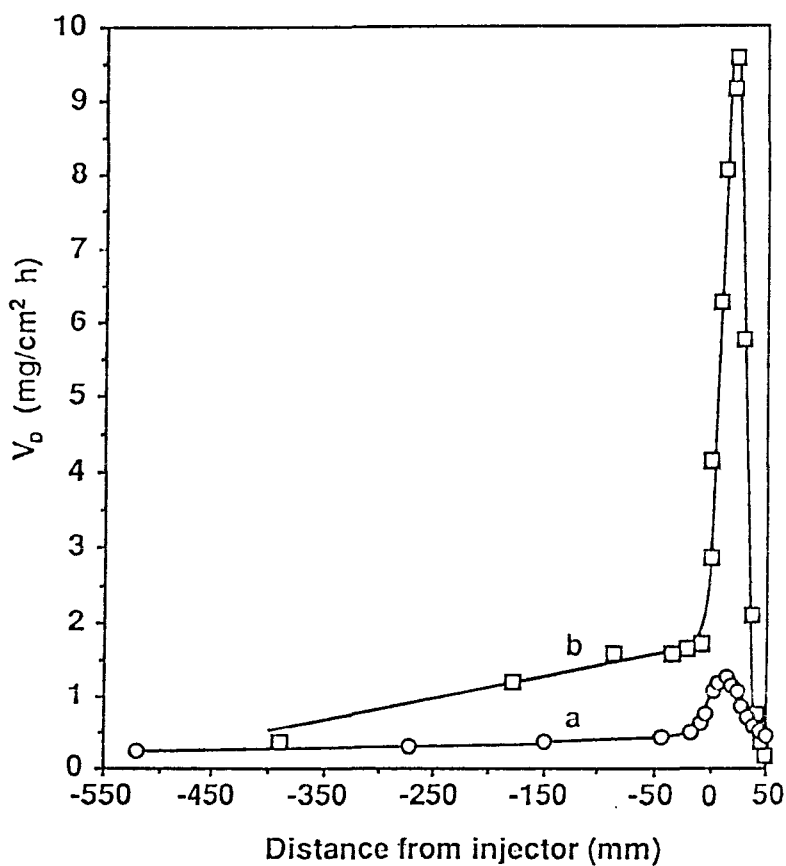


Fig.7 - Counter-current reactor: Longitudinal dependance of  $V_D$   
 (a)  $\phi_{\text{TMDs}} = 120 \text{ sccm}$ ; (b)  $\phi_{\text{TMDs}} = 120 \text{ sccm}$ ,  $\phi_{\text{O}_2} = 20 \text{ sccm}$ .

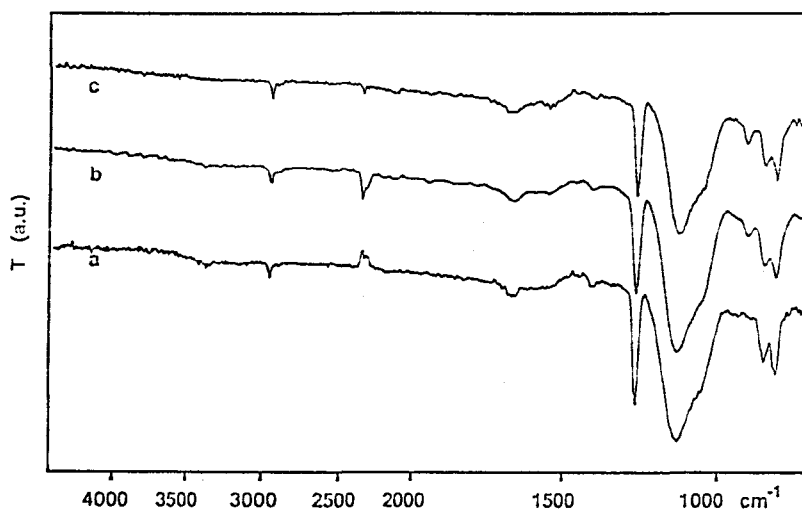


Fig.8 - Co-current reactor: FT-IR spectra of deposit (TMDS without  $\text{O}_2$ ):  
 (a)  $\phi_{\text{TMDs}} = 20 \text{ sccm}$ ; (b)  $\phi_{\text{TMDs}} = 98 \text{ sccm}$ ; (c)  $\phi_{\text{TMDs}} = 160 \text{ sccm}$ .

