

## UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

**THESE**

pour obtenir le grade de :

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I**

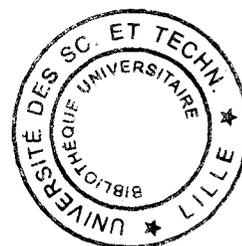
Discipline : SPECTROCHIMIE, MOLECULES, SOLIDES, REACTIVITE

présentée et soutenue publiquement

par

**Dominique BLOIS**

le 11 Mars 1999



**Sujet : POST DECHARGE DE DIAZOTE EN ECOULEMENT :  
 DIAGNOSTICS PAR SPECTROSCOPIES D'EMISSION ET DE  
 DIFFUSION RAMAN SPONTANEE, INCIDENCES MECANISTIQUES**

Directeurs de Thèse : O. DESSAUX, M. BARJ

**JURY***Président*

P. GOUDMAND	Professeur	Université de Lille I
-------------	------------	-----------------------

*Rapporteurs*

R. GAUFRES	Professeur Emérite	Université de Montpellier II
J. BRETAGNE	Directeur de Recherche CNRS	Université Paris Sud

*Membres*

O. DESSAUX	Professeur	Université de Lille I
M. BARJ	Professeur	Université de Lille I
M-J. COTTEREAU	Professeur	Université de Rouen
A. GRANIER	Chargé de Recherche CNRS	IMN-LPCM Nantes
P. GLORIEUX	Professeur	Université de Lille I
D. BOUGEARD	Directeur de Recherche CNRS	LASIR Université de Lille I
C. BOICHOT	Inspecteur Général	Ministère de l'Educ.Nat.
P. SUPIOT	Maître de Conférences	Université de Lille I

*A mes parents, mon frère.*

*A Catherine et mes enfants, Pierre et Aline.*

*A ma famille et mes amis*

## Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés à l'Université des Sciences et Technologies de Lille dans le cadre d'une collaboration entre :

- le Laboratoire de Physico-Chimie de l'Energétique et des Plasmas (L.P.C.E.P.), récemment rebaptisé Laboratoire de Génie des Procédés d'Interactions Fluides Réactifs-Matériaux (Gé.P.I.F.Ré.M), et sa structure de transfert : le Laboratoire d'Essais et de Faisabilité sur l'Energie des rayonnements Micro-Onde (L.E.F.E.M.O)
- le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du CNRS (L.A.S.I.R.)

Ces travaux sont le fruit d'un travail d'équipe regroupant des membres de ces deux laboratoires.

Aussi, je tiens à remercier mes deux directeurs de Thèse : Madame le Professeur Odile Dessaux, Directeur du L.P.C.E.P. (Gé.P.I.F.Ré.M) et Monsieur le Professeur Mohamed Barj (L.A.S.I.R.) de m'avoir accepté dans leur laboratoire, de m'avoir encadré, conseillé et surtout fait confiance dans le cadre des travaux de D.E.A et de thèse.

Je tiens à remercier les deux directeurs successifs du L.A.S.I.R. Messieurs Jacques Corset et Daniel Bougeard pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Merci à Monsieur le Professeur Pierre Goudmand, directeur du L.E.F.E.M.O., pour les discussions que nous avons eues et pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury.

Je remercie Monsieur Philippe Supiot, pour son amitié, sa disponibilité, son soutien, son aide dans la mise au point du dispositif expérimental, pour m'avoir souvent relayé au cours de ces très longues journées d'enregistrements qui duraient parfois jusqu'à 12 heures de suite, pour son aide dans l'écriture de certaines feuilles de calcul ou « macros », pour l'écriture de macros (permettant les mesures de températures rotationnelles des espèces considérées) et de

Je tiens à remercier toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à la rédaction de ce mémoire et notamment :

Messieurs

Kamyar Asfardjani, Charaf Jama, Jean Denis Quensierre, Nicolas Duez, Nicolas Thiberghien, Jacques Barbillat, Guy Buntinx, Robert Demol et Jean Pierre Verwaerde.

Mesdames et Mesdemoiselles

Christiane Calonne, Brigitte Mutel, Sandrine Gay, Corinne Foissac, Valérie Rousseau et Anne Brocherieux.

J'aimerais apporter une attention particulière à :

Monsieur Christian Malas (Adjoint technique au G.P.I.F.Ré.M), pour les différents travaux qu'il a réalisés avec compétence et sérieux, pour sa disponibilité, sa patience et sa gentillesse.

Monsieur Christian Dupret, concepteur des cavités micro-onde utilisées dans ce travail, pour les explications concernant leur fonctionnement, pour les longues discussions, pour son soutien moral. Qu'il trouve ici l'expression de mon amitié.

## Plan

Introduction	1
Chapitre I : Post-décharge de diazote : Etat des connaissances	5
1. Caractérisations spectroscopiques des différentes zones d'une Post-Décharge de Diazote en Ecoulement	5
2. Plasma basse pression : milieu hors d'équilibre thermodynamique	11
2.1. Fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann	11
2.2. Définition de l'équilibre thermodynamique	15
2.3. Non équilibre thermodynamique	15
2.4. Plasma froid et plasma chaud	16
2.5. Conclusion	16
3. Espèces identifiées dans l'ionisation Secondaire	17
3.1. Electron	18
3.2. Molécule $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$	24
3.2.1. Cinétique de $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$	24
3.2.2. Diagnostics	26
3.2.2.a. Spectroscopie Optique d'Emission	27
3.2.2.b. Spectroscopie d'absorption	30
3.2.2.c. Spectroscopie Raman	33
3.2.3. Fonction de distribution de $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$	34
3.2.3.a. Modèle de Treanor	34
3.2.3.b. Modèle de Caledonia	35
3.2.3.c. Modèle de Gordiets modifié	36
3.2.3.d. Représentation des différentes FDV obtenues par ces différents modèles	37
3.2.3. e. Conclusion	39
3.3. Etats électroniquement excités du diazote	39
3.3.1. Molécule $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	39
3.3.2. Molécule $N_2(B^3\Pi_g)$	42
3.3.3. Molécule $N_2(C^3\Pi_u)$	44
3.3.4. Autres états électroniques excités	45
3.4. Atome	46
3.5. Espèces ioniques	48
4. Modélisation de la Post-Décharge de Diazote en Ecoulement	50
5. Température du gaz en PDDE	51
5.1. Méthodes de mesures	51
5.1.1. Spectroscopie Optique d'Emission	51
5.1.2. DRASC	52
5.1.3. Thermocouple	53
5.1.4. Interférométrie et effet Doppler	53
5.1.5. Discussion sur la validité d'une mesure de température	53
5.2 Profils longitudinaux de température	55
6. Influence de la fréquence d'excitation sur les caractéristiques spectroscopiques de la PDDE	57

## Plan

7. Conclusion	58
Chapitre II : Dispositifs expérimentaux de production de décharge et de Spectroscopie Optique d'Emission. Conditions d'étude	61
1. Dispositifs expérimentaux	61
1.1 Production de décharge	62
1.1.1. Tube à décharge	62
1.1.2. Gaz et dispositifs de pompage	62
1.1.3. Cavités micro-ondes	63
1.2. Dispositifs d'enregistrement optique par SOE	68
2. Conditions d'étude	78
2.1. Mise en évidence de l'influence du refroidissement du tube à décharge sur l'intensité des émissions de l'IS	78
2.2. Profils de l'intensité des émissions ioniques pour différentes températures de surface du tube	83
2.3. Conclusion	87
2.4. Evolution de $T_s$ en fonction du temps	87
3. Conclusion	89
Chapitre III : Dispositif de Spectroscopie Raman	90
1. Généralités sur l'effet Raman	90
2. Réalisation du montage	93
3. Résultats typiques	95
3.1. Branche Q de la bande fondamentale en l'absence de décharge	95
3.1.1. Perturbation liée au laser	95
3.1.2. Influence de la pression de diazote	97
3.1.3. Influence de la puissance	99
3.2. Spectres Raman en présence de décharge	100
4. Contraintes et avantages de la méthode	104
5. Conclusion	104
Chapitre IV : Exploitation des données et méthodologie des mesures de populations et de températures	106
1. SOE : Intensités et températures	106
1.1. Spectres du système ( $1^-$ )	106
1.2. Spectres du système ( $1^+$ )	109
1.3. Spectres du système ( $2^+$ )	111
2. Spectres Raman	115
2.1. Détermination de $\theta_1$	115
2.2. Principe de la détermination de $T_{gRaman}$	116
3. Conclusion	118

## Plan

Chapitre V : Profils de populations des espèces émettrices	120
1. Emissions de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$	120
1.1. Profils d'intensité des émissions du premier système négatif	120
1.1.1. Influence de la source d'excitation	120
1.1.2. Influences de la température de surface et de la puissance micro-onde	122
1.2. Profils de température de Treanor de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$	124
2. Emissions de $N_2(B^3\Pi_g)$	126
2.1. Profils des intensités des bandes issues des niveaux vibrationnels $v'=2$ et $v'=10$	126
2.2. Fonction de Distribution Vibrationnelle de $N_2(B^3\Pi_g)$	128
3. Conclusion	130
Chapitre VI : Profils de température du gaz avec les deux sources d'excitation	131
1. Profil de température de rotation de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$	131
2. Profil de température de rotation de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$	133
3. Profil de température de rotation de l'espèce $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$	134
4. Profil de température du gaz déduite du spectre Raman	135
5. Comparaison des profils obtenus par Spectroscopie Optique d'émission et par Spectroscopie Raman Spontanée	137
6. Profil de température de la surface extérieure du tube à décharge	141
7. Etablissement des profils "définitifs"	142
8. Performances de la méthode de détermination de $T_{gRaman}$ par SRS	144
9. Conclusion	145
Chapitre VII : Excitation vibrationnelle de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$	147
1. Profils de la température de Treanor de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ dans la post-décharge	148
2. Estimation de la température de Treanor de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ en décharge	153
3. Evolutions spatiales comparées des températures de translation et de vibration	155
4. Fonction de distribution vibrationnelle de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ dans l'Ionisation Secondaire	158
5. Profil d'énergie vibrationnelle par molécule $N_2(X^1\Sigma_g^+)$	161
6. Conclusion	166
Chapitre VIII : Interprétation des résultats	169
1. Production ionique comparée en $L_{max}$ pour les deux sources d'excitation	170
1.1. Extrapolation de la FDV de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$	170
1.2. Valeurs comparées de $[N_2^+(X^2\Sigma_g^+)]$ pour les deux sources d'excitation	172
2. Origines possibles de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ dans l'IS et implications	177
3. Conclusion	180
Conclusion	182

## *Plan*

Annexe 1	185
Du spectre expérimental à la Fonction de Distribution Vibrationnelle de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$	
1 Traitement d'un spectre expérimental	185
2 Détermination des populations relatives des premiers niveaux de vibration de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$	188
Annexe 2	191
Articles et communications	
Référence des tableaux	234
Plan des figures	236
Glossaire	244
Bibliographie	249

## **Introduction**

**Ce travail intitulé « Post-décharge de diazote en écoulement : Diagnostics par spectroscopies d'émission et de diffusion Raman Spontanée, incidences mécanistiques » s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre les laboratoires Ge.P.I.F.Re.M (anciennement L.P.C.E.P) et L.A.S.I.R, sous la responsabilité des professeurs Odile Dessaux et Mohamed Barj. Messieurs André Chapput et Philippe Supiot, Maîtres de Conférences, ont également encadré ces travaux.**

Les décharges dans des gaz à des pressions très inférieures à la pression atmosphérique sont des milieux hors d'équilibre thermodynamique. Elles demeurent un sujet actuel tant pour la recherche fondamentale [Chapman 1, Proud 1] que pour les applications industrielles [Favia 1, Mutel 1]. Dans le cas du diazote, on peut citer notamment les traitements de surface [Dessaux 1, Ricard 1] et les réactions de dépôts en post-décharge [Goudmand 1, Callebert 1, Jauberteau 1, Jama 1, Jama 2]. Ces plasmas sont connus pour générer des atomes, mais aussi des molécules dans leurs états électroniques et vibrationnels fondamentaux ou excités, capables de transporter de l'énergie sur de longues distances. Cette propriété est particulièrement intéressante en post-décharge lointaine, car elle permet une grande flexibilité de mise en œuvre par rapport au procédé considéré.

Les décharges micro-onde et continue (DC) dans le diazote pur en écoulement à des pressions comprises entre une centaine et quelques milliers de Pascal, génèrent dans la post-décharge, en l'absence de champ électrique, un plasma secondaire nommé Ionisation Secondaire (IS) [Supiot 1]. Ce dernier, caractérisé par les émissions du premier système négatif de l'ion  $N_2^+$  et celles des premier et deuxième systèmes positifs du diazote, est encore très méconnu bien qu'ayant fait l'objet de nombreux travaux.

L'IS contenant des électrons, des ions, des atomes et des espèces moléculaires vibrationnellement excitées représente une importante réserve d'énergie potentielle et son existence perturbe notablement le profil longitudinal de la température de translation du gaz [Normand-Chave 1]. La valeur de cette dernière n'est pas encore établie expérimentalement de manière irréfutable dans l'IS au regard des divergences de résultats rapportés dans la

littérature.

La connaissance de la cinétique des différentes espèces présentes dans l'IS permettrait de mieux contrôler ses propriétés et d'optimiser les procédés le mettant en jeu (traitement de fibres textiles [Callebert 2], dépôts de nitrure de bore [Gay 1], de  $CN_x$  [Jama 3]). L'hypothèse selon laquelle la molécule de diazote dans l'état électronique fondamental vibrationnellement excitée,  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ , peut jouer un rôle important, tant dans les processus d'excitation des états électroniques que dans l'ionisation elle-même, n'a jamais été confirmée ou infirmée expérimentalement. Dans ce travail, une attention particulière est apportée à cette espèce pour laquelle nous avons conçu un dispositif spécifique utilisant la diffusion Raman Spontanée. De plus, une étude spectroscopique des émissions des principales espèces a été menée dans le but de préciser la mécanistique de ce milieu.

Aussi, les objectifs de cette thèse sont :

- la réalisation d'un montage permettant, par Spectroscopie Raman Spontanée, la détermination des populations relatives des premiers niveaux vibrationnels de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  dans l'IS, extrêmement lumineuse,
- le contrôle de l'évolution spatiale longitudinale de la Fonction de Distribution Vibrationnelle (FDV) de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ ,
- la recherche d'une corrélation des émissions caractéristiques de la post-décharge avec les résultats concernant l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ ,
- la détermination de la température cinétique du gaz en tout point du système,
- un apport à la modélisation de la cinétique gouvernant la formation de l'IS.

Le chapitre I concerne en particulier les notions de plasma, d'équilibre thermodynamique, les aspects mécanistiques régissant, dans l'IS la cinétique des différentes espèces et les diagnostics afférents à celles-ci. Par ailleurs, les principales méthodes de mesure de la température en milieu plasma sont abordées.

Le chapitre II est consacré aux dispositifs de production de décharge et d'enregistrement par spectroscopie d'émission. Les critères permettant d'apprécier la stationnarité du système, condition indispensable à notre étude, sont énoncés.

Le chapitre III détaille les éléments du dispositif de Spectroscopie Raman conçu pour cette étude.

Le chapitre IV décrit les différents modes d'exploitation des spectres obtenus tant par

## Introduction

Spectroscopie Optique d'Emission que par Spectroscopie Raman (le traitement des spectres Raman est décrit en détail en annexe 1). Les méthodes d'estimation :

- des températures de rotation des espèces émettrices,
- des intensités des émissions des différents systèmes,
- de la température dite de Treanor de l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ , définie à partir du rapport des populations des niveaux  $v = 0$  et  $v = 1$ , rendant compte de la vibration dans la post-décharge,

sont développées dans ce chapitre. Une méthode originale de détermination de la température cinétique du gaz développée sur la base des spectres Raman est exposée. Elle constitue une approche intéressante s'affranchissant de la structure de rotation des bandes de vibration de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ .

Les chapitres V, VI et VII présentent différents profils de population, de températures et les résultats concernant la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  obtenus pour deux sources d'excitation 433 et 2450 MHz. Ainsi, les intensités des émissions des espèces  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  et  $N_2(B^3\Pi_g)$  sont exploitées afin d'apprécier les caractéristiques spectroscopiques de l'IS dans nos conditions expérimentales (chapitre V). Notamment, les FDV de  $N_2(B^3\Pi_g)$  pour différentes positions dans la post-décharge fournissent les données de base qui, enrichies ultérieurement de celles concernant l'état fondamental, conduisent au chapitre VIII à l'interprétation de ces résultats.

Les profils de température de rotation des espèces émettrices considérées et de températures de gaz déduites de ces mesures figurent dans le chapitre VI. Ces résultats sont comparés et discutés en fonction de la source d'excitation. En particulier, quelques arguments sont développés pour l'interprétation des différences observées suivant les méthodes de mesure. Enfin, un profil type est proposé permettant la description depuis la décharge jusqu'à l'extrémité avale de l'IS.

Le chapitre VII regroupe les différents résultats concernant l'excitation vibrationnelle de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  et décrit notamment les profils d'énergie vibrationnelle moyenne par molécule comparés aux fréquences d'excitation 433 et 2450 MHz. Les FDV de l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  obtenues en différents points de la post-décharge sont présentées et commentées, ainsi que l'évolution de la température de Treanor de cette espèce.

Une interprétation des divers résultats expérimentaux est proposée au chapitre VIII, s'appuyant en partie sur une estimation de la densité de l'ion  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  généré dans l'IS par les deux sources micro-onde. D'autre part, à partir de la considération des FDV de  $N_2(B^3\Pi_g)$  les

## *Introduction*

processus d'excitation de  $N_2(B^3\Pi_g)$  et plus globalement de l'ionisation sont discutés.

Enfin, la conclusion rassemble les principaux résultats acquis ainsi que leurs conséquences, et les prolongements envisageables.

L'annexe 2 donne la liste des différents travaux de publication concernant cette thèse tant dans des revues internationales à comité de lecture que dans des congrès internationaux.

## Chapitre I : Post-décharge de diazote : Etat des connaissances

Pour des pressions de diazote en écoulement de l'ordre de 100 à quelques milliers de Pa apparaît en post-décharge, hors champ électrique, une ré-ionisation du gaz appelée Ionisation Secondaire (IS). Relativement peu de travaux, tant expérimentaux que théoriques sont relatifs à ce milieu. Ce chapitre rassemble les connaissances relatives à l'IS pour des conditions expérimentales proches de celles qui ont été choisies pour l'étude présentée dans cette thèse.

L'IS est un plasma froid, hors d'équilibre thermodynamique, faiblement ionisé. Il convient donc d'apporter quelques précisions sur la notion de température. Les espèces chimiques identifiées dans l'IS font l'objet d'un inventaire exhaustif et leur cinétique est rappelée. La molécule de diazote dans l'état électronique fondamental vibrationnellement excité et notée  $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$  est souvent présentée pour jouer un rôle prédominant dans les mécanismes d'apparition de l'IS. La connaissance de l'évolution de la Fonction de Distribution Vibrationnelle (FDV) de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  devient alors indispensable pour valider cette hypothèse. Les différentes méthodes de diagnostic de cette espèce ainsi que leurs performances sont discutées. Des modèles théoriques ne s'appuyant que sur la cinétique de  $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$  ont été proposés pour décrire sa FDV. A l'aide de modèles plus complets, des travaux récents tentent de décrire correctement cette FDV. A ce jour, aucun modèle auto-cohérent ne permet de rendre compte complètement de la mécanistique de l'IS. Quelle que soit l'approche, la connaissance de la température cinétique du gaz est cruciale. Les différentes méthodes expérimentales permettant d'accéder à cette donnée sont rappelées.

### 1. Caractérisations spectroscopiques des différentes zones d'une Post-Décharge de Diazote en Ecoulement

L'observation spectroscopique spatiale d'une Post-Décharge de Diazote en Ecoulement (PDDE) permet de dégager le caractère non homogène des émissions. On peut distinguer principalement cinq zones (figure I.1) [Supiot 1].

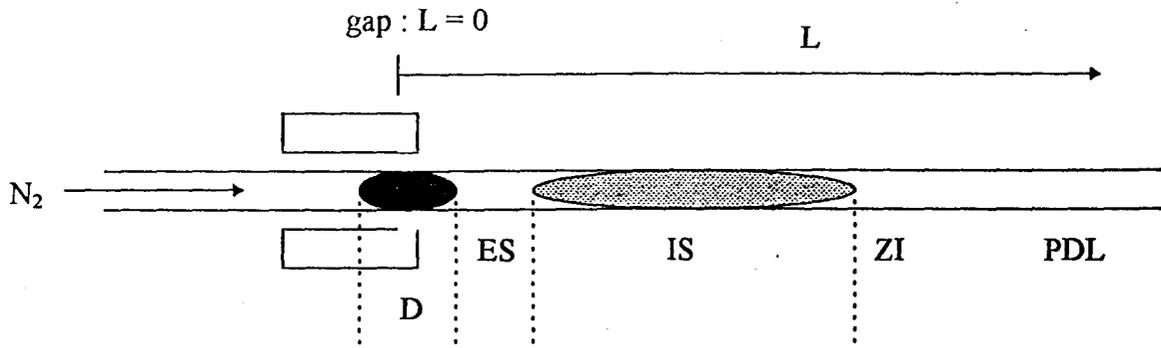


Figure I.1 : Représentation schématique de l'inhomogénéité longitudinale des émissions.

- Le Plasma de décharge (D) initié à  $L = 0$  dans une région appelée gap : source lumineuse de forte intensité
- L'espace sombre (ES) : zone à faible niveau de signal
- Zone d'ionisation secondaire (IS) : Emission de couleur rose
- Zone intermédiaire (ZI) : Emission rose plus ténue + émission jaune
- Zone de post-décharge lointaine (PDL) : émission jaune.

Le paramètre longitudinal  $L$  permet de situer les différentes zones de la post-décharge. L'origine de  $L$  étant le centre de la zone, appelé gap, où le plasma de décharge est initié.

L'ionisation Secondaire (IS), communément appelée dans la littérature anglo-saxonne « Pink afterglow », « Short lived afterglow » ou « Short duration afterglow » est signalée pour la première fois par Kaplan en 1932 [Kaplan 1]. En 1945, Herman confirme l'apparition de l'IS [Herman 1]. Cependant que Kaplan et Herman utilisent des systèmes pulsés contenant des électrodes, Kunkel observe une émission intense similaire à l'IS dans le cas d'une décharge radiofréquence dans le diazote en écoulement dans le domaine de pression de diazote ( $P_{N_2}$ ) compris entre 67 et 1330 Pa [Kunkel 1]. Beale et Broida [Beale 1] montrent que l'IS apparaît de façon reproductible environ à 5 millisecondes après une décharge continue pour des pressions de diazote en écoulement comprise entre 533 et 2000 Pa. De façon générale, l'IS est observée à des temps supérieurs à la milliseconde.

## Chapitre 1

Il est difficile de procéder à une analyse comparative des phénomènes observés de par l'aspect parcellaire des conditions expérimentales. Cependant, il est possible de dégager les différents critères d'apparition de l'IS. En effet, elle est caractérisée par une émission intense d'aspect rose prenant naissance en aval de décharge dans le diazote en écoulement quand celui-ci est de « haute pureté » [Beale 1, Bass 1]. La présence d'impuretés ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CN$ ,  $C_2H_2$ ,  $CH_4$ , ...) la fait disparaître [Kunkel 1, Beale 1, Normand-Chave 1, Broida 1, Diamy 1]. Beale et al signalent, en 1959, que l'IS ne peut être obtenue à partir de diazote ordinaire [Beale 1]. De nos jours, l'IS est également observable pour du diazote de qualité « U » Air liquide [Supiot 1, Supiot 2]. Elle est aussi présente pour des mélanges gazeux contenant jusqu'à 50 % d'argon dans du diazote [Normand-Chave 1]. La pureté du gaz est donc un paramètre influençant l'apparition de l'IS. D'autre part, la présence de l'IS est dépendante de l'état de désorption des parois du tube à décharge [Prag 1]. Aucun auteur ne signale son existence pour des pressions de diazote inférieures à 60 Pa et supérieures à environ 4000 Pa [Diamy 2]. Le temps de séjour du gaz dans la décharge influe sur la présence de l'IS. En effet, Supiot et al [Supiot 2] ont montré que:

- d'une part, l'IS apparaît, à pression constante, d'autant plus proche de la décharge que le débit du gaz est faible,
- d'autre part, pour les débits de diazote les plus faibles, l'IS ne peut plus être distinguée de la décharge.

L'IS est caractérisée par l'émission conjointe de différentes transitions :

- L'ion moléculaire  $N_2^+$  est responsable des émissions intenses du premier système négatif noté (1<sup>-</sup>) ( $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ ).
- La molécule de diazote  $N_2$  est à l'origine des premier et deuxième systèmes positifs d'émission dénotés (1<sup>+</sup>) et (2<sup>+</sup>) et correspondant respectivement aux transitions  $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$  et  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ . Le profil spatial des émissions de (2<sup>+</sup>) a été tracé par P. Supiot [Supiot 1]. Notons que C. Normand-Chave n'a pas observé les émissions de (2<sup>+</sup>) dans l'IS, attribuant ainsi les émissions observées par les autres auteurs à de la lumière provenant de la décharge et guidée par le quartz des dispositifs expérimentaux [Normand-Chave 1].

Le parallélisme de l'évolution spatiale des intensités des trois systèmes notés  $I(1^+)$ ,  $I(2^+)$  et  $I(1^-)$  a été mis en évidence à la pression de diazote de 350 Pa [Supiot 1, Supiot 2]. Les variations de ces intensités sont tracées en fonction de  $L$ .

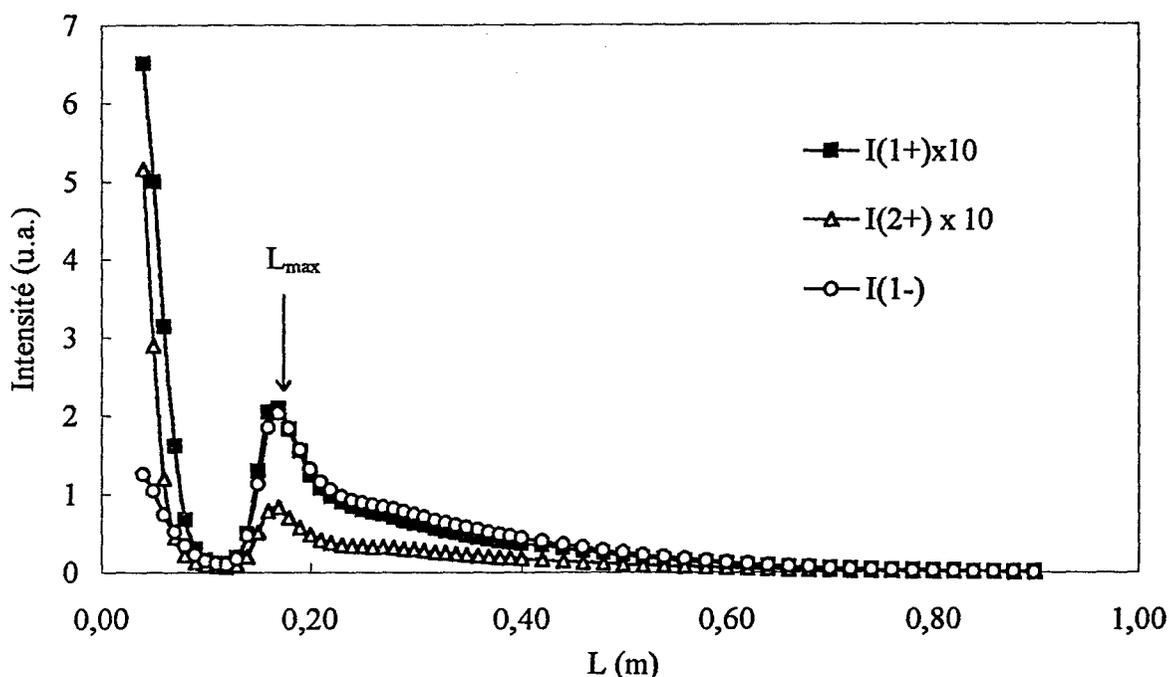


Figure I.2 : Distribution spatiale des intensités des systèmes  $(1^+)$ ,  $(2^+)$  de  $N_2$  et  $(1^-)$  de  $N_2^+$   
 $P_{N_2} = 350$  Pa, Puissance injectée  $P_u = 300$  W, 433 MHz [Supiot 1, Supiot 2],  
 diamètre du tube à décharge 40 mm, débit d'azote  $1,4$  NL.min $^{-1}$

En effet, les intensités présentent toutes un minimum d'intensité  $I_{min}$  en fin de décharge D repéré par la position  $L_{min}$  et un maximum principal d'intensité  $I_{max}$  à la position  $L_{max}$  caractérisant l'IS. En  $L_{max}$ , on peut remarquer que  $I(1^-) > I(1^+) > I(2^+)$ . L'existence de plusieurs maxima a pu être mise en évidence [Prag 1, Beale I, Young 1, Supiot 1, Supiot 2]. Pour les grandes valeurs de  $L$ , les intensités des trois systèmes deviennent très faibles [Supiot 1, Supiot 2], mais celles des émissions du premier système positif de la molécule de diazote prédominent du fait de la recombinaison des atomes d'azote. La Post-Décharge Lointaine (PDL), caractérisée par la luminescence dite de Lewis Rayleigh, est alors de couleur jaune et apparaît dans la littérature sous le nom de « post-décharge de Lewis-Rayleigh ».

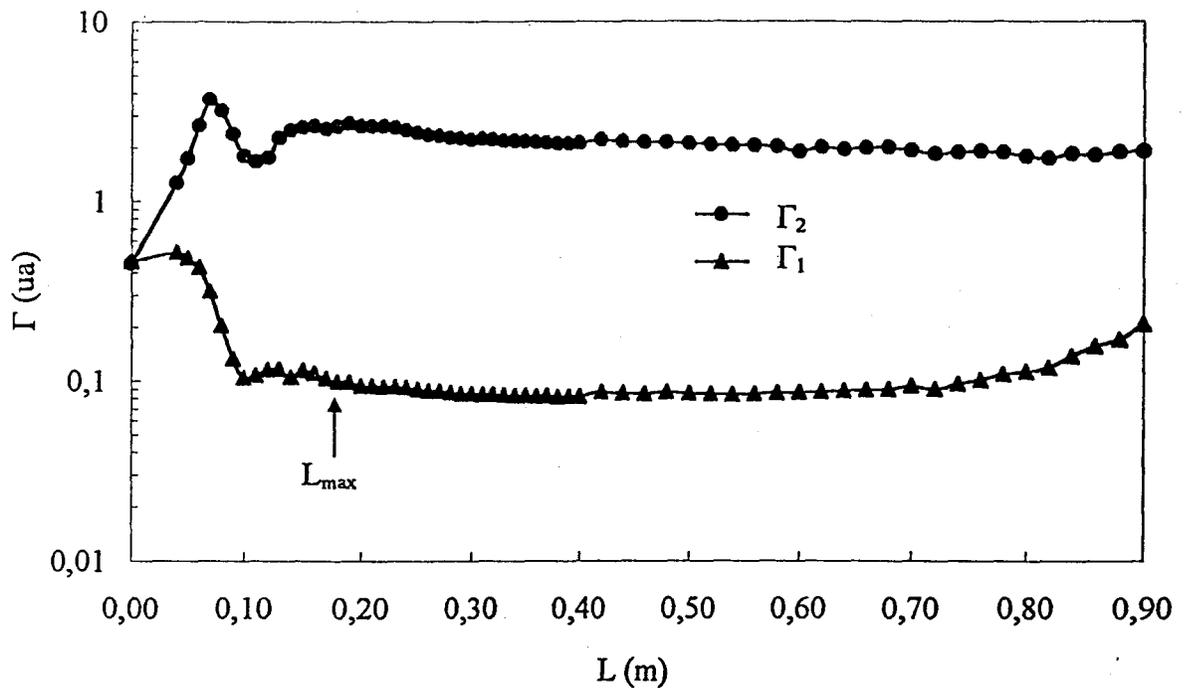


Figure I.3 : Distribution spatiale des rapports  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  mêmes conditions expérimentales que pour la figure I.2 [Supiot 1, Supiot 2]

Les grandeurs  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  varient peu au delà de  $L_{\max}$  dans l'IS. Les connaissances actuelles de la mécanistique de formation de l'IS ne permettent pas d'expliquer cette constance dans l'IS. L'augmentation de  $\Gamma_1$  dans la ZI et la PDL s'explique par une augmentation importante des émissions du premier système positif du diazote caractéristique de la post-décharge de Lewis-Rayleigh [Supiot 1]. D'autre part, la fin de l'IS est souvent difficile à apprécier, Supiot et al [Supiot 1, Supiot 2] proposent un critère relatif à  $\Gamma_1$  permettant de la caractériser :

$$\frac{\Delta\Gamma_1}{\langle\Gamma_1\rangle} = 0,5 \quad (\text{I.3})$$

avec :

$$\Delta\Gamma_1 = \Gamma_{1\max} - \Gamma_{1\min} \quad (\text{I.4})$$

et  $\langle\Gamma_1\rangle$  valeur moyenne non pondérée de  $\Gamma_1$  est donnée par  $\langle\Gamma_1\rangle = \frac{\Gamma_{1\max} + \Gamma_{1\min}}{2}$  (I.5)

## Chapitre I

Les plasmas de décharge et l'IS elle-même sont qualifiés de « plasmas froids » et connus pour être des milieux hors d'équilibre thermodynamique. La notion de température et la définition de la ou des températures deviennent alors plus délicates et méritent d'être rappelées.

### 2. Plasma basse pression : milieu hors d'équilibre thermodynamique

Pour aborder l'étude d'un milieu hors d'équilibre, il convient de préciser la signification de cette notion et de rappeler les critères d'équilibre thermodynamique. On peut alors introduire la notion de température. Procédons à un rappel de la notion d'équilibre et de non équilibre thermodynamique [Baronnet 1].

#### 2.1. Fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann

La fonction de distribution de Boltzmann définit la température d'excitation  $T_{\text{ex}}$  d'une espèce chimique donnée relativement aux niveaux d'énergie  $j$  et  $i$ .

$$\frac{N_j}{g_j} = \frac{N_i}{g_i} \exp\left(-\frac{(E_j - E_i)}{k_B T_{\text{ex}}}\right) \quad (\text{I.6})$$

$k_B$  représente la constante de Boltzmann,

$N_i$  et  $N_j$  représentent les populations des niveaux respectifs  $i$  et  $j$ ,

$g_i$  et  $g_j$ , la dégénérescence des niveaux  $i$  et  $j$ ,

$E_i$  et  $E_j$ , l'énergie des niveaux  $i$  et  $j$ .

Pour chaque espèce moléculaire ionique ou non, la relation (I.6) permet de définir les températures d'excitation électronique  $T_E$ , vibrationnelle  $T_v$  et rotationnelle  $T_r$ . Notons que la loi de Boltzmann caractérise une distribution des populations en équilibre sur les niveaux énergétiques électroniques, vibrationnels ou rotationnels.

## Chapitre I

La fonction de distribution de Maxwell  $f(V)$  déduite de la théorie cinétique des gaz définit la température de translation  $T_{Tr}$  d'une espèce chimique donnée dans un état d'excitation déterminé par la relation :

$$f(V) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T_{Tr}} \right)^{\frac{3}{2}} V^2 \exp\left( \frac{-mV^2}{2k_B T_{Tr}} \right) \quad (I.7)$$

où  $m$  et  $V$  représentent la masse et la vitesse d'une entité de l'espèce chimique considérée. En particulier, dans le cas des électrons, la température cinétique est notée  $T_e$ . Cette température  $T_e$  ne doit pas être confondue avec la température  $T_E$  définie ci-dessus.

Pour l'étude de la vibration d'une molécule ou d'un ion moléculaire dans un état électronique donné, lorsque les populations sont à l'équilibre, on peut écrire les relations :

$$N_v = \frac{N}{Z_v} \cdot g_v \cdot \exp\left( -\frac{E_v}{k_B \cdot T_v} \right) \quad (I.8)$$

avec

$v$  : nombre quantique caractéristique du niveau vibrationnel considéré,

$N_v$  : population de l'espèce moléculaire étudiée présente dans le niveau  $v$  de l'état électronique considéré,

$N$  : nombre total de l'espèce moléculaire dans l'état électronique considéré.

$g_v$  est la dégénérescence du niveau d'énergie  $E_v$ . Les vibrations n'étant pas dégénérées pour une molécule diatomique :  $g_v = 1$  (I.9)

L'énergie vibrationnelle  $E_v$  peut s'exprimer sous la forme d'un développement limité à l'ordre 2 :

$$E_v = hc\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - hc\omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots = hc.G(v) \quad (I.10)$$

## Chapitre I

où  $G(v)$  est le terme spectral vibrationnel (s'exprimant en  $\text{cm}^{-1}$ ) défini par :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (\text{I.11})$$

avec  $h$  : la constante de Planck,  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s,

$c$  : célérité de la lumière dans le vide,  $c \sim 3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>

$\omega_e$  est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$  de vibration associée à l'oscillateur harmonique

$\omega_e x_e$  est un facteur lié à l'anharmonicité de la vibration.

$Z_v$  représente la fonction de partition de l'énergie de vibration.  $Z_v$  est défini par :

$$Z_v = \sum_{v=0}^{\infty} g_v \exp\left(-\frac{E_v}{k_B \cdot T_v}\right) \quad (\text{I.12})$$

la sommation étant faite sur tous les états d'énergie correspondant aux valeurs possibles de  $v$ . Notons que la grandeur  $\Theta = \frac{hc\omega_e}{k_B}$ , homogène à une température, est appelée température vibrationnelle caractéristique.

De la même façon, pour l'étude de la rotation d'une molécule de diazote ou d'un ion moléculaire diatomique dans un état vibrationnel donné, lorsque les populations sont à l'équilibre, on peut écrire la relation :

$$N_r = \frac{N}{Z_r} \cdot \frac{g_r}{\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{E_r}{k_B \cdot T_r}\right) \quad (\text{I.13})$$

$\sigma$  est un facteur de symétrie. Sa valeur dépend du groupe de symétrie auquel la molécule appartient :  $\sigma = 1$  pour le groupe  $C_{\infty v}$  (exemple pour la molécule CO)

$\sigma = 2$  pour le groupe  $D_{\infty h}$  (exemple pour la molécule  $N_2$ ) [Dessaux 2].

L'énergie rotationnelle s'exprime par :

$$E_r = hc (B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2) + \dots = hc F_v(J) \quad (\text{I.14})$$

## Chapitre I

où  $J$  représente le nombre quantique de rotation,

$$g_J \text{ est la dégénérescence du niveau d'énergie } E_r, \quad g_J = 2J+1. \quad (\text{I.15})$$

$N$  nombre total de l'espèce moléculaire dans l'état vibrationnel considéré,

$B_v$  représente la constante rotationnelle de l'état considéré et  $D_v$  la constante décrivant l'influence de la force centrifuge,

$F_v(J)$  représente le terme spectral rotationnel dans le niveau vibrationnel  $v$  exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ,

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (\text{I.16})$$

$Z_r$  représente la fonction de partition de l'énergie de rotationnelle et est définie par :

$$Z_r = \frac{1}{\sigma} \sum_{J=0}^{\infty} g_J \exp\left(-\frac{E_r}{k_B \cdot T_r}\right) \quad (\text{I.17})$$

la sommation étant faite sur tous les niveaux d'énergie correspondant aux valeurs possibles de  $J$ .

Dans le cas d'une molécule diatomique, si l'on tient compte de l'interaction rotation - vibration, le terme spectral  $G(v, J)$  en  $\text{cm}^{-1}$  peut s'écrire comme étant la somme du terme spectral de vibration  $G(v)$  et du terme spectral de rotation  $F_v(J)$  [Herzberg 1]. L'indice de  $F_v(J)$  indique que l'on tient compte de l'interaction rotation-vibration.

$$G(v, J) = G(v) + F_v(J) \quad (\text{I.18})$$

On peut introduire :

$$G_0(v) = G(v, 0) - G(0, 0) \quad (\text{I.19})$$

où  $G_0(v)$  représente le terme spectral obtenu en prenant comme origine des énergies l'énergie du niveau vibrationnel  $v = 0$  [Herzberg 1].

$G_0(v)$  s'écrit :

$$G_0(v) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 \quad (\text{I-20})$$

## Chapitre I

avec :

$$\omega_o \approx \omega_e - \omega_e X_e \quad (I.21)$$

$$\omega_o X_o = \omega_e X_e \quad (I.22)$$

On introduit alors :

$$E_o(\nu) = hc G_o(\nu) \quad (I-23)$$

Hormis  $T_{Tr}$ ,  $T_{ex}$ ,  $T_E$ ,  $T_v$ ,  $T_r$  et  $T_e$ , d'autres températures pourraient être introduites mais ces notions dépassent le cadre de cette étude. On peut notamment citer à titre indicatif :

la température de rayonnement  $T_{rad}$  définie par la loi de Planck,

la température de réaction  $T_{réact}$  définie par la loi d'action des masses et celle appliquée à

l'ionisation  $T_{ionisation}$  définie par l'équation de Saha [Baronnet 1].

### 2.2. Définition de l'équilibre thermodynamique

Si en tout point du plasma et à tout instant, les températures de toutes les espèces du milieu sont identiques, alors le plasma est en équilibre thermodynamique complet. Puisque tout photon émis s'échappe du plasma, la loi de Planck n'est jamais vérifiée. Toutefois, les lois de Maxwell, de Boltzmann et d'action des masses ne faisant pas intervenir les photons peuvent être vérifiées pour une température locale unique : le plasma est alors dit en équilibre thermodynamique local complet [Baronnet 1, Maher 1].

### 2.3. Non équilibre thermodynamique

Pour un gaz moléculaire, l'état hors équilibre est caractérisé par une répartition différente de l'énergie sur les différents degrés de liberté des constituants du milieu. Il convient de déterminer  $T_e$  et dans le cas d'un gaz moléculaire  $T_v$  et  $T_r$ . Comme les modes rotationnels et les modes translationnels des espèces moléculaires ioniques ou non sont rapidement en équilibre, la température de translation du gaz est souvent proche de la température rotationnelle. En général, la répartition des températures se fait dans le cas d'une décharge micro-onde basse pression suivant :  $T_e > T_v > T_r \sim T_g$  [Prévot 1]. Cette notation implique que

## *Chapitre I*

les populations des différents niveaux satisfont à la statistique de Boltzmann pour tous les différents degrés de liberté de l'espèce moléculaire considérée. Lorsque cela n'est pas le cas, la notion de température devient plus délicate et sera considérée dans le cas particulier de la vibration au paragraphe 3.2.3.

### **2.4. Plasma froid et plasma chaud**

Il convient maintenant de préciser les différences essentielles entre les plasmas « chaud » et « froid ».

Dans la suite du texte, les termes de « densité » et de « concentration » d'une espèce, tous les deux utilisés dans la littérature, seront utilisés indifféremment pour décrire le nombre d'atomes, de molécules, d'ions ou d'électrons par unité de volume dans la phase gaz.

Les plasmas froids, pour les pressions de l'ordre de  $10^3$  Pa sont composés « d'électrons chauds » (15 000 à 20 000 K) et d'autres particules plus lourdes considérées comme « froides » (300 à 1000 K). Le taux d'ionisation (inférieur à  $10^{-3}$ ) est faible, ce qui implique que la concentration des neutres est très importante devant celle des électrons. Par définition, un plasma froid est hors équilibre thermodynamique. Lorsque le taux d'ionisation du gaz croît avec la pression (de l'ordre de la pression atmosphérique), le nombre de collisions entre les électrons et les autres particules présentes dans le plasma augmente. La valeur de la température de translation du gaz est alors proche de celle des électrons et est comprise entre 5 000 et 25 000 K, ces plasmas sont alors qualifiés de « chauds » [Maher 1, Fauchais 1]. Ces dénominations recouvrent en réalité une très grande diversité de situations dont la description n'entre pas dans le cadre de cet exposé.