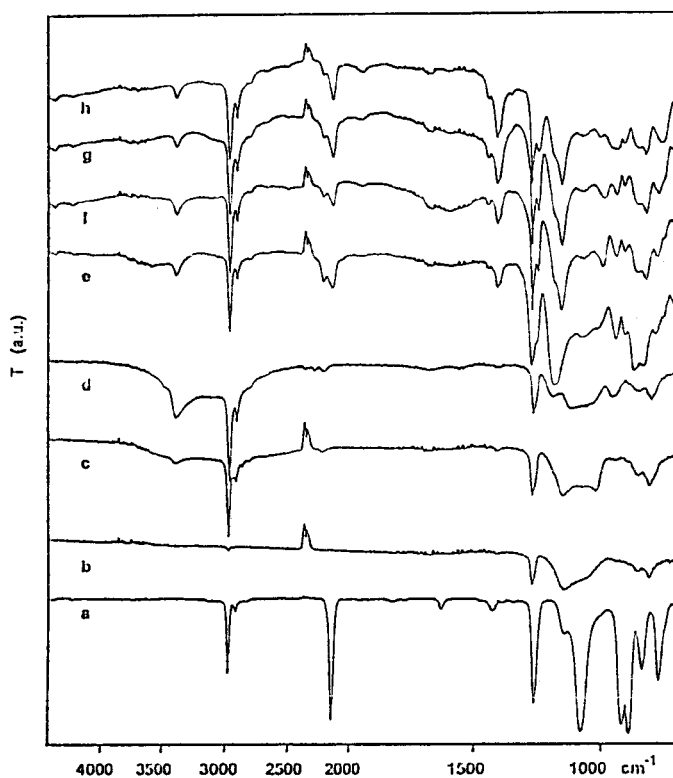


Fig.9 - Co-current reactor: FT-IR spectra of (a) monomer TMDS (ATR) and at fixed  $\phi_{O_2}$  (4 sccm) and for varying  $\phi_{TMDS}$  (in sccm): (b) 5; (c) 10; (d) 20; (e) 40; (f) 80; (g) 120; (h) 160.

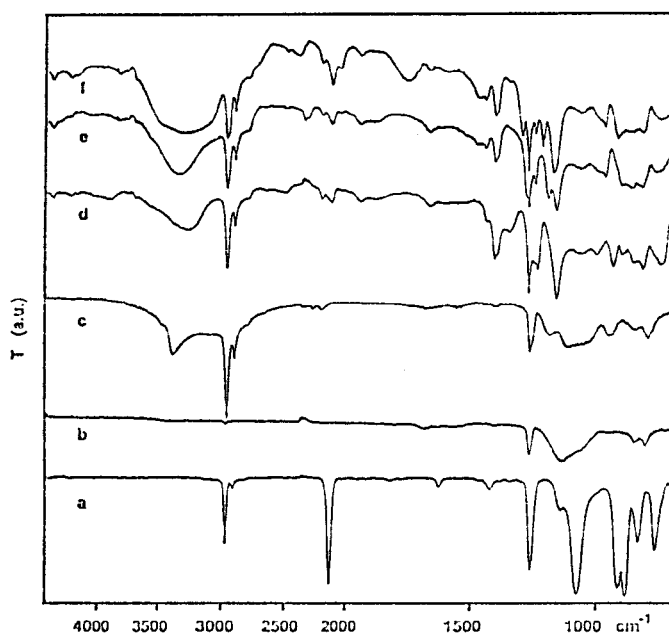


Fig.10 - Co-current reactor: FT-IR spectra of (a) monomer TMDS (ATR) and at fixed  $\phi_{TMDS}$  (20 sccm) and for varying  $\phi_{O_2}$  (in sccm): (b) 0; (c) 4; (d) 20; (e) 40; (f) 80 (oil)

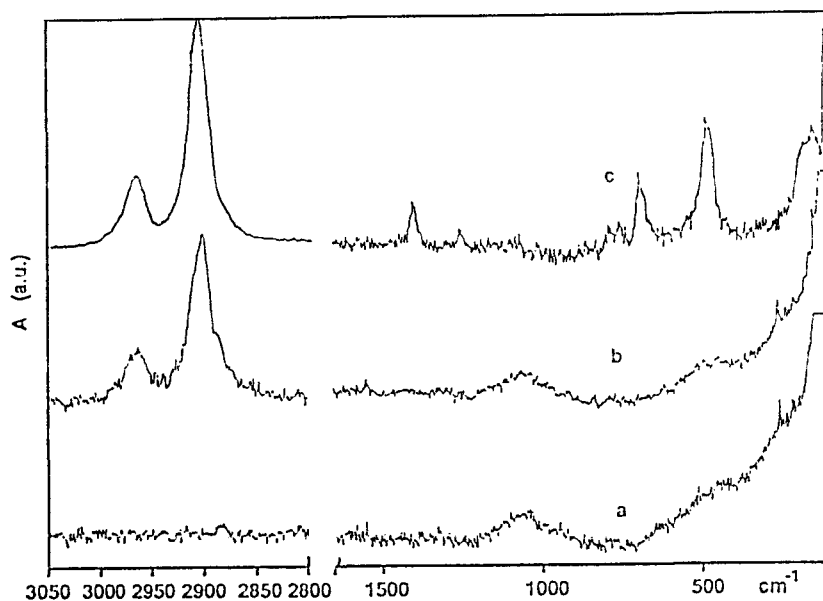


Fig.11 - Co-current reactor: Micro-Raman spectra of (a) fused silica; (in sccm) (b)  $\phi_{\text{TMDs}} = 20$ ,  $\phi_{\text{O}_2} = 0$ ; (c)  $\phi_{\text{TMDs}} = 20$ ,  $\phi_{\text{O}_2} = 20$ .

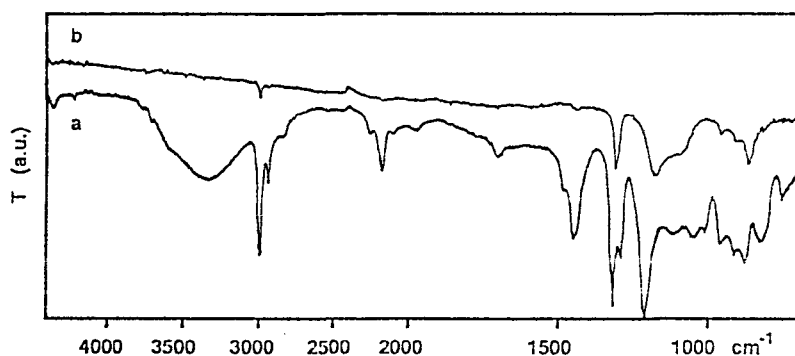


Fig.12 - Counter-current reactor: FT-IR spectra ( $\phi_{\text{TMDs}} = 120$  sccm /  $\phi_{\text{O}_2} = 20$  sccm mixture): (a) deposit in the stopping area (10 mm) and (b) 400 mm from the injector inlet (0 mm).



## Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'applications industrielles mettant en jeu les plasmas d'azote en écoulement, générés par cavités microonde résonnantes utilisées de façon standard dans notre laboratoire. La spécificité de leurs différentes zones réactionnelles ionique (ionisation secondaire : IS) ou non ionique (post-décharge lointaine : PDL) a été mise à profit, dans le cadre d'une application : un prétraitement des fibres textiles est effectué dans l'IS permettant une augmentation spectaculaire de l'adhésion d'un dépôt polymérique réalisé en PDL. Ce dépôt est obtenu par interaction du Plasma Froid Différé d'Azote avec le monomère 1,1,3,3-tétraméthylsiloxane.

La première partie de cette thèse est consacrée à l'étude spatiale de la décharge (D) et de la post-décharge initiées dans l'azote à la fréquence de 433 MHz. Le travail expérimental est accompli par spectroscopie optique UV-Visible en émission en fonction de deux paramètres : la pression du gaz ( $2 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) \leq 10$ ) et la puissance microonde transmise au plasma ( $100 \leq P_u(\text{W}) \leq 325$ ).

Trois zones d'émission bien distinctes sont caractérisées spectroscopiquement : la Décharge, l'ionisation Secondaire et la Post-Décharge Lointaine. Ainsi les intensités des émissions du premier système positif ( $1^+$ ) et du deuxième système positif ( $2^+$ ) de  $N_2$  et du premier système négatif ( $1^-$ ) de  $N_2^+$  sont enregistrées de la décharge à la PDL, faisant notamment apparaître des maxima successifs dans l'IS. Le parallélisme de leur évolution conduit à étudier les rapports  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  des intensités des émissions du système  $1^+$  avec respectivement celles des systèmes  $1^-$  et  $2^+$ . Ces rapports sont essentiellement invariants dans le corps de l'IS et fortement croissants à l'approche de la PDL. L'extension spatiale de l'IS peut ainsi être appréciée à l'aide des critères :  $\Gamma_1$  minimum et approximativement constant et équilibre thermodynamique de la distribution vibrationnelle ( $v \leq 12$ ) de l'état émetteur  $B^3\Pi_g$  du système  $1^+$  de  $N_2$ .

$\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  varient peu dans l'IS autour de la pression  $p_{N_2} \sim 2,5$  hPa pour laquelle les intensités sont maximales. Ces rapports sont par ailleurs strictement indépendants de la puissance transmise. Le profil de température du gaz,  $T_g$ , est estimé par accord du spectre expérimental résolvant la structure rotationnelle du système  $1^-$  avec le spectre calculé, afin de le comparer à celui des intensités. Cette température change peu au voisinage de 2,5 hPa. Par ailleurs, ses variations avec la puissance semblent indiquer l'existence d'une limite intrinsèque lorsque cette

dernière augmente. Cette limite est à rapprocher de celle observée pour la position  $L_{\max 1}$  du premier maximum d'émission de l'IS.

Le début de la PDL est caractérisé par la distance  $L^*$  qui est faiblement croissante avec  $P_u$  et  $p_{N_2}$ . Dans le corps de la PDL, l'intensité des émissions du système  $1^+$  proportionnelle au carré de la densité atomique,  $n$ , est maximum autour de  $p_{N_2} \sim 4,5$  hPa.  $n$  vaut alors, à  $P_u = 300$  W,  $3,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

Compte tenu de l'importance de l'IS pour la compréhension des mécanismes réactionnels de l'azote, une étude bibliographique conséquente concernant ce sujet est effectuée. Les équations bilan de la cinétique des émetteurs étudiés expérimentalement  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$  et  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  ainsi que de la molécule  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  sont établies, pour les conditions  $2 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) < 3,5$ ,  $P_u$  variable. Le rôle majeur de la Fonction de Distribution Vibrationnelle (FDV) de  $N_2(1^1\Sigma_g^+)$  est mis en évidence. L'exploitation du modèle cinétique établi nécessite ainsi la donnée de la FDV. Cette dernière n'est cependant pas déterminée directement de façon expérimentale. Sa description est possible par un modèle analytique, rendant compte de son évolution en fonction de la température de vibration,  $\theta_1$ , et de  $T_g$  qui la caractérisent. Un modèle du type de celui de Gordiets, modifié, permet d'y parvenir. Les densités des différents niveaux décrivant la FDV sont obtenues par la donnée de l'une d'entre elles. Cette quantité est déterminée à partir des mesures d'intensité du système  $1^-$  où l'espèce considérée contribue au mécanisme majeur d'excitation.