### **2.5. Conclusion**

Les différentes informations relatives à la notion d'équilibre, de non équilibre thermodynamique et de températures sont résumées dans le tableau I.1 :

Plasma en équilibre thermodynamique complet	Une seule température T pour tout le milieu
Plasma en équilibre thermodynamique local complet	Une seule température T pour tout le milieu, $T_{rad}$ exclue.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plasma hors d'équilibre</li> <li>• Equilibre pour chacun des degrés de liberté</li> </ul>	Pour chaque espèce et chaque degré de liberté, la statistique de Boltzmann est vérifiée $T_e > T_v > T_r \sim T_g$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plasma hors d'équilibre</li> <li>• Equilibre pour au moins un des degrés de liberté</li> </ul>	Pour le(s) degré(s) de liberté en équilibre, la statistique de Boltzmann est vérifiée Pour les autres, elle ne l'est pas
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plasma hors d'équilibre</li> <li>• Aucun degré de liberté n'est en équilibre</li> </ul>	La notion de température n'a plus de sens

Tableau I.1 : Equilibre et non équilibre thermodynamiques

Dans le domaine de pression de diazote correspondant à l'existence de l'IS, les plasmas de décharge et d'ionisation secondaire sont des plasmas froids. Ces milieux sont hors d'équilibre thermodynamique. La notion de température n'a de sens que relativement à une espèce et un degré de liberté. Pour décrire l'IS, il convient donc d'inventorier les différentes espèces présentes dans ce plasma, de faire le bilan sur les connaissances actuelles relatives à leurs densités respectives, leurs températures ainsi que la mécanique régissant leur production et destruction.

### 3. Espèces identifiées dans l'Ionisation Secondaire

Réaliser un bilan des espèces présentes dans l'IS revient à étudier en grande partie celles déjà présentes en décharge. En effet, comme peu d'informations sont relatives à ce milieu ionisé qu'est l'IS, une démarche possible est de considérer les espèces et leur cinétique dans la

## Chapitre I

décharge, zone plus souvent étudiée. La prise en compte des différentes espèces peut alors être discutée sur la base des données disponibles.

Dans ce paragraphe, un bilan des espèces présentes dans l'IS est proposé ainsi que les différents processus les mettant en jeu. Outre celles responsables des émissions citées auparavant, s'y ajoutent des :

- électrons,
- molécules :  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ ,  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(a^1\Pi_g)$ ,  $N_2(b^1\Pi_u)$ ,  $N_2(b'^1\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ ,
- ions :  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ ,  $N_3^+$ ,  $N_4^+$ ,  $N^+$ ,
- atomes d'azote :  $N(^4S^o)$ ,  $N(^2D^o)$ ,  $N(^2P^o)$ ,  $N(3s^2P)$ .

Considérons successivement ces différentes espèces ainsi que les diagnostics les concernant.

### 3.1. Electron

L'apparition de l'IS est consécutive à une ré-ionisation du gaz en écoulement quelques millisecondes après la décharge. Aussi, différentes techniques ont été mises en oeuvre pour déterminer la densité électronique  $n_e$  dans l'IS. Les différentes techniques utilisées sont regroupées dans le tableau I.2 :

Techniques	Auteurs et référence
électrode à sondes flottantes	Broida et Tanaka [Broida 1],
sonde triple	Chen et Goodings [Chen 1],
cavité résonnante	Brömer et Döbler [Brömer 1], Janca et al. [Janca 1], Normand-Chave [Normand-Chave 1]

Tableau I.2 : Techniques utilisées pour la mesure de  $n_e$

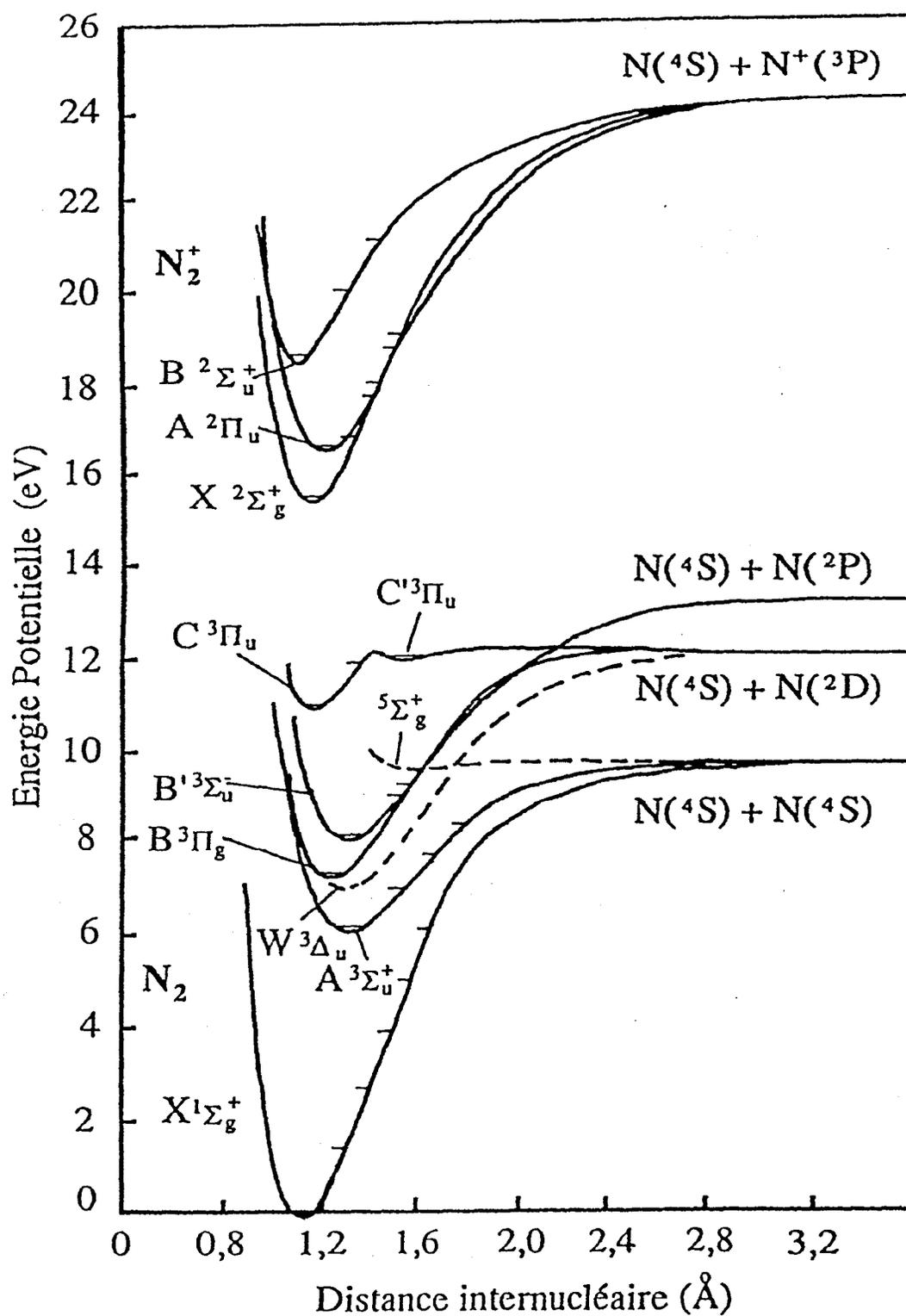


Figure I.4 : Courbes de potentiel de quelques niveaux électroniques de la molécule de diazote  $N_2$  et de l'ion  $N_2^+$  [Supiot 1]

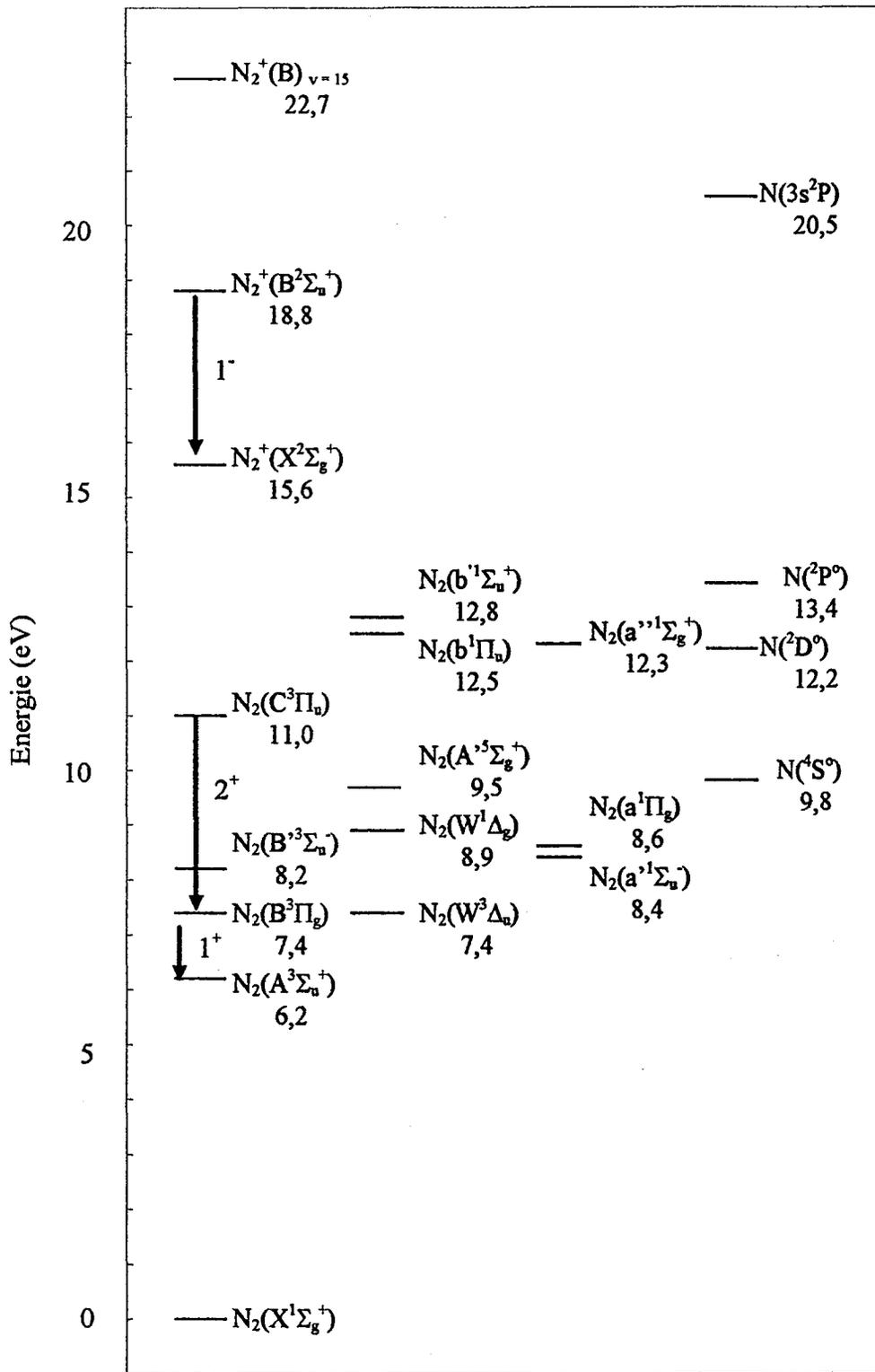


Figure I.5 : Diagramme énergétique des différents états des espèces présentes dans l'IS et représentation des systèmes (1<sup>+</sup>), (2<sup>+</sup>) et (1<sup>-</sup>) [Supiot 1]

Conditions expérimentales (fréquence d'excitation, pression de diazote, diamètre intérieur du tube à décharge $\Phi$ )	Densité électronique mesurée $n_e$ (électrons par $\text{cm}^3$ )	Auteurs et Références bibliographiques
2450 MHz, 1200 Pa, $\Phi = 11$ mm	$10^8$ à $2 \times 10^{10}$	Broida et Tanaka [Broida 1]
2450 MHz, 1200 Pa, $\Phi = 11$ mm	$8 \times 10^8$ à $3 \times 10^9$	Chen et Goodings [Chen 1]
2450 MHz, 265 Pa et 1330 Pa, $\Phi = 13$ mm	$10^9$ à $7 \cdot 10^9$	Janca [Janca 1]
13,6 MHz, 170 Pa à 800 Pa, $\Phi = 10,6$ cm et 7,6 cm	$\sim 7 \times 10^9$	Brömer et Döbler [Brömer 1]
2450 MHz, 600 à 667 Pa $\Phi = 16$ mm	$\sim 0,2 \times 10^8$ à $\sim 10^{10}$	Normand-Chave [Normand-Chave 1]

Tableau I.3 : Densités électroniques mesurées dans l'IS pour différentes conditions expérimentales

Le tableau I.3 regroupe les densités électroniques mesurées par différents auteurs. On peut remarquer que ces résultats sont compatibles entre eux.

Janca et al ont montré que dans l'IS, la densité d'électrons diminue quand la pression de diazote augmente dans le domaine 265 - 1330 Pa [Janca 1].

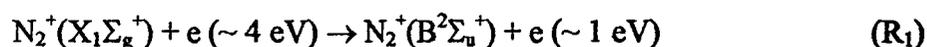
L'énergie cinétique moyenne des électrons  $\frac{3}{2} k_B T_e$  est souvent confondue par les auteurs avec la température cinétique  $T_e$ . Chen et Goodings ont mesuré  $T_e$  en différents points d'une post-décharge de diazote dans les conditions expérimentales suivantes : pression de 1330 Pa,  $\Phi = 11$  mm, vitesse du gaz  $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , fréquence d'excitation 2450 MHz [Chen 1]. Les résultats sont regroupés dans le tableau I.4.

	Avant l'IS	Dans l'IS	Fin de l'IS
$k_B T_e$ en eV	2	4	$\sim 1,5$

Tableau I.4 : Energie cinétique moyenne des électrons en différents points d'une post-décharge de diazote [Chen 1]

## Chapitre I

La valeur de l'énergie cinétique des électrons de 4 eV, évoquée par ces auteurs, est suffisamment élevée pour que les électrons puissent être mis en jeu dans l'excitation directe des émissions de l'IS. En effet, en considérant que dans l'IS les électrons ont une énergie de 4 eV, une densité de  $2 \times 10^9$  électrons par  $\text{cm}^3$  et une distribution de type Maxwell-Boltzmann,  $4 \times 10^7$  électrons par  $\text{cm}^3$  ont l'énergie minimum (15,6 eV) suffisante pour ioniser  $\text{N}_2$ . D'après ces auteurs, les électrons peuvent être responsables de l'ionisation de la molécule de diazote. D'autre part, l'émetteur  $\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+)$  correspondant à la transition  $\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma_g^+)$  peut être produit par impact électronique direct suivant la réaction  $\text{R}_1$  [Chen 1] :



Ainsi, d'après les auteurs, la réaction ( $\text{R}_1$ ) explique l'existence de deux groupes de population électronique, l'un minoritaire  $k_B T_e \sim 1 \text{ eV}$ , l'autre majoritaire  $k_B T_e \sim 4 \text{ eV}$  [Chen 1].

Les résultats énoncés par Chen et Goodings sont en contradiction avec ceux de Broida et Tanaka qui mesurent une énergie cinétique moyenne des électrons de  $\sim 0,4$  à  $\sim 0,7 \text{ eV}$  [Broida 1]. D'autre part, la valeur  $k_B T_e = 4 \text{ eV}$  n'est pas atteinte en décharge ce qui la rend improbable dans l'IS [Chen 1]. Ces deux groupes de population d'électrons montrent que cette dernière est hors d'équilibre. Ainsi,  $T_e$  doit en réalité être considérée comme la température caractéristique de la Fonction de Distribution en Energie des Electrons (FDEE) qui est non maxwellienne dans le diazote [Supiot 1]. Notons que  $T_e$  dans l'IS augmente quand la pression décroît [Broida 1]. Bien que travaillant dans les conditions de décharge pulsée à 31 Pa, pression pour laquelle l'existence de l'IS n'est pas mentionnée, Gorbunov et al mettent fortement en doute les mesures réalisées par Chen et Goodings. Ils attribuent les écarts importants entre les valeurs élevées d'énergie qu'ils obtiennent (4 eV) et celles mesurées par d'autres auteurs à la difficulté d'interprétation des mesures réalisées par sondes à des pressions élevées correspondant au domaine d'existence de l'IS [Gorbunov 1].

L'IS est un milieu collisionnel ( $P_{\text{N}_2}$  supérieur à  $\sim 100 \text{ Pa}$ ), aussi il convient de rappeler les définitions des différents types de collisions :

## Chapitre I

- Une collision est dite élastique lorsqu'il y a alors conservation de l'énergie cinétique totale du système constitué de particules ponctuelles en interaction [Pérez 1], le nombre ou la nature de ces particules restent inchangés. Lorsqu'ils concernent un électron et une espèce moléculaire excitée ou non, les chocs élastiques conduisent à un changement de direction de l'électron [Prévot 1] et à un transfert d'énergie des électrons aux espèces cibles sous forme d'énergie de translation.

- Une collision est dite inélastique si le nombre ou la nature des particules en interaction sont modifiés [Pérez 2]. La conservation de l'énergie cinétique totale n'est plus vérifiée et une partie de l'énergie est utilisée pour induire un processus de transformation physico-chimique [Jama 4].

- Le processus de collisions superélastiques correspond à une perte d'énergie de l'espèce chimique au profit d'une augmentation de l'énergie cinétique de l'électron [Prévot 1].

Ainsi, l'existence de molécules de diazote soit dans l'état électronique fondamental vibrationnellement excité ou dans l'état électronique excité  $A^3\Sigma_u^+$ , modifie, à partir de collisions inélastiques et superélastiques, la forme de la FDEE [Capitelli 1, Gorbunov 1, Paniccia 1, Loureiro 1].

Dans l'IS, des valeurs de  $k_B T_e$  de l'ordre de 0,7 à 1 eV sont plus réalistes. Ainsi, l'ionisation directe par impact électronique ( $R_4$ ) est peu probable. De plus, en l'absence de champ électrique, l'énergie des électrons est contrôlée au travers des collisions inélastiques et superélastiques avec les autres espèces présentes dans le milieu réactionnel. Le tableau I.5 fait le bilan des différentes réactions recensées dans la littérature :

Processus	
$e + N_2(X^1\Sigma_g^+, v = i) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+, v = j) + e$ avec $i < j$	(R <sub>2</sub> )
$e + N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0) \rightleftharpoons N_2(Y) + e$ pour $Y = (A^3\Sigma_u^+, a^1\Sigma_u^-, B^3\Pi_g, a^1\Pi_g, C^3\Pi_u, B^3\Sigma_u^-, W^3\Delta_u, E^3\Sigma_g^+)$	(R <sub>3</sub> )
$e + N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow N_2^+ + e + e$	(R <sub>4</sub> )
$e + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+ + e + e$	(R <sub>5</sub> )
$e + N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2^+ + e + e$	(R <sub>6</sub> )
$e + N_2(a^1\Sigma_u^-) \rightarrow N_2^+ + e + e$	(R <sub>7</sub> )

Tableau I.5 : Bilan des collisions inélastiques et superélastiques recensées dans les plasmas de diazote [Tatarova 1]

L'énergie nécessaire pour ioniser des molécules de diazote, hors champ électrique, peut provenir d'autres espèces stockant de l'énergie et la restituant lors de processus collisionnels. L'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  fait partie des espèces pouvant jouer ce rôle.

### 3.2. Molécule $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$

#### 3.2.1. Cinétique de $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$

La courbe de potentiel de l'état électronique fondamental de la molécule de diazote (figure I.4) présente environ 45 niveaux vibrationnels repérés par le nombre quantique de vibration  $v$ . Tous les niveaux pour lesquels  $v \geq 1$  sont métastables de durée de vie de l'ordre de 10 ms [Massabieaux 1]. Pour une molécule diatomique homonucléaire, aucune émission optique n'existe entre niveaux vibrationnels du même état électronique.

L'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  est le siège d'un peuplement important des niveaux vibrationnels élevés suivant une cinétique hors d'équilibre [Treanor 1, Caledonia 1, Gordiets 2]. Pour rendre compte de l'excitation vibrationnelle, Treanor and al [Treanor 1] ont introduit une grandeur homogène à une température notée  $\theta_1$ , nommée dans la littérature "température de Treanor".  $\theta_1$  est calculée à partir de la loi de Boltzmann appliquée aux populations des deux premiers niveaux vibrationnels  $v = 0$  et  $v = 1$  :

$$\theta_1 = - \frac{E_0(v=1)}{k_B \cdot \ln\left(\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}}\right)} \quad (I.24)$$

où  $E_0(v=1)$  représente la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels  $v = 1$  et  $v = 0$ ,  $N_{v=1}$  et  $N_{v=0}$  leurs populations respectives.

Dans le cas des décharges en écoulement, de par sa durée de vie importante  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  peut transporter de l'énergie sur des distances pouvant correspondre à des temps

## Chapitre I

de post-décharge équivalents ou supérieurs à la centaine de ms et constituer ainsi une réserve d'énergie. Cette dernière peut être cédée aux autres espèces présentes en post-décharge au travers de processus collisionnels. La cinétique de cette espèce est principalement gouvernée par les différents échanges d'énergie : Electronique-Vibrationnelle (E-V), Vibrationnelle-Vibrationnelle (V-V), Vibrationnelle-Translationnelle (V-T). Les différents processus, exceptés ceux mettant en jeu les états électroniques excités concernant  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ , tant en décharge qu'en post-décharge, et en particulier dans l'IS, sont regroupés dans le tableau I.6. Ces équations et mécanismes sont toujours discutés [Guerra 1, Guerra 2, Gordiets 2].

Processus		
E-V	$e + N_2(X^1\Sigma_g^+, v) \rightleftharpoons e + N_2(X^1\Sigma_g^+, w)$	(R <sub>2</sub> )
V-V	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, w) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+, v-1) + N_2(X^1\Sigma_g^+, w+1)$	(R <sub>8</sub> )
V-T (N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> )	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2 \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+, v-1) + N_2$	(R <sub>9</sub> )
V-T (N <sub>2</sub> -N)	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+, w < v) + N$	(R <sub>10</sub> )
paroi	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + \text{paroi} \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+, w < v) + N$	(R <sub>11</sub> )
Dissociation par impact électronique	$e + N_2(X^1\Sigma_g^+, v) \rightarrow e + N + N$	(R <sub>12</sub> )
Dissociation vibrationnelle	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 45) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v-1) + N + N$ $N_2 + N_2(X^1\Sigma_g^+, v=45) \rightarrow N_2 + N + N$	(R <sub>13</sub> ) (R <sub>14</sub> )
Recombinaison	$N + N \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$	(R <sub>15</sub> )

Tableau I.6 : Cinétique de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  [d'après Tatarova 1]

Pour expliquer la formation de l'IS, certains auteurs [Polak 1, Polak 2, Gorse 1, Bockel 1] accordent un rôle important à  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ . Il est suggéré que l'apparition de l'IS est due à une forte augmentation de l'excitation vibrationnelle de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  due à une diminution des processus de désexcitation collisionnelle (« Quenching » en littérature anglo-saxonne) entre  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  et les neutres (processus V-T) quand la température du gaz décroît. Les principales réactions conduisant à l'ionisation sont rassemblées dans le tableau I.7. Ces réactions ne sont cependant pas confirmées et restent controversées.

Processus	
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, w) \rightarrow \begin{cases} N_4^+ + e \\ N_2^+ + e + N_2(X^1\Sigma_g^+) \end{cases}$	(R <sub>16a</sub> )
	(R <sub>16b</sub> )
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2^* \rightarrow \begin{cases} N_4^+ + e \\ N_2^+ + e + N_2(X^1\Sigma_g^+) \end{cases}$	(R <sub>17a</sub> )
	(R <sub>17b</sub> )
$N_2^*$ étant une molécule dans un état électroniquement excité pouvant être $A^3\Sigma_u^+$ [Bol'shakova 1] ou $a^1\Sigma_u^-$ [Polak 1]	

Tableau I.7 : Processus ionisants faisant intervenir  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$   
d'après [Bol'shakova 1, Brunet 1, Polak 1].

Cependant, d'autres processus mettant en jeu  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  sont mentionnés pour rendre compte de la cinétique de décharge et en particulier des émissions caractéristiques de l'IS. Ce point sera abordé ultérieurement.

### 3.2.2. Diagnostics

Pour tenter de cerner le rôle de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  dans l'apparition de l'IS, il est nécessaire de connaître les populations relatives des différents niveaux vibrationnels et ainsi d'accéder à la Fonction de Distribution Vibrationnelle (FDV) de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  tout au moins pour les premiers niveaux. Différentes méthodes de diagnostic de cette espèce peuvent être utilisées. Il convient de nuancer les possibilités d'utilisation de chacune d'elles en fonction des conditions expérimentales (zone d'étude, présence ou absence de molécules de diazote excitées électroniquement, présence d'électrons ayant l'énergie suffisante, ...).

On rencontre en particulier :

- la Spectroscopie Optique d'Emission (SOE) à partir des :
  - deuxième système positif de  $N_2$  [Loureiro 2, Popa 1],
  - premier système négatif de  $N_2^+$  induit par  $He^*$  [Chang 1, Piper 1, De Benedictis 1]
  - premier système positif de  $N_2$  induit par  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  [Piper 1]
  - émissions infrarouge de CO mélangé avec  $N_2$  [Young 2, De Benedictis 2, De Benedictis 3],

## Chapitre I

- la spectroscopie d'absorption :

- absorption UV du Vide (VUV en langue anglo-saxonne) [Bass 1, Tanaka 1],
- Fluorescence Induite par Laser (FIL) [Piper 1] et procédés multiphotoniques ionisants [Piper 1]

- la spectroscopie de diffusion Raman :

- Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente (DRASC) (CARS pour les Anglo-saxons) [Lefebvre 1, Pealat 1, Massabieaux 1, Shaub 1, Bodronosov 1, Gordeev 1],
- Diffusion Raman Stokes Spontanée par technique multicanale pulsée [Mutel 1, Mutel 2, Baron 1].

Passons brièvement en revue ces différentes méthodes.

### 3.2.2. a. Spectroscopie Optique d'Emission

La S.O.E. permet dans certaines conditions de déduire la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ . On distingue principalement deux types d'approches :

- a) celle utilisant les émissions spontanées du plasma de décharge
- b) celle mettant en œuvre des mélanges de  $N_2$  avec des espèces réactives. Les émissions observées sont alors analysées pour estimer la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ .

Les performances quantitatives typiques des différentes méthodes sont indiquées dans le tableau I.8.

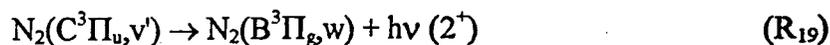
- Deuxième système positif de  $N_2$

En décharge continue (DC) [Loureiro 2, Popa1] pour des pressions,  $P_{N_2}$  comprises entre 130 et 400 Pa, Popa décrit une méthode de reconstruction de la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  à partir de l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$ . En effet, l'état  $N_2(C^3\Pi_u)$  est considéré, dans ses conditions expérimentales, peuplé par impact électronique direct à partir de l'état  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  :

## Chapitre I



et dépeuplé par la transition radiative de  $N_2(C^3\Pi_u)$  à  $N_2(B^3\Pi_g)$  avec émission du deuxième système positif du diazote :



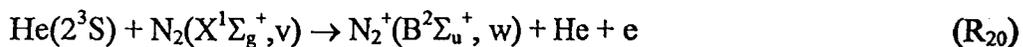
D'après Popa, la FDV de  $N_2(C^3\Pi_u)$  est ainsi directement reliée à celle de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ . Les populations des niveaux vibrationnels de  $N_2(C, v')$  sont alors données par la relation :

$$[N_2(C, v')] \propto \sum_{v''} q_{xc}(v'', v') \cdot [N_2(X, v'')] \quad (I-25)$$

où  $q_{xc}(v'', v')$  représente le facteur de Franck-Condon liant les deux états. Par un traitement matriciel, il est possible d'extraire la densité  $[N_2(X^1\Sigma_g^+, v)]$ . La connaissance de la population des cinq premiers niveaux de la FDV de  $N_2(C, v')$  suffit pour permettre à l'auteur de déterminer une température vibrationnelle de  $N_2(C, v')$  typique de l'ordre de 6000 K dans ses conditions. Il en déduit une valeur de  $\theta_1$  pour  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  de l'ordre de 4500 K. Toutefois, on peut s'étonner de l'absence de prise en compte du coefficient d'excitation de l'état par impact électronique dépendant de l'énergie des électrons mise en jeu.

- Premier système négatif de  $N_2^+$  induit par  $He^*$

En post-décharge, la détermination de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  est rendue possible par ionisation Penning induite par collision avec des atomes d'hélium métastables qui, mélangés au diazote en écoulement, génèrent des ions  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  responsable de l'émission intense du système (1) [Chang1]. La production des ions  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  est consécutive à la réaction :



Les processus d'ionisation Penning mettent en jeu une excitation suivant les règles de Franck-Condon, la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  détermine celle observée de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  [Piper 1, De Benedictis 1]

- Premier système positif de  $N_2$  induit par  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

Dans le cadre de ses travaux généraux sur les diagnostics possibles de  $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$ , Piper mentionne la possibilité d'exciter spécifiquement l'état  $N_2(B^3\Pi_g, v=1-12)$  par collision avec  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  [Piper 1, Piper 2]. Moyennant la maîtrise de la synthèse sélective de l'état  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  peut être estimée pour les niveaux  $v = 5$  à 15. Ce diagnostic se limite cependant à la post-décharge et semble difficile à mettre en œuvre pour l'étude d'un milieu aussi complexe que l'IS.

Méthode	Niveaux vibrationnels de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ concernés	Sensibilité (molécules par $cm^3$ )	Quantification
Emission de ( $2^+$ )	0 à 5	-	Quantifiable de façon absolue
Ionisation Penning avec de l'hélium excité	0 à 6	$10^{11}$	Quantifiable de façon absolue
Excitation de $N_2(A)$ à $N_2(B)$	5 à 15	$10^{11}$	Difficilement quantifiable

Tableau I.8 : Performances des méthodes de diagnostic par SOE [Piper 1, Piper 2, Popa 1]

- Emissions infrarouge de CO mélangé avec  $N_2$

Cette méthode, utilisée jusqu'alors en aval de décharges micro-ondes [Young 2] et radiofréquence [De Benedictis 2], est basée sur le principe que les mélanges de  $N_2$  et CO sont très rapidement en quasi-équilibre du fait que les niveaux vibrationnels de ces deux molécules isoélectroniques sont énergétiquement très proches (distants de  $187\text{ cm}^{-1}$  pour  $v = 1$  par exemple) [Young 2]. La méthode utilisant les émissions infrarouge du traceur CO est seulement sensible pour  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 1)$  [Piper 1]. La température vibrationnelle de CO est déterminée à partir du spectre de première harmonique de CO. La température  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  est alors calculée par :

$$\theta_1(N_2) = \frac{\Theta_{N_2}}{\left[ \left( \Theta_{N_2} - \Theta_{CO} \right) / T_g \right] + \left[ \left( \Theta_{CO} \right) / \theta_1(CO) \right]} \quad (I-26)$$

où  $\theta_1(N_2)$  et  $\theta_1(CO)$  sont les températures de Treanor de  $N_2$  et  $CO$ ,  $T_g$  est la température du gaz et  $\Theta_{N_2} = 3353,3$  K,  $\Theta_{CO} = 3083,6$  K sont les températures vibrationnelles caractéristiques de ces molécules [Treanor 1, Young 2]. La FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  est alors estimée par l'intermédiaire du modèle théorique de Caledonia et Center [Caledonia 1] qui sera développé dans le paragraphe 3.2.3.b.

### 3.2.2. b. Spectroscopie d'absorption

- Spectroscopie d'absorption dans l'Ultra-Violet lointain

Cette technique a été mise en oeuvre dans l'IS par Bass [Bass 1] et Tanaka [Tanaka 1]. Les spectres d'absorption du rayonnement sur toute la longueur de l'IS dans l'Ultra Violet Lointain pour des longueurs d'ondes comprises entre 115,0 et 160,0 nm ont été enregistrés. Ils ont révélé une absorption moléculaire intense due à des niveaux vibrationnels excités de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ . Les auteurs estiment que la population de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  est d'environ :

- 10% de la population totale pour des valeurs de  $v > 8$ ,
- 1 à 2 % de celle des premiers niveaux vibrationnels pour les niveaux vibrationnels très élevés.

Cette technique donne cependant uniquement des informations qualitatives sur le peuplement des niveaux de vibration et ne permet, de par le principe, aucune résolution spatiale.

- Fluorescence Induite par Laser et procédés multiphotoniques ionisants

Du fait d'une grande sélectivité et d'une résolution importante tant spectrale que spatiale, l'apport des lasers dans l'étude des milieux plasmas a permis de développer plusieurs

techniques basées sur l'absorption de leur rayonnement (voir figure I.6). Ces techniques sont largement décrites par Piper et al [Piper 1]. Les principes et performances sont regroupés figure I.6 et tableau I.9.

La Fluorescence Induite par Laser (FIL) est une des techniques de base pour détecter des espèces non radiatives pouvant être en faible densité. Elle consiste essentiellement à exciter par absorption d'un rayonnement issu d'une espèce (atome, molécule, ion moléculaire) d'un état quantique initial vers un état excité spécifique. Le signal de désexcitation radiative ou fluorescence est alors être détecté [Gottscho 1].

La détection des niveaux vibrationnels élevés de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  au travers de l'excitation multiphotonique de l'état  $N_2(a^1\Pi_g)$  peut être réalisée de deux façons. La molécule est excitée de l'état électronique fondamental vers l'état  $a^1\Pi_g$  par absorption d'un ou deux photons [Piper 1, Van Veen 1]. Un faible signal de FIL à partir de l'état  $a^1\Pi_g$  (Bandes de Lyman-Birge-Hopfield) peut être observé dans l'UV du vide [Van Veen 1]. Cette méthode a été testée pour l'étude de l'excitation vibrationnelle de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ . Les niveaux  $v = 9$  à 15 en post décharge ont été mis en évidence (voir tableau I.9) [Piper 1].

Une autre approche consiste à utiliser deux lasers de fréquences différentes. Le premier, de forte puissance, permet d'exciter les molécules  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  vers l'état  $A^3\Sigma_u^+$ . Le deuxième, de plus faible puissance, permet d'exciter  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  vers l'état  $N_2(B^3\Pi_g)$ . Un signal de fluorescence peut alors être observé correspondant à la transition  $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$  (figure I.6.b).

Enfin, la technique, connue sous le nom d'Ionisation MultiPhotonique (IMP) peut-être employée en post-décharge. Les molécules  $N_2(a^1\Pi_g)$ , générées sélectivement par laser, peuvent dans certaines conditions par absorption de photons conduire à l'ionisation. Les ions et électrons produits sont alors détectés par une sonde et permettent de déduire la population vibrationnelle de l'état électronique fondamental.

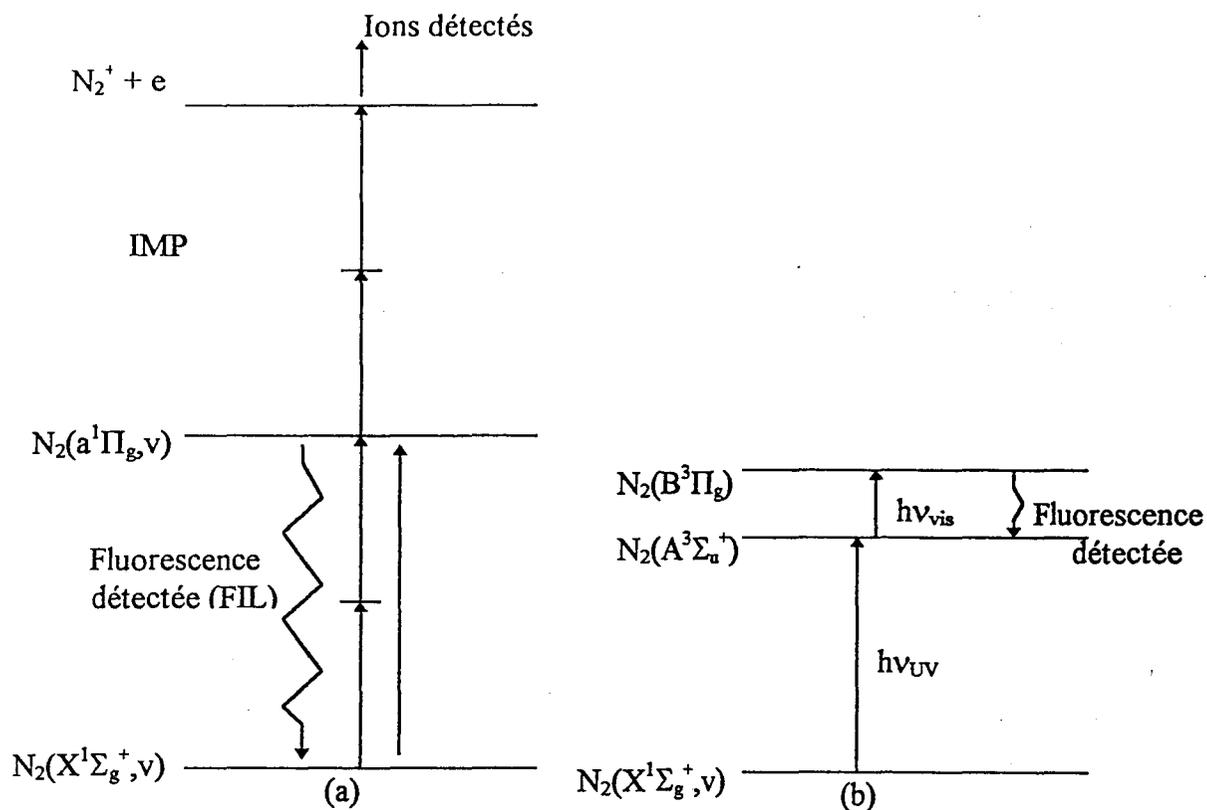


Figure I.6 :

- a) Schéma des niveaux d'énergie utilisés pour la détection en IMP et FIL de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$   
 b) Niveaux d'énergie utilisés en FIL à 2 photons de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  d'après [Piper 1]

Méthodes	Niveaux vibrationnels de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ concernés	Sensibilité (molécules par $cm^3$ )	Quantification
IMP (2 photons - 2 photons)	0 à 4	$10^{14}$	difficilement quantifiable de façon absolue
IMP (1 photon- 1 photon)	9 à 27	$10^8$	Ne peut être quantifié
FIL (2 photons- 2 photons)	0 à 4	$10^{14}$	difficilement quantifiable de façon absolue
FIL (1 photon- 1 photon)	9 à 15	$10^8$	quantifiable de façon relative

Tableau I.9 : Performance des méthodes de diagnostic par FIL, IMP [Piper 1]

Ces méthodes présentent l'inconvénient d'être difficilement quantifiables pour les premiers niveaux et non quantifiables pour les niveaux compris entre 9 et 27.

### 3.2.2. c. Spectroscopie Raman

- Diffusion Raman Anti Stokes Cohérente

La Diffusion Raman Anti Stokes Cohérente (D.R.A.S.C, C.A.R.S en Anglais) est utilisée dans les milieux réactifs pour la caractérisation des gaz moléculaires. On peut citer, par exemple, le cas des décharges dans le mélange H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> [Pealat 1], dans les décharges dans les gaz H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> [Lefebvre 1], dans N<sub>2</sub> [Massabieaux 1, Shaub 1, Bodronosov 1, Gordeev 1]. La mise en oeuvre de cette technique nécessite deux faisceaux laser monochromatiques colinéaires de nombres d'onde  $\omega_1$  et  $\omega_2$  avec  $\omega_1 > \omega_2$ . Si ceux-ci sont tels que la différence  $\omega_1 - \omega_2$  est égale à la fréquence de vibration  $\omega_v$  d'un mode actif du gaz moléculaire, un nouveau signal est produit à la fréquence Anti-Stokes  $\omega_3 = \omega_1 + (\omega_1 - \omega_2) = 2\omega_1 - \omega_2$  dans la direction colinéaire aux faisceaux excitateurs. La nouvelle onde de pulsation  $\omega_3$  résulte de la diffusion inélastique de l'onde de fréquence  $\omega_1$  par les molécules, vibrations cohérentes avec les faisceaux laser de fréquence  $\omega_1$  et  $\omega_2$ . Notons que de la même façon, est généré une onde de pulsation  $\omega_4 = 2\omega_2 - \omega_1$ . Ce phénomène est appelé Diffusion Raman Stokes Cohérente DRS (SCR pour les anglo-saxons). La D.R.A.S.C a été la première technique permettant, dans des conditions plasma à basse pression ( $\sim 270$  Pa), de mesurer la densité de niveaux de vibration jusqu'à  $v = 15$  [Massabieaux 1].

- Diffusion Raman Spontanée

Plus simple de mise en oeuvre que la précédente, cette technique a été utilisée en post-décharge en l'absence de l'IS. Mutel et al [Mutel 1, Mutel 2] ont mesuré  $\theta_1$  de N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>,v) en post-décharge lointaine générée par une cavité micro-onde à 2,45 GHz pour P<sub>N<sub>2</sub></sub> = 1333 à 9350 Pa. Les spectres Raman Stokes sont obtenus après diffusion de la lumière provenant d'un volume irradié par des impulsions émises par un laser à faible fréquence de récurrence et de durée 20 ns. Cette technique est reprise dans le cadre de nos travaux avec des moyens plus performants et décrite de manière exhaustive aux chapitres III et IV.

### 3.2.3. Fonction de distribution de $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$

Aucun modèle théorique détaillé auto-cohérent ne permet de décrire complètement l'IS. L'essentiel des efforts de recherche tant expérimentale que théorique est concentré sur la Fonction de Distribution de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  (FDV) supposée responsable de la majorité des échanges et du stockage de l'énergie en décharge et en post-décharge. Le parti a été pris d'utiliser les modèles analytiques, prenant en compte les équations cinétiques de chaque niveau vibrationnel, pour permettre une première approche d'une modélisation de l'IS. Ces modèles sont présentés ci-après.

#### 3.2.3.a. Modèle de Treanor

Les décharges et les post-décharges sont des milieux hors d'équilibre vibrationnel. Les niveaux vibrationnels élevés sont connus pour être plus peuplés que ne le prédit la statistique de Boltzmann. Le modèle dit de Treanor rend compte, uniquement au travers des échanges V-V du déséquilibre vibrationnel, l'expression de l'énergie prenant en compte seulement le premier terme d'anharmonicité des vibrations de la molécule de diazote (équation I.10).

Dans le cas du diazote, les constantes valent [Huber 1] :

- $\omega_e = 2358,57 \text{ cm}^{-1}$
- $\omega_e x_e = 14,324 \text{ cm}^{-1}$

D'après les travaux de Caledonia et Center [Caledonia 1], Capitelli et Dilonardo [Capitelli 2] déduisent pour les premiers niveaux vibrationnels, la distribution analytique de Treanor et al [Treanor 1] sous la forme :

$$\frac{N_v}{N_{v=0}} = \exp\left(-v \left[ \frac{hc \cdot (\omega_e - 2\omega_e x_e)}{k_B \theta_1} \right] - \frac{(v-1) \cdot hc \cdot \omega_e x_e}{k_B T_g}\right) \quad (I.27)$$

où  $\theta_1$  définie par l'équation I.24 s'exprime en fonction de  $\omega_e$  et  $\omega_e x_e$  par :

## Chapitre I

$$\theta_1 = - \frac{hc(\omega_e - 2\omega_e x_e)}{k_B \cdot \text{Ln}\left(\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}}\right)} \quad (\text{I.24bis})$$

D'après ce modèle, la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  passe par un minimum pour une valeur  $v^*$ , généralement appelé minimum de Treanor, dont la valeur est donnée par :

$$v^* = \frac{(\omega_e - 2\omega_e x_e) \cdot T_g}{2\omega_e x_e \theta_1} + 0,5 \quad (\text{I.28})$$

Pour les valeurs de  $v$  supérieures à  $v^*$ , le pompage V-V conduit à une surpopulation de ces niveaux traduisant un déséquilibre vibrationnel important (voir figure 1.7).

### 3.2.3.b. Modèle de Caledonia [Caledonia 1]

Pour les valeurs de  $v < v^*$ , les expressions de la FDV sont identiques à celle du modèle dit de Treanor (Equation I-27).

Pour les valeurs de  $v \geq v^*$ , Piper suppose que le produit  $v \cdot N_v$  est approximativement constant [Piper 3], l'expression de la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  devient pour les valeurs de  $v \geq v^*$  :

$$\frac{N_v}{N_{v=0}} = \frac{v^* - 1}{v} \exp\left(\frac{-hc \cdot (v^{*2} - 1) \omega_e x_e}{k_B T_g}\right) \quad (\text{I.29})$$

où les deux distributions doivent être égales pour  $v = v^* - 1$  [Piper 1].

Cependant, les échanges V-T sont dominants dans le domaine  $v > v^{**}$  ce qui a pour effet de dépeupler ces niveaux vibrationnels. La FDV peut alors être tronquée à partir de la valeur  $v^{**}$  déterminée par Caledonia et dont le critère d'évaluation s'exprime par [Caledonia 1] :

$$\frac{P_{VT}^{v^{**}, v^{**}-1}}{Q_{1,2}^{1,0}} = v^{**} \left( \frac{v^* N_{v^*}}{N_{v=0}} \right) \exp\left(-2 \frac{hc \cdot \omega_e x_e}{k_B \cdot T_g}\right) \quad (\text{I.30})$$

## Chapitre I

où  $P_{VT}^{v^{**}, v^{*-1}}$  représente la probabilité de transition V-T et  $Q_{1,2}^{1,0}$  la probabilité de transition V-V ( $1 \rightarrow 0, 1 \rightarrow 2$ ).

La méthode de calcul de ces différentes probabilités est décrite de manière exhaustive dans la thèse de Supiot [Supiot 1]. Quelques valeurs de  $v^*$  et de  $v^{**}$  ont été calculées en fonction de  $T_g$  et  $\theta_1$  et les résultats sont regroupés dans le tableau I.10.

$T_g$ (K)	$\theta_1$ (K)	$\frac{\theta_1}{T_g}$	$v^*$	$v^{**}$
300	1600	5,33	16	19
300	2000	6,66	13	36
350	2500	7,14	12	43
400	3000	7,5	11	-
400	4000	10	9	-
600	6000	10	9	-

Tableau I.10 : Exemples de calculs de  $v^*$  et  $v^{**}$  pour différentes valeurs de  $\theta_1$  et  $T_g$

On remarque d'une part que la valeur de  $v^*$  diminue et d'autre part que la valeur de  $v^{**}$  croît lorsque le rapport  $\frac{\theta_1}{T_g}$  croît.

### 3.2.3. c. Modèle de Gordiets modifié

Le modèle de Gordiets [Gordiets 1] prend en compte les échanges V - V et V - T. Il permet de décrire, hors d'équilibre thermodynamique, la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  à l'aide d'une formule analytique. Tout comme le précédent, il nécessite la connaissance de  $T_g$  et de  $\theta_1$ . D'autre part, le modèle de Caledonia prenant en compte les échanges V - V et V - T pour les valeurs de  $v \geq v^*$  ne permet pas de rendre compte de la décroissance progressive de la

## Chapitre I

population des niveaux proches de  $v^{**}$ .

La FDV de Gordiets modifié est donnée par les relations suivantes :

$$\frac{N_v}{N_{v=0}} = \exp\left(-v \left[ \frac{hc.(\omega_e - 2\omega_e x_e)}{k_B \theta_1} \right] - \frac{(v-1).hc.\omega_e x_e}{k_B T_g}\right) \quad \text{pour } v \geq v^* \quad (I.27)$$

$$\frac{N_v}{N_{v=0}} = \frac{1}{N_{v=0}} \left( \frac{C}{v+1} - \frac{P_{10}}{x Q_{10}^{01}} \frac{e^{(\delta_{v,T} v)}}{\delta_{v,T} (v+1)} \right) \quad \text{pour } v^* \leq v \leq v^{**} \quad (I.31)$$

$$\frac{N_v}{N_{v=0}} = 0 \quad \text{pour } v > v^{**} \quad (I.32)$$

La méthode de calcul des différents paramètres en particulier  $C$ ,  $\delta_{v,T}$ ,  $P_{10}$ ,  $Q_{10}^{01}$  et  $x$  intervenant dans ce modèle est largement décrite dans la thèse de Supiot [Supiot 1].

### 3.2.3. d. Représentation des différentes FDV obtenues par ces différents modèles

Les FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ , calculées à partir de ces différents modèles pour des valeurs de  $\theta_1 = 2000$  K et  $T_g = 300$  K, sont comparées à celle donnée par l'équation de Boltzmann pour le même  $\theta_1$  et sont représentées sur la figure I.7. Les zones correspondantes aux différents types d'échange d'énergie vibrationnelle  $y$  sont aussi représentées.

L'écart à l'équilibre thermodynamique des FDV calculées par Treanor, Caledonia et Gordiets est manifeste.

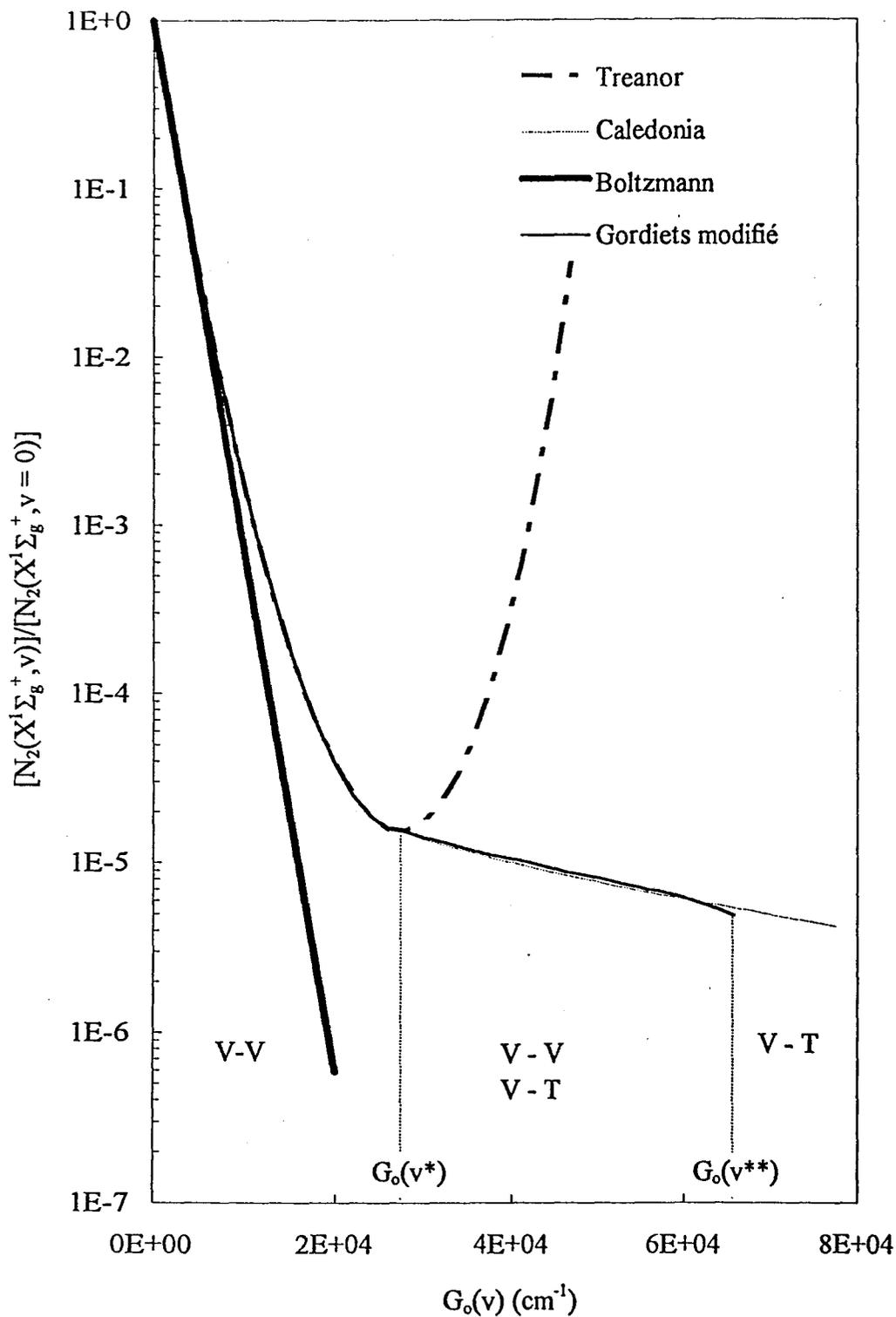


Figure I.7 : FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  calculées à l'aide des différents modèles (Boltzmann, Treanor, Caledonia, Gordiets modifié) et zones de prédominances des différents types d'échanges.

### 3.2.3. e. Conclusion

La description de la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  à l'aide de formules analytiques, hors équilibre vibrationnel, est permise par les différents modèles Treanor, Caledonia, Gordiets modifié. Ces formules analytiques nécessitent la connaissance des valeurs des paramètres  $\theta_1$  et  $T_g$ . Le modèle de Treanor prend uniquement en compte les échanges d'énergie vibrationnelle de type V - V ; le modèle de Caledonia considère, en plus de ces derniers, les échanges V - T compte tenu du critère  $v.N_v \sim \text{constant}$ . Le modèle de Gordiets postérieur aux précédents est actuellement le plus achevé. Il prend en compte les échanges V - V et V - T et rend compte de la désexcitation des niveaux très élevés par échanges V - T.

### 3.3. Etats électroniquement excités du diazote

Dans l'IS, la présence de molécules de diazote dans des états électroniques excités a été mise en évidence. Il s'agit majoritairement des espèces  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$  ainsi que d'autres espèces minoritaires telles que  $N_2(a^1\Pi_g)$ ,  $N_2(b^1\Pi_u)$ ,  $N_2(b'^1\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ . Ce paragraphe a pour but de faire le bilan des différents mécanismes recensés de formation et de destruction de ces espèces et aussi, éventuellement, de donner l'ordre de grandeur de leurs durées de vie, densités ....

#### 3.3.1. Molécule $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

La molécule de diazote dans l'état  $A^3\Sigma_u^+$  joue un rôle important dans la cinétique des émetteurs  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$  (voir paragraphes 3.3.1 et 3.3.2). Aussi est-il important de voir quels sont les mécanismes pouvant contrôler sa concentration. Les principaux processus contrôlant sa population sont regroupés dans le tableau I.11.

Sa durée de vie radiative, de l'ordre de 2 s [Gilmore1], est grande et en fait un vecteur d'énergie essentiel, tant dans des conditions de décharge que de post-décharge.

## Chapitre I

Processus		
Collisions électroniques	$e + N_2(X^1\Sigma_g^+, v) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v') + e$	(R <sub>21</sub> )
Collisions entre molécules excitées ou atomes	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 12) + N_2(X^1\Sigma_g^+, w \geq 12) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, v=0)$	(R <sub>22</sub> )
	$N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+, w - 6) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, w \geq 6)$	(R <sub>23a</sub> )
	$N_2(C^3\Pi_u, v') + N_2 \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2$	(R <sub>23b</sub> )
	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + N$ avec N pouvant être dans l'état initial $^4S^o$ , $^2P^o$ ou $^2D$	(R <sub>24</sub> )
Désexcitation radiative	$N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + h\nu (1^+)$	(R <sub>25</sub> )

Tableau I.11 : Réactions de production de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , d'après [Supiot 1, Coitout 1]

Mis à part le processus de formation radiatif (R<sub>25</sub>), toutes les réactions de formation de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  font intervenir  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ , soit comme vecteur d'énergie, soit comme partenaire de choc, ce qui souligne encore le rôle important du diazote dans l'état électronique fondamental vibrationnellement excité.

En décharge, la réaction (R<sub>21</sub>) est l'un des processus majeurs de peuplement de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ . Cette réaction est réversible par collision superélastique et affecte donc considérablement la FDEE. Pour la réaction (R<sub>22</sub>), les valeurs de v et w ne sont pas précisées mais doivent tenir compte en toute rigueur de la condition  $E_v + E_w \geq 6,2$  eV : énergie seuil permettant d'obtenir  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ .

Les processus de perte de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  peuvent s'opérer par différents chemins regroupés dans le tableau I.12.

La constante de réaction  $k_{28}$  de la réaction (R<sub>28</sub>) étant très faible comparée à celle des autres réactions ( $k_{28} = 3 \times 10^{-18}$  cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> dans le cas où  $v_1 = v_2 = 0$  [Gorse 1]), la contribution de cette réaction peut-être négligée.

La destruction de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  par  $N(^4S^o)$  (réactions (R<sub>30</sub>)) est très efficace [Supiot 1]. Sur la base de ces réactions, la concentration en post-décharge devrait être en partie contrôlée par la concentration des atomes d'azote  $N(^4S)$ .

Processus		
Collisions électroniques superélastiques	$e + N_2(A^3\Sigma_u^+, v') \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, w) + e$	(R <sub>26</sub> )
Désexcitation collisionnelle	$N_2(A^3\Sigma_u^+, v') + N_2(A^3\Sigma_u^+, v'') \rightarrow N_2(B, B', C, C'', \dots) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	(R <sub>27</sub> )
	$N_2(A^3\Sigma_u^+, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v_1) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v_2)$	(R <sub>28</sub> )
	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' \geq 6) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v = 0-12) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v''-6)$	(R <sub>29</sub> )
	$N_2(A^3\Sigma_u^+, v') + N(^4S^0) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v < 25) + N(^2P^0, ^2D^0)$	(R <sub>30a</sub> )
	$\rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v \sim 25) + N(^4S^0)$	(R <sub>30b</sub> )
	$N_2(A^3\Sigma_u^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 19) \rightarrow N_2(C^3\Pi_u, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	(R <sub>31</sub> )
Désexcitation aux parois	$N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)$	(R <sub>33</sub> )
	Perte radiative	$N_2(A^3\Sigma_u^+, v') \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v'') + h\nu$

Tableau I.12 : Réactions de destruction de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , d'après [Supiot 1, Coitout 1]

La diffusion sur les parois est une autre source de destruction de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ . La perte radiative (R<sub>34</sub>) est négligeable devant la diffusion de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  (R<sub>33</sub>) vers les parois [Coitout 1].

La densité de  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$  a été estimée dans une proche post-décharge pulsée à des pressions de diazote de 33 et 167 Pa en analysant l'absorption laser sur le premier système positif du diazote par FIL. La concentration de  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$  varie de (0,3 à 2,7)  $\times 10^{12}$  molécules par  $cm^3$  entre  $t = 0$  et 500  $\mu s$  entre les pressions 33 et 167 Pa respectivement [Augustyniak 1]. Plus récemment l'évolution temporelle de la population de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  a été étudiée dans une post-décharge micro-onde 2450 MHz dans le diazote pur et dans des mélanges  $N_2$ -0,01%  $CH_4$  en écoulement à différentes pressions de gaz comprise entre 1250 Pa et 4000 Pa. Il en ressort que la densité de  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ , estimée à partir des émissions de  $N_2(C^3\Pi_u)$  dans l'hypothèse d'une excitation résultant de la réaction entre deux molécules

## Chapitre I

$N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ , réaction référencée  $R_{27ter}$ (page 44)) à la pression de 1250 Pa est comprise entre  $5.10^{12}$  et  $10^{12}$  particules par  $cm^{-3}$  dans la post-décharge de diazote pur en écoulement [Diamy 1]. Notons que par introduction de 0,01 % de méthane, la concentration de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  est de 3 à 6 fois plus faible que dans le diazote pur [Diamy 1].

### 3.3.2. Molécule $N_2(B^3\Pi_g)$

Les termes de production de  $N_2(B^3\Pi_g)$  sont regroupés dans le tableau I.13. L'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  est présente de la décharge à la PDL. Les mécanismes d'excitation sont très divers et dépendent de la zone considérée : par exemple, en décharge, l'excitation se fait essentiellement par impact électronique depuis l'état fondamental mais aussi depuis l'état  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  favorisé d'un point de vue énergétique. Quand l'énergie des électrons diminue, seule la réaction ( $R_{35b}$ ) peut subsister et apparaissent des processus moléculaires du type « A + A » que nous appellerons annihilation triplet triplet (Energy Pooling) ( $R_{27bis}$ ), ou du type « (A + X) » ( $R_{29}$ ).

La réaction ( $R_{27bis}$ ) est particulièrement efficace dans les décharges où les métastables  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  sont en quantité importante [Supiot 1]

Processus		
Collisions électroniques	$e + N_2(X^1\Sigma_g^+, v) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v') + e$ $e + N_2(A^3\Sigma_u^+, v) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v') + e$	( $R_{35a}$ ) ( $R_{35b}$ )
Déexcitation radiative	$N_2(C^3\Pi_u, v) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v') + hv(2^+)$	( $R_{36}$ )
Annihilation triplet-triplet	$N_2(A^3\Sigma_u^+, v) + N_2(A^3\Sigma_u^+, v'') \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, w)$	( $R_{27bis}$ )
Collisions moléculaires	$N_2(A^3\Sigma_u^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 6) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, w-6)$	( $R_{29}$ )
	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 31) + N_2 \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v') + N_2$	( $R_{37}$ )
	$N_2(C^3\Pi_u, v') + N_2 \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v') + N_2$	( $R_{38}$ )
Réassociation atomique	$N(^4S) + N(^4S) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(A^5\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	( $R_{39}$ )
Transfert V-V	$N_2(B^3\Pi_g, v+1) + N_2(X^1\Sigma_g^+, w) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, w+1)$	( $R_{40}$ )

Tableau I.13 : Réaction de production de  $N_2(B^3\Pi_g)$ , d'après [Supiot 1, Coitout 1, Dilecce 1]

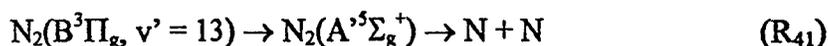
## Chapitre I

Au regard des travaux de Piper [Piper 4], le processus ( $R_{27bis}$ ) ne permet d'atteindre que les niveaux vibrationnels  $v = 0$  à 11 de  $N_2(B^3\Pi_g)$ . La réaction ( $R_{29}$ ) est actuellement présentée dans la littérature comme le processus le plus probable d'excitation de  $N_2(B^3\Pi_g, v)$ . Cependant, dans le cas de la post-décharge, il faut noter que Piper [Piper 2] n'a réussi à exciter que les niveaux  $v = 1$  à 12 à l'aide d'un dispositif de génération sélective de chaque espèce. Le degré d'excitation de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  n'est pas clairement présenté. Aussi est-il délicat de comparer le milieu correspondant à ces conditions et contenant de l'Hélium à celui du diazote pur. La réaction ( $R_{39}$ ) conduisant à la formation de  $N_2(B^3\Pi_g, v=11)$  traduit la recombinaison atomique en PDL. La densité atomique peut ainsi être déduite à partir des émissions de ( $1^+$ ) [Wright 1, Calde 1, Supiot 1, Diamy 1].

Les termes de destruction de  $N_2(B^3\Pi_g)$  sont regroupés dans le tableau I.14 :

La réaction de transfert collisionnel ( $R_{44}$ ) est possible car les espèces  $N_2(B^3\Pi_g, v'=0)$  et  $N_2(W^3\Delta_u, v=0)$  sont très proches énergétiquement (voir figure I.5) [Coitout 1].

Beale [Beale 1], Supiot [Supiot 1], Bockel S et al [Bockel 1] ont comparée la FDV de  $N_2(B^3\Pi_g)$  en fin de décharge, dans l'IS et en PDL grâce aux émissions du système ( $1^+$ ). D'après ces travaux, on constate que les niveaux  $v' = 16, 17$  et  $18$  de  $N_2(B^3\Pi_g)$  sont plus peuplés dans l'IS qu'en fin de décharge. Le mécanisme :



qui est très efficace [Carroll 1] du fait de la résonance énergétique l'est beaucoup moins pour les niveaux 16 à 18 ce qui explique l'observation de ces derniers en SOE. Ces émissions en provenance des niveaux  $N_2(B^3\Pi_g, 17-18)$  constituent une caractéristique de l'IS [Beale I, Supiot 1, Bockel 1].

Malgré la connaissance des réactions mentionnées dans le tableau I.13, aucune ne met en lumière, de façon irréfutable, les mécanismes d'excitation de cet état dans l'IS.

Processus		
Désexcitation radiative	$N_2(B^3\Pi_g, v') \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v'') + hv(1^+)$	(R <sub>25</sub> )
Désexcitation collisionnelle par les molécules	$N_2(B^3\Pi_g, v') + N_2 \rightarrow \text{produits}$	(R <sub>42</sub> )
Désexcitation collisionnelle par les atomes	$N(^4S) + N_2(B^3\Pi_g, v' \geq 6) \rightarrow N_2(a^1\Pi_g, v') + N(^4S)$	(R <sub>43</sub> )
Transferts collisionnels	$N_2(B^3\Pi_g, v' = 0) + N_2 \rightarrow N_2(W^3\Delta_u, v = 0) + N_2$	(R <sub>44</sub> )
Transfert V-V	$N_2(B^3\Pi_g, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, w) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v' - 1) + N_2(X^1\Sigma_g^+, w+1)$	(R <sub>45</sub> )

Tableau I.14 : termes de destruction de  $N_2(B^3\Pi_g)$ , d'après [Supiot 1, Coitout 1]

### 3.3.3. Molécule $N_2(C^3\Pi_u)$

Les molécules  $N_2(C^3\Pi_u)$  ont été détectés dans l'IS et leur densité a été estimée à environ  $10^6$ - $10^7$  [Diamy 1, Diamy 2] et  $\sim 10^5$  [Supiot 1] molécules par  $cm^3$  dans l'IS. Les processus de production, clairement établis, de  $N_2(C^3\Pi_u)$  sont regroupés dans le tableau I.15 :

Processus		
Collisions électroniques	$e + N_2(X^1\Sigma_g^+, v) \rightarrow N_2(C^3\Pi_u, v') + e$	(R <sub>46</sub> )
	$e + N_2(A^3\Sigma_u^+, v) \rightarrow N_2(C^3\Pi_u, v') + e$	(R <sub>47</sub> )
Collisions électroniques avec $N_4^+$	$N_4^+ + e \rightarrow N_2(C^3\Pi_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	(R <sub>48</sub> )
Annihilation triplet-triplet	$N_2(A^3\Sigma_u^+, v) + N_2(A^3\Sigma_u^+, v'') \rightarrow N_2(C^3\Pi_u, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, w)$	(R <sub>27ter</sub> )
Collisions moléculaires	$N_2(A^3\Sigma_u^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 19) \rightarrow N_2(C^3\Pi_u, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	(R <sub>49</sub> )

Tableau I.15 : termes de production de  $N_2(C^3\Pi_u)$ , d'après [Supiot 1, Coitout 1]

La réaction (R<sub>46</sub>) est peu probable énergétiquement, la (R<sub>47</sub>) l'est plus mais l'état  $A^3\Sigma_u^+$  est beaucoup moins peuplé que l'état  $X^1\Sigma_g^+$ . Dans l'approximation où  $[N_4^+] \ll [N_2^+]$  [Brömer 2] (voir page 48), le processus (R<sub>48</sub>) est négligeable [Supiot 1] devant les autres processus présentés. En effet, l'ion  $N_4^+$  n'étant pas majoritaire, il est difficile d'apprécier la contribution de processus. Les réactions (R<sub>46</sub>), (R<sub>47</sub>), et (R<sub>48</sub>) ne seront donc pas pris en compte dans la suite de ce travail.

## Chapitre I

Les processus de destruction, de  $N_2(C^3\Pi_u)$  sont regroupés dans le tableau I.16 :

Processus		
Désexcitation radiative	$N_2(C^3\Pi_u, v') \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v'') + h\nu (2^+)$	(R <sub>34</sub> )
Désexcitation collisionnelle	$N_2(C^3\Pi_u, v') + N_2 \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v'') + N_2$	(R <sub>50a</sub> )
	$N_2(C^3\Pi_u, v') + N_2 \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2$	(R <sub>23b</sub> )
	$N_2(C^3\Pi_u) + N_2 \rightarrow N_2(a^1\Sigma_u) + N_2$	(R <sub>50b</sub> )

Tableau I.16 : Réactions de destruction de  $N_2(C^3\Pi_u)$ ,  
d'après [Supiot 1, Coitout 1, Tatarova 1]

Les émissions du système ( $2^+$ ) enregistrées dans l'IS [Supiot 1, Diamy 1] mettent en évidence de manière indiscutable la présence de  $N_2(C^3\Pi_u)$  dans l'IS. Les mécanismes recensés ne font pas état de la possibilité de sa participation à l'obtention de l'ionisation.

### 3.3.4. Autres états électroniques excités

Les cinétiques des autres états électroniques excités sont regroupées dans le tableau I.17.

Processus		
	$e + N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow N_2(Y) + e$ avec Y pouvant être $a^1\Pi_g, a^1\Sigma_u^-, B^3\Sigma_u^-, W^3\Delta_u, \dots$	(R <sub>51</sub> )
	$N_2(C^3\Pi_u) + N_2(X) \rightarrow N_2(a^1\Sigma_u^-) + N_2(X)$	(R <sub>52</sub> )
	$N_2(a^1\Pi_g) + N_2(X) \rightarrow N_2(a^1\Sigma_u^-) + N_2(X)$	(R <sub>53</sub> )
	$N_2(a^1\Sigma_u^-) + N_2(X) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X)$	(R <sub>54</sub> )
	$N_2(a^1\Pi_g) \rightarrow N_2(a^1\Sigma_u^-) + h\nu$	(R <sub>55</sub> )
	$N_2(a^1\Pi_g) + N \rightarrow N_2(X) + N + h\nu$	(R <sub>56</sub> )
	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(a^1\Sigma_u^-) \rightarrow N_2^+ + N_2 + e$ $\quad \quad \quad \rightarrow N_4^+ + e$	(R <sub>32a</sub> ) (R <sub>32b</sub> )
	$N_2(a^1\Sigma_u^-) + N_2(a^1\Sigma_u^-) \rightarrow N_2^+ + N_2 + e$ $\quad \quad \quad \rightarrow N_4^+ + e$	(R <sub>57a</sub> ) (R <sub>57b</sub> )

Tableau I.17 : Processus collisionnels et radiatifs mettant en jeu  
les autres états électroniques excités [Tatarova 1]

## Chapitre I

La réaction  $R_{51}$  montre qu'il est possible de peupler les niveaux électroniques par impact électronique direct. L'énergie de seuil des électrons peut-être déduit sur la figure I.5.

Le rôle de ces états électroniques excités est encore très méconnu. Les espèces  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$  et  $N_2(a^1\Pi_g)$ , très énergétiques, peuvent être des candidats potentiels pouvant intervenir dans la formation de l'IS. Néanmoins, l'espèce  $N_2(a^1\Pi_g)$ , de durée de vie radiative de l'ordre de 55  $\mu s$  est très efficacement désexcitée par collisions ( $k \sim 10^{-11} \text{ cm}^3.s^{-1}$ ) dans  $N_2$  [Magne 1]. Quant à l'espèce  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$  de durée de vie radiative de l'ordre de 23 ms, sa constante de désexcitation collisionnelle est de l'ordre de  $10^{-13} \text{ cm}^3.s^{-1}$  [Piper 5]. On ne dispose actuellement d'aucune information expérimentale (notamment la densité) en décharge et en post-décharge sur ces états. Le problème de leur production est alors posé. En effet, si ces espèces sont présentes en post-décharge, on peut se demander si elles y sont produites ou si elles proviennent de la décharge. D'autre part, si l'ionisation est due à des mécanismes du type ( $R_{32}$ ), alors les réactifs  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  et  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$  présents conjointement ne peuvent provenir tous les deux de la décharge. En effet, l'ES n'aurait dans ce cas aucune raison d'exister.

Les émissions observées en post-décharge diminuent lorsque l'on ajoute des traces de méthane [Diemy 1]. Les auteurs suggèrent que cette décroissance peut être attribuée notamment à la désexcitation collisionnelle de  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$  suivant la réaction ( $R_{32a}$ ). En effet, les concentrations de  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$  et  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  diminuant en présence de méthane, la densité de l'émetteur  $N_2^+$  décroît, expliquant ainsi la décroissance des émissions du système (1) observée par ces auteurs. En résumé, l'hypothèse de l'ionisation par ( $R_{32}$ ) est une piste de travail intéressante qu'il faudra approfondir.

### 3.4. Atome

L'état  $^4S$  est l'état énergétique le plus stable pour l'atome d'azote (voir figure I.5). Ces atomes sont essentiellement créés en décharge par dissociation à partir de molécules  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  vibrationnellement excitées, ce qui met une fois encore en évidence le rôle important de cette espèce dans la post-décharge de diazote, ou par dissociation par collision électronique après excitation vers des états électroniques prédissociatifs. Les différents processus de formation de ces atomes sont regroupés dans le tableau I.18. La réaction  $R_{13}$  nécessite le pompage des niveaux  $v$  élevés par collisions avec des électrons donc elle se produit plus préférentiellement

## Chapitre I

en décharge. La réaction R<sub>58</sub> est favorisée quand la valeur de T<sub>g</sub> diminue donc en queue de décharge.

Les processus R<sub>58</sub> et R<sub>59</sub> sont les principaux processus de création de N(<sup>4</sup>S). Dans l'IS, les atomes N(<sup>2</sup>D<sup>o</sup>), N(<sup>2</sup>P<sup>o</sup>) ont été mis en évidence par absorption photonique [Fairchild 1], les atomes N(3s<sup>2</sup>P) par VUV [Bass 1], [Young 2].

Processus		
Dissociations de molécules	$N_2(X^1\Sigma_R^+, v) + N_2(X^1\Sigma_R^+, w=45) \rightarrow N(^4S) + N(^4S) + N_2(X^1\Sigma_R^+, v-1)$	(R <sub>13</sub> )
Recombinaison dissociative	$N_2^+ + e \rightarrow N + N$	(R <sub>58</sub> )
Collisions électroniques	$N_2(X^1\Sigma_R^+, v) + e \rightarrow N(^4S) + N(^4S) + e$	(R <sub>59</sub> )
Désexcitation des atomes	$N(^2D) + N_2 \rightarrow N(^4S) + N_2$	(R <sub>60a</sub> )
	$N(^2P) + N_2 \rightarrow N(^4S) + N_2$	(R <sub>60b</sub> )
Collisions avec des atomes	$N(^2D, 2P) + N(^4S) \rightarrow N(^4S) + N(^4S)$	(R <sub>61</sub> )

Tableau I.18 : Réactions de production de N(<sup>4</sup>S) d'après [Coitout 1]

Les différents processus de destruction des atomes N(<sup>4</sup>S) sont regroupés dans le tableau I.19. Ils sont relatifs à des mécanismes collisionnels, de recombinaison atomique ou sur les parois.

Processus		
Collisions électroniques	$e + N(^4S) \rightarrow e + N(^2D, ^2P)$	(R <sub>62a</sub> )
	$e + N(^4S) \rightarrow e + N^+$	(R <sub>62b</sub> )
Collisions avec N <sub>2</sub> (A)	$N(^4S) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N(^2D, ^2P)$	(R <sub>30a</sub> )
Recombinaison atomique à 3 corps	$N(^4S) + N(^2D, ^2P) + N_2 \rightarrow N_2^+ + N_2$	(R <sub>63</sub> )
	$N(^4S) + N(^4S) + N_2 \rightarrow N_2(A'^5\Sigma_g^+) + N_2 \rightarrow N_2(B, a, A, W, \dots) + N_2$	(R <sub>64</sub> )
Recombinaison sur les parois	$2 N(^4S) + \text{paroi} \rightarrow N_2 + \text{paroi}$	(R <sub>65</sub> )

Tableau I.19 : Réactions de destruction de N(<sup>4</sup>S) d'après [Coitout 1]

Les atomes N(<sup>4</sup>S) peuvent être dosés par addition de NO (NO titration) en PDL ou estimées par SOE à partir des intensités du système (1<sup>+</sup>) à l'aide de la réaction (R<sub>39</sub>). La PDL

## Chapitre I

est contrôlée par la densité d'atomes estimée à environ  $10^{14}$  atomes par  $\text{cm}^3$  à la pression de diazote de 350 Pa [Supiot 2] et la recombinaison atomique est responsable de la prédominance du système ( $1^+$ ). Rappelons que cette zone est caractérisée par la luminescence dite de Lewis Rayleigh. Le rôle de  $\text{N}(^4\text{S})$  dans l'IS n'est pas défini. La densité des atomes d'azote est déterminante dans le contrôle de l'évolution de la FDV de  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  du fait de la réaction ( $\text{R}_{10}$ ). Diamy et al ont estimé, par NO titration, à environ  $10^{15}$  atomes par  $\text{cm}^3$  avec une incertitude de 15 à 20 % la densité des atomes d'azote pour des pressions de diazote de 1250 à 4000 Pa. D'après ces auteurs, elle est peu sensible à la pression de diazote en  $L_{\text{max}}$  [Diamy 2].

### 3.5. Espèces ioniques

L'IS étant un milieu ionisé, un bilan des ions présents dans ce milieu s'impose. Ces ions peuvent être de plusieurs types :

- monoatomique :  $\text{N}^+$ ,
- polyatomique :  $\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+)$ ,  $\text{N}_3^+$ ,  $\text{N}_4^+$ , mis en évidence par spectroscopie de masse [Lund 1],  $\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+)$

A notre connaissance, aucun ion négatif n'a été mis en évidence dans l'IS.

Les mesures réalisées par Brömer et Hesse J [Brömer 2] donnent une répartition des ions suivant les proportions respectives suivantes pour  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}_3^+$ ,  $\text{N}_4^+$ ,

à 400 Pa (1 ; 1,31 ; 0,17),

à 600 Pa (1 ; 1,9 ; 0,64),

à 880 Pa (1 ; 1,29 ; 2,26).

Ces résultats sont en contradiction avec ceux énoncés par Anketell [Anketell 2] pour lequel la concentration de  $\text{N}_2^+$  est de l'ordre de 70 % de la densité d'électrons. D'après Supiot, on peut considérer qu'en dessous de 400 Pa,  $\text{N}_2^+$  est l'ion majoritaire et que  $[\text{N}_2^+] = n_e$  [Supiot 1].

Les différents processus recensés relatifs à la cinétique des ions sont regroupés dans le tableau I.20.

Processus		
Collisions électroniques	$e + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow 2e + N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ $e + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) \rightarrow e + N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ $e + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow 2e + N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ $e + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow 2e + N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ $e + N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow 2e + N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ $e + N_2(a^1\Sigma_u^-) \rightarrow 2e + N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ $e + N_2(a^1\Pi_g) \rightarrow 2e + N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ $N_2^+ + e \rightarrow N + N$ $N_2(a^1\Sigma_u^-) + N_2(a^1\Sigma_u^-) \rightarrow N_4^+ + e$ $N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(a^1\Sigma_u^-) \rightarrow N_4^+ + e$	(R <sub>66</sub> ) (R <sub>1bis</sub> ) (R <sub>4bis</sub> ) (R <sub>5bis</sub> ) (R <sub>6bis</sub> ) (R <sub>7bis</sub> ) (R <sub>67</sub> ) (R <sub>58</sub> ) (R <sub>68</sub> ) (R <sub>69</sub> )
Collisions entre ions et molécules	$N_2^+ + 2 N_2 \xrightleftharpoons{\quad} N_4^+ + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)_{v_1} + N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v_2} \rightarrow N_3^+ + N(^4S)$ $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)_{v'-0} + N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v_1 \geq 12} \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'-0} + N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v_2 < v_1}$ $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v) + N_2^* \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v') + N_2$ où $N_2^*$ représente une molécule $N_2$ excitée autre que $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ .	(R <sub>70</sub> ) (R <sub>71</sub> ) (R <sub>72</sub> ) (R <sub>73</sub> )
Ionisation Penning	$N_2^* + N_2^* \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v) + N_2 + e$ où $N_2^*$ peut être ( $A^3\Sigma_u^+, v$ ), $a^1\Pi_g$ , $a^1\Sigma_u^-$ , $W^3\Delta_u$ , ...vibrationnellement excité ou non	(R <sub>74</sub> )
Collisions entre ions et atomes ou molécules	$N_3^+ + N \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v) + N_2$ $N_2^+ + N^* \rightarrow N_3^+ + e$ où $N_2^+$ et $N^*$ désigne un métastable moléculaire ou atomique	(R <sub>75</sub> ) (R <sub>76</sub> )

Tableau I.20 : Réactions mettant en jeu les différents ions d'après [Supiot 1, Coitout 1]

Les processus d'excitation par impact électronique direct (R<sub>66</sub>, R<sub>4bis</sub>, R<sub>5bis</sub>, R<sub>6bis</sub>, R<sub>7bis</sub>, R<sub>67</sub>) sont hautement improbables dans l'IS. En effet, une excitation directe à partir d'une molécule de diazote  $N_2$  dans l'état électronique fondamental ou non nécessiterait des énergies cinétiques pour les électrons supérieures à 10 eV (voir figure I.5). Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.1, cette classe d'électrons a peu de chance d'être peuplée de façon significative. Aussi, d'après Anketell [Anketell 2], le processus (R<sub>1bis</sub>) constitue un processus mineur dans le processus de formation de l'espèce  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ . Ce processus sera négligé par la suite. Il est important de noter que les espèces  $N_2^+$  et  $N_4^+$  sont intimement liées par la réaction (R<sub>70</sub>). La réaction (R<sub>72</sub>) peut être considérée comme celle conduisant à l'espèce  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0}$  dans l'IS et la réaction (R<sub>73</sub>) comme étant négligeable en post-décharge [Anketell 2, Coitout 1]. Les réactions (R<sub>32a</sub>) et (R<sub>57a</sub>) sont des exemples de la réaction (R<sub>74</sub>).

L'information relative aux différents ions concernant leur densité est encore insuffisante [Brömer 2]. Seuls les travaux de Brömer ont été consacrés à l'IS sans confirmation ultérieure.

## Chapitre I

Le tableau I.21 regroupe les différents processus de destruction de l'espèce  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v')$ .

Processus		
Désexcitation radiative	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v') \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v'') + h\nu(1)$	(R <sub>77</sub> )
Processus collisionnel	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v') + 2 N_2 \xrightleftharpoons{\hspace{1cm}} N_4^+ + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v') + N_2 \rightarrow \text{produits}$	(R <sub>70</sub> ) (R <sub>78</sub> )
Recombinaison dissociative	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v') + e \rightarrow N + N$	(R <sub>79</sub> )

Tableau I.21 : Réactions de destruction de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$   
d'après [Supiot 1, Coitout 1, Tatarova 1]

### 4. Modélisation de la Post-Décharge de Diazote en Ecoulement

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe 3, les modèles analytiques ne prennent en compte que les échanges V-V et V-T entre molécules  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ . D'autres processus parmi ceux mentionnés dans les paragraphes 3, 4, 5 contrôlent l'évolution de la FDV en régime de décharge et de post-décharge. Aussi, des modèles plus récents et plus complets ont été construits pour tenter d'expliquer le comportement des décharges dans  $N_2$  [Guerra 2],  $N_2 / O_2$  [Gordiets 1, Guerra 1] et en post décharges dans  $N_2$  [Bodronosov 1, Gorse 2] et dans  $H_2$ , CO [Gorse 2].

Tous ces travaux proposent des solutions prenant en compte :

- le calcul de la FDEE par la résolution de l'équation de Boltzmann,
- le calcul des constantes réactionnelles des processus électroniques couplés avec la cinétique de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$
- la cinétique concernant un grand nombre d'espèces neutres (notamment  $N(^4S)$ ), excitées ou chargées,
- l'interaction entre les molécules de diazote  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  et les espèces atomiques notamment dans le cas de mélanges,
- le bilan thermique concernant la décharge.
- la détermination du champ électrique de maintien de façon auto-cohérente.

## Chapitre I

A notre connaissance, s'appuyant sur les travaux expérimentaux de Normand Chave [Normand-Chave 1], seuls Sã et Loureiro [Sã 1] ont tenté de rendre compte de l'apparition de l'IS dans  $N_2$  et son mélange avec l'argon dans le cas d'une post-décharge micro-onde.

D'après ces auteurs, les résultats de la modélisation des systèmes dans des conditions expérimentales données sont en accord qualitatif avec l'expérience. Leur modèle cinétique permet de déterminer les caractéristiques de la décharge établie et le calcul, après l'extinction, de l'évolution du système sans toutefois relier le temps équivalent de post-décharge à la position  $L$  utilisée dans le cas des décharges en écoulement. Ce modèle permet de reproduire l'allure des émissions du système (1<sup>+</sup>) avec l'information sur le temps de post-décharge correspondant mais on peut s'étonner qu'il ne rende pas compte des variations de l'intensité des émissions du système (1<sup>+</sup>) en post-décharge.

### 5. Température du gaz en PDDE

La valeur de la température du gaz est un paramètre essentiel pour la modélisation des plasmas. L'existence de l'IS perturbe la cinétique et le profil longitudinal de température du gaz  $T_g$  qui doit être connu pour contrôler ce milieu réactionnel [Normand-Chave 1, Boisse-Laporte 1, Supiot 1, Supiot 2]. Les différentes méthodes les plus généralement mises en jeu sont celles faisant appel à la spectroscopie ou à l'interférométrie. La recherche d'une méthode fiable et rapide pour déterminer  $T_g$  est toujours d'actualité.

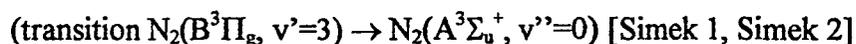
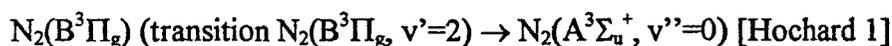
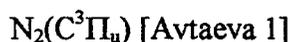
#### 5.1. Méthodes de mesures

##### 5.1.1. Spectroscopie Optique d'Emission

La détermination de la température du gaz  $T_g$  dans les décharges et post-décharges est très souvent menée par SOE. Les émissions de la décharge ou de l'IS sont recueillies à l'aide d'un système optique et amenée jusqu'à un spectromètre muni d'un dispositif d'enregistrement. Cette méthode présente l'avantage d'être relativement rapide mais aussi l'inconvénient de ne permettre aucune détermination locale de  $T_g$  puisque l'enregistrement se

## Chapitre I

fait suivant le diamètre du tube à décharge. En supposant l'équilibre rotationnel des espèces considérées, les températures de rotation sont assimilées à la température du gaz. Cette supposition mérite comme nous le verrons ultérieurement d'être discutée suivant l'espèce considérée (paragraphe 5.1.5) et en fonction de la zone étudiée. Dans les décharges de diazote en écoulement basses pressions (d'environ 10 à 500 Pa),  $T_g$  est très souvent assimilée à la température de rotation des espèces émettrices :



De façon analogue, la comparaison entre les spectres expérimentaux et calculés des émissions du premier système négatif de l'ion  $\text{N}_2^+$  correspondant à la transition de l'état  $\text{N}_2^+$  ( $\text{B}^2\Sigma_u^+, v'=0$ ) vers l'état  $\text{N}_2^+$  ( $\text{X}^2\Sigma_g^+, v'=0$ ) permet de déterminer la température de rotation de l'ion  $\text{N}_2^+$  (notée  $T_r(1')$ ) [Nassar I, Simek 3, Chelouah 1, Wosch 1]. L'utilisation de cette méthode a été étendue à toutes les zones ionisées par P. Supiot et al [Supiot 1, Supiot 2] pour de pressions de l'ordre de 400 Pa et a permis la détermination de  $T_r(1')$  assimilé à  $T_g$  dans les zones D et IS avec une incertitude de l'ordre de  $\pm 50$  K.

### 5.1.2. DRASC

La Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente délicate de mise en oeuvre, a permis la détermination de la température de rotation  $T_r$  de  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, v)$ , assimilée à  $T_g$ , à partir de la structure rotationnelle du spectre [Massabieaux 1] sur les bandes des premiers niveaux.

## Chapitre I

### 5.1.3. Thermocouple

La mesure de  $T_g$  par thermocouple suppose l'équilibre thermique entre ce dernier et le gaz. Dans le cas des décharges micro-ondes, le thermocouple se comporte comme une antenne et une sonde électrostatique. Les mesures de  $T_g$  par ce moyen sont donc très délicates.

### 5.1.4. Interférométrie et effet Doppler

La température d'un gaz peut être déterminée à partir du déplacement ou de l'élargissement Doppler d'une raie d'émission ou de FIL [Jolly 1]. Le signal de l'émetteur est isolé et analysé par un interféromètre de Pérot-Fabry permettant d'avoir une très haute résolution et de mesurer l'influence de l'effet Doppler sur ce signal [Wolinska 1].