Les hypothèses de travail retenues pour la conception du modèle cinétique de l'IS sont une densité d'électrons ( $n_e$ ) déduite des données de la littérature et des coefficients des mécanismes électroniques calculés dans l'hypothèse simplificatrice d'une Fonction de Distribution en Energie des Electrons maxwellienne.

A partir de la mesure de la densité atomique en PDL, la densité des molécules  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  ( $N_A$ ) et la température cinétique des électrons ( $T_e$ ) sont calculées pour une pression de 2 hPa, pour 2 zones du plasma : l'une à l'extrémité de la décharge  $L_d$ , l'autre en  $L_{\max 1}$  :

$$\begin{aligned} N_A &\sim 4-8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}; \quad T_e \sim 1 \text{ eV en } L_d \\ N_A &\sim 2,4-3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}; \quad T_e \sim 0,8 \text{ eV en } L_{\max 1} \end{aligned}$$

Le rapprochement des valeurs de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  déduites de cette étude cinétique avec les valeurs expérimentales permet d'établir que, dans le corps de l'IS et pour le domaine de pression  $2 \leq p_{N_2}(\text{hPa}) \leq 3,5$ , le rapport  $\frac{N_A}{n_e}$  et la température de vibration de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ ,  $\theta_1$ , varient peu.

La connaissance des valeurs de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  permet la détermination de  $\theta_1$ ,  $N_A$ ,  $T_e$ ,  $N_e$  en fonction de  $P_u$  à l'aide du modèle cinétique. Il apparaît ainsi que le rapport  $\frac{\theta_1}{T_g}$  est strictement invariant avec  $P_u$ , alors que  $N_A$  et  $n_e$  suivent une loi proche de la linéarité.

Une validation supplémentaire de ce modèle serait obtenue par la mesure effective de la densité électronique et de celle de la population des premiers niveaux de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  par spectroscopie Raman.

La deuxième partie de cette thèse est consacrée à l'étude de l'interaction d'un Plasma Froid Différé d'Azote avec le monomère 1,1,3,3-tétraméthylsiloxane (TMDS). Son objectif est de contribuer à la compréhension des mécanismes élémentaires conduisant au processus de dépôt observé. Un modèle mécanistique établi en deux étapes est proposé. Une attention particulière est accordée au rôle de l'oxygène qui, ajouté dans la zone de réaction, modifie profondément la spectroscopie de la phase gazeuse et la nature du film déposé.

A cette fin, une étude de la phase gaz est menée par spectroscopie optique UV-Visible. Elle permet dans le système PFDA/TMDS de mettre en évidence les émissions du silicium, indice de l'existence d'une large dissociation du monomère. Les émetteurs caractéristiques des molécules hydrocarbonées sont également détectés. Par ailleurs, deux émissions inconnues, d'allure semblable, sont observées. Une attribution possible est la molécule Si-O-Si. Les émissions caractéristiques de la recombinaison des atomes d'azote sont présentes dans tout le volume du réacteur, témoignant d'une consommation relativement lente de cette espèce.

L'oxygène ajouté au système a pour effet l'extinction des raies du silicium et la décroissance globale de l'ensemble des émissions hydrocarbonées. Absents dans le système PFDA/TMDS, les émetteurs OH, NO et plus singulièrement NH sont détectés. L'intensité des transitions de OH et de NO, dont la présence indique l'existence d'oxygène atomique, semble saturer quand le débit de  $O_2$  augmente.