Plus récente, une autre méthode permettant de déduire la valeur de  $T_g$  de manière indirecte a été proposée. La température de surface d'une lame optiquement polie, plongée dans le plasma, est déduite de l'enregistrement du système d'interférences induit par la lame lorsqu'elle est éclairée par une onde monochromatique émise par un laser. Un modèle convectif permet de remonter à la température du gaz [Magunov 1].

### 5.1.5. Discussion sur la validité d'une mesure de température

La validité d'une méthode de mesure de température du gaz passe par la comparaison des valeurs déterminées par plusieurs méthodes. Il est généralement admis que la température du gaz est égale aux températures rotationnelles des espèces présentes en décharge. Cette approximation n'a jamais été prouvée expérimentalement de manière indiscutable. De plus, elle sous-entend que les températures de rotation des différentes espèces sont égales, ce qui apparaît comme étant plus que discutable. Rapakoulias et al [Rapakoulias 1] ont comparé dans des décharges de diazote, dans la gamme de pression  $P_{N_2} = 13$  à 400 Pa, les températures de rotation mesurées par SOE à la température de surface de pyrex recouvrant un thermocouple. Ils en concluent que la température de rotation de  $N_2(C^3\Pi_u)$  noté  $T_r(2^+)$  est représentative de la température du gaz avec un écart de l'ordre de 100 K pour les pressions inférieures à 133 Pa,

## Chapitre I

cet écart augmentant avec  $P_{N_2}$  [Rapakoulias 1]. D'autre part, ces mêmes auteurs comparent la température de surface de pastilles métalliques (Fe, W, Mo) placées dans la décharge à  $T_r(2^+)$  pour différentes pressions de diazote comprises entre 20 et 400 Pa. Il en résulte que pour  $P_{N_2} < 133$  Pa, l'écart entre ces températures est de l'ordre de 100 K et augmente avec  $P_{N_2}$ . D'autres travaux sont relatés dans la littérature et sont présentés ci-après.

La comparaison des températures de gaz déduites de plusieurs méthodes a été réalisée dans le diazote à la pression de 133 Pa par Davis et Gottscho [David 1] dans des décharges basse fréquence (55 kHz). La comparaison des températures obtenues à l'aide des systèmes ( $2^+$ ), ( $1^+$ ) et par FIL fait apparaître, dans leurs conditions expérimentales, que ces méthodes donnent des résultats compatibles (valeurs comprises entre 450 et 500 K). Un résultat identique est mentionné par Jolly [Jolly 1], à la pression de 133 Pa dans le cas d'une décharge DC.

Brand et al [Brand 1] proposent une limitation à la méthode de détermination de la température du gaz à l'aide de la température de rotation de l'état  $N_2^+(B)$ . En effet, ces auteurs comparent la température de rotation  $T_r(1^-)$  avec la température de surface d'un substrat placé dans un réacteur où se réalisent des traitements de surface par des plasmas  $N_2/H_2$ . Il en résulte que ces deux températures diffèrent notablement dans le diazote pur pour des pressions supérieures à  $1,3 \times 10^2$  Pa et que, de plus, l'écart augmente quand la pression  $P_{N_2}$  augmente. Brand et al expliquent ce résultat par le fait que l'impact électronique direct n'est pas le seul mécanisme d'excitation de  $N_2^+(B)$  pour des pressions supérieures à  $1,3 \times 10^2$  Pa [Brand 1]. Notons que Normand Chave [Normand Chave 1] signale que, en raison de la mauvaise qualité des spectres, l'utilisation des spectres du premier système négatif de l'ion  $N_2^+$  ne semble pas bien adaptée à la mesure de la température du gaz en décharge à la pression de 1330 Pa. D'autre part, Boisse Laporte et al [Boisse-Laporte 1] trouvent des résultats comparables pour les températures de rotation  $T_r(1^-)$  et  $T_r(1^+)$  de l'ordre de 600 à 700 K dans l'IS pour une pression de 400 Pa. La question concernant la mesure de  $T_g$  par SOE en l'assimilant à la température de rotation des émetteurs reste ouverte. Nous reviendrons sur ce sujet dans la partie expérimentale au chapitre IV.

## 5.2 Profils longitudinaux de température

Récemment, des profils longitudinaux de  $T_g$  ont été proposés pour des post-décharges obtenues dans des conditions expérimentales permettant l'existence de l'IS. A notre connaissance, aucun profil radial dans l'IS n'a pour l'instant été établi.

Normand-Chave propose un profil modèle de température en post-décharge de diazote valable en présence et en l'absence de l'IS. Celui-ci est représenté sur la figure I.8. la longueur de la décharge est notée  $a$ .

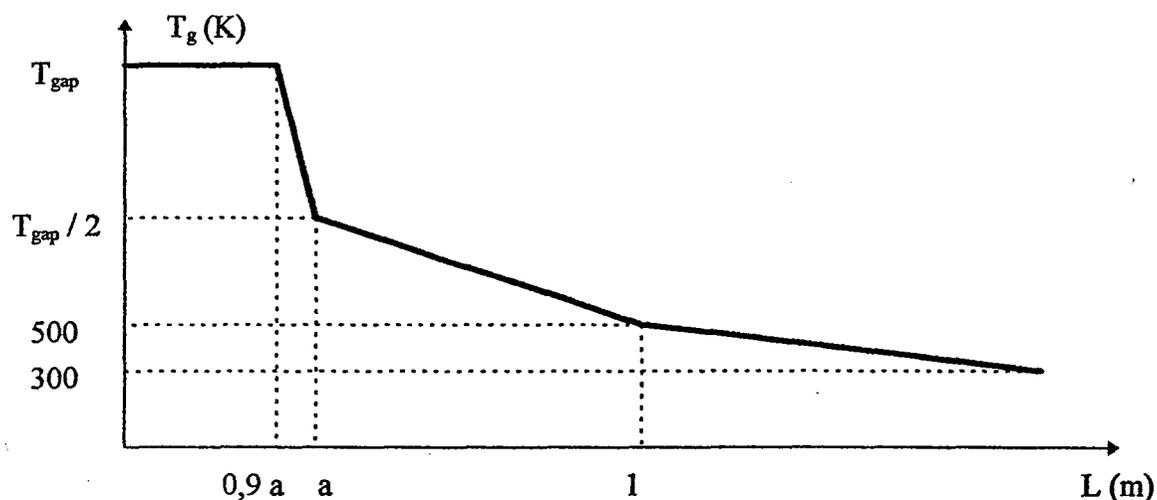


Figure I.8 : Profil modèle de  $T_g$  proposé par Normand-Chave [Normand-Chave 1]

Dans les conditions de pression  $P_{N_2} = 1066$  Pa, débit  $2000$   $Ncm^3.min^{-1}$ , la température  $T_g$  au niveau du gap,  $T_{gap}$ , alors proposée est de l'ordre de  $1200$  K [Normand-Chave 1]. Elle résulte de la moyenne de la température de rotation de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  (déterminée expérimentalement de l'ordre de  $1500$  à  $1700$  K) et de la température de paroi dont la valeur est estimée mais non mesurée.

Supiot établit le profil de température en assimilant la température du gaz à la température de rotation de l'espèce  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  [Supiot 1]. Le profil représenté figure I.9 est établi pour  $P_{N_2} = 350$  Pa et une puissance micro-onde fournie au plasma de décharge  $P_u = 300$  W. La température du gaz ainsi estimée au niveau du gap est de l'ordre de  $1900 \pm 50$  K.

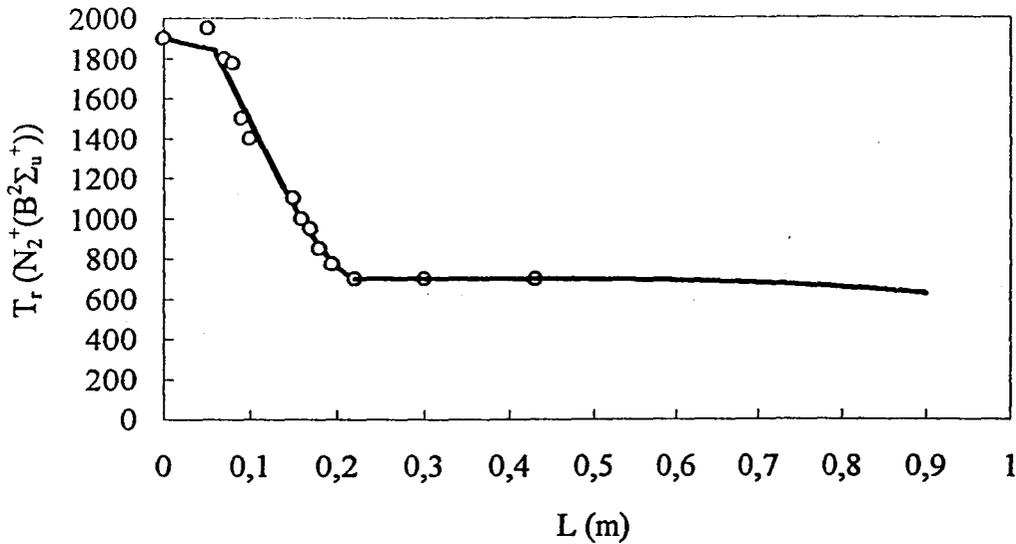


Figure I.9 : Profil longitudinal de température de gaz proposé par Supiot  
 $P_{N_2} = 350 \text{ Pa}$ ,  $P_u = 300 \text{ W}$  [Supiot 1]

La comparaison de ces profils met en évidence :

- une constance de la température du gaz dans la zone de décharge,
- un gradient de  $T_g$  très important en fin de décharge
- un gradient de  $T_g$  moins prononcé dans l'IS et la PDL.

Or, d'après Brand et al, la valeur de  $T_r(1')$  diffère de celle de  $T_g$  pour des pressions supérieure à 133 Pa. Il en découle que le profil de  $T_g$  établi par Supiot et al [Supiot 1, Supiot 2] surestime fortement les valeurs de  $T_g$  en décharge et en post-décharge. En effet, ces auteurs assimilent la température  $T_r(1')$  à  $T_g$  pour une pression de 350 Pa dans le cas d'une décharge micro-onde (433 MHz) dans le diazote en écoulement. Nous reviendrons sur ce sujet au chapitre IV.

La connaissance du profil de  $T_g$  est cruciale. A notre connaissance, aucun travail expérimental ne permet actuellement d'apporter une réponse à l'établissement de ce dernier de manière définitive et non ambiguë. Ceci nécessiterait la détermination de  $T_g$  par plusieurs méthodes indépendantes et la comparaison concordante des résultats.

## 6. Influence de la fréquence d'excitation sur les caractéristiques spectroscopiques de la PDDE

Peu de travaux sont relatifs à l'influence de la fréquence d'excitation des plasmas de diazote [Merel 1, Merel 2]. La plupart concerne des cavités résonnantes et ont été essentiellement menés dans l'Argon et le dioxygène [Boisse-Laporte 2, Ricard 2, Granier 1]. Le champ électrique effectif réduit de maintien de la décharge noté  $E_{\text{eff}}/N_T$  (où  $E_{\text{eff}}$  correspond à l'amplitude du champ électrique effectif continu et  $N_T$  représente la densité totale des espèces neutres) est peu sensible au changement de fréquence. Seule la densité d'électrons est affectée par la fréquence d'excitation, dans le dioxygène; elle est de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  à 433 MHz ( $P_u = 80 \text{ W}$ ) et de  $6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  à 2450 MHz (450 W) à la pression de 133 Pa [Granier 2]. Malgré cela, dans le cas d'une onde de surface, la densité électronique de coupure correspondant à la fréquence 433 MHz est de  $1,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  et de  $3,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  à 2450 MHz [Henda 1].

On peut s'attendre à une évolution parallèle dans le diazote, bien que nous n'ayons connaissance d'aucun travail systématique y faisant référence. En revanche, de récents travaux font état de l'influence de la fréquence (13,56 ; 40,68 ; 440 et 2450 MHz) sur la production d'atomes d'azote à la pression de 520 Pa [Merel 1, Merel 2], le diamètre interne du tube à décharge étant de 4,5 mm.

Il en ressort que :

- à une puissance  $P_u$  donnée, la densité d'atomes d'azote augmente avec la fréquence.
- pour chaque fréquence étudiée, la densité d'atomes d'azote augmente avec la puissance utile absorbée par le plasma et tend vers une valeur limite qui augmente avec la fréquence [Merel 2].

La puissance requise pour atteindre cette valeur de saturation diminue lorsque la fréquence augmente. Selon ces auteurs, cette diminution est à relier à l'augmentation de la densité d'électrons  $n_e$  en fonction de la fréquence d'excitation [Moisan 1]. Selon Merel et al, Merel 2], la croissance de  $[N]$  avec  $P_u$  est à rattacher à celle de la densité d'électrons

conduisant à une augmentation de l'excitation vibrationnelle des molécules de diazote à l'origine de cette dissociation. De plus, la température du gaz (assimilée à  $T_g(1^+)$ ), est mesurée pour ces fréquences dans une région proche du coupleur. Cette dernière varie entre 500 K (13,56 MHz) et 1070 K (2450 MHz). Le lien entre l'accroissement de la production des atomes d'azote et  $T_g$  est alors proposé. En effet, ces auteurs [Merel 2] ont observé que la saturation de la production des atomes d'azote se produit pour  $T_g$  compris entre 500 et 600 K pour  $P_u = 140$  W. Ils l'attribuent à un équilibre entre l'excitation vibrationnelle (qui augmente avec  $n_e$ ) et les pertes d'énergie vibrationnelle liées aux transferts d'énergie V - T entre molécules de diazote (qui augmente avec  $T_g$ ) [Gorse 1]. Les auteurs semblent ne pas prendre en compte la grande efficacité des atomes d'azote à provoquer la relaxation des niveaux vibrationnels très élevés des molécules de diazote ( $R_{10}$ ). En effet, il semble logique de penser que plus la densité des atomes est élevée, plus cet effet de relaxation est marqué, expliquant ainsi que la saturation apparaisse à des puissances plus faibles lorsque la fréquence d'excitation augmente.

## 7. Conclusion

Ce chapitre fait le bilan de l'état des connaissances concernant la post-décharge de diazote, lieu de l'apparition de l'ionisation secondaire. La formation de l'IS résulte de la ré-ionisation du diazote gazeux en écoulement hors champ électrique pour des pressions comprises entre 67 et 2000 Pa. Les électrons présents dans le milieu ne possèdent pas l'énergie cinétique suffisante pour provoquer la reionisation du gaz par impact électronique direct. Il en découle que ce phénomène ne peut être induit que par des mécanismes collisionnels entre espèces atomiques ou moléculaires. D'autre part, dans l'IS, la densité par  $\text{cm}^3$  :

- des électrons est de l'ordre de  $10^{10}$  par  $\text{cm}^3$ ,
- des atomes ( $N^4S$ ) est l'ordre de  $10^{14}$  à  $10^{15}$  atomes par  $\text{cm}^3$ .

La présence des espèces moléculaires  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$ , responsables des émissions caractéristiques de l'IS, est mise en évidence dans l'IS. Par contre, ce bilan bibliographique laisse apparaître que de nombreuses connaissances ne sont pas définitivement assises notamment celles concernant :

## Chapitre I

- l'existence et (ou) la concentration des espèces dans l'IS, principalement :  
les molécules de diazote excitées vibrationnellement et/ou électroniquement :  $N_2(Y)$   
(avec  $Y = X^1\Sigma_g^+ ; A^3\Sigma_u^+ ; a^1\Pi_g ; a^1\Sigma_u^-$ )  
les ions :  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ ,  $N_3^+$ ,  $N_4^+$ ,  $N^+$   
les atomes  $N(^4S)$ ,  $N(^2D^o)$ ,  $N(^2P^o)$ ,  $N(3s^2P)$ ,
- les mécanismes régissant la cinétique de ces espèces, en particulier les modes de création de  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ , les populations relatives de  $N_2^+$ ,  $N_3^+$ ,  $N_4^+$ .
- la détermination de paramètres fondamentaux pour la modélisation tels que la température cinétique du gaz  $T_g$  et la température de Treanor  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  rendant compte de l'excitation vibrationnelle, hors équilibre thermodynamique, de cette espèce.

Des questions restent en suspens, notamment :

- Quel est le rôle de l'espèce de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  dans le transport de l'énergie dans une post-décharge micro-onde en écoulement ?
- Cette espèce est-elle la seule présente dans le milieu à pouvoir jouer ce rôle ?
- L'ionisation est-elle un phénomène d'origine purement vibrationnelle ne mettant en jeu que l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  ?
- Quel est le profil de l'évolution de la température de Treanor  $\theta_1$  de cette espèce ? Passe-t-elle par un maximum lorsque les intensités des émissions caractéristiques de l'IS passent elles-mêmes par un maximum ( à une distance  $L_{max}$  du gap ) ?
- La température de rotation d'une espèce jusqu'alors assimilée à la température cinétique du gaz est-elle réellement représentative de cette dernière ? Sinon, quel est le profil de  $T_g$  ? Quelle est la valeur de  $T_g$  en  $L_{max}$  ?

Au regard du rôle supposé de l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  et notamment de ses niveaux vibrationnels excités, il est remarquable qu'aucune étude expérimentale sur cette espèce n'ait

## *Chapitre I*

encore été menée dans l'IS, notamment que la détermination de sa température de Treanor et l'établissement de sa FDV n'aient encore jamais été réalisés.

## Chapitre II : Dispositifs expérimentaux de production de décharge et de Spectroscopie Optique d'Emission.

### Conditions d'étude

L'objectif de notre travail est de pouvoir enregistrer simultanément :

- les émissions des deux premiers systèmes positifs de la molécule de diazote et du premier système négatif de l'ion  $N_2^+$ .
- les spectres de diffusion Raman Spontanée sur l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$

Dans ce but, une cellule en Pyrex a été conçue et soudée à l'extrémité du tube à décharge. Les mesures expérimentales en post-décharge sont réalisées à l'abscisse L correspondant à la position du centre de cette cellule mesurée à partir du centre du gap.

Plusieurs dispositifs de Spectroscopie Optique d'Emission, notamment des spectromètres Jobin Yvon H10, THR 1000 et HR 460, ont été utilisés pour les expériences préliminaires suivant les disponibilités des laboratoires et aussi dans le but de choisir le mieux adapté au but recherché (résolution, intensité du signal, ...).

Afin d'assurer une reproductibilité satisfaisante des résultats expérimentaux, une première étude succincte concernant l'influence de la température de la surface extérieure du tube sur la stabilité du système a été menée. Les résultats ont permis de définir les critères à satisfaire dans cette optique.

### 1. Dispositifs expérimentaux

Le montage expérimental est conçu pour permettre une étude simultanée de la post-décharge d'azote par spectroscopie Raman Stokes pulsée et par Spectroscopie Optique d'Emission. Les sources de plasma ont été conçues au sein du laboratoire L.P.C.E.P/L.E.F.E.M.O par Monsieur Christian Dupret avec le souci d'obtenir deux cavités micro-ondes ayant les caractères géométriques les plus semblables possibles. Différents dispositifs de SOE ont été utilisés et sont décrits dans ce chapitre.

## 1.1 Production de décharge

### 1.1.1. Tube à décharge

Le tube à décharge, en pyrex, présente un diamètre intérieur de 38 mm et une épaisseur de 2,5 mm. D'une longueur droite totale de 150 cm, un rétrécissement du tube permet une introduction du gaz plasmagène à angle droit afin de réduire sa vitesse moyenne à l'entrée du tube à décharge. Ainsi l'écoulement du gaz est stable sur tout le domaine de pression étudié [Supiot 1]. La température extérieure du tube,  $T_s$ , a été contrôlée à l'aide d'un thermomètre à fibre optique (ASEA 1010) pour certaines études. Une cellule Raman a été soudée à l'extrémité du tube. D'une longueur de 10 cm et conçue en pyrex, elle est équipée de trois fenêtres optiques, l'une en Pyrex située sur l'axe optique du détecteur, les deux autres en quartz en regard sur l'axe optique d'excitation (figure II.1). Elle a été conçue avec le souci de minimiser les perturbations de l'écoulement.

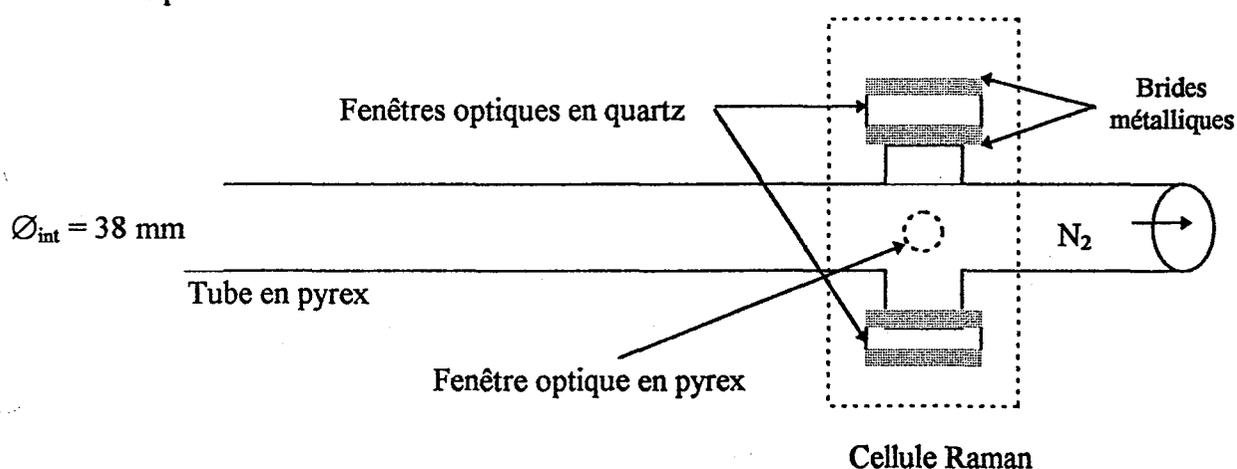


Figure II.1 : Schéma du tube à décharge et de la cellule Raman

### 1.1.2 Gaz et dispositifs de pompage

Le diazote gazeux (Air Liquide, qualité 'U') est injecté dans le tube à décharge par l'extrémité effilée en amont de la cavité micro-onde. Il est ensuite évacué à l'aide d'une pompe primaire CP-33 - Alcatel de débit nominal  $35 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Le vide initial de l'installation est de 0,2 Pa. Suivant les conditions expérimentales, la pression du gaz, contrôlée grâce à une jauge de

type Pirani PRL-10-Edwards, est comprise entre 85 Pa et 1500 Pa. Les débits des gaz sont contrôlés grâce à des régulateurs de débit massique RDM 280-Tylan.

### 1.1.3 Cavités micro-ondes

Deux cavités micro-ondes coaxiales résonnantes respectivement aux fréquences 433 MHz [Dupret 1] et 2450 MHz [Dupret 2] sont utilisées et sont représentées figure II.2, II.3 a et b (pages 64 à 66). Elles ont été conçues pour permettre de mener une étude de comparaison en fréquence micro-onde des post-décharges de diazote. Par conséquent, les deux cavités utilisées sont de même géométrie. Elles ont le même diamètre interne pour être utiliser avec le même tube à décharge. Les longueurs respectives des cavités sont comparables pour que les densités d'énergie soient identiques. En aval des cavités est fixé un cache métallique percé de trous suivant l'axe longitudinal permettant la fixation de la fibre optique (figure II.5, page 67). Il évite ainsi le rayonnement lorsque le plasma est amorcé.

La cavité 433 MHz est excitée par couplage capacitif et celle à 2450 MHz par antenne.

Lorsque l'on ferme par une paroi une cavité de longueur  $\frac{\lambda}{4}$  à son extrémité ouverte, l'espace  $e \ll \frac{\lambda}{4}$  entre l'extrémité ouverte de la ligne et la paroi forme une zone où le champ électrique est très intense. Dans cette région appelée gap, de 25 mm de long pour les deux cavités, la puissance micro-onde est transférée au plasma. L'accord de la cavité 433 MHz est réalisé principalement par réglage du condensateur  $C_0$  (voir figure II.2 page 64) et grâce à un boîtier interne au générateur. La mesure de la puissance incidente  $P_i$  et de la puissance réfléchi  $P_r$  permet de déterminer la puissance utile  $P_u$  encore appelée puissance transmise, employée pour générer le plasma. A 433 MHz, la puissance maximale pouvant être transmise est de 400 W et à 2450 MHz de 800 W. Le schéma de principe des deux cavités utilisées est représenté sur la figure II.4 [Dupret 1, Dupret 2].

A 433 MHz, l'énergie est amenée à la cavité par un câble coaxial. Pour la source 2450 MHz, l'énergie est conduite à l'aide d'un guide standard WR 340. Un flux d'air comprimé peut être injecté à l'intérieur des cavités au niveau du gap afin d'éviter la fusion du tube à décharge. Des études ont été menées sans refroidissement, le domaine de puissance étudié a

donc dû être limité à 300 W, puissance au dessus de laquelle le pyrex fond. Un support monté sur rail guide la cavité pour permettre ainsi une description longitudinale. Chaque position de la cavité est repérée par l'abscisse  $L$  (cm), distance entre le milieu du gap ( $L = 0$ ) et la zone d'étude spectroscopique. De cette manière, la course de la cavité permet l'étude Raman de la fin de la décharge jusqu'à la post décharge lointaine. Pour les deux sources d'excitation, les valeurs de  $L$  maximales sont d'environ 1,2 m.

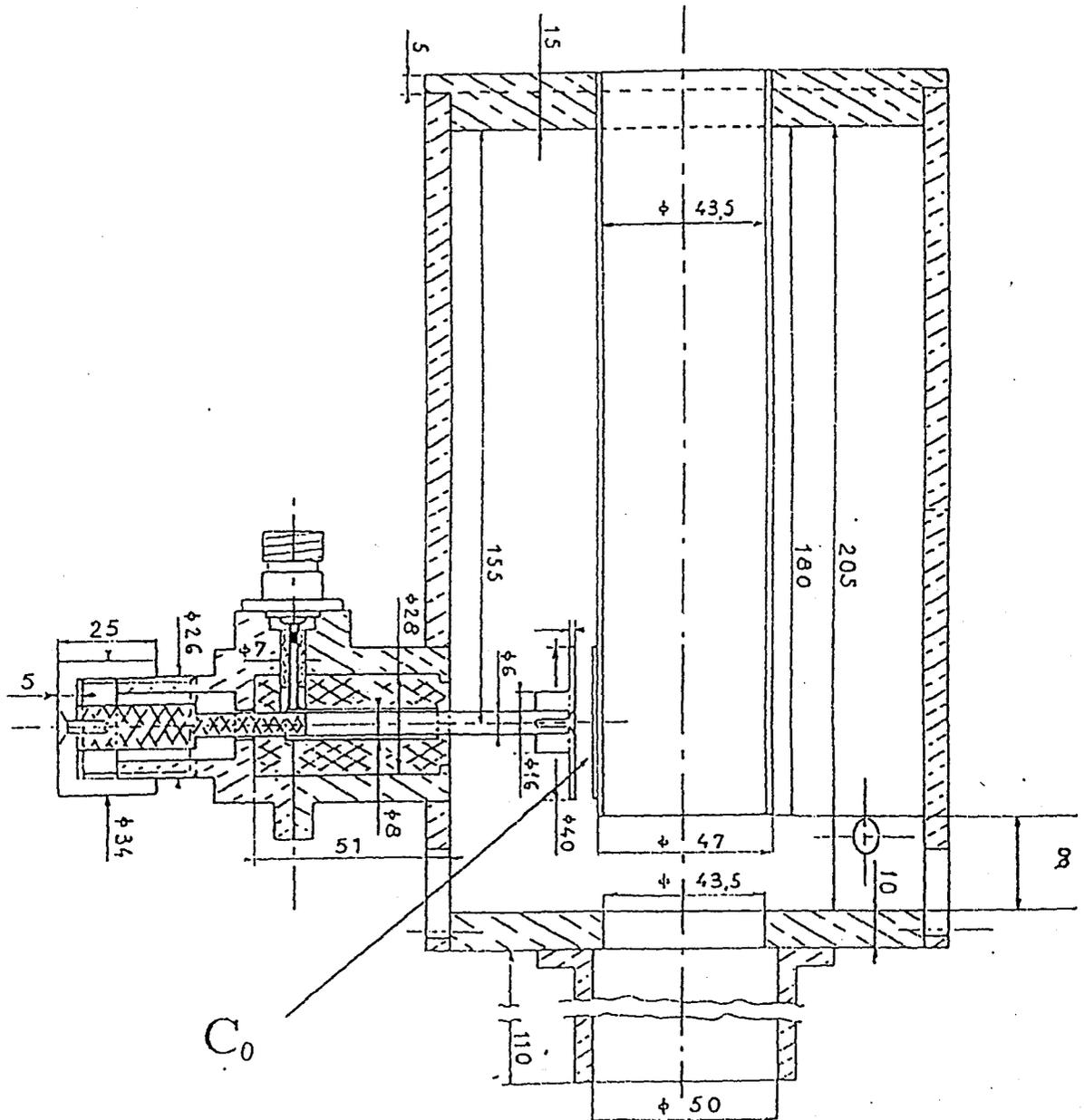


Figure II.2 : Schéma de la cavité micro-onde 433 MHz [Dupret 1]

Ech: 1

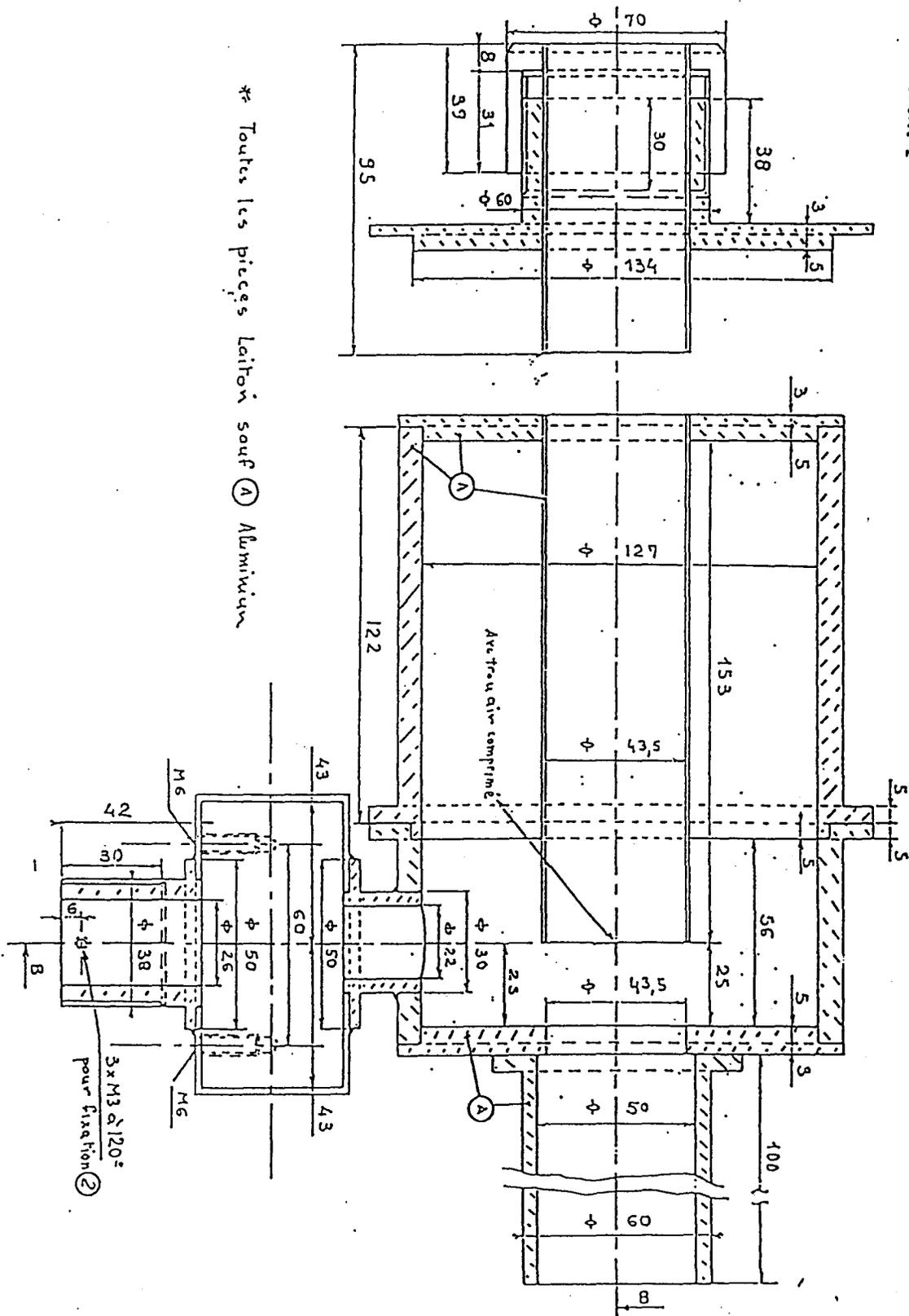


Figure II.3 a : Schéma de la cavité micro-onde 2450 MHz

Ech:1

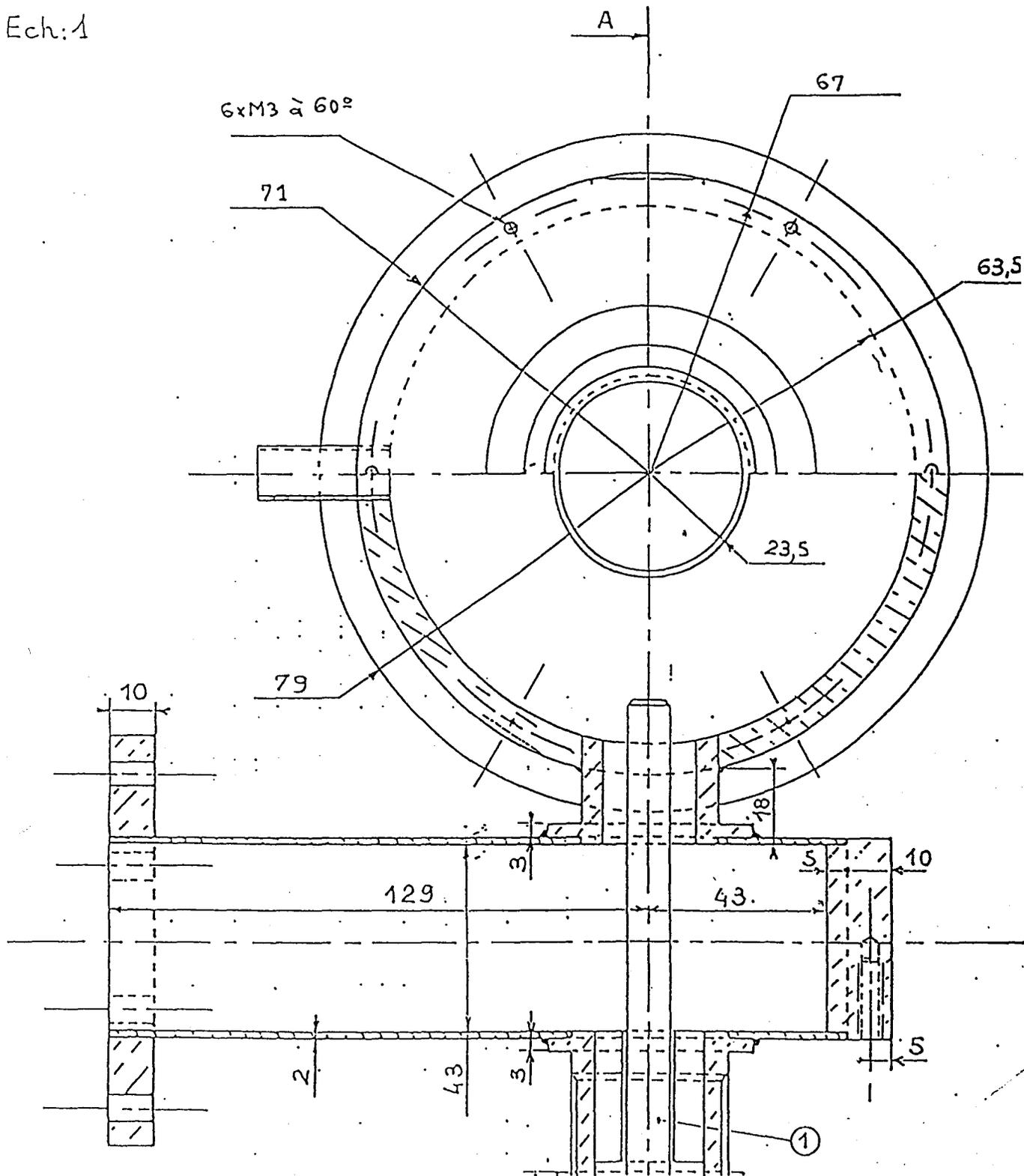


Figure II.3 b : Schéma de la cavité micro-onde 2450 MHz

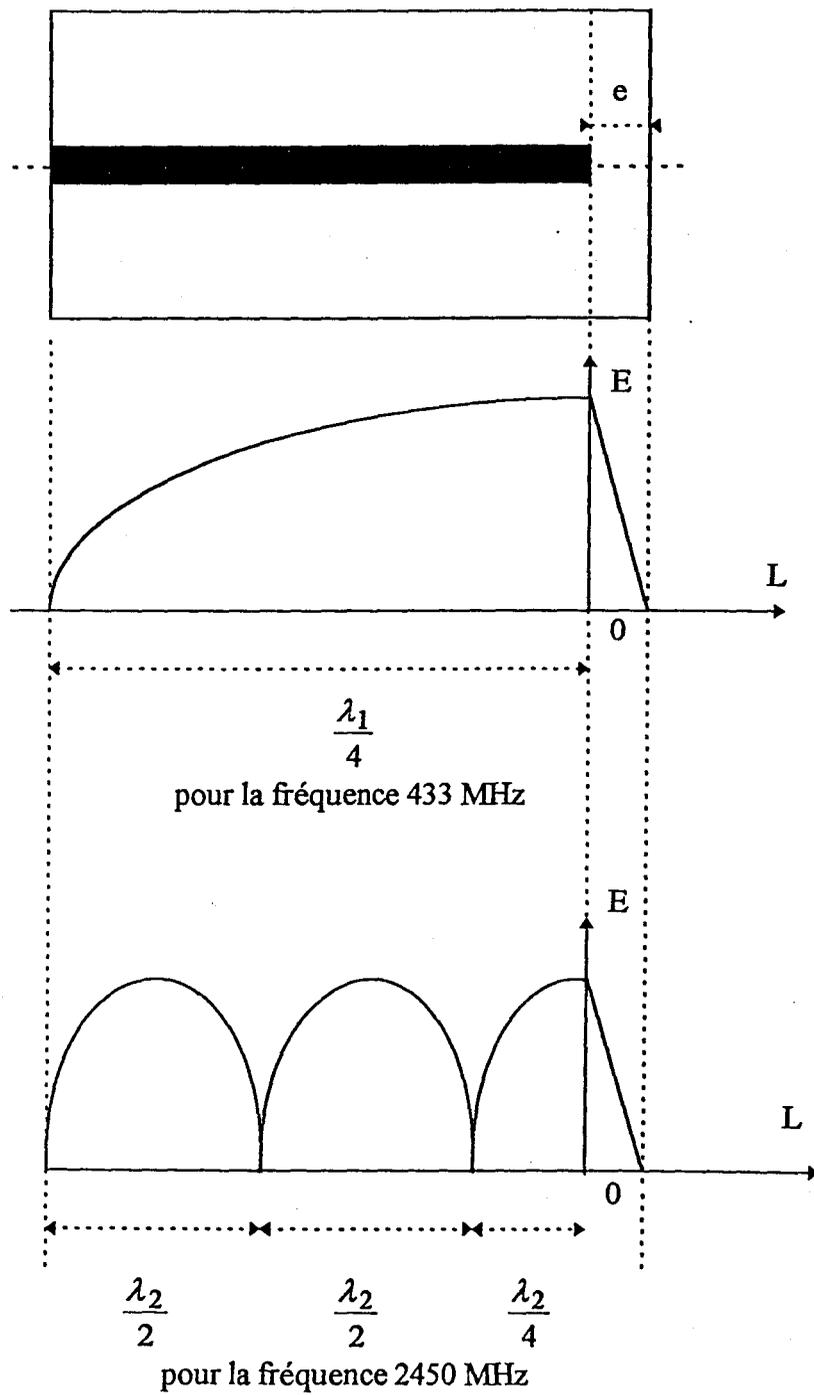


Figure II.4 : Schéma de principe des cavités coaxiales 433 MHz et 2450 MHz  
d'après [Dupret 1]

### 1.2. Dispositifs d'enregistrement optique par SOE

Les émissions lumineuses sont collectées par une fibre optique collimatée. Afin de décrire la zone de décharge, la fibre optique collimatée peut se fixer dans les trous percés dans le cache métallique. Ces trous, distants de 0,5 cm, permettent de décrire la zone comprise entre 3 à 11,5 cm ( figure II.5).

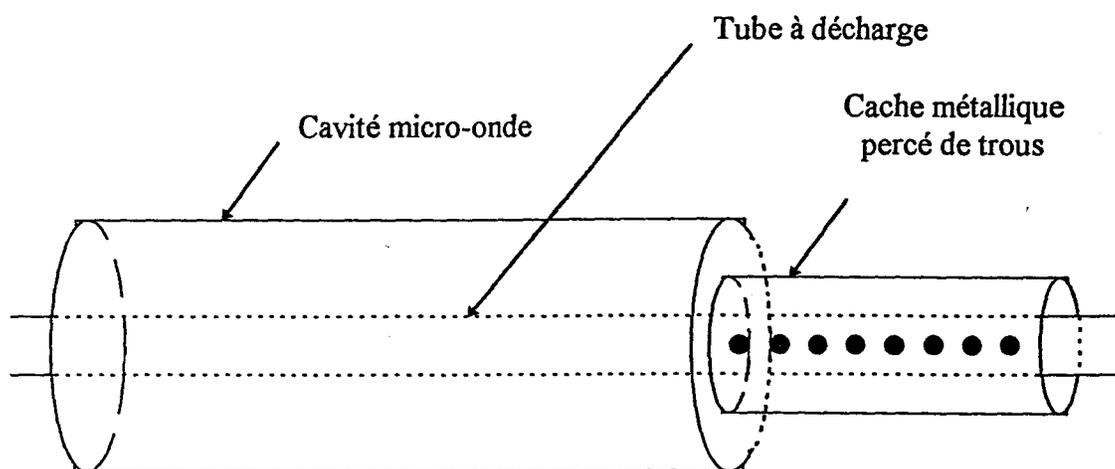


Figure II.5 : Schéma de la cavité micro-onde et du cache métallique percé de trous permettant l'enregistrement des émissions dans la zone repérée par  $L = 0,03$  à  $0,115$  m.

Le volume d'intégration des émissions recueillies par la fibre optique peut être décrit comme un cône tronqué (figures II.6 et 7). Par construction, en décharge, il n'est pas possible de positionner la fibre optique au contact de la surface externe du tube à décharge (figure II.6). Par conséquent, le signal enregistré spectroscopiquement représente une valeur moyenne des émissions selon la section du tube à décharge.