Les analyses IRTF, Raman et gravimétriques permettent de caractériser deux types de dépôt à structure bien différenciée. En l'absence d'introduction d'oxygène, cette dernière est proche de celle de la silice amorphe, avec persistance de groupements méthyls. Dans le système PFDA/TMDS/ $O_2$ , elle est de type polysiloxane avec apparition de groupement OH et probablement de CH=N, passant de l'aspect film à l'aspect gel suivant le rapport des débits monomère/oxygène. La vitesse de dépôt est par ailleurs environ 10 à 100 fois supérieur.

Un modèle mécanistique est construit sur la base des résultats spectroscopiques en phases gaz et solide.

Dans le système PFDA/TMDS, les mécanismes d'initiation de la réaction se produisent par abstraction par l'azote atomique d'un ou de 2 hydrogènes présents aux extrémités de la chaîne du monomère. L'existence d'un dépôt de type silice amorphe ne peut s'expliquer que par l'existence en phase gaz d'un motif contenant un oxygène proche du type diméthylsilanone,  $(\text{CH}_3)_2\text{-Si=O}$ , qui est l'agent de polymérisation fondamental. Son existence est compatible avec les émissions de Si. Les mécanismes de dégradation des méthyls peuvent être attribués à l'action conjointe des atomes d'azote et de la molécule  $\text{N}_2(\text{A})$ .

Dans le cas du système PFDA/TMDS/ $\text{O}_2$ , le motif diméthylsilanone, bien que toujours présent, joue alors un rôle moins fondamental. En effet, l'ajout d' $\text{O}_2$  conduit à la formation en quantité importante, d'oxygène atomique par réaction avec les atomes d'azote et  $\text{N}_2(\text{A})$ .

Un rôle actif, à plusieurs titres, peut alors être joué par les atomes d'oxygène. Leur fixation sur les extrémités des chaînons où un silicium présente une liaison disponible permet d'augmenter considérablement la vitesse de polymérisation. Il y aurait en phase gaz et/ou solide, de nouveaux ponts Si-O-Si entre les radicaux de taille importante à terminaison -Si-. L'augmentation globale de la longueur des chaînes par ajout de  $\text{O}_2$  est parfaitement illustrée par la diminution de la densité des polymères résultants.

Les atomes d'oxygène peuvent également induire l'abstraction des atomes d'hydrogène labiles du monomère ainsi que la dégradation des groupements méthyls présents sur la chaîne siloxane en phases gaz et solide lorsqu'ils sont en excès. Cette dégradation peut également être due à OH. Elle est en outre invoquée pour expliquer la fixation d'azote sur le dépôt (présence de liaison -Si-CH=N- en analyse IRTF). Un rôle supplémentaire peut être accordé à OH dans la terminaison de sites radicalaires (présence de liaisons -Si-OH en analyse IRTF).

Ce modèle permet de rendre compte des résultats expérimentaux tant en phase gaz qu'en phase solide. Toutefois, une confirmation des rôles primordiaux attribués à  $\text{N}(\text{4S})$  et  $\text{O}(\text{3P})$  doit être obtenue expérimentalement. Une analyse spatiale de la phase gaz, par une autre technique de spectroscopie (absorption, aluorescence induite, Résonance Paramagnétique Electronique) ou par spectrométrie de masse, permettrait probablement d'y parvenir.

Par ailleurs, un aspect non développé, mais directement lié à la première partie de cette thèse est le rôle de  $\text{N}_2(\text{X})$ , dans la polymérisation. Cette espèce peut en effet intervenir de façon cruciale dans l'activation des réactions impliquant le monomère par l'excitation vibrationnelle de ce dernier. Une fabrication sélective de  $\text{N}_2(\text{X})$ , pourrait apporter un élément supplémentaire de compréhension.

Il ressort de ce travail, où un vaste champ de recherche persiste, tant expérimental que théorique, que la technique de spectroscopie en UV-Visible émission se confirme être un outil de

diagnostic puissant et non perturbateur, pour la compréhension des mécanismes réactionnels. Elle permet cependant rarement l'établissement d'une méthode quantitative indispensable à l'étude complète des processus étudiés.