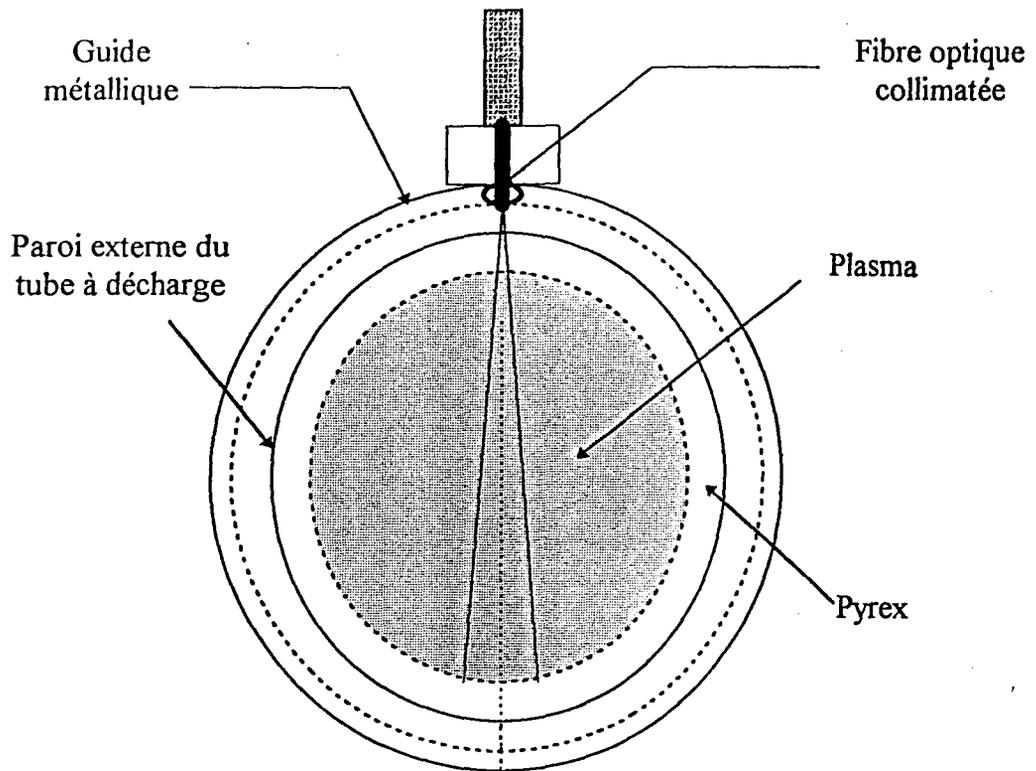


Figure II.6 : Schéma du volume intégré des émissions enregistrées dans la zone repérée par  $L = 0,03$  à  $0,115$  m. (voir figure II.5)

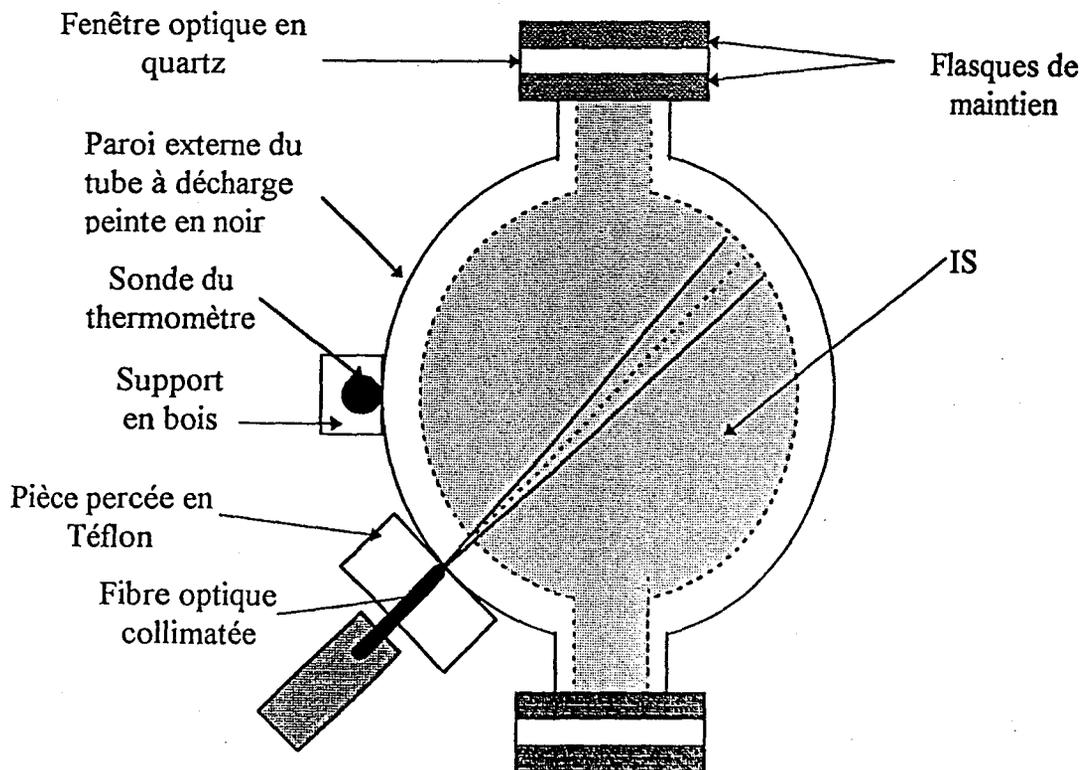


Figure II.7 : Dispositif expérimental permettant les enregistrements par SOE et de  $T_s$  en post décharge au niveau de la cellule Raman

## Chapitre II

Trois dispositifs d'enregistrement ont été utilisés.

Les manipulations préliminaires qui sont décrites au chapitre III ont été, pour des raisons de commodité au sein du laboratoire, réalisées à l'aide d'un spectromètre THR 1000 Jobin-Yvon de type Czerny-Turner, de longueur focale 1 m, équipé d'un réseau holographique 1200 traits/mm permettant de travailler entre 190 et 800 nm (figure II.8). Les fentes d'entrée et de sortie ont été ouvertes à 100  $\mu\text{m}$ . Le photomultiplicateur est un Hamamatsu R446 à cathode multicalcine (Na-K-Sb-Cs) de type side on. La tension d'alimentation maximale utilisée est de 1000 V. L'ensemble (Monochromateur + Photomultiplicateur) est contrôlé par un module Spectralink Jobin-Yvon piloté par un micro-ordinateur compatible PC.

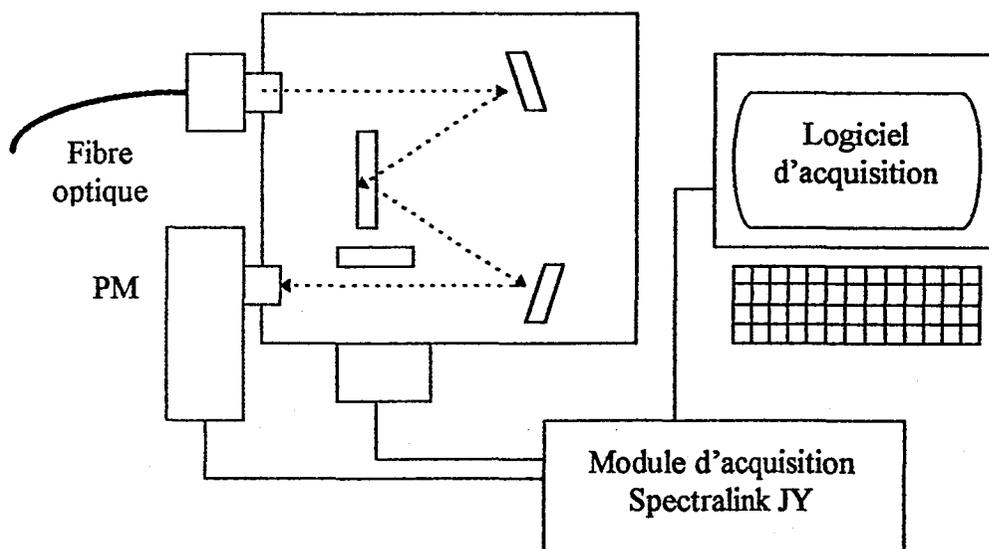


Figure II.8 : Dispositif spectroscopique (1) utilisant le spectromètre THR 1000

Les figures II.9 et II.10 représentent respectivement :

- la courbe de transmission du réseau 1200 traits/mm du spectromètre THR 1000,
- le rendement quantique de la photocathode sur le domaine spectral d'utilisation 185-870 nm.

## Chapitre II

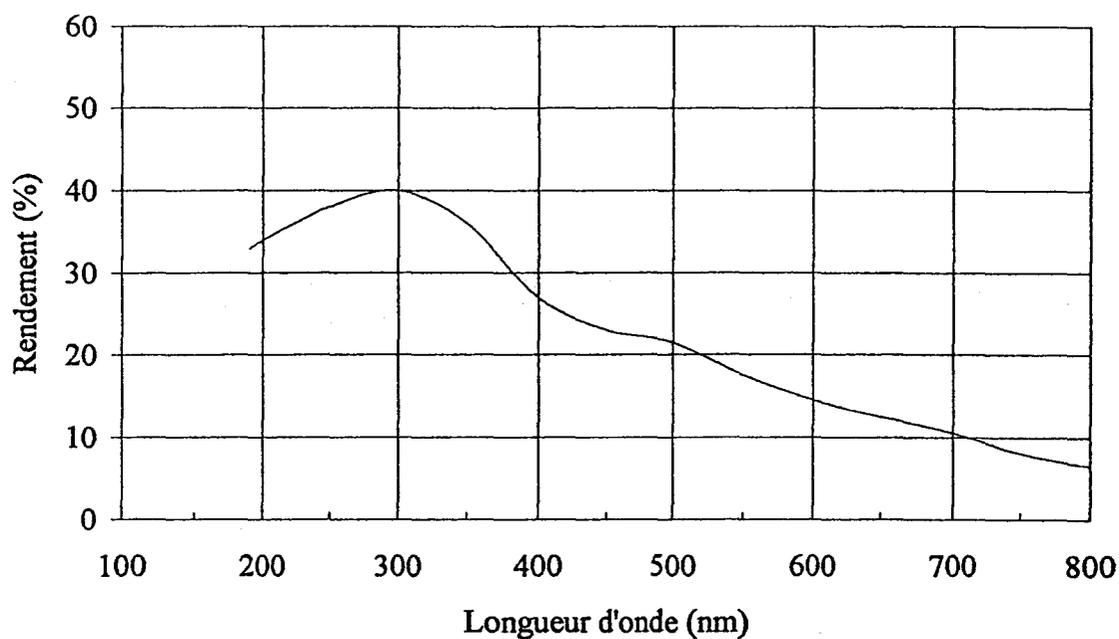


Figure II.9 : Courbe de transmission du réseau 1200 traits/mm du spectromètre THR 1000

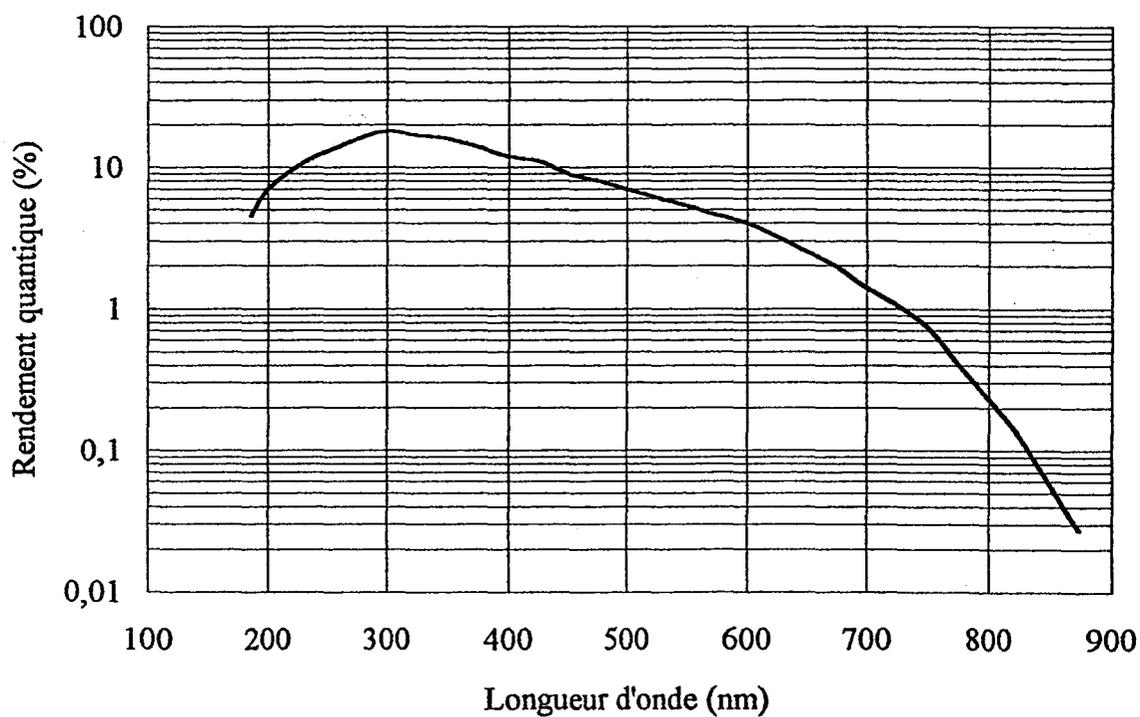


Figure II. 10 : Rendement quantique de la photocathode

## Chapitre II

Le spectromètre H-10 de Jobin-Yvon représenté sur la figure II.11, de distance focale 100 mm, équipé d'un réseau holographique concave de 1200 traits/mm, permet de travailler entre 200 et 750 nm. La résolution maximale est de 1 nm. L'enregistrement se fait à l'aide d'une table traçante.

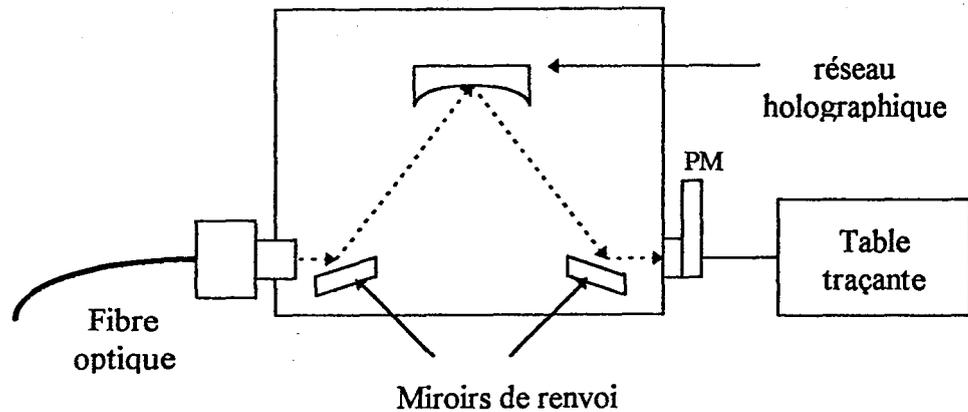


Figure II.11 : Dispositif spectroscopique (2) utilisant le spectromètre H 10

Une fois les manipulations préliminaires terminées, les contraintes de place et de mobilité ainsi que la volonté d'obtenir une qualité suffisante du signal enregistré (résolution, intensité, durée de l'acquisition ...) ont imposé l'utilisation d'un monochromateur Jobin Yvon-HR 460, dispositif spectroscopique (3) représenté sur la figure II.12, pour l'étude simultanée Raman, mais les contraintes des laboratoires nous ont parfois obligés à l'utilisation du dispositif spectroscopique (2).

Ce dispositif (3) de focale ( $f = 460$  mm), équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide et de deux réseaux blasés à 500 nm (600 traits/mm) et 250 nm (2400 traits/mm) est satisfaisant pour atteindre nos objectifs. Les résolutions spectrales limites obtenues avec ces configurations sont respectivement de 0,2 nm et 0,06 nm. Ce monochromateur est piloté par un ordinateur de type PC qui permet le traitement informatique des spectres expérimentaux.

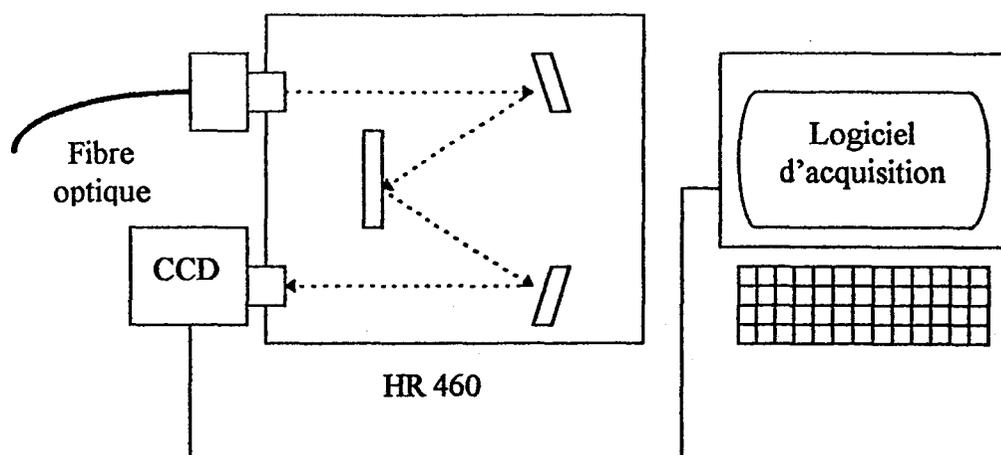


Figure II.12 : Dispositif spectroscopique (3) utilisant le monochromateur HR 460

La constante d'appareillage est fonction de l'angle solide de collection et de la réponse spectrale de la fibre, du réseau et du détecteur CCD.

Le volume collecté peut être considéré comme constant :

- tant en décharge (fibre déplacée de trou en trou (figure II.5, page 68))
- qu'en post-décharge (fibre fixée au niveau de la cellule Raman pendant toutes les acquisitions d'une journée de manipulations).

La correction à apporter tenant compte de la différence de volume collecté entre les zones de décharge et de post-décharge due à la méthode de fixation de la fibre a été négligée (voir figures II.6 et II.7).

Dans la gamme de longueur d'onde (560-780 nm), la réponse de la fibre optique en silice fondue est constante et proche de 90 %. Les figures II.13 et II.14 représentent les courbes de rendement quantique de la matrice CCD et du réseau Jobin-Yvon du dispositif spectroscopique 3, blasé à 500 nm, en fonction de la longueur d'onde. Ces courbes permettent de calculer la constante relative d'appareillage  $C[\lambda]$  pour les transitions  $N_2(B^3\Pi_g, v' \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'')$  [Quensierre 1]. Les résultats pour les différentes émissions des niveaux vibrationnels des transitions étudiées de  $N_2(B^3\Pi_g, v' \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'')$  sont regroupés sur la figure II.15.

## Chapitre II

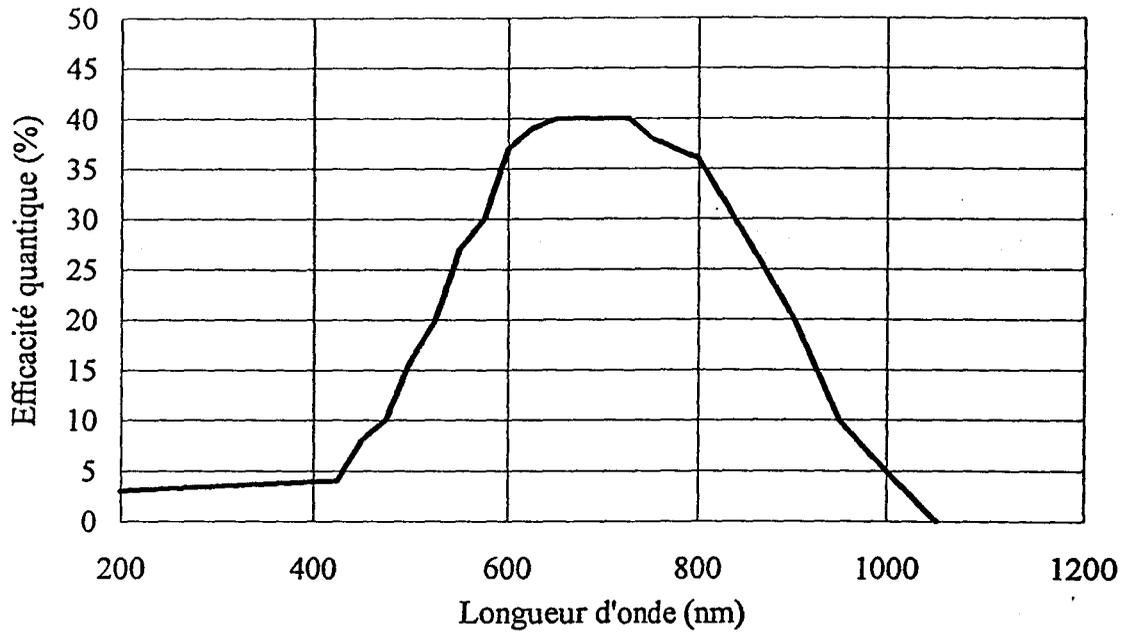


Figure II.13 : Réponse spectrale de la matrice CCD, montage du spectromètre en éclairage avant (données commerciales), dispositif (3)

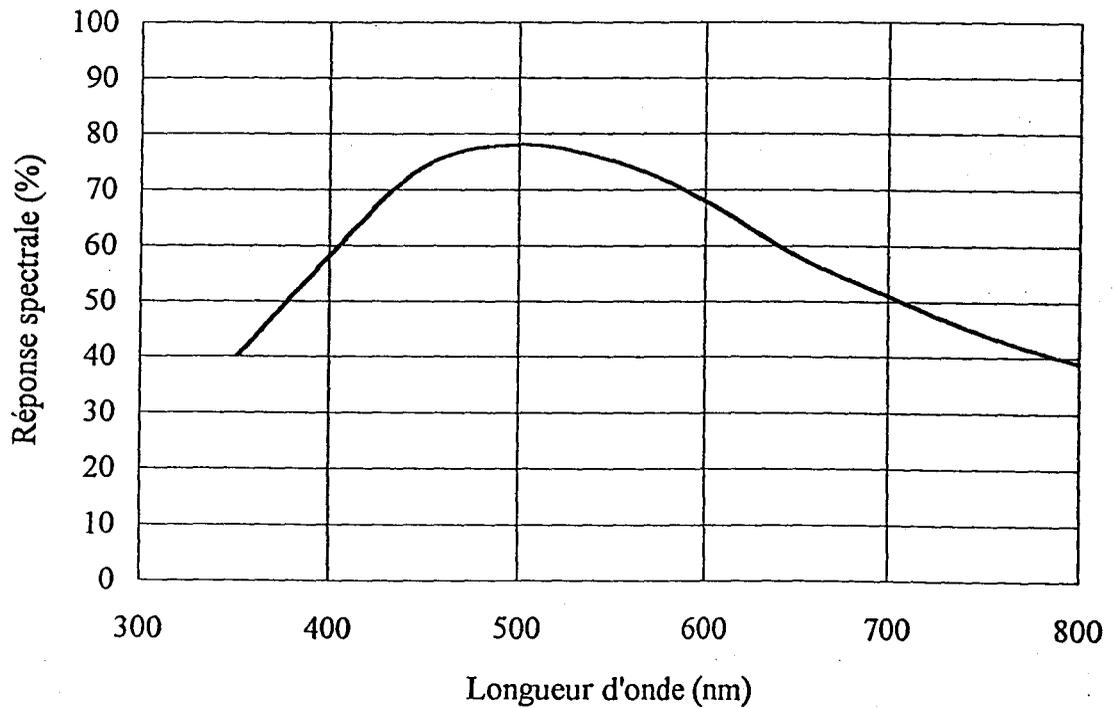


Figure II.14 : Réponse spectrale du réseau blisé à 500 nm éclairé en lumière non polarisée (données du constructeur), dispositif (3)

## Chapitre II

L'intensité  $I(v', v'')$  entre deux niveaux vibrationnels  $v'$  et  $v''$  est donné par :

$$I(v', v'') = \frac{C[\lambda(v', v'')]N(v')A(v', v'')}{\lambda(v', v'')} \quad (\text{II.1})$$

où  $N(v')$  représente la population du niveau vibrationnel  $v'$ ,

$C[\lambda(v', v'')]$  la constante relative d'appareillage,

$A(v', v'')$  la probabilité d'émission d'Einstein,

$\lambda(v', v'')$  la longueur d'onde de la radiation des différentes transitions vibrationnelles

$N_2(B^3\Pi_g, v' \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'')$

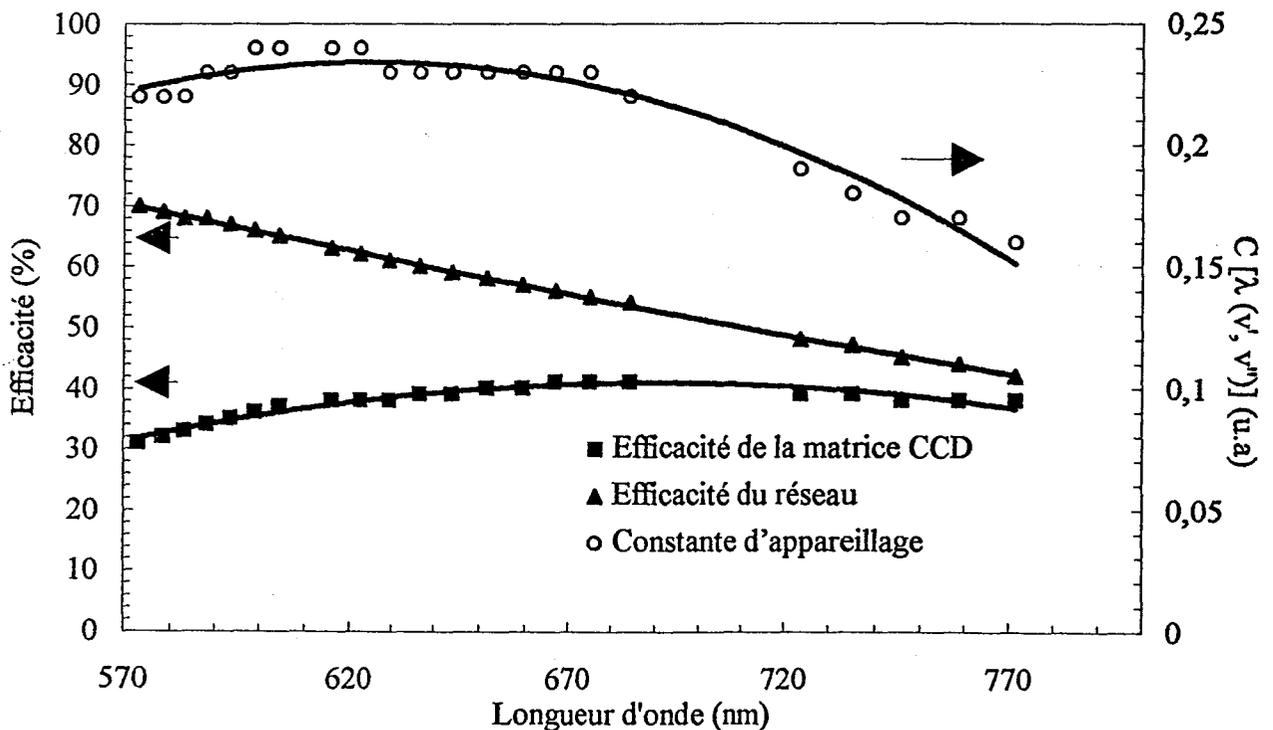


Figure II.15 : Constante d'appareillage  $C[\lambda(v', v'')]$  [Quensierre 1].

## Chapitre II

Les deux autres systèmes d'émissions  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$  et  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$  sont enregistrés dans un domaine spectral relativement étroit, les réponses de la CCD et du réseau sont considérées comme constantes.

Le dispositif spectroscopique (3) a été calibré à l'aide du dispositif (2) étalonné lui-même à l'aide d'une lampe au tungstène. Les courbes comparatives entre les données constructeur et celles de la calibration à l'aide du dispositif (2) étalonné sont représentées sur la figure II.16.

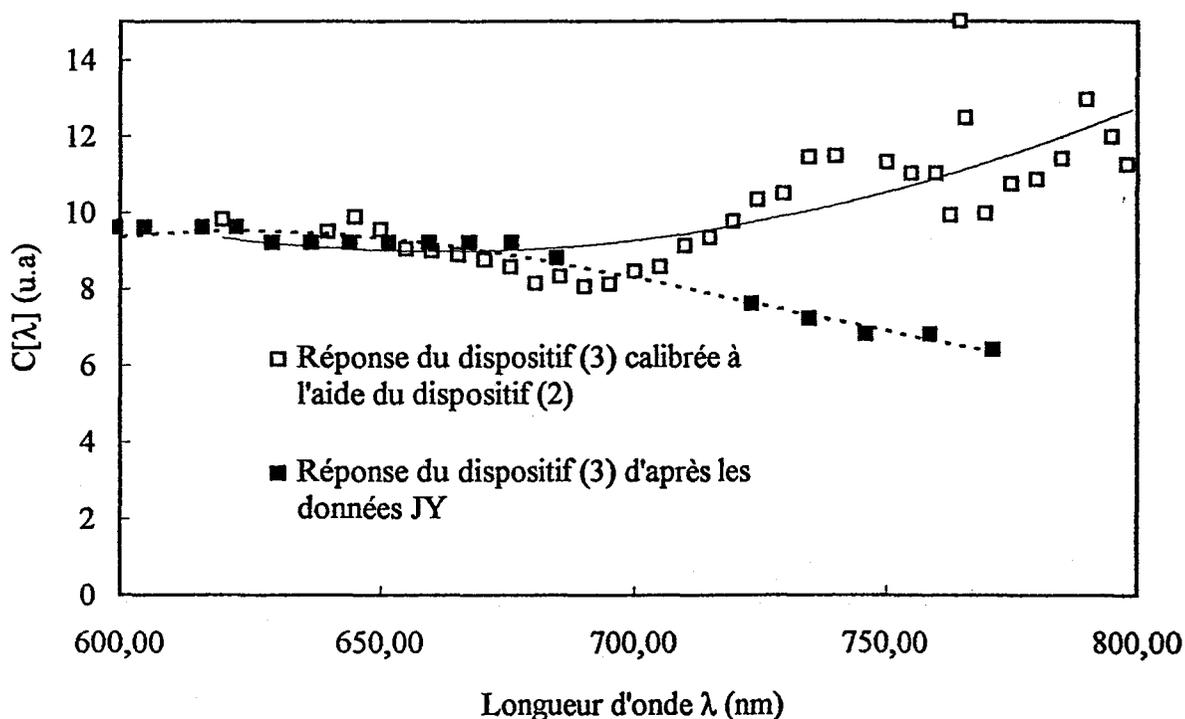


Figure II.16 : Courbes comparatives entre les données constructeur et celles de la calibration à l'aide du dispositif (2) étalonné

Ces deux courbes ont été normalisées à une valeur commune pour pouvoir mettre en évidence leurs différences. Une divergence des valeurs de  $C[\lambda]$  apparaît pour les valeurs  $\lambda$  supérieure à 700 nm. Les valeurs de  $C[\lambda]$  utilisées sont celles résultant de la calibration à l'aide du dispositif (2). En effet, ces dernières caractérisent le dispositif spectroscopique (3) pour la présente étude.

Les spectres expérimentaux obtenus à l'aide du dispositif spectroscopique 3 sont représentés sur les figures II.17, II.18 et II.19.

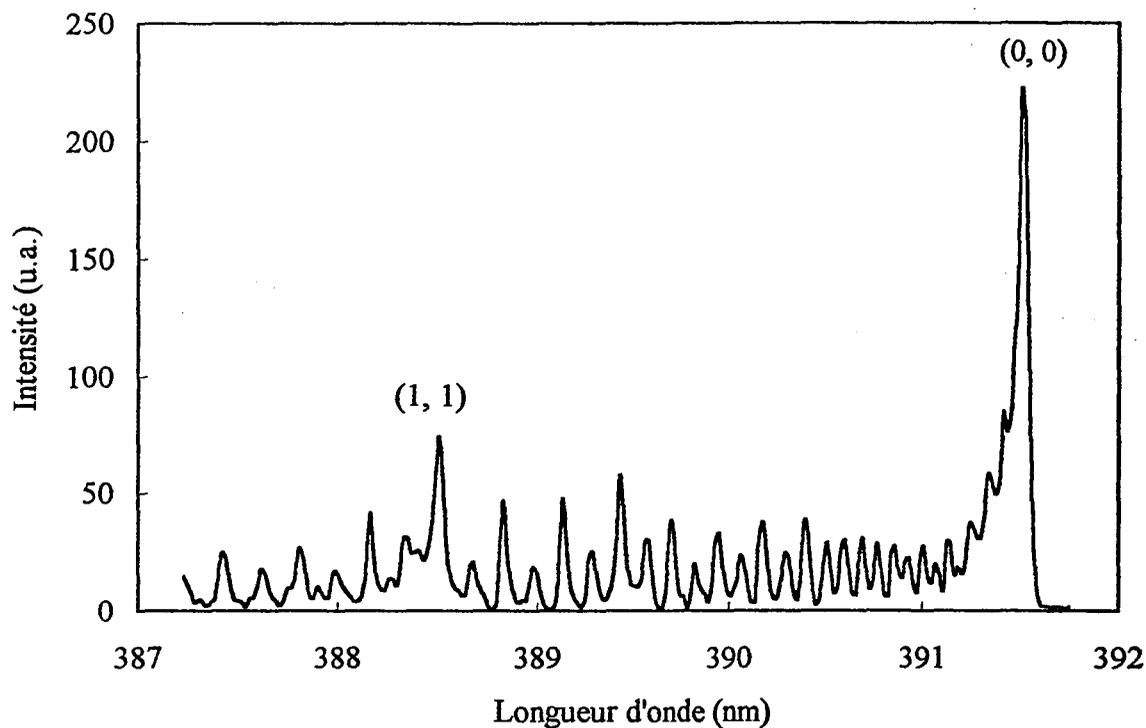


Figure II.17 : Spectre expérimental du premier système négatif ( $1^-$ ) dans les conditions 433 MHz,  $P_{N_2} = 340$  Pa,  $P_u = 300$  W,  $L = 0$

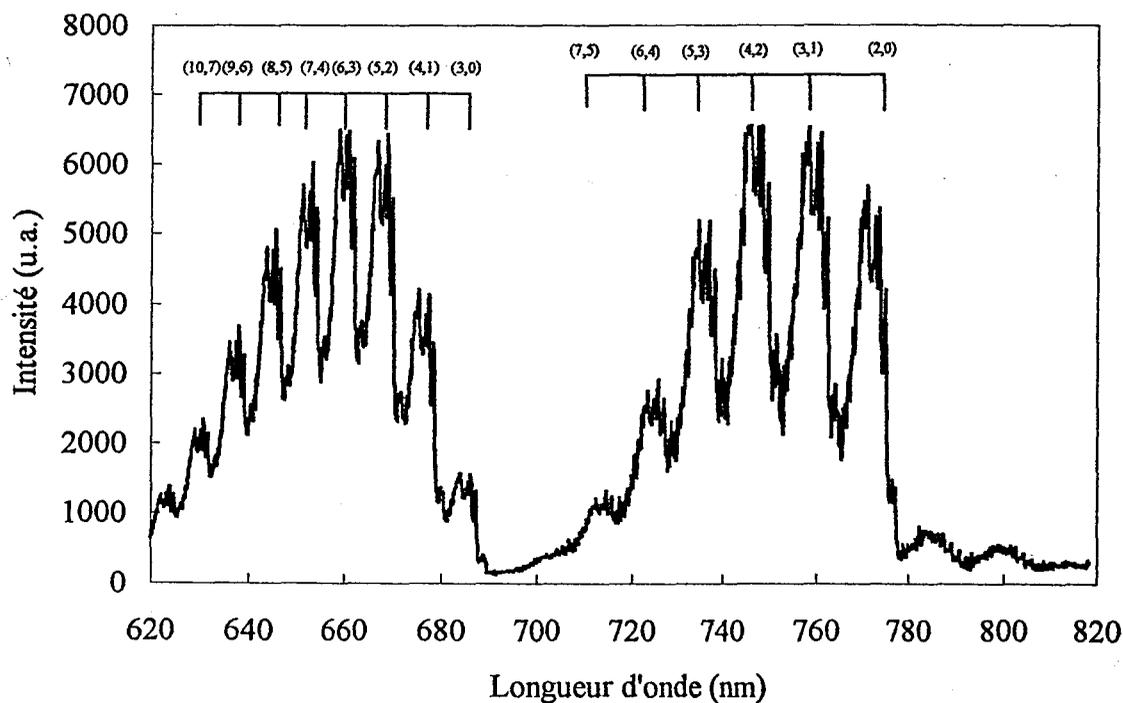


Figure II.18 : Spectre expérimental du premier système positif ( $1^+$ ) dans les conditions 433 MHz,  $P_{N_2} = 340$  Pa,  $P_u = 300$  W,  $L = 0$

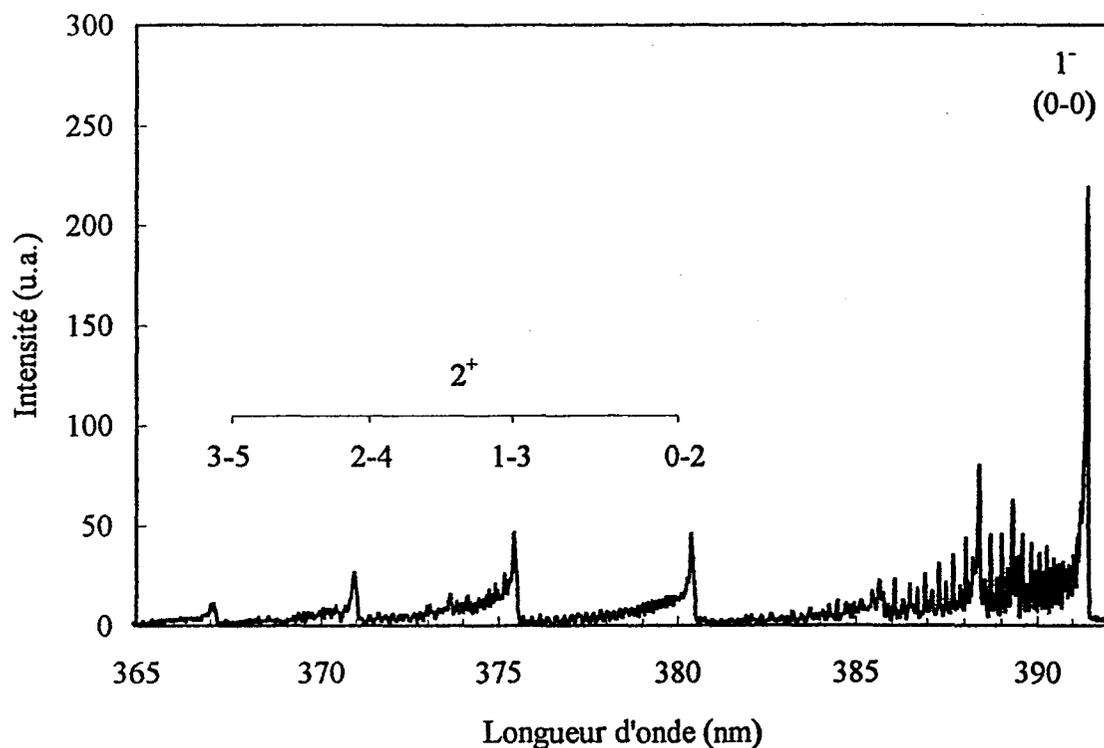


Figure II.19 : Spectre expérimental du deuxième système positif ( $2^+$ ) dans les conditions 433 MHz,  $P_{N_2} = 340$  Pa,  $P_u = 300$  W,  $L = 0$

## 2. Conditions d'étude

Préalablement à toute étude, il est indispensable d'observer l'influence du débit d'air comprimé utilisé pour refroidir le tube au niveau du gap des cavités. En effet, celui-ci peut modifier la température du gaz et donc l'intensité des raies d'émission.

Aucune mesure de température de surface n'a été effectuée en présence de refroidissement par air comprimé.

### 2.1. Mise en évidence de l'influence du refroidissement du tube à décharge sur l'intensité des émissions de l'IS

L'étude a été réalisée avec la cavité micro-onde 433 MHz. La puissance micro-onde utile transmise au plasma est  $P_u = 150$  W, la pression et le débit d'azote sont respectivement de 330 Pa et  $1,46$  NL.min<sup>-1</sup>. La fibre optique est placée au voisinage de  $L_{max}$ . Le tube est refroidi par de l'air comprimé arrivant au niveau du gap avec une pression de 1 bar. L'intensité des

## Chapitre II

émissions de  $N_2^+$  est enregistrée sur la tête de bande ( $v' = 0, v'' = 0$ ) à 391,4 nm de la transition  $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$  à l'aide du dispositif spectroscopique (1) une heure après que la décharge ait été initiée. On observe sur la figure II.20 que l'intensité des émissions oscille alors autour d'une valeur moyenne de 1500 u.a. A un instant arbitraire  $t$ , le refroidissement par air comprimé est interrompu. Il apparaît une augmentation très rapide du niveau de signal  $I(1')$  qui tend ensuite vers une valeur de l'ordre de 4400 u.a. Si l'on prend comme critère que l'intensité des émissions est stable quand sa valeur atteint 90% des 4400 u.a., la durée nécessaire à la stabilisation de l'émission est de l'ordre de 5 à 6 minutes. Lorsque le niveau des intensités  $I(1')$  est stable à environ 4400 u.a., le refroidissement par air comprimé est rétabli avec une pression d'environ 2 bars (Figure II.21). Le niveau des émissions décroît alors très rapidement à une valeur inférieure à la valeur initiale. La durée nécessaire pour rétablir un niveau de signal moyen minimum est d'environ 5 minutes. Notons que l'on retrouve alors un signal oscillant.

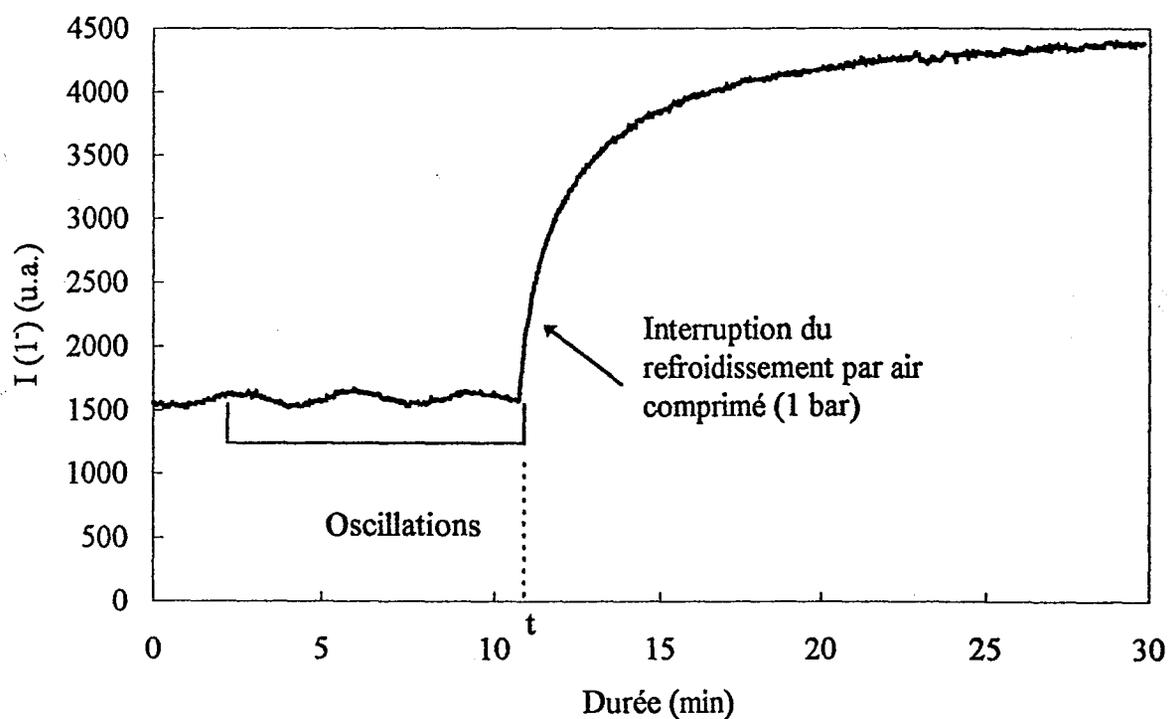


Figure II.20 : Enregistrement de  $I(1')$  au voisinage de  $L_{max}$   
433 MHz,  $P_{N_2} = 330$  Pa,  $P_a = 150$  W,  $Q_{N_2} = 1,46$  NL.min<sup>-1</sup>  
Influence de l'interruption du refroidissement par air comprimé

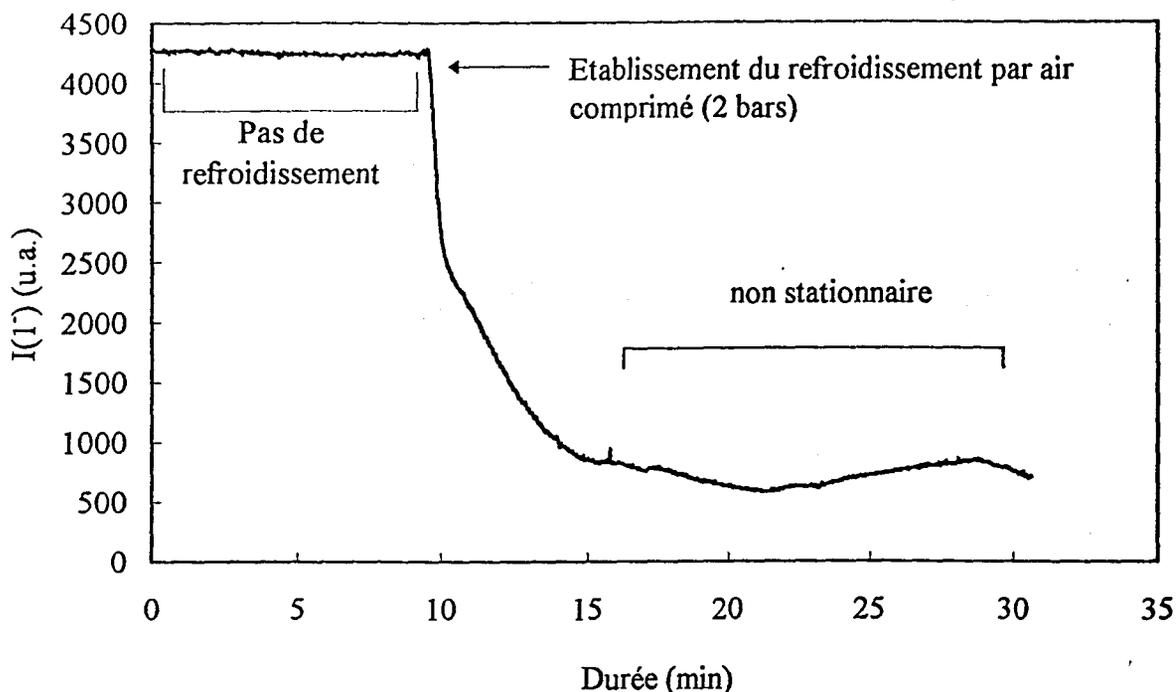


Figure II.21 : Enregistrement de  $I(1')$  au voisinage de  $L_{max}$   
 433 MHz,  $P_{N_2} = 330$  Pa,  $P_u = 150$  W,  $Q_{N_2} = 1,46$  NL.min<sup>-1</sup>  
 Influence de l'interruption du refroidissement par air comprimé

Après que le niveau de signal se soit stabilisé à environ 800 u.a., la pression de l'air comprimé est rétabli à environ 1 bar. La valeur de la température de la surface externe du tube augmente au point d'enregistrement. La variation de  $I(1')$  en fonction du temps est représentée figure II.22. L'intensité des émissions retrouve alors la valeur moyenne d'environ 1500 u.a.

Il apparaît donc qu'au niveau de  $L_{max}$ , l'intensité des émissions du système  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$  est fonction de la température  $T_s$  de la paroi extérieure du tube à décharge.

Sur les figures II.20 à II.22 apparaît un phénomène d'oscillation de  $I(1')$ . D'autre part, le débit d'air comprimé n'étant pas régulé, ces oscillations de l'amplitude des émissions de  $I(1')$  observées sur les figures II.20 à II.22 sont attribuées aux fluctuations de la pression d'air comprimé inhérentes au compresseur d'air utilisé donc aux fluctuations de  $T_s$ . Il est d'ailleurs possible de remarquer qu'aucune fluctuation de  $I(1')$  n'apparaît en l'absence de refroidissement (figure II.21 pour  $t < 10$  min). Il a été vérifié que ce phénomène est reproductible pour les deux coupleurs.

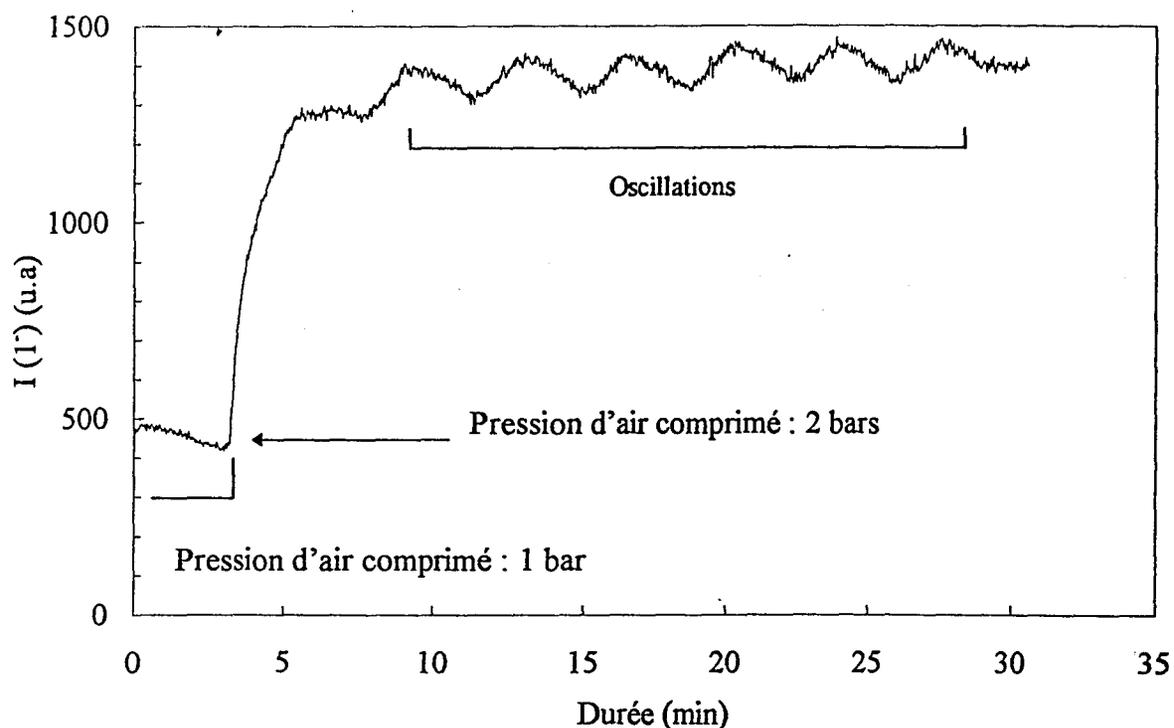


Figure II.22 : Enregistrement de  $I(1')$  au voisinage de  $L_{max}$   
 $433 \text{ MHz}$ ,  $P_{N_2} = 330 \text{ Pa}$ ,  $P_u = 150 \text{ W}$ ,  $Q_{N_2} = 1,46 \text{ NL.min}^{-1}$   
 Influence de la pression d'air comprimé utilisé pour le refroidissement.

La figure II.23 représente les oscillations observées sur la figure II.22 à plus grande échelle.

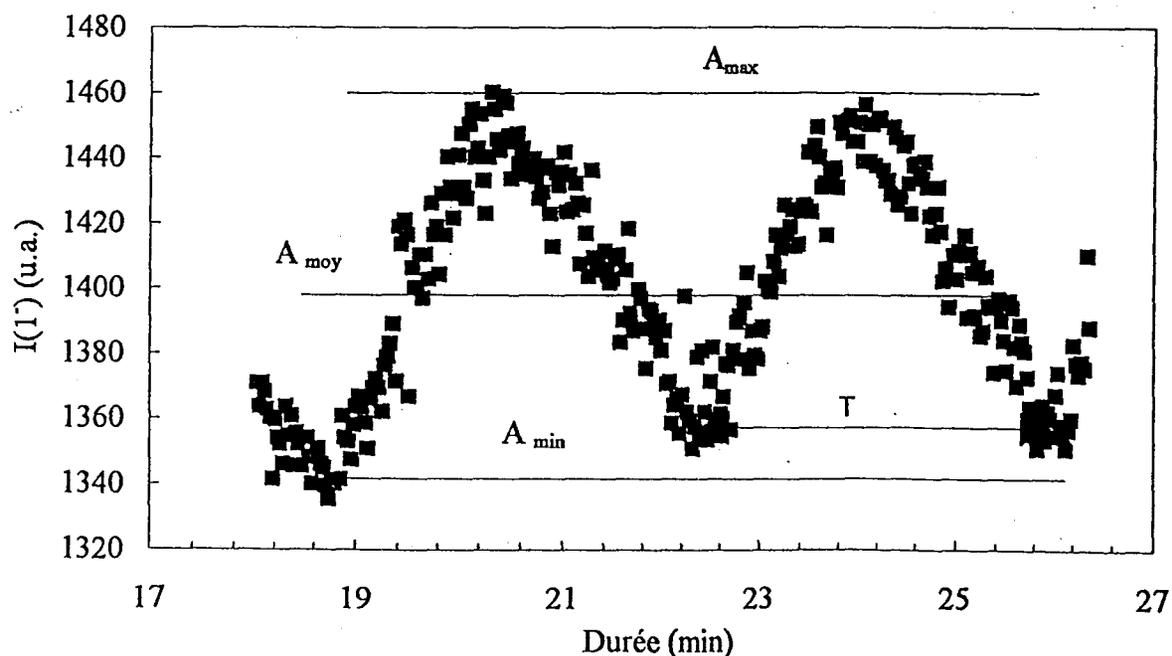


Figure II.23 : Grossissement de la zone comprise entre  $t = 17 \text{ min}$  et  $27 \text{ min}$  de la figure II.22

## Chapitre II

La figure II.23 permet de définir la période temporelle  $T$  et l'amplitude relative  $A$  de l'intensité des émissions.

$$A = \frac{(A_{\max} - A_{\min})/2}{A_{\text{moy}}} \quad (\text{II.2})$$

D'après Supiot [Supiot 1], les intensités des systèmes (1<sup>-</sup>), (1<sup>+</sup>) et (2<sup>+</sup>) se comportent dans l'IS de la même façon. Vérifions si ce phénomène est reproductible avec les émissions des premier et deuxième systèmes d'émission du diazote.

A l'aide du dispositif spectroscopique (2), une étude spatiale dans les conditions expérimentales 433 MHz,  $P_{N_2} = 400 \text{ Pa}$ ,  $P_u = 300 \text{ W}$ ,  $Q_{N_2} = 1,46 \text{ NL.min}^{-1}$ , menée en trois points différents :

- $L_{\max}$
- 3 cm en amont de  $L_{\max}$
- 3 cm en aval de  $L_{\max}$

a conduit aux résultats suivants regroupés dans le tableau II.1.

Système	(1 <sup>+</sup> )		(1 <sup>-</sup> )		(2 <sup>+</sup> )	
	A en %	T en min	A en %	T en min	A en %	T en min
En amont de $L_{\max}$	$5,10 \pm 1,45$	$6,40 \pm 1,50$	$5,47 \pm 1,42$	$6,50 \pm 0,50$	$5,26 \pm 4,00$	$6,80 \pm 1,00$
$L_{\max}$	$4,40 \pm 1,10$	$5,52 \pm 0,14$	$2,70 \pm 1,62$	$5,52 \pm 0,14$	$3,67 \pm 2,75$	$5,75 \pm 0,25$
En aval de $L_{\max}$	$1,65 \pm 0,82$	$5,63 \pm 0,50$	$1,42 \pm 0,35$	$5,71 \pm 0,50$	$2,05 \pm 2,00$	$5,40 \pm 0,75$

Tableau II.1 : Amplitudes et périodes des oscillations des intensités des différents systèmes d'émissions

On observe que les intensités des trois systèmes d'émission (1), (1<sup>+</sup>) et (2<sup>+</sup>) diminuent toutes trois lorsque  $T_s$  diminue et qu'aux incertitudes de mesure près, les valeurs de  $T$  sont similaires sur les cycles de refroidissement.

Les figures II.20 à 23 montrent que l'intensité des émissions ioniques diminue avec la température de surface. Un enregistrement réalisé en fin de décharge à 2450 MHz à la pression de diazote de 85 Pa présente le même phénomène mais avec une amplitude relative considérablement plus faible (A de l'ordre de 0,25 %). L'observation est comparable en PDL.

## 2.2. Profils de l'intensité des émissions ioniques pour différentes températures de surface du tube.

Des profils de  $I(1)$  sont établis en faisant varier la position d'observation  $L$  pour différents refroidissements du tube dans les conditions 433 MHz,  $P_u = 150$  W,  $Q_{N_2} = 1,46$  NL.min<sup>-1</sup>,  $P_{N_2} = 330$  Pa. Les résultats sont reportés sur la figure II.24. Trois cas sont étudiés, absence de refroidissement par air comprimé puis refroidissements dus à des pressions d'air comprimé de 1 et 2,6 bar.

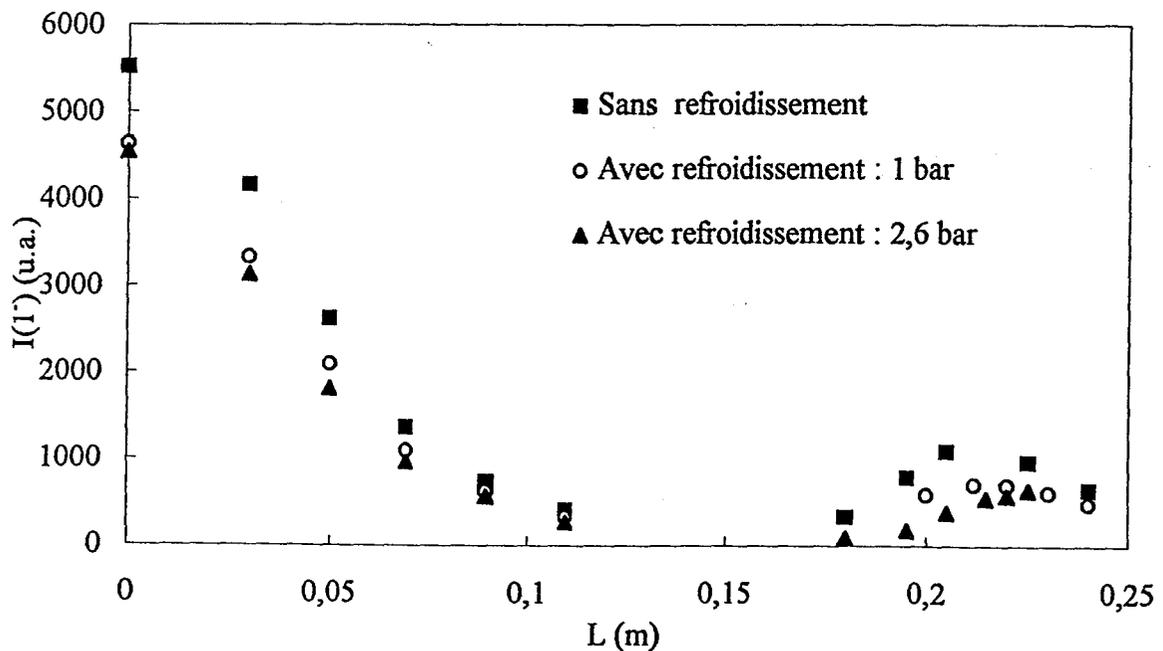


Figure II.24 : Profils des intensités du premier système négatif de l'azote en fonction de la pression d'air de refroidissement  
433 MHz,  $P_u = 150$  W,  $Q_{N_2} = 1,46$  NL.min<sup>-1</sup>,  $P_{N_2} = 330$  Pa

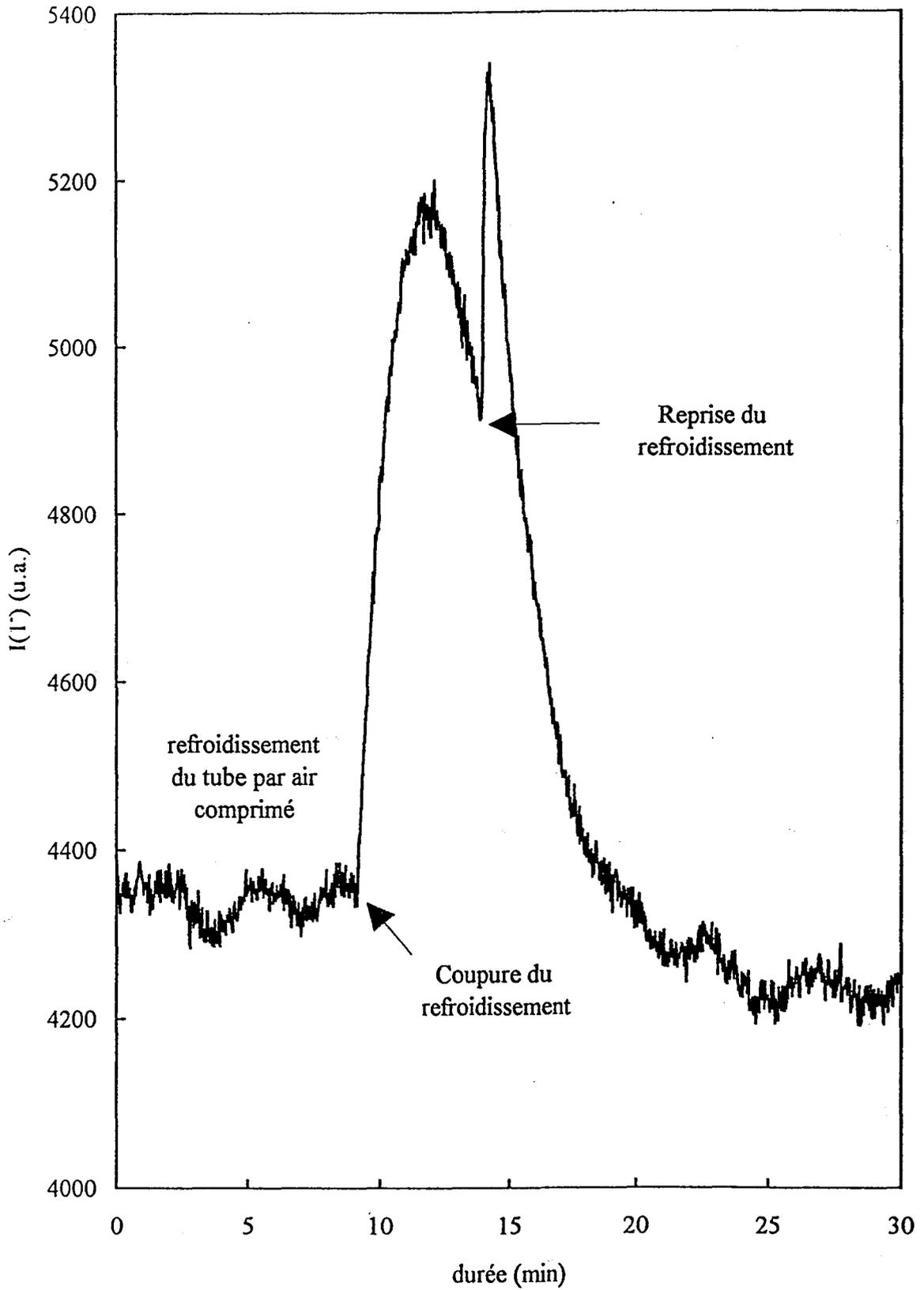


Figure II.25 : Evolution temporelle des intensités du premier système négatif de l'azote

## Chapitre II

On observe un comportement similaire pour les deux pressions d'air comprimé. Il faut cependant noter une augmentation de la valeur de  $L_{\max}$  quand la pression de l'air comprimé augmente, la température extérieure du tube à décharge diminuant, l'IS a alors tendance à s'éloigner de la cavité (figure II.24).

Sur la figure II.25, on observe deux maxima principaux des intensités des émissions enregistrées. En présence de refroidissement par air comprimé, l'intensité enregistrée oscille autour d'une valeur moyenne de 4350 u.a, l'interruption de l'introduction d'air comprimé dans la cavité entraîne une augmentation importante de l'intensité lumineuse enregistrée. Elle passe alors par un premier maximum puis décroît. Cette décroissance des intensités ne peut s'expliquer que par un déplacement de l'IS (voir figure II.25). Lors du rétablissement du refroidissement par air, l'intensité des émissions croît très rapidement. Elle repasse par un deuxième maximum correspondant à nouveau à un déplacement de l'IS. L'intensité du signal décroît ensuite pour retrouver pratiquement la valeur de départ.

Les contraintes du montage optique nous imposent le déplacement longitudinal de la cavité micro-onde utilisée. Le profil de température  $T_s$  et par conséquent les profils des émissions sont affectés lorsque la cavité micro-onde est déplacée. Il est donc nécessaire de choisir un critère permettant d'affirmer que le système est à nouveau en régime permanent. D'après les figures II.20 à II.22, nous avons choisi d'estimer que le système étudié est en régime stationnaire lorsque l'intensité des émissions de (1') atteint 90% de sa valeur maximale.

**Critère 1 :** Le système est considéré comme stationnaire lorsque l'intensité des émissions de  $N_2^+$  enregistrée sur la tête de bande ( $v' = 0, v'' = 0$ ) de la transition  $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$  est pratiquement stable et atteint au moins 90% de sa valeur maximale au point d'abscisse  $L$  considéré.

Afin de vérifier si le critère 1 est suffisant pour garantir la stationnarité du système, les profils des intensités ioniques du système (1') ont été enregistrés :

- en faisant varier le débit de diazote à  $L$  donnée en commençant les acquisitions par les faibles débits, les mesures ont été faites pour plusieurs valeurs de  $L$  (figure II.26).
- d'autre part, en faisant varier  $L$  à débit constant (figure II.27).

La fréquence d'étude est 2450 MHz. Il apparaît sur les figures II.26 et II.27 que les profils diffèrent selon la méthode expérimentale utilisée.

Chapitre II

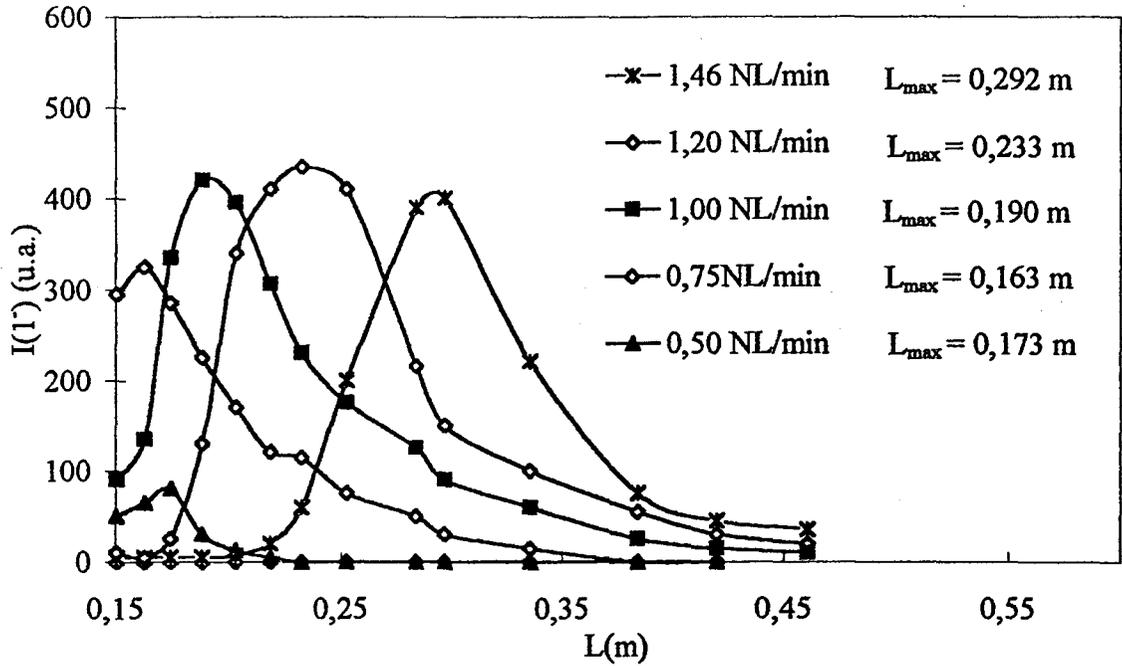


Figure II.26 : Intensité ionique mesurée en faisant varier le débit à  $L$  donnée. Les mesures ont été faites pour plusieurs valeurs de  $L$ . 2450 MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 330$  Pa

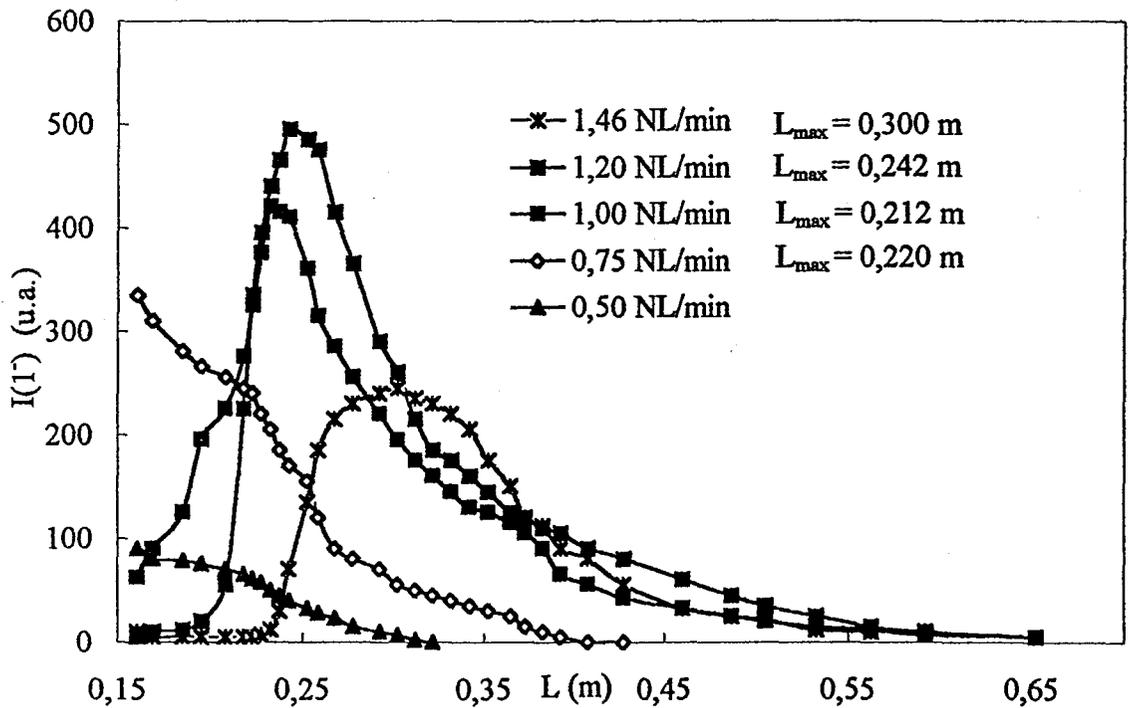


Figure II.27 : Intensité ionique mesurée à débit de diazote constant et en faisant varier  $L$ . 2450 MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 330$  Pa

## Chapitre II

La stationnarité de l'intensité de l'émission de  $N_2^+$  pour apprécier l'état stationnaire du système est un critère nécessaire mais non suffisant. Il est donc nécessaire de rechercher un autre critère.

### 2.3. Conclusion

Pour une valeur de  $L$  donnée, une variation de la température de surface extérieure  $T_s$  du tube :

- affecte l'intensité des émissions des systèmes ( $1^-$ ), ( $1^+$ ) et ( $2^+$ ),
- provoque un déplacement de l'IS,
- est assujettie aux variations de pression de l'air comprimé, non régulé, utilisé pour refroidir le tube à décharge.

L'intensité des émissions  $1^-$ ,  $1^+$  et  $2^+$  dépend donc de  $T_s$ . Il convient donc de réguler le débit d'air comprimé servant à refroidir les parois extérieures du tube au niveau du gap de façon à s'affranchir de ces variations d'intensités. Ne disposant pas de système de régulation, il a été décidé de travailler sans refroidir le tube à décharge. Par conséquent, la valeur de la puissance utile  $P_u$  injectée dans le plasma aux deux fréquences ne peut excéder 300 W, valeur limite au dessus de laquelle le tube fond.

### 2.4. Evolution de $T_s$ en fonction du temps

Le problème est de trouver un autre paramètre permettant de déterminer un nouveau critère permettant d'affirmer que l'état stationnaire est atteint. L'intensité des émissions ioniques enregistrées en  $L$  donné est étroitement liée à la température  $T_s$ , mesurée pour la même valeur de  $L$  (Figure II.24). Il est alors nécessaire de suivre l'évolution temporelle de  $T_s$  lorsque la décharge est allumée ou la cavité déplacée.

Critère 2 : Le système est considéré comme stationnaire lorsque la valeur de la température de surface externe du tube à décharge évolue de moins de  $1^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes.

## Chapitre II

Sur la figure II.28 est représentée l'évolution de  $T_s$  en fonction du temps après l'ignition de la décharge dans les conditions 433 MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 330$  Pa,  $L = 37$  cm et sur la figure II.29, l'évolution de  $T_s$  après déplacement de la cavité de  $L = 28$  à 27 cm (a) et de 35 à 33 cm (b). Les durées encadrées correspondent aux zones où le critère 2 est vérifié.

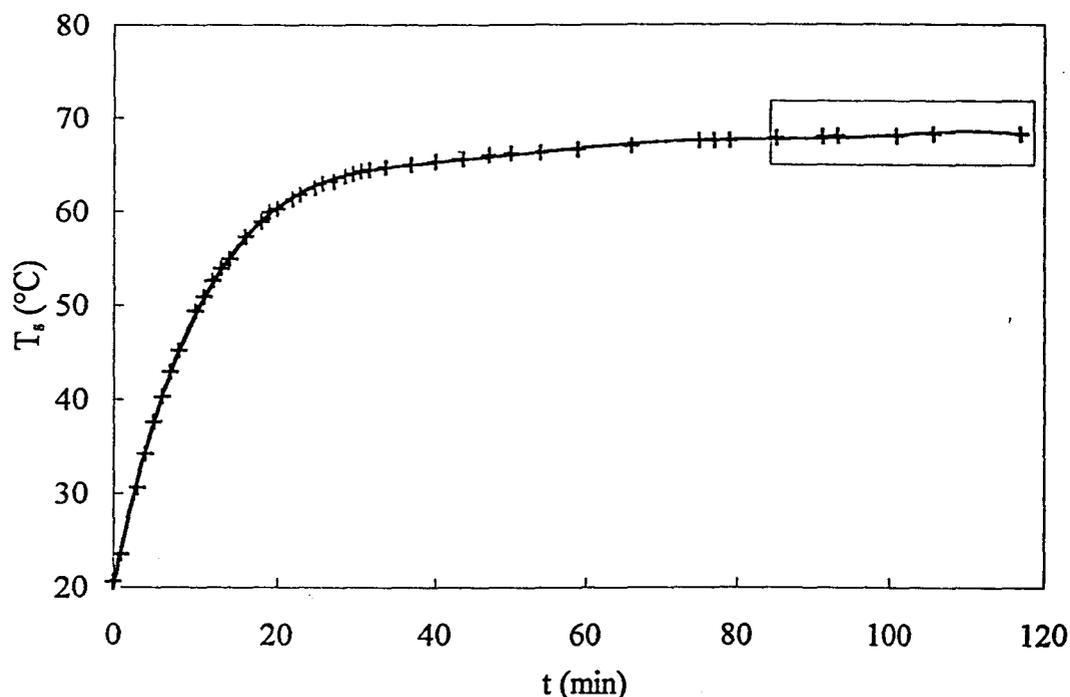


Figure II.28 : Evolution temporelle de  $T_s$  après ignition de la décharge à  $L = 37$  cm, 433 MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 330$  Pa

Il apparaît que les durées nécessaires pour atteindre le régime stationnaire sont :

- après ignition de la décharge d'environ 80 minutes (figure II.28),
- après avoir déplacé la cavité d'environ 5 à 15 minutes (figures II.29).

La reproductibilité des divers résultats expérimentaux montre que la stationnarité de la température de la surface externe du tube, mesurée à l'abscisse  $L$  considérée, pour apprécier l'état stationnaire du système est satisfaisant. Lorsque le critère 2 est vérifié, le critère 1 l'est aussi.

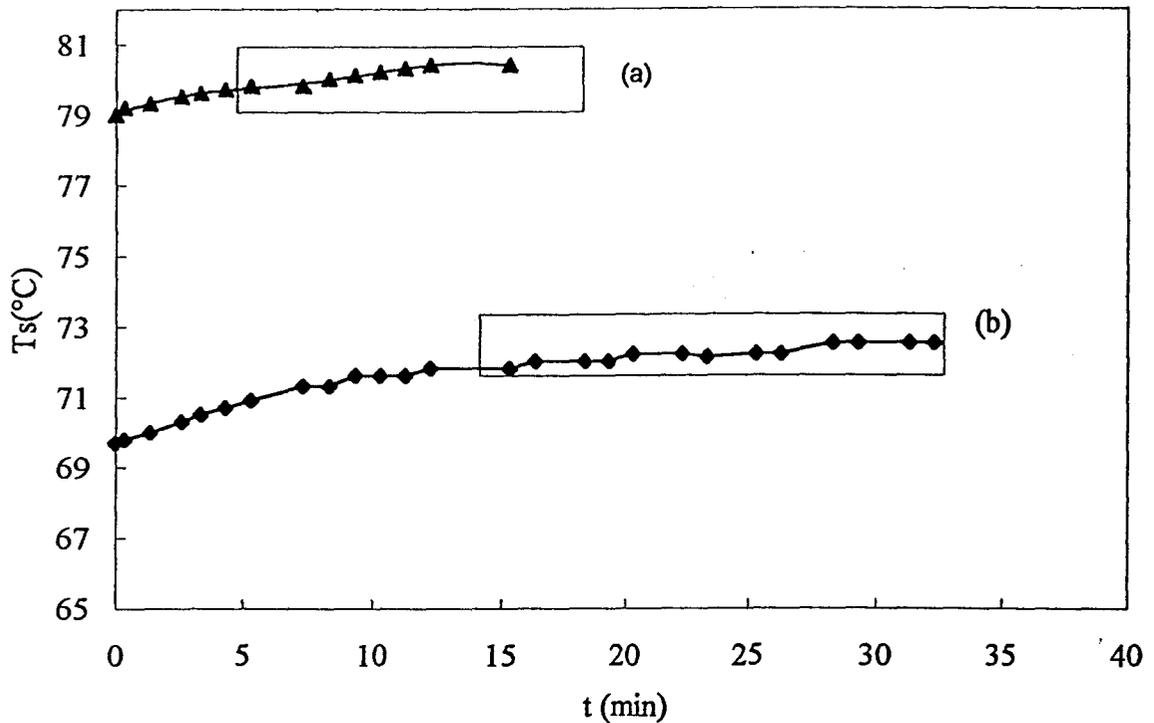


Figure II.29 : Evolution de  $T_s$  après déplacement de  $L = 35$  à  $33$  cm (b) et de  $28$  à  $27$  cm (a)  
 $433$  MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 330$  Pa

### 3. Conclusion

Un phénomène d'oscillations des intensités des émissions de l'IS a été observé et relié aux variations de la température de surface extérieure du tube à décharge. Celui-ci met en évidence la grande sensibilité des plasmas de décharge et de l'IS à un paramètre dont l'influence n'est pas toujours prise en compte. Les conditions d'étude sont alors établies afin d'assurer la stabilité du système donc la reproductibilité des phénomènes observés dans le cadre du diagnostic spectroscopique de l'IS. La résolution de ce problème est cruciale du fait du principe de nos mesures qui nous impose le déplacement de la cavité résonnante.

L'un des objectifs de ce travail est de réaliser un dispositif expérimental utilisant la spectroscopie Raman Spontanée sur l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  en présence de l'IS, milieu très lumineux. A cet effet, un dispositif Raman a été conçu et est décrit au chapitre III.

## Chapitre III : Dispositif de Spectroscopie Raman

Le dispositif de Spectroscopie Raman a été élaboré dans le but de permettre l'enregistrement de spectres de diffusion Raman Stokes Spontanée sur l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  en phase gazeuse, à pression réduite (moins de 1000 Pa), dans le milieu extrêmement lumineux constitué par l'IS. La détermination expérimentale de la température de Treanor et de la Fonction de Distribution Vibrationnelle de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ , pour les premiers niveaux est dès lors possible à partir de ces spectres.

Ce montage a été conçu et réalisé entièrement au L.A.S.I.R sous la responsabilité de MM Barj M et Chapput A.

Le présent chapitre est constitué :

- d'un rappel sur l'effet Raman,
- de l'exposé des principales étapes de la conception du dispositif,
- d'une discussion sur ses performances.

### 1. Généralités sur l'effet Raman

Lorsqu'un milieu matériel est illuminé par une radiation monochromatique de fréquence  $\nu_0$ , appelée radiation excitatrice, les photons associés à cette radiation sont soit réfléchis, transmis, absorbés ou, pour une fraction bien plus faible, diffusés dans toutes les directions de l'espace.

Le phénomène de changement de fréquence qui accompagne la diffusion de la lumière par un milieu gazeux, liquide ou solide est appelé Effet Raman. Cet effet, prédit théoriquement par SMEKAL en 1923, a été mise en évidence expérimentalement, dès 1928 par C.V. RAMAN.

L'effet Raman spontané est observé lors d'une excitation provenant d'une source lumineuse.

Les développements de la spectroscopie Raman sont étroitement liés à ceux des sources de lumière laser. Celles-ci présentent l'avantage d'être quasi-monochromatiques, très

### Chapitre III

puissantes, de faible divergence et émettant des raies dans les zones spectrales où les détecteurs présentent leur maximum de sensibilité [Barj 1].

Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence  $\nu_0$  que le rayonnement excitateur. Ce phénomène de diffusion sans changement de fréquence est la diffusion RAYLEIGH. Pour une très faible proportion de photons diffusés, un changement de fréquence est observé, la diffusion Rayleigh est accompagnée de bandes satellites de fréquences  $\nu_0 \pm \nu_v$ . Ces deux familles de bandes constituent les bandes Raman Stokes ( $\nu_0 - \nu_v$ ) et Anti-Stokes ( $\nu_0 + \nu_v$ ). Dans les deux cas, les écarts de fréquence  $\nu_v$  sont égaux aux fréquences de vibration, actives en Raman, de la molécule considérée. Ces relations correspondent ainsi à la règle de sélection pour la vibration :  $\Delta v = \pm 1$ . L'effet Raman résulte donc de l'interaction rayonnement électromagnétique - matière, aussi son mécanisme peut-il être considéré soit du point de vue de la théorie corpusculaire, soit de la théorie ondulatoire. En utilisant une représentation quantique, on peut considérer l'effet Raman comme une collision inélastique entre un photon d'énergie  $h\nu_0$  et une molécule qu'il porte à un niveau moléculaire excité virtuel (c'est à dire ne correspondant pas à un niveau excité « stable ») d'énergie  $h\nu_0$  au dessus du niveau initial, accompagnée de l'émission d'un photon d'énergie  $h(\nu_0 \pm \nu_v)$ .

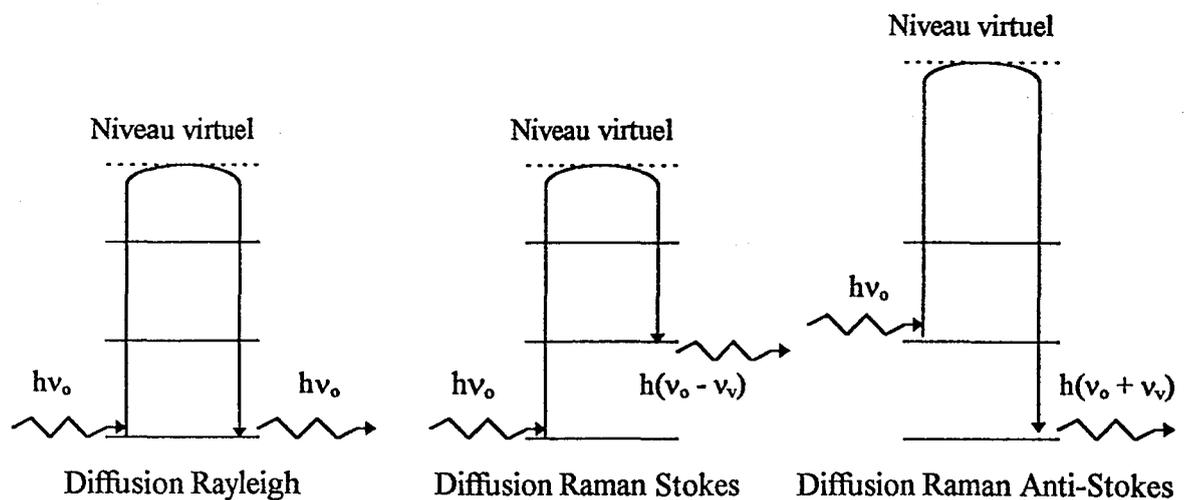


Figure III.1 : Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle

Dans la suite du travail, seule la diffusion Raman Stokes sera prise en considération.

### Chapitre III

Dans le cas des gaz, les bandes de vibration présentent une structure rotationnelle qui résulte de la variation simultanée des énergies de vibration et de rotation de la molécule. Différentes branches sont observées. Celles correspondant à une variation du nombre quantique de rotation  $\Delta J = 0$  est appelée branche Q. Elle est de loin la plus intense et constitue le plus souvent une sonde de température et de concentration. Les autres branches, O ( $\Delta J = -2$ ) et S ( $\Delta J = +2$ ), sont situées de part et d'autre de la branche Q [Placzek 1]. Leurs intensités sont de l'ordre de 1% de l'intensité de la branche Q [Lapp 1]. L'asymétrie des branches Q observée à la pression atmosphérique [Gaufres 1] est atténuée à basse pression.

Dans le cas d'un faisceau laser gaussien, la focalisation, dans le milieu diffusant, se fait dans un petit volume, appelé cylindre focal, caractérisé par son diamètre  $d_2$  et sa longueur  $l$ . Celui-ci correspond au volume utile  $V_u$  de l'échantillon qui est analysé par Spectroscopie Raman Spontanée et défini par les relations [Eckbreth 1, Stephenson 1] :

$$l = \frac{16 \cdot \lambda \cdot F'^2}{\pi d_1^2} \quad (\text{III.1})$$

$$d_2 = \frac{4 \cdot \lambda \cdot F'}{\pi d_1} \quad (\text{III.2})$$

$$V_u = \frac{64 \cdot \lambda^3 \cdot F'^4}{\pi^2 d_1^4} \quad (\text{III.3})$$

Avec :

$\lambda$  : Longueur d'onde

$d_1$  : diamètre du faisceau laser au niveau de la lentille de focalisation

$d_2$  : diamètre du cylindre focal

$F'$  : distance focale de la lentille

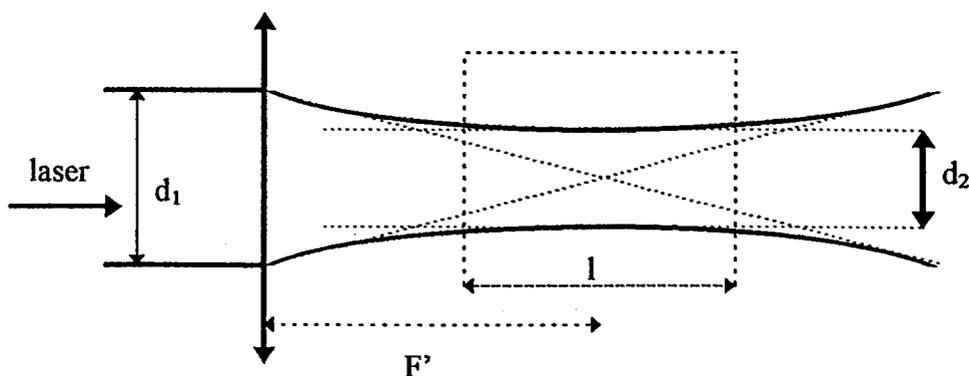


Figure III.2 : Cylindre focal définissant le volume utile de l'échantillon analysé par spectroscopie Raman

### Chapitre III

Une seule bande, nommée bande fondamentale ou bande froide, apparaît lorsque la molécule diffusante est dans le niveau vibrationnel fondamental. En revanche, lorsque les niveaux vibrationnels supérieurs sont peuplés, d'autres bandes, appelées bandes chaudes, sont visibles.

Le spectre Raman contient d'autres informations. Chaque bande est caractérisée par :

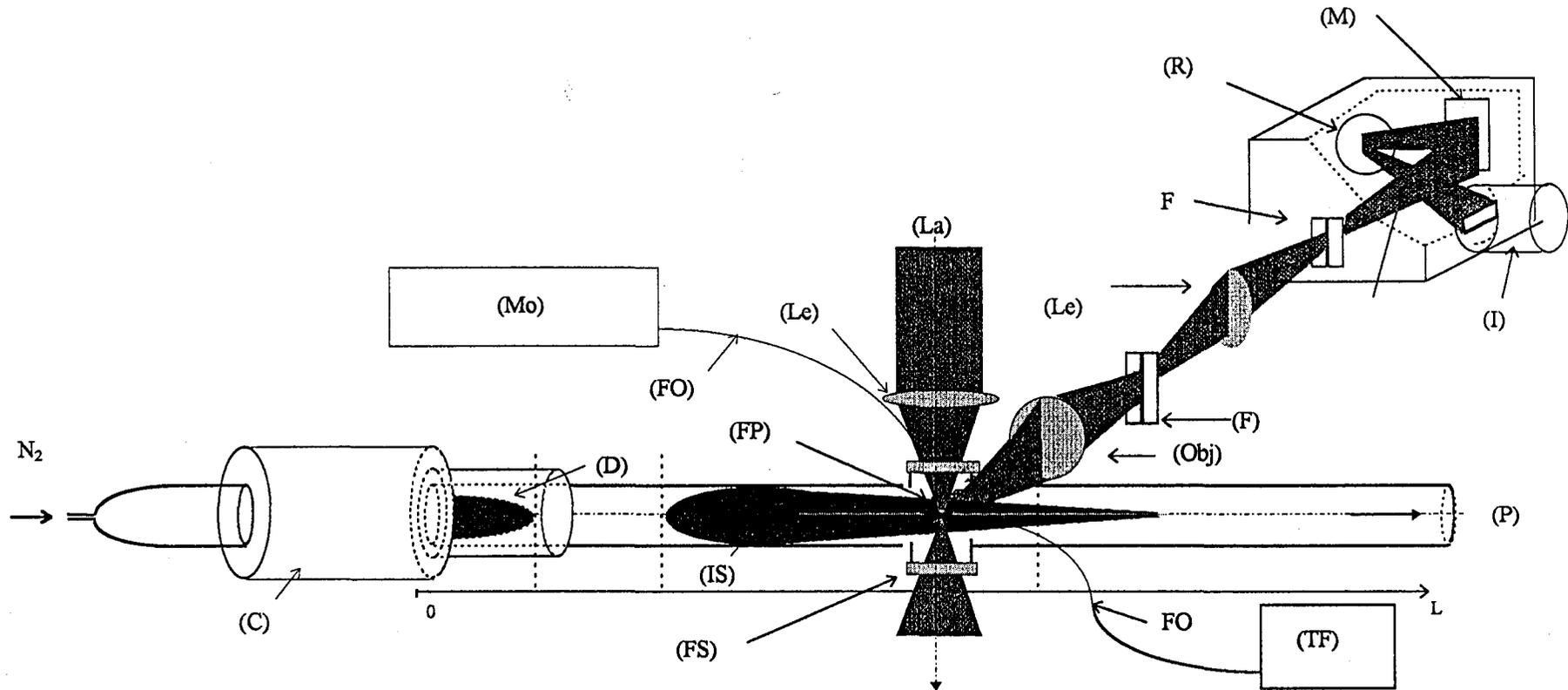
- sa position dans le spectre reliée à la fréquence d'un mode de vibration (dans le cas du diazote, un seul mode est présent),
- son intensité proportionnelle au nombre de molécules diffusantes est reliée au tenseur de polarisabilité.

Le profil des bandes Raman renseigne sur la répartition des molécules dans les différents niveaux vibrationnels excités et permet donc d'accéder à la FDV.

## 2. Réalisation du montage

La mise au point au laboratoire L.A.S.I.R d'une détection multicanale pulsée, basée sur le couplage par fibres optiques d'une matrice CCD et d'un tube intensificateur d'images, a permis l'extraction, à basse pression, du faible signal de diffusion Raman dans ce milieu fortement lumineux [Chapput 1]. Sur la figure III.3 est représenté le dispositif expérimental « complet » permettant l'obtention simultanée des spectres par SOE et par Spectroscopie Raman Spontanée (SRS).

Un faisceau lumineux issu d'un Laser YAG doublé en fréquence (532 nm, environ 200 mJ), d'impulsions de durée 19 ns, de fréquence de récurrence 10 Hz, est focalisé par l'intermédiaire d'une lentille convergente de focale 60 mm dans un volume de  $10^{-5}$  mm<sup>3</sup> (d'après l'équation III.3 page 92) au centre de la cellule Raman. La lumière diffusée par le gaz est collectée à 90° de la direction du faisceau laser. En l'absence de décharge, les manipulations préliminaires ont été réalisées sans pulser le tube intensificateur. En présence de décharge, il est nécessaire de réduire fortement le signal dû au fond lumineux de l'Ionisation Secondaire. Pour cela, des impulsions de durée 25 ns sont appliquées au tube intensificateur en synchronisation avec les impulsions laser. La lumière diffusée est tout d'abord focalisée par un objectif de focale 120 mm et ouvert à  $f/2$  sur une fente intermédiaire. Les réflexions parasites en provenance du tube sont ainsi éliminées.



- |        |                          |         |                              |
|--------|--------------------------|---------|------------------------------|
| (C) :  | Cavité micro-onde        | (La) :  | Faisceau Laser (532 nm)      |
| (D) :  | Décharge                 | (Le) :  | Lentille                     |
| (F) :  | Fente                    | (M) :   | Miroir concave               |
| (FO) : | Fibre optique            | (Obj) : | Objectif                     |
| (FP) : | Fenêtre en Pyrex         | (P) :   | Pompe                        |
| (FS) : | Fenêtre en silice fondue | (R) :   | Réseau holographique concave |
| (I) :  | Intensificateur + CCD    | (TF) :  | Thermomètre à fibre          |
| (IS) : | Ionisation Secondaire    | (Mo) :  | Monochromateur               |

Figure III.3 : Dispositif expérimental permettant la SOE et la SRS

### Chapitre III

La lumière spatialement filtrée est alors focalisée avec un grandissement de un sur la fente d'entrée d'un spectrographe conçu au laboratoire (ouverture  $f/6$ , résolution d'environ 1 nm). L'élément dispersif est un réseau holographique concave (Jobin Yvon) possédant 1500 traits par mm à champ plan de rayon de courbure 375 mm, de diamètre utile 110 mm, « le taux de fantôme » est inférieur à  $10^{-10}$ , le flux diffracté est de l'ordre de 60%.

Une matrice CCD bidimensionnelle de marque Thomson constituée de 384 lignes de 576 pixels chacune est couplée à un tube intensificateur de marque Philips. Le détecteur constitué de la matrice CCD et du tube intensificateur est placé dans le plan focal du réseau. La dispersion du réseau et les dimensions du détecteur CCD permettent l'étude Raman dans un domaine spectral de l'ordre de  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

La dimension spatiale est parallèle à la fente d'entrée tandis que la dimension spectrale est suivant la direction perpendiculaire. Les lignes de pixels sont ensuite regroupées (le terme anglais est binned et utilisé sous le vocable binné par les Français) pour améliorer le rapport signal sur bruit. Les spectres expérimentaux sont ensuite lissés. Le spectrographe a été étalonné en longueur d'onde à l'aide d'une lampe au néon.

## 3. Résultats typiques

### 3. 1. Branche Q de la bande fondamentale en l'absence de décharge

#### 3.1.1. Perturbation liée au laser

Pour améliorer le rapport signal sur bruit, plusieurs acquisitions consécutives de durées égales sont réalisées. Le spectre expérimental résulte alors de la moyenne de ces acquisitions.

En l'absence de décharge micro-onde, la branche Q de la bande fondamentale du diazote a été enregistrée à différentes pressions  $P_{N_2}$  sans que le tube intensificateur ne soit pulsé (figures III.4 et III.5). Quand la pression de diazote  $P_{N_2}$  excède environ 900 Pa, de fortes composantes apparaissent. Leurs intensités deviennent très importantes pour des pressions supérieures (Figure III.5) au détriment de la branche Q de la bande fondamentale, ce qui met en évidence que ces signaux sont relatifs à l'élément azote. Ceux-ci n'existent pas lorsque l'on réalise une acquisition en l'absence de laser. Nous n'avons pas réussi à attribuer ces signaux.

### Chapitre III

La valeur de l'intensité branche Q de la bande fondamentale dépend des conditions expérimentales, elle n'est donnée qu'à titre indicatif sur les figures III.4 à III.6.

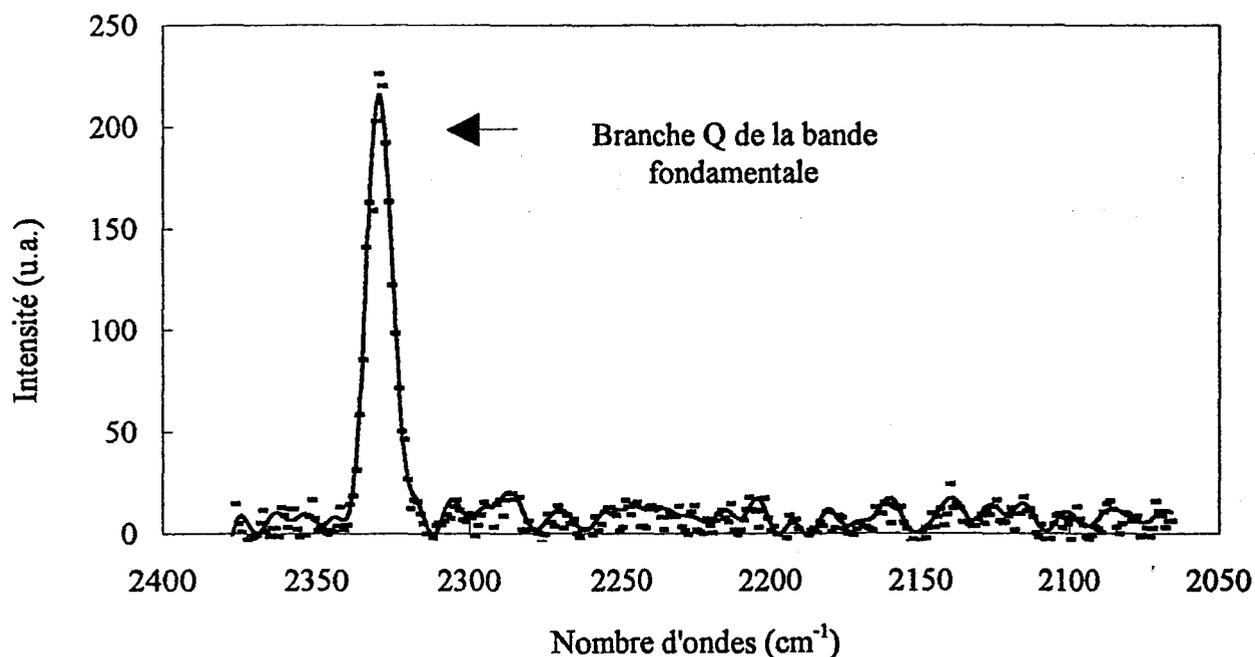


Figure III.4 : Branche Q de la bande fondamentale de  $N_2$  - Tube intensificateur non pulsé  
 $P_{N_2} = 330$  Pa, durée d'acquisition 60 s

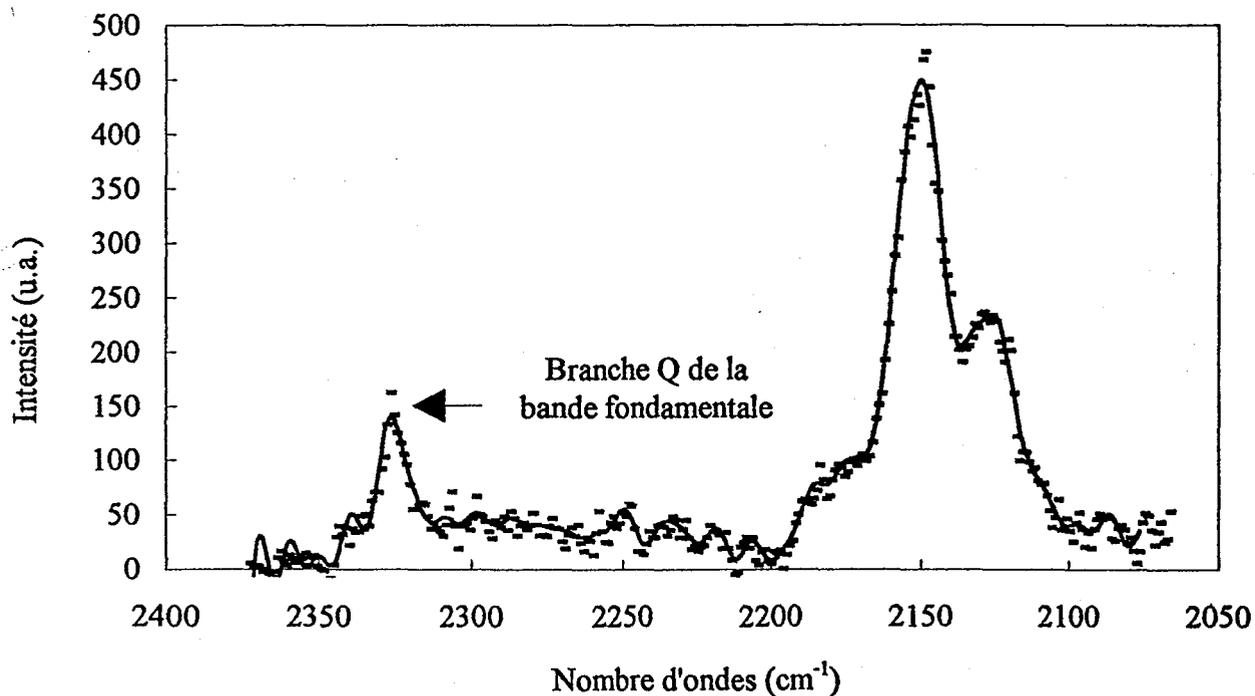


Figure III.5 : Branche Q de la bande fondamentale de  $N_2$  - Tube intensificateur non pulsé  
 $P_{N_2} = 1460$  Pa, durée d'acquisition 6 s

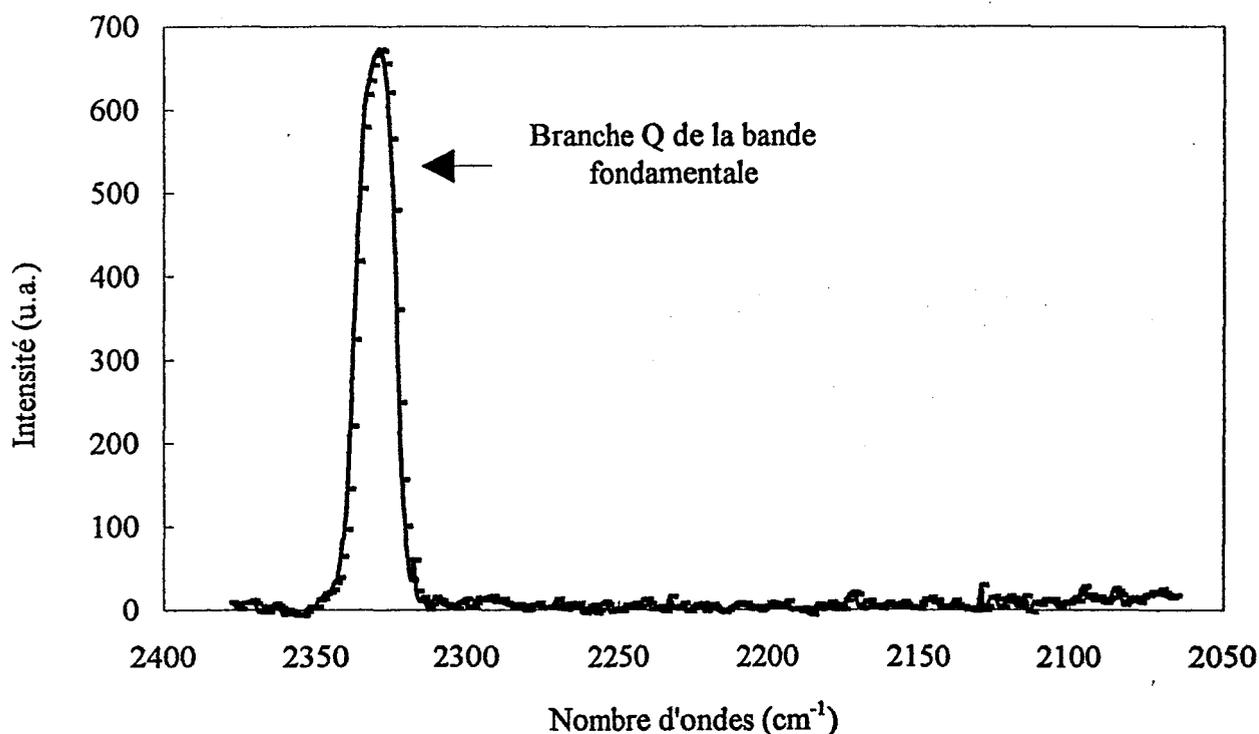


Figure III.6 : Branche Q de la bande fondamentale de  $N_2$  - Tube intensificateur pulsé  
 $P_{N_2} = 980 \text{ Pa}$ , durée d'acquisition  $3 \times 300 \text{ s}$

Par contre quand le tube intensificateur est pulsé, ces signaux n'apparaissent plus dans le domaine de pression (150 Pa, 1000 Pa) (figure III.6).

Ces perturbations dues au laser ne sont pas visibles lorsque le tube intensificateur est pulsé. Le montage expérimental que nous avons élaboré permet ainsi d'enregistrer des spectres exploitables de diffusion Raman de l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  à des pressions de l'ordre de la centaine de Pascal.

### 3.1.2. Influence de la pression de diazote

Lorsque la source est un laser, la puissance collectée pour une bande Raman Stokes  $P_s$  peut s'écrire, à géométrie constante :

$$P_s = P_{exc} \cdot N \cdot \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_s \cdot \Omega \cdot \varepsilon \cdot b \quad (\text{III.4})$$

### Chapitre III

avec :

$P_{exc}$  : puissance d'excitation lumineuse exprimée en Watts

N nombre de molécules par unité de volume

$\Omega$  : angle solide de collection exprimé en Stéradian (Sr)

$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right)_s$  : section efficace différentielle de diffusion (pour les bandes Stokes) exprimée

en  $\text{cm}^2 \cdot \text{Sr}^{-1}$

$\epsilon$  : constante tenant compte de la transmission du système optique et de l'efficacité quantique de détecteur du spectromètre utilisé pour la mesure de l'intensité

b : longueur de la trace diffusante projetée sur la fente d'entrée du spectromètre.

L'équation III.4 montre que la puissance collectée est proportionnelle au nombre de molécules par unité de volume donc à la pression de diazote. Pour une énergie E délivrée par impulsion comprise entre 350 et 370 mJ et mesurée en sortie sur le faisceau du laser YAG, les intensités intégrées I de la branche Q de la bande fondamentale ont été enregistrées en fonction de  $P_{N_2}$ . Les spectres moyennés résultants de 3 ou 4 acquisitions de 5 minutes ont été lissés par un filtre à Transformée de Fourier Rapide (TFR (FFT) en anglais). Le profil symétrique des branches que nous avons enregistrées peut être représenté par une Gaussienne. L'incertitude sur la valeur de I a été estimée entre 5 % et 10% à partir de plusieurs mesures de I successives. La figure III.7 représente les variations de I en fonction de  $P_{N_2}$ .

Deux séries de mesures (figure III.7), pour  $P_{N_2} < 800$  Pa, permettent de montrer que I varie de façon linéaire avec la pression de diazote. La perte de linéarité observée entre 800 et 1000 Pa pourrait résulter de la saturation du tube intensificateur.

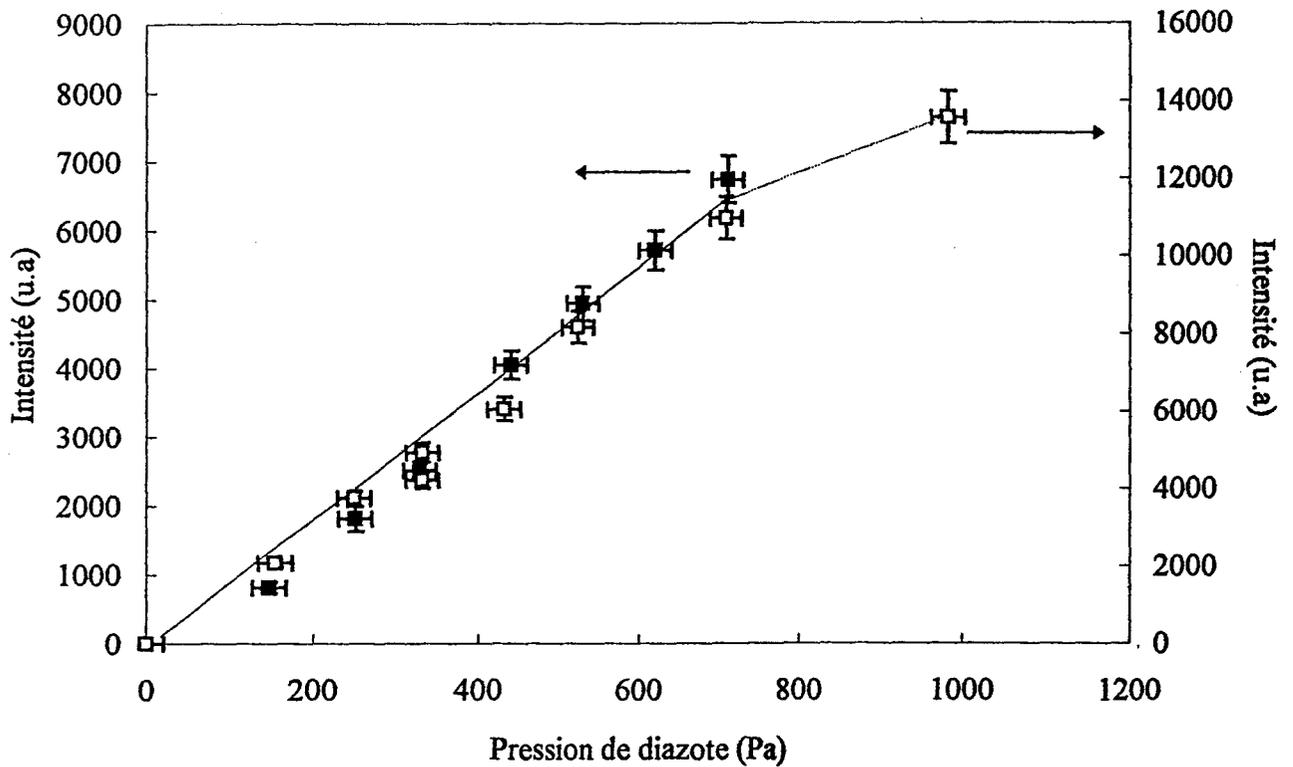


Figure III.7 : Variation de l'intensité de la branche Q de la bande fondamentale en fonction de la pression de diazote

### 3.1.3. Influence de la puissance

L'équation III.1 montre que la puissance collectée est proportionnelle à la puissance d'excitation  $P_{exc}$  du laser donc à l'énergie  $E$  délivrée par impulsion laser. Chaque jour de manipulation, le laser a toujours été utilisé au maximum de sa puissance de façon à obtenir le meilleur rapport signal sur bruit. Il n'était pas possible de modifier la puissance sans dérégler la synchronisation des impulsions laser et du tube intensificateur. Par conséquent, les intensités de la branche Q de la bande fondamentale ont été évaluées en début et en fin de journée pour chaque jour de manipulation afin de tenir compte de la variation de la puissance délivrée par le laser. Par conséquent, l'intensité de cette branche a été mesurée en unités arbitraires en fonction de l'énergie  $E$ . L'incertitude est encore de l'ordre de 5% à 10%. Les résultats sont regroupés sur la figure III.8 pour quelques valeurs de la pression de diazote.

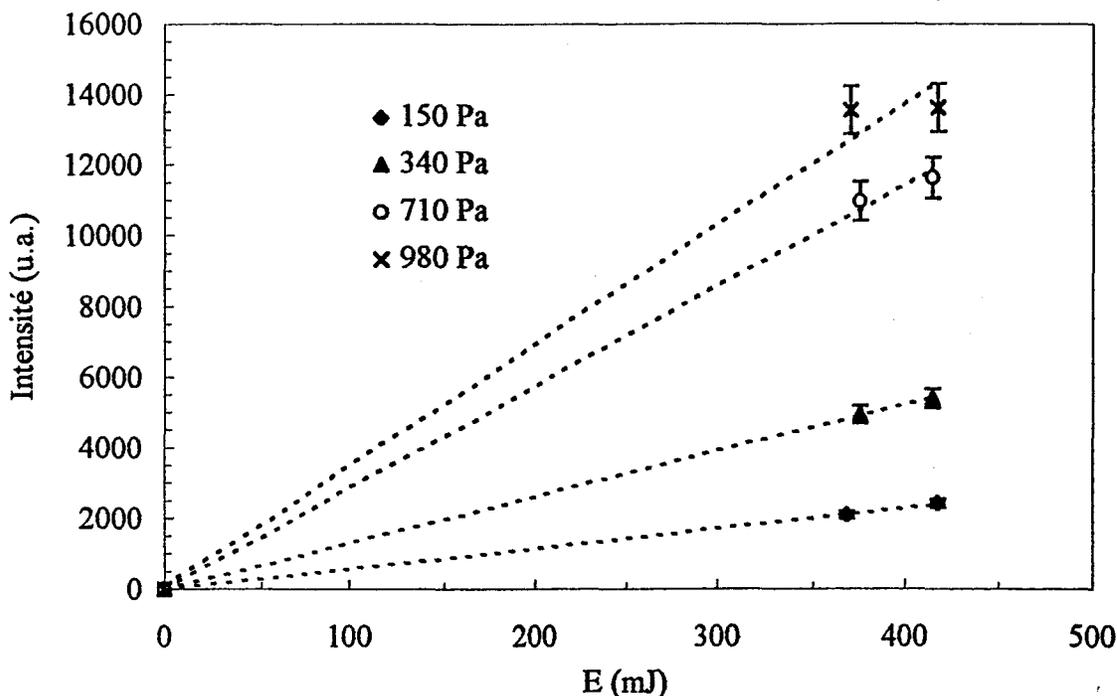


Figure III.8 : Intensité de la branche Q de la bande fondamentale en fonction de l'énergie E délivrée par impulsion laser

Pour chaque pression, une variation linéaire de I en fonction de E est acceptable. Ces courbes sont utiles pour calibrer l'intensité du signal Raman lorsque cela s'avère nécessaire. Une variation linéaire de I avec E est considérée entre les valeurs extrêmes de I mesurées quotidiennement. Pour des pressions de l'ordre de 980 Pa, le phénomène de saturation du dispositif de détection est de nouveau observable.

### 3.2. Spectres Raman en présence de décharge

Rappelons qu'en présence de décharge, pour s'affranchir de la luminosité des zones étudiées, il est nécessaire de pulser le tube intensificateur. Outre la branche Q de la bande fondamentale du diazote, apparaissent alors d'autres bandes dites chaudes. Leurs aires permettent de déterminer la population des différents niveaux vibrationnels de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ .

Les figures III.9, III.10 et III.11 représentent les spectres expérimentaux, résultant de la moyenne de 3 ou 4 enregistrements de 5 minutes, pour la fréquence d'excitation du plasma de 2450 MHz dans les différentes zones de la post-décharge. La figure III.12 montre un spectre Raman Stokes  $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$  obtenu à  $150 \pm 20$  Pa, limite inférieure du domaine de

### Chapitre III

pression de notre étude, il résulte de la moyenne de dix acquisitions de durée 5 minutes. La figure III.13 est représentative d'un spectre résultant de 3 acquisitions de durée égales à 5 minutes, la pression  $980 \pm 20$  Pa étant la pression limite supérieure de notre domaine d'étude. En raison de risque de détérioration du tube intensificateur par la forte luminosité de la décharge, aucune étude n'a été menée par SRS dans cette zone.

Les intensités des bandes de vibration dépendent :

- de la puissance laser disponible
- de la synchronisation des impulsions laser avec celles du tubes intensificateur,
- des réglages optiques.

Il ne nous a pas toujours été possible d'assurer la stricte reproductibilité des paramètres de réglage. Ainsi, il nous est impossible de calibrer en intensité les spectres réalisés à des jours différents.

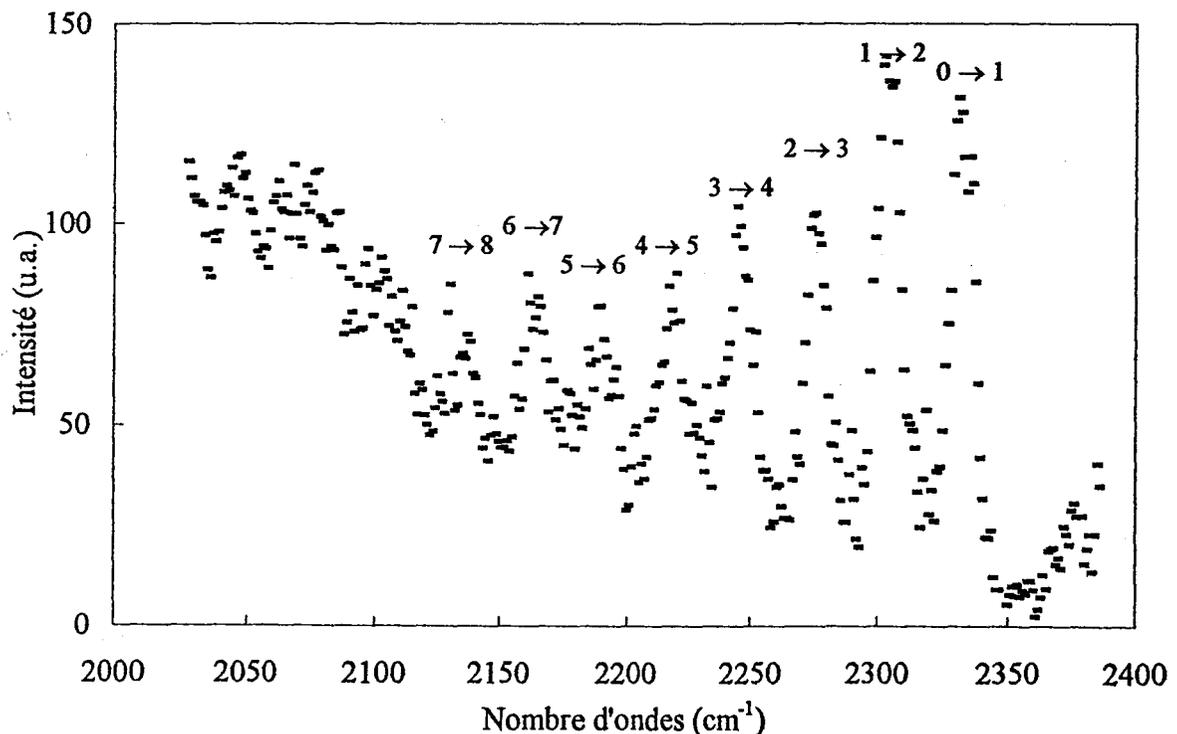


Figure III.9 : Spectre de diffusion Raman Stokes obtenu dans les conditions  $f = 2450$  MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 340$  Pa,  $L = 0,21$  m

Chapitre III

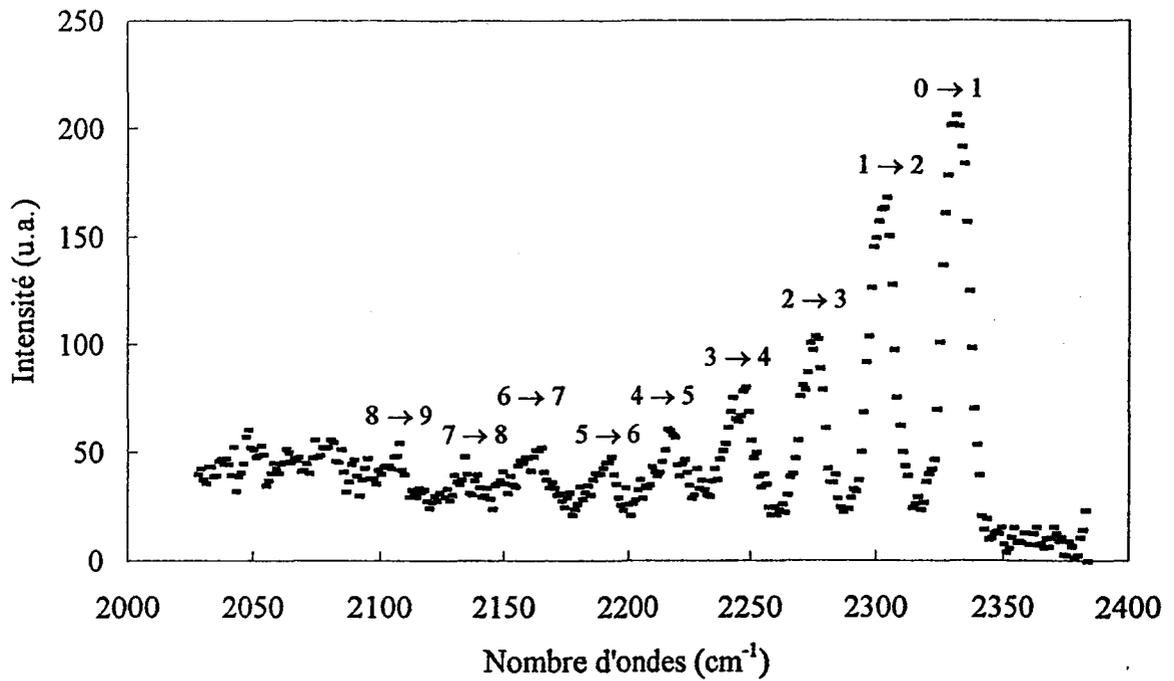


Figure III.10 : Spectre de diffusion Raman Stokes obtenu dans les conditions  $f = 2450$  MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 340$  Pa,  $L = 0,53$  m

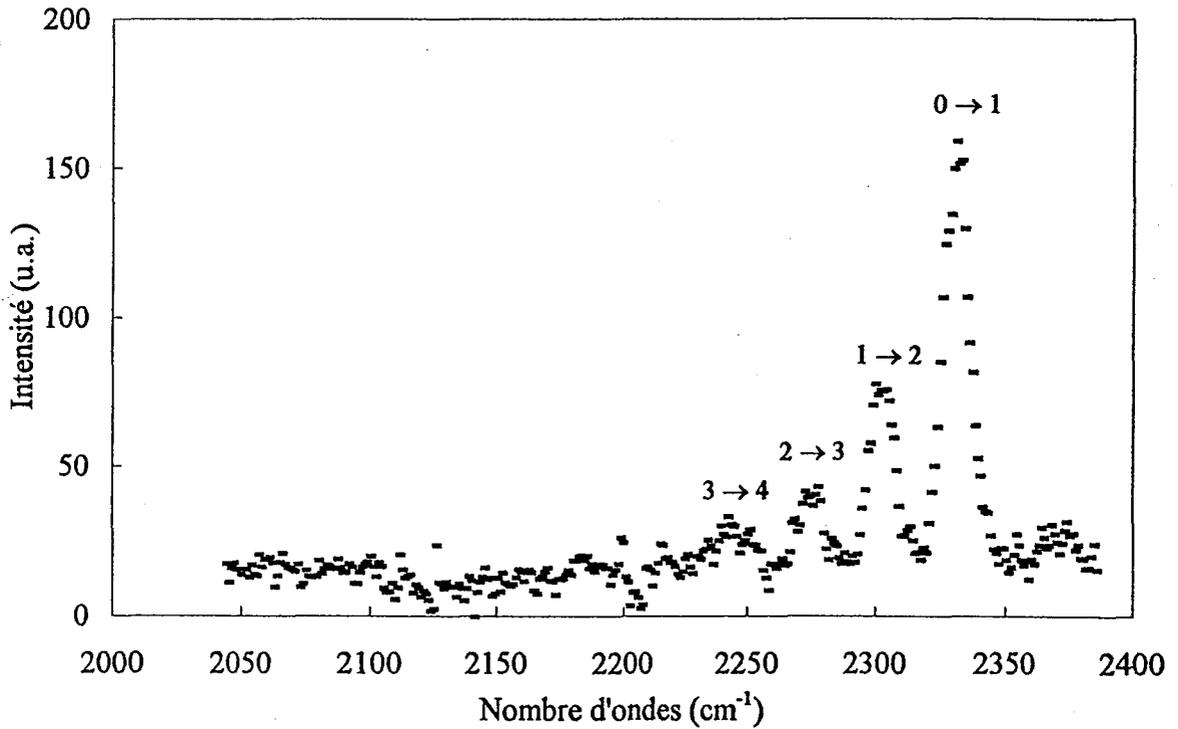


Figure III.11 : Spectre de diffusion Raman Stokes obtenu dans les conditions  $f = 2450$  MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 340$  Pa,  $L = 1,07$  m

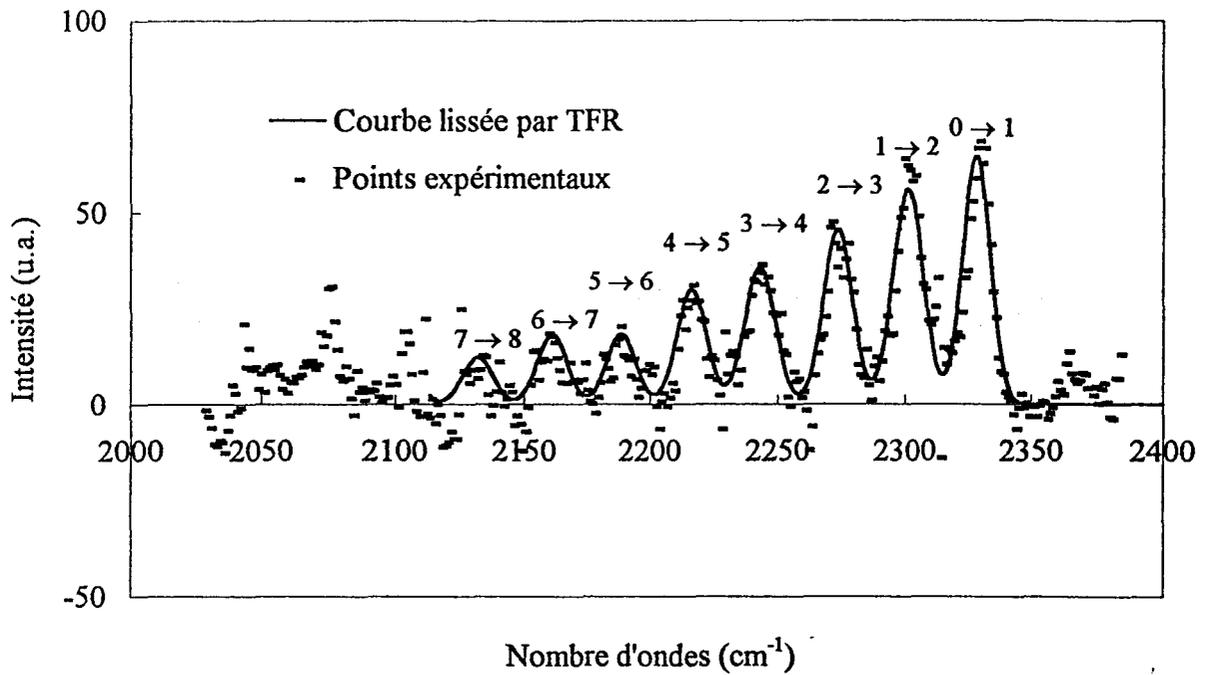


Figure III.12 : Spectre de diffusion Raman Stokes obtenu dans les conditions  $f = 2450$  MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 150 \pm 20$  Pa,  $L = 0,21$  m. Les points expérimentaux et la courbe obtenue après lissage par TFR sont représentés

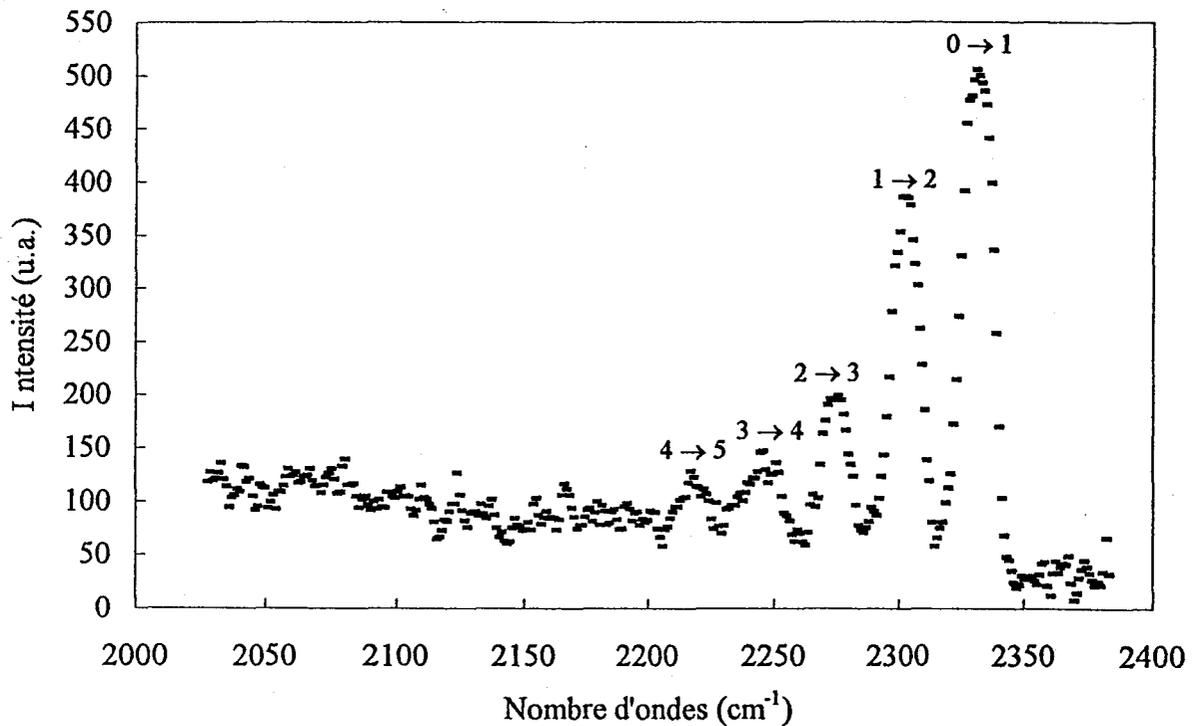


Figure III.13 : Spectre de diffusion Raman Stokes obtenu dans les conditions  $f = 2450$  MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 980$  Pa,  $L = 0,22$  m

#### 4. Contraintes et avantages de la méthode

Le montage de SRS que nous avons utilisé permet d'obtenir les spectres de diffusion Raman Stokes de l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  et ainsi d'établir les profils longitudinaux de  $\theta_1$  dans la gamme de pression  $\sim 100$  à  $\sim 1000$  Pa et répond ainsi aux objectifs fixés en début de cette thèse. Cependant, dans nos conditions expérimentales, les performances du montage actuel sont limitées. En effet :

- la résolution du spectrographe ne permet pas d'atteindre les niveaux de rotation,
- le dispositif ne supporte pas l'intensité du signal de fond en provenance de la décharge, même en régime intensificateur pulsé,

Par contre, ce montage présente de nombreux atouts, notamment :

- d'utiliser une méthode considérée comme faiblement perturbatrice,
- de permettre l'obtention de Spectres Raman en présence de milieux très lumineux,
- d'être plus accessible que les spectroscopies non linéaires tels que la D.R.A.S.C.
- de posséder une résolution spectrale suffisante pour obtenir des informations sur la vibration de l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  et de déterminer, suivant les conditions expérimentales, sa FDV jusqu'aux niveaux vibrationnels  $v = 7$  à  $8$ .

#### 5. Conclusion

Un dispositif de Spectroscopie Raman Spontanée a été conçu et réalisé pour l'étude des milieux plasma à basse pression. Ses performances et limites sont étudiées. Tout d'abord, la branche Q de la bande fondamentale a été enregistrée sans pulser le tube intensificateur. Une perturbation due au rayonnement laser a été enregistrée mais l'espèce responsable de ce signal n'a pu être identifiée. Par contre, l'utilisation du tube intensificateur en mode pulsé permet d'une part d'éliminer la contribution de ce signal et d'autre part de le protéger pendant l'enregistrement de spectres Raman en présence de décharge. Ce travail illustre une extension intéressante de cette technique. En effet, l'obstacle constitué par l'intensité lumineuse des zones étudiées a été contourné. L'obtention de spectres de diffusion Raman Stokes spontanée de

### *Chapitre III*

l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$  a été réalisée jusqu'à des pressions de l'ordre de la centaine de Pascal témoignant ainsi de la performance du dispositif. Le chapitre IV est consacré à l'exposé des méthodes utilisées pour l'exploitation des données expérimentales obtenues à l'aide des dispositifs SOE et SRS.

## CHAPITRE IV : Exploitation des données et méthodologie des mesures de populations et de températures

Cette étude mettant en jeu de nombreux diagnostics, ce chapitre regroupe les différentes méthodes utilisés pour l'analyse de la post-décharge de diazote en écoulement.

Les intensités des émissions et les températures de rotation des différents émetteurs considérés sont exploitées en différents points du système et nécessitent pour cela des méthodes différentes. Les spectres obtenus par SRS permettent de déterminer les populations relatives des premiers niveaux vibrationnels de l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ . La connaissance de celles correspondantes au niveaux  $v = 0$  et  $v = 1$  conduit à la valeur de la température de Treanor  $\theta_1$  de cette espèce. Le choix correct du lissage et de la ligne de base sont les points essentiels pour optimiser la précision sur la détermination de  $\theta_1$ . Ces aspects sont abordés en annexe. La méthode permettant l'extraction de la valeur de la température de Treanor de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  en post-décharge est explicitée dans ce chapitre.

Des considérations simples relatives à la théorie cinétique des gaz ont conduit lors de l'exploitation des spectres SRS à une nouvelle méthode originale de détermination de la température du gaz en milieu plasma. La fin du chapitre y est consacrée.

### 1. SOE : Intensités et températures

#### 1.1. Spectres du système (1)

La comparaison entre les spectres expérimentaux et calculés des émissions du premier système négatif de l'ion  $N_2^+$  correspondant à la transition de l'état  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=0)$  vers l'état  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v'=0)$  permet de déterminer la température de rotation de l'ion  $N_2^+$  ( $T_r(1)$ ) [Nassar I, Simek 3, Chelouah 1, Wosch 1].

Le programme de calcul de spectres d'émission (1) utilisé dans cette thèse a été écrit par Supiot et le principe de calcul est décrit dans la référence [Supiot 1]. On rappelle que le principe de cette méthode implique que les populations des niveaux rotationnels concernés de

## Chapitre IV

cet état soient en équilibre thermodynamique. L'intensité mesurée  $I_m(\omega_o)$  relative au nombre d'ondes  $\omega_o$  s'exprime comme le produit de convolution de l'intensité émise  $I_e(\omega_o)$  et de la fonction d'appareil  $T_a(\omega_o - \omega)$  :

$$I_m(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_e(\omega_o) T_a(\omega_o - \omega) d\omega_o \quad (\text{IV.1})$$

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

$$\text{Son expression est } T_a(\omega_o - \omega) = \frac{T_o}{\sqrt{2\pi} \Delta\omega} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\omega_o - \omega}{\Delta\omega}\right)^2\right) \quad (\text{IV.2})$$

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

$$I_m(\omega) = \frac{d}{\Delta\omega} \sum_{i=1}^N \phi_i \omega_i^4 S_i(K_i) \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\omega_o - \omega}{\Delta\omega}\right)^2\right) \exp\left(-\left(\frac{hcF_i(K_i)}{kT_r(1^-)}\right)\right) \quad (\text{IV.3})$$

avec :

$d$  : constante englobant toutes les contributions non rotationnelles,

$K_i$  : nombre quantique de rotation de l'état émetteur  $i$ ,

$\phi_i$  : coefficient rendant compte de la parité de  $K$  ( $\phi_i = 1$  pour  $K_i$  pair,  $\phi_i = 1/2$  pour  $K_i$  impair)

$\omega_i$  : nombre d'ondes caractérisant la transition  $i$ ,

$S_i(K_i)$  : Facteur de Höln-London

$F_i(K_i)$  : terme spectral du niveau de rotation  $K_i$

Pour calculer le spectre du premier système négatif de l'ion  $N_2^+$  à partir de l'équation (IV.3), une échelle de 1000 points de calcul sur un domaine de  $300 \text{ cm}^{-1}$  a été utilisée par pas de  $0,3 \text{ cm}^{-1}$  [Supiot 1]. Un exemple de calcul est représenté sur la figure IV.1.

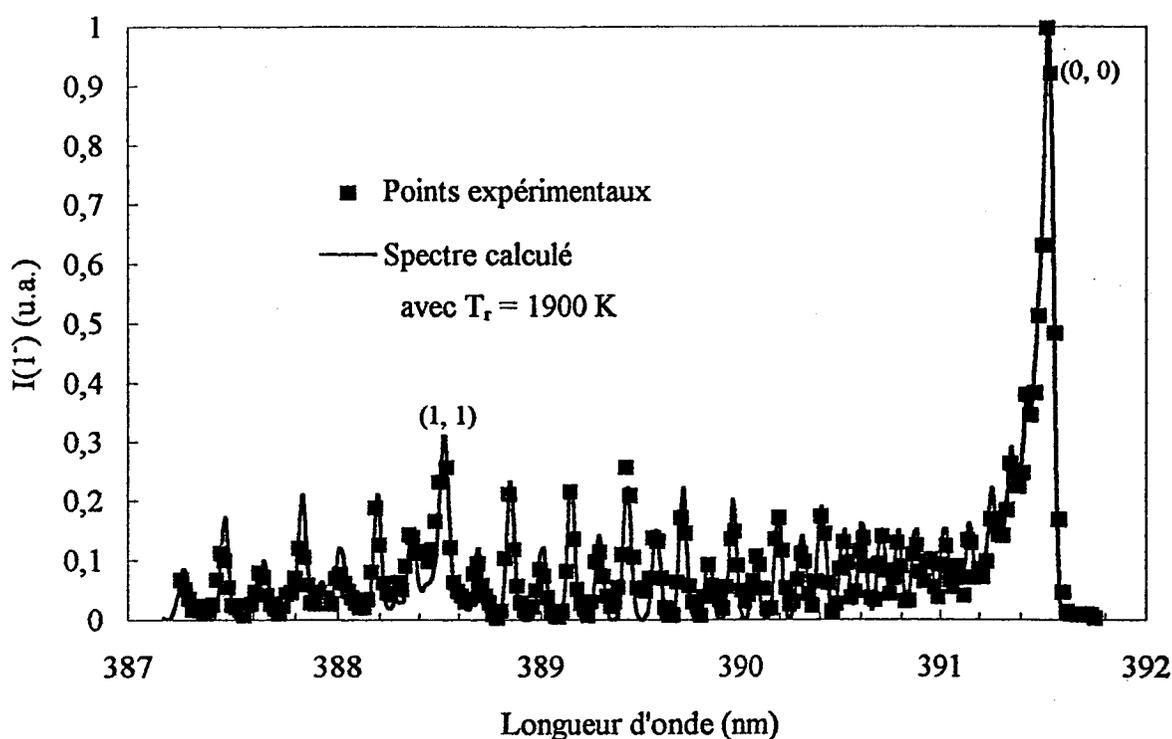


Figure IV.1 : Spectres expérimental et calculé du premier système négatif ( $1'$ ) dans les conditions 433 MHz,  $P_{N_2} = 340$  Pa,  $P_u = 300$  W,  $L = 0$

L'accord entre les spectres expérimental et calculé est satisfaisant et conduit à une valeur de  $T_r(1')$  entachée d'une incertitude de l'ordre de  $\pm 50$  K pour toutes les valeurs de  $T_r(1')$ .

D'autre part, l'intensité des émissions de ce système est mesurée sur la tête de bande de la transition (0, 0).

*Dans l'exemple de la figure II.17, la valeur de  $T_r(I)$  obtenue est de 1900 K.*

La température de Treanor de l'espèce  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+$ ) est définie par la formule I.24. Elle est estimée à partir des intensités des têtes de bandes (0,0) et (1,1) représentées sur la figure II.17.

### 1.2. Spectres du système (1<sup>+</sup>)

Le spectre des émissions du système (1<sup>+</sup>) est très complexe. Les températures de rotation de N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) notées T<sub>r</sub>(1<sup>+</sup>) ont été déterminées au sein du laboratoire GÉPIFReM. La méthode utilisée est explicitée ci après.

La transition vibronique utilisée de l'état N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, v'=2) vers l'état N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, v''=0) présente l'intérêt de ne pas être déformée par le recouvrement des bandes voisines au niveau des longueurs d'onde les plus basses. La forme spectrale du signal évolue en fonction de T<sub>r</sub>(1<sup>+</sup>). En particulier, cette évolution est plus marquée pour les deux têtes des sous-bandes, I<sub>1</sub> et I<sub>2</sub> (figure IV.2).

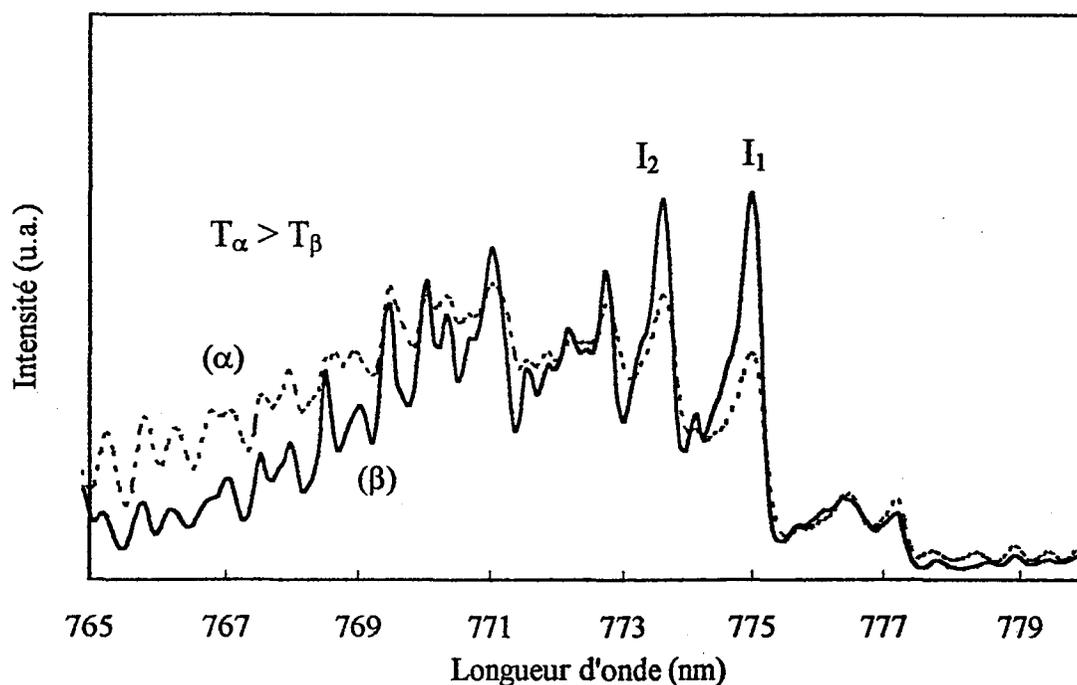


Figure IV.2 : Modifications du spectre de la transition 2-0  
N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> → A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) lorsque T<sub>r</sub>(1<sup>+</sup>) varie.

Ainsi, le calcul des spectres pour différentes températures rotationnelles permet de tracer l'évolution des rapports d'intensité des têtes des sous-bandes en fonction de T<sub>r</sub>(1<sup>+</sup>) pour une résolution donnée. La température de rotation de l'espèce considérée, comme pour la méthode précédente, est assimilée à la température cinétique du gaz noté T<sub>g</sub>. Cette méthode a été proposée dans le domaine de pression P<sub>N<sub>2</sub></sub> = 13 à 530 Pa par Hochard et al [Hochard 1]. La courbe d'étalonnage de T<sub>r</sub>(1<sup>+</sup>) est représentée figure IV.3.

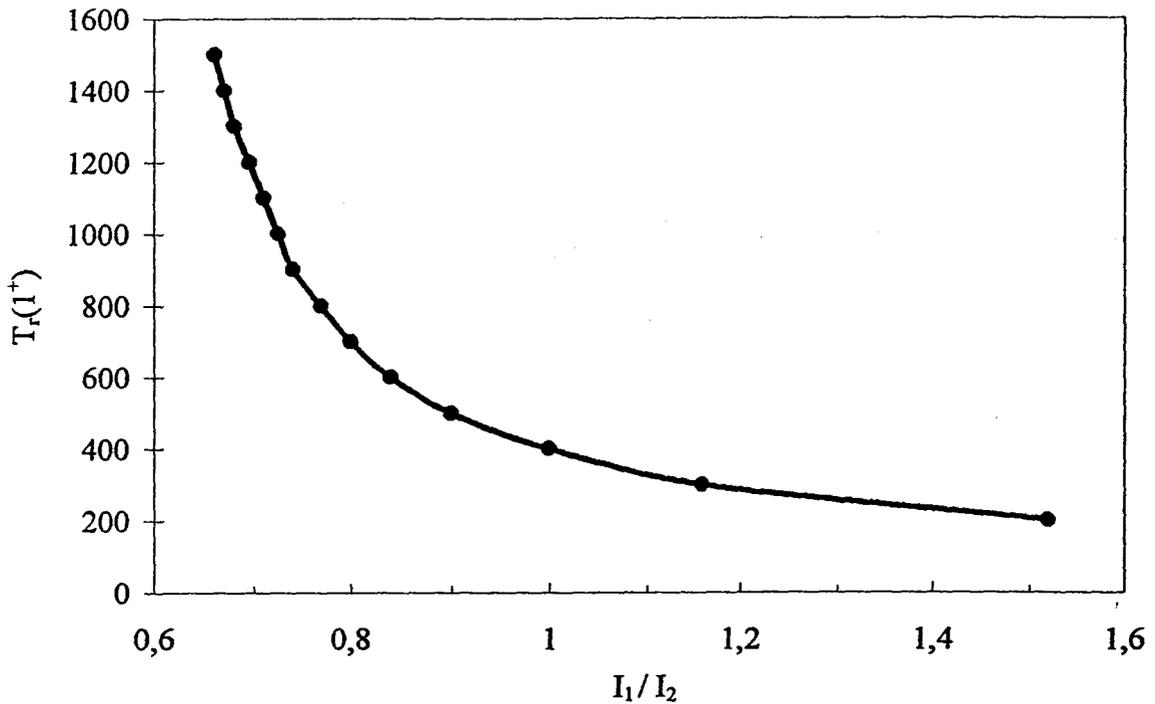


Figure IV.3 :  $T_r(I^+)$  en fonction du rapport  $I_1 / I_2$  pour une résolution du monochromateur de 0,17 nm [Hochard 1]

Elle est spécifique à une résolution donnée. La résolution du dispositif spectroscopique 3 est légèrement différente de celle utilisée par Hochard et al [Hochard 1]. Elle montre les limites de la méthode pour des températures supérieures à 1200 K pour lesquelles la précision est faible.

Dans l'exemple de la figure II.18, dans les conditions 433 MHz,  $P_{N_2} = 340 \text{ Pa}$ ,  $P_u = 300 \text{ W}$ ,  $L = 0$ , la valeur de  $T_r(I^+)$  obtenue est de 775 K.

Concernant l'intensité des bandes, Simek et al ont montré que l'on peut obtenir une précision tout à fait satisfaisante en prenant l'amplitude de la tête de bande [Simek 2]. Aussi, afin d'éviter une erreur dans l'estimation de l'intensité d'une bande due aux recouvrements

possibles avec les bandes voisines, nous l'avons estimée à partir de l'intensité de la branche  $Q_{3,3}$  représentée pour la transition (2,0) du système (1<sup>+</sup>) sur la figure IV.4.

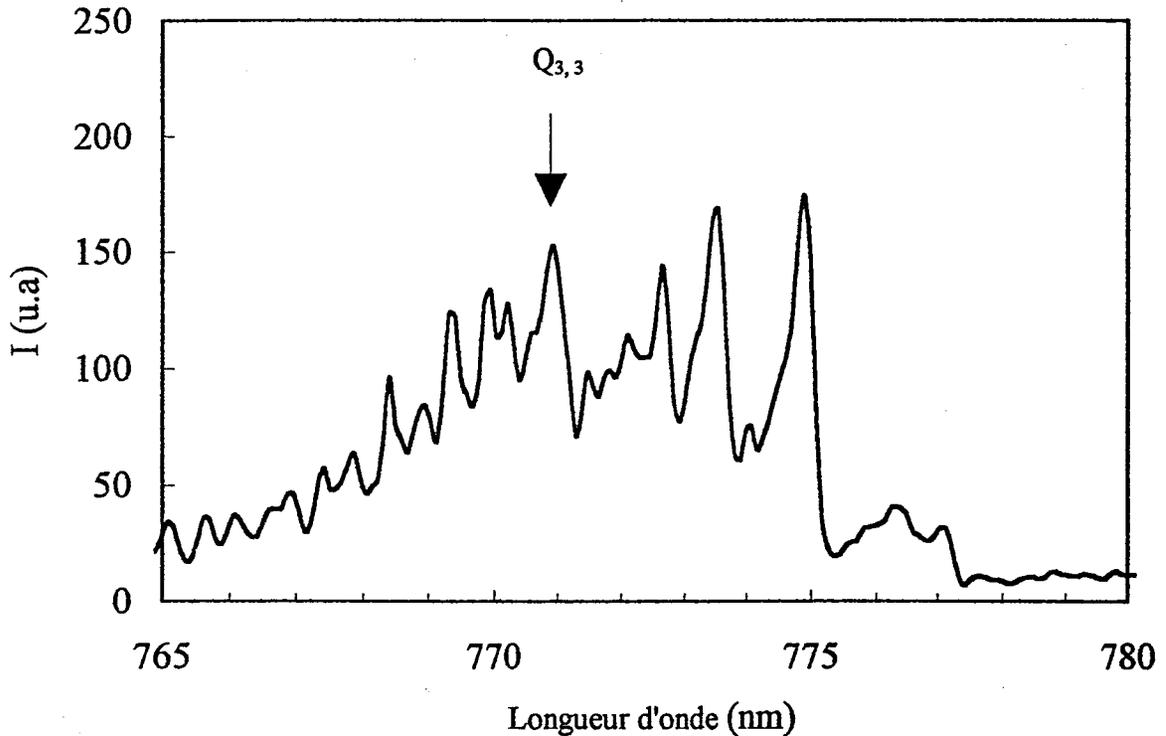


Figure IV.4 : Branche  $Q_{3,3}$  de la transition (2,0) du système (1<sup>+</sup>)

La mesure de cette intensité permet alors de remonter à la valeur relative de la concentration de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  dans les différents niveaux vibrationnels à l'aide de la formule II.1.

### 1.3. Spectres du système (2<sup>+</sup>)

La méthode utilisée est celle décrite, entre autres, par Plain et Ricard [Plain 1].

Les intensités  $I(K')$  des raies rotationnelles  $K'$  de la transition vibrationnelle  $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, v'' = 2)$ , entre 375 et 381 nm, permettent en supposant l'équilibre rotationnel, de déterminer la température de rotation de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$  noté  $T_r(2^+)$ .

Chapitre IV

$$I(K') = \text{const.} S_r(K') \cdot n_0 \cdot \exp\left(-\frac{B_0 K'(K'+1)hc}{k_B T_r(2^+)}\right) \quad (\text{IV.4})$$

où  $K'$  nombre quantique de rotation

$n_0$  représente la densité de  $N_2(C^3\Pi_u)$  dans le niveau  $v' = 0$

$B_0$  est la constante rotationnelle du niveau  $v' = 0$  :  $0,18148 \text{ cm}^{-1}$  [Gilmore 1]

Le facteur de Höln-London  $S_r(K')$  pour les niveaux  $K' > 10$  s'exprime par :

$$S_r(K') = \frac{[K'(K'+2)]^2}{3(K'+1)^3} \quad (\text{IV.5})$$

En faisant l'approximation  $S_r(K') \approx K'$  [Normand-Chave 1], l'expression (IV.4) devient :

$$\text{Ln}\left(\frac{I(K')}{K'}\right) \approx \text{Ln} E - \frac{B_0 K'(K'+1)hc}{k_B T_r(2^+)} \quad (\text{IV.6})$$

où  $E$  est un terme constant.

La pente de la courbe  $\text{Ln}\left(\frac{I(K')}{K'}\right) = f(K'(K'+1))$  permet de déterminer  $T_r(2^+)$ . A partir de la structure rotationnelle observée sur la figure II.19, les intensités de toutes les transitions rotationnelles ( $K', K''$ ) (de 2 à 29) sont portées en fonction de  $K'(K'+1)$  sur une échelle logarithmique (figure IV.5). La FDR de  $N_2(C^3\Pi_u)$  montre pour  $K' > 22$  que les niveaux rotationnels sont surpeuplés, d'autre part, les raies de rotation définies par  $K' < 16$  sont mal séparées et leur contribution s'ajoute, ce qui les rend inexploitable [Plain 1]. La température  $T_r(2^+)$  est calculée à partir des niveaux de rotation 16 à 22 (représentés à l'aide des carrés noirs sur la figure IV.5).

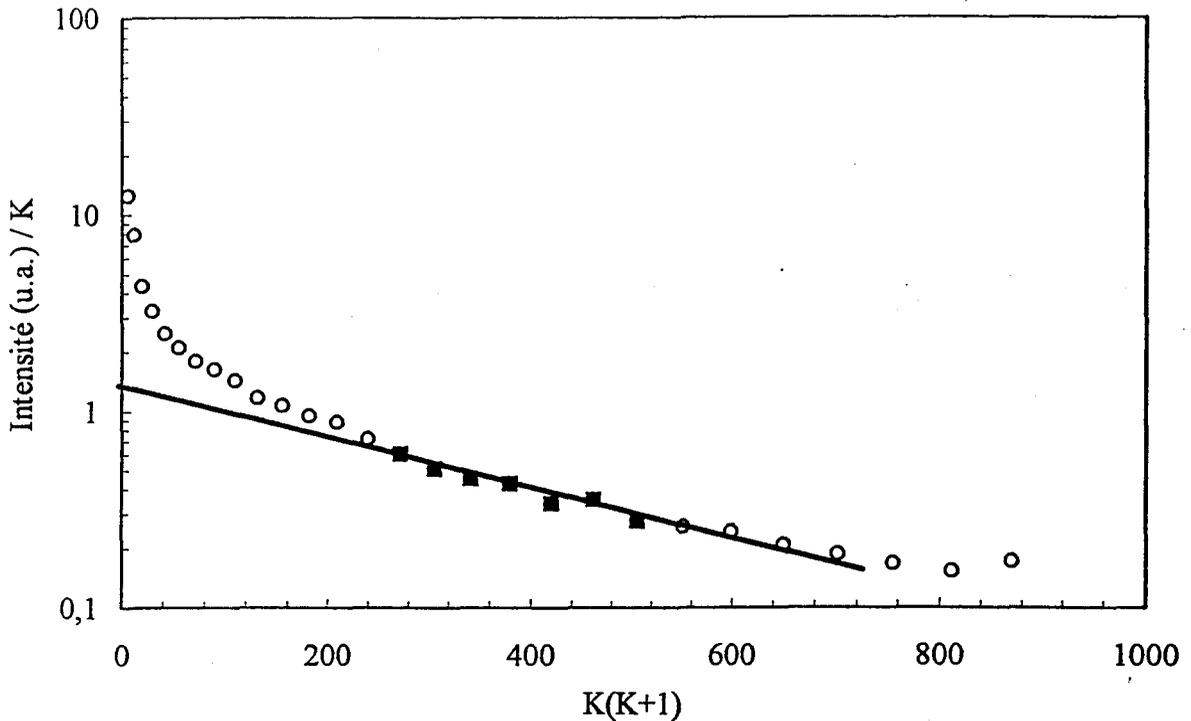


Figure IV.5 : Fonction de distribution rotationnelle de  $N_2(C^3\Pi_u)$  dans les conditions 433 MHz,  $P_{N_2} = 340$  Pa,  $P_u = 300$  W,  $L = 0$

Dans l'exemple de la figure II.19, la valeur de  $T_r(2^+)$  obtenue est de 840 K.

D'autre part, il est possible d'extraire la température de vibration de  $N_2(C^3\Pi_u)$  du système d'émission ( $2^+$ ) (figure II.19). En effet, la FDV ( $v' \leq 3$ ) peut être reconstruite à partir des têtes de bandes des transitions  $\Delta v = -2$ . En se plaçant dans l'hypothèse de Boltzmann, les populations  $N(v')$  sont déterminées à partir du spectre expérimental d'émission en prenant en compte la relation II.1.

La valeur de  $C[\lambda(v', v'')]$  est, dans ce cas, considérée comme constante pour l'étroit domaine de longueur d'onde considéré (367-380 nm). Les populations calculées sont normalisées par rapport au niveau  $v' = 0$ .

$$\frac{\left[ N_2(C^3\Pi_u, v'=1) \right]}{\left[ N_2(C^3\Pi_u, v'=0) \right]} = \frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \exp\left( -\frac{hcG_0(v'=1)}{k_B T_v} \right) \quad \text{IV.7}$$

avec  $G_0(v')$  défini par la relation I.19.

La valeur de  $T_v$  est déduite de la relation (IV.7) et assimilé à  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ .

Un exemple est donné à partir du spectre II.19 et est représenté figure IV.6. Nous vérifions que la FDV de  $N_2(C^3\Pi_u)$  suit une statistique de Boltzmann pour les premiers niveaux vibrationnels ( $v \leq 3$ ). Ce fait est déjà signalé par Bockel et al [Bockel 1] et Normand-Chave [Normand-Chave 1].

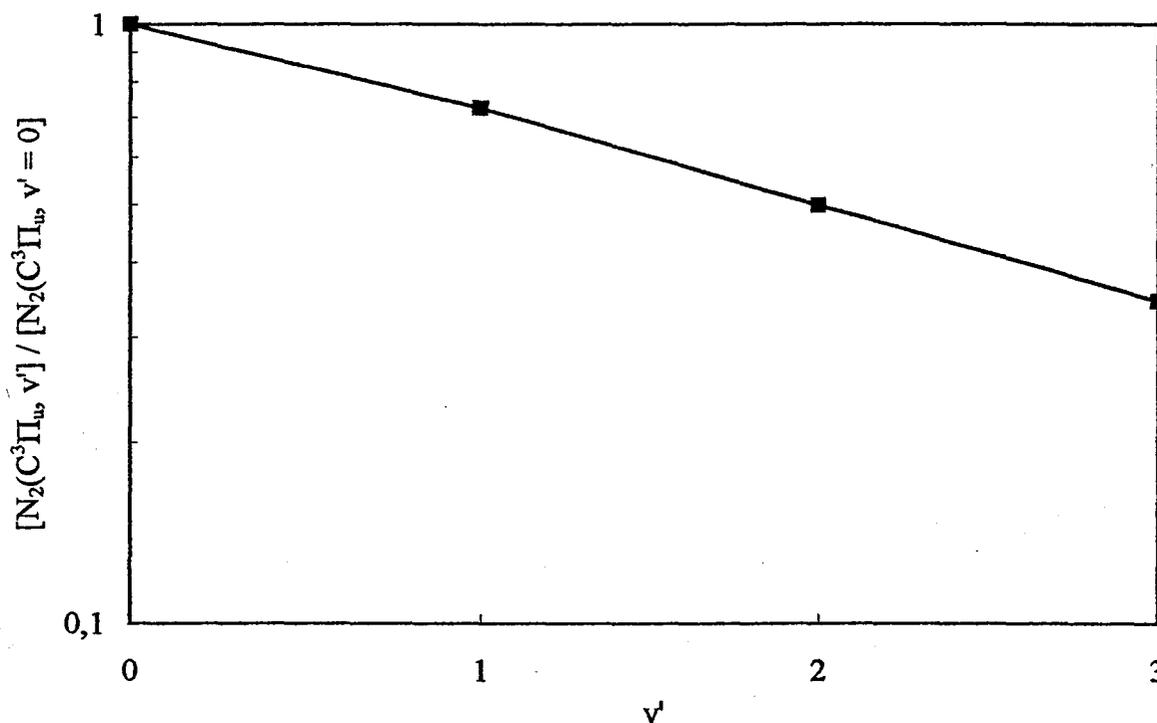


Figure IV.6 : Fonction de distribution vibrationnelle de  $N_2(C^3\Pi_u)$  pour la séquence  $\Delta v = -2$  de la transition  $C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$

La température vibrationnelle  $T_v$  est de 13400 K. L'incertitude sur cette valeur est estimée être de l'ordre de 1000 K.

## 2. Spectres Raman

### 2.1. Détermination de $\theta_1$

La détermination de la valeur de  $\theta_1$  nécessite uniquement la connaissance des populations des niveaux vibrationnels  $v = 0$  et  $v = 1$ . Le détail du calcul et la méthode d'exploitation des spectres Raman se trouve en annexe 1.

Pour le spectre expérimental présenté figure III.10, l'accord avec la loi de Boltzmann pour les niveaux  $v = 0, 1$  et  $2$  représenté sur la figure IV.7 est satisfaisant pour la valeur  $\theta_1 = 3561$  K. Pour les autres valeurs de  $v$ , l'écart avec l'équilibre vibrationnel est manifeste.

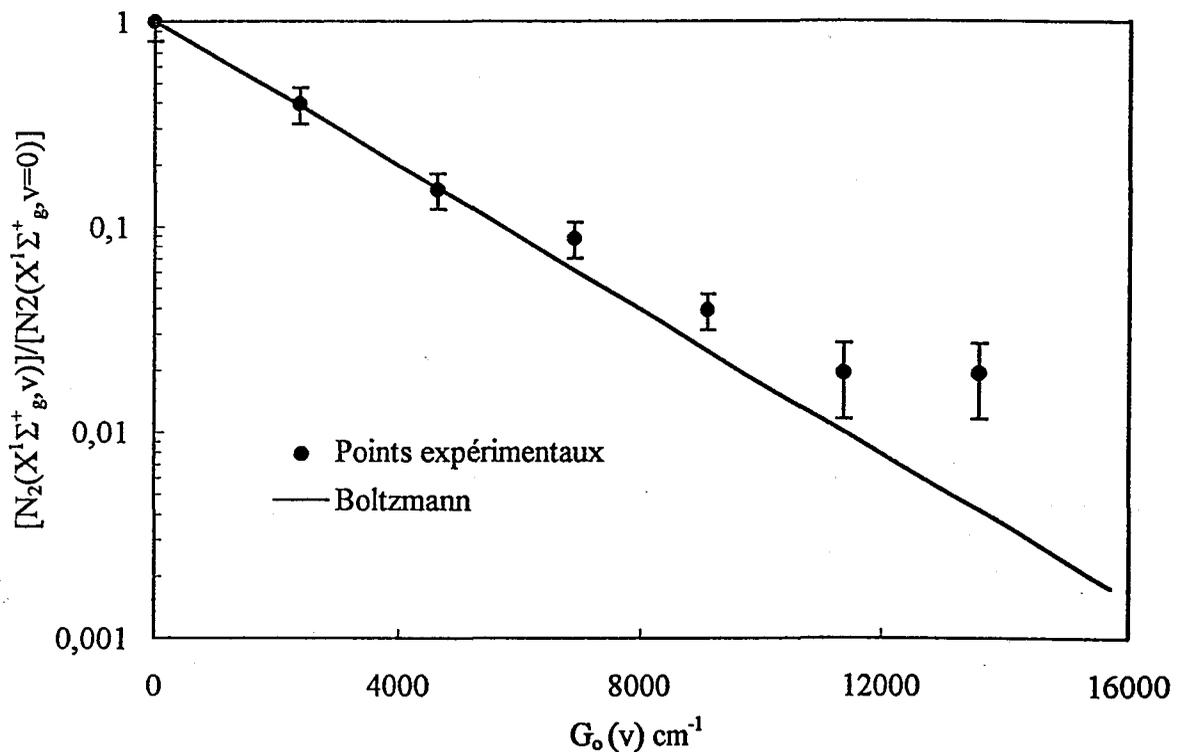


Figure IV.7 : Comparaison des FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  expérimentale et calculée à l'aide de la loi de Boltzmann pour la valeur de  $\theta_1 = 3561$  K (spectre III.10)

La précision de la mesure de  $\theta_1$  dépend essentiellement de l'intensité des bandes repérées par  $v = 0, 1$  et  $2$ . Par principe, il est choisi de déterminer  $\theta_1$  en supposant que l'accord avec la loi de Boltzmann pour les niveaux  $v = 0$  à  $2$  est réalisé. L'excitation vibrationnelle augmentant pour les valeurs de  $L$  décroissantes, l'incertitude sur  $\theta_1$  croît lorsque le point d'étude se rapproche de la décharge du fait du dépeuplement des trois premiers niveaux. La

## Chapitre IV

FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  présentée sur la figure IV.7 met en évidence la naissance d'un plateau pour  $v \geq 5$  résultant de la surpopulation de ces niveaux.

La détermination de  $\theta_1$  réalisée des jours différents a conduit à des valeurs comparables. Ce point sera mis en évidence au chapitre VII.

### 2.2. Principe de la détermination de $T_{gRaman}$ [Blois 1]

Le spectre considéré (Figure III.10) enregistré en présence de décharge dans les conditions  $f = 2450$  MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 340$  Pa,  $L = 0,53$  m est représenté figure IV.8 avec l'un des enregistrements de la branche Q de la bande fondamentale enregistrée à 300 K en l'absence de décharge le même jour. La décomposition en gaussiennes du spectre lissé par TFR est représentée en trait gras.

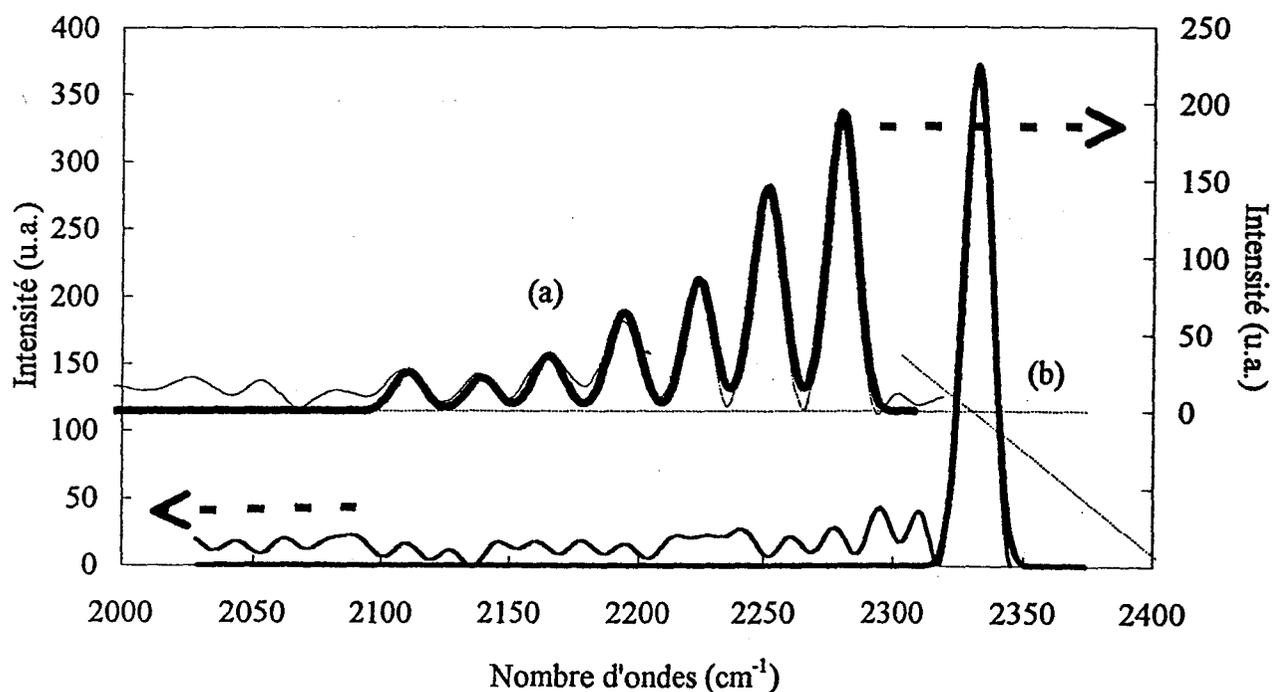


Figure IV.8 : Spectres Raman enregistrés le même jour en présence (a) et en l'absence (b) de décharge.

## Chapitre IV

Nous nous proposons de décrire une méthode originale permettant de déterminer la température du gaz  $T_g$  à partir de ces deux spectres. En effet, de l'intensité des bandes enregistrées en présence de décharge, il est possible de déduire la somme des populations des premiers niveaux vibrationnels. L'intensité de la branche Q de la bande fondamentale enregistrée en l'absence de décharge permet de déterminer la population de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$  à 300 K. Aucune variation de pression sur l'axe du flux n'a été décelée par la jauge de pression utilisée, notamment après avoir déplacé la cavité micro-onde et aussi lors de mesures effectuées à l'aide d'une jauge Baratron au laboratoire. Il est donc possible de considérer la pression du gaz, assimilé à un gaz parfait, comme pratiquement constante sur l'axe du flux, cette dernière pouvant donc s'écrire :

$$P_{N_2} = n(T_g) \cdot k_B \cdot T_g \quad (IV.8)$$

où  $n(T_g)$  représente la densité totale des molécules d'azote à la température du gaz  $T_g$ .

En considérant la variation de  $P_{N_2}$  négligeable le long de l'écoulement et le facteur  $\alpha'$  (voir annexe.1) constant en présence et en l'absence de décharge, l'équation (IV.8) permet de déduire  $T_g$  par la relation :

$$T_g (K) = 300 \cdot \frac{n_{300}}{n(T_g)} \quad (IV.9)$$

La puissance délivrée par le laser diminue au cours d'une journée, une courbe d'étalonnage, établie quotidiennement, de l'intensité de la branche Q de la bande fondamentale en fonction de la puissance laser permet de ramener les intensités des bandes présentes sur les spectres enregistrés en présence et en l'absence de décharge à une même puissance laser.

Le tableau IV.1 regroupe les valeurs de  $T_g$  déduites des spectres représentés sur la figure IV.8 en fonction du nombre de bandes chaudes considérées.

## Chapitre IV

Bande Fondamentale Q + bandes chaudes considérées jusqu'à $v = 6$	$T_g$ (K)
2	353
3	334
4	327
5	323
6	320

Tableau IV.1 :  $T_g$  en fonction du nombre de bandes chaudes considérées d'après la figure IV.8

Les populations des niveaux vibrationnels supérieurs à  $v = 6$  n'étant plus mesurables expérimentalement, leurs populations sont négligées devant celles correspondant aux valeurs de  $v < 7$ . On peut donc en déduire une méthode originale de mesure de la température du gaz  $T_g$  par la relation IV.9. L'incertitude sur  $T_g$  dépend essentiellement de l'évaluation de l'intensité des premières bandes chaudes correspondant aux premiers niveaux vibrationnels. La perte de puissance du laser disponible due à son instabilité est sensible au cours d'une journée. Ceci impose de connaître l'intensité de la branche Q de la bande fondamentale pour chaque puissance laser. Certaines courbes d'étalonnage  $I = f(E)$  sont présentées sur la figure III.8. Ainsi, pour chaque spectre Raman Stokes enregistré en présence de décharge, la valeur de  $E$  est contrôlée permettant ainsi la comparaison des valeurs des populations déduites de ces spectres enregistrés en présence et en l'absence de décharge micro-onde à  $E$  constant (c'est à dire à puissance laser  $P_{\text{laser}}$  constante).

Les spectres représentés figure IV.8 conduisent à une valeur de  $T_g$  de  $320 \pm 10$  K.

### 3. Conclusion

Dans ce chapitre, les différentes méthodes d'exploitation des spectres d'émission et de diffusion Raman ont été exposées. La complexité des spectres oblige à l'utilisation d'abaques calculés pour la détermination des températures de rotation de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$ . Les spectres des émissions du second système positif du diazote ont permis de calculer la température de rotation de l'espèce  $N_2(C^3\Pi_u)$  par une méthode graphique sur les niveaux de

## Chapitre IV

rotation relatifs aux valeurs de K comprises entre 16 et 22, compte tenue de la résolution de notre système spectroscopique.

L'exploitation des spectres de diffusion Raman obtenus en présence de décharge est complexe et est décrite en annexe. Du fait du faible niveau de signal enregistré, il est nécessaire de lisser ces spectres expérimentaux pour pouvoir les exploiter.

Un logiciel commercial permet :

- ce lissage par transformée de Fourier rapide,
- le choix de la ligne de base,
- la détermination des aires des bandes présentes sur le spectre Raman.

La Fonction de Distribution Vibrationnelle expérimentale de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ , tracée pour les niveaux  $v \leq 8$ , présente un déséquilibre vibrationnel flagrant.

Une nouvelle méthode d'estimation de la température du gaz  $T_g$  en milieu plasma est présentée. Les avantages de cette méthode sont de permettre une détermination de  $T_g$  :

- ponctuelle (dans nos conditions, dans un volume d'environ  $10^{-5} \text{ cm}^3$ ),
- en l'absence d'émission en provenance du milieu étudié,
- pour n'importe quel gaz de nature moléculaire.

## CHAPITRE V : Profils de populations des espèces émettrices

L'IS se caractérise par de fortes émissions de l'espèce  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  hors du champ électrique généré par la cavité. Le système d'émission  $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$  de  $N_2^+$  est choisi comme témoin local de l'ionisation. Afin de mettre en relief la sensibilité de cette espèce vis à vis de certains paramètres susceptibles d'intervenir dans notre étude, nous avons étudié l'influence de la température de la surface externe du tube et de la puissance micro-onde injectée. Les émissions des espèces  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$  ont été enregistrées mais uniquement celles de  $N_2(B^3\Pi_g)$  ont pu être utilisées en post-décharge. L'exploitation des spectres du premier système négatif a permis d'établir le profil de la température de Treanor de l'ion  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ .

D'autre part, les profils de population pour les niveaux vibrationnels  $v' = 2$  et  $v' = 10$  de  $N_2(B^3\Pi_g)$  sont établis ainsi que les Fonctions de Distribution Vibrationnelle de cet émetteur pour différentes valeurs de  $L$ . L'influence de la source génératrice du plasma est abordée afin de mettre en relief les spécificités de chaque source d'excitation micro-onde.

Toute l'étude expérimentale a été menée à pression constante ( $P_{N_2} = 340 \pm 15$  Pa,  $Q_{N_2} = 1,46 \pm 0,07$  NL.min<sup>-1</sup>, et sauf indication contraire, avec  $P_u = 300$  W et sans refroidissement du tube à décharge au niveau du gap) avec les deux sources d'excitation 433 et 2450 MHz.

### 1. Emissions de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

#### 1.1. Profils d'intensité des émissions du premier système négatif

##### 1.1.1. Influence de la source d'excitation

Les émissions du système (1) sont enregistrées pour les deux fréquences d'excitation micro-onde 433 MHz et 2450 MHz. Le dispositif spectroscopique (3) est utilisé et les profils résultants sont représentés sur la figure V.1.

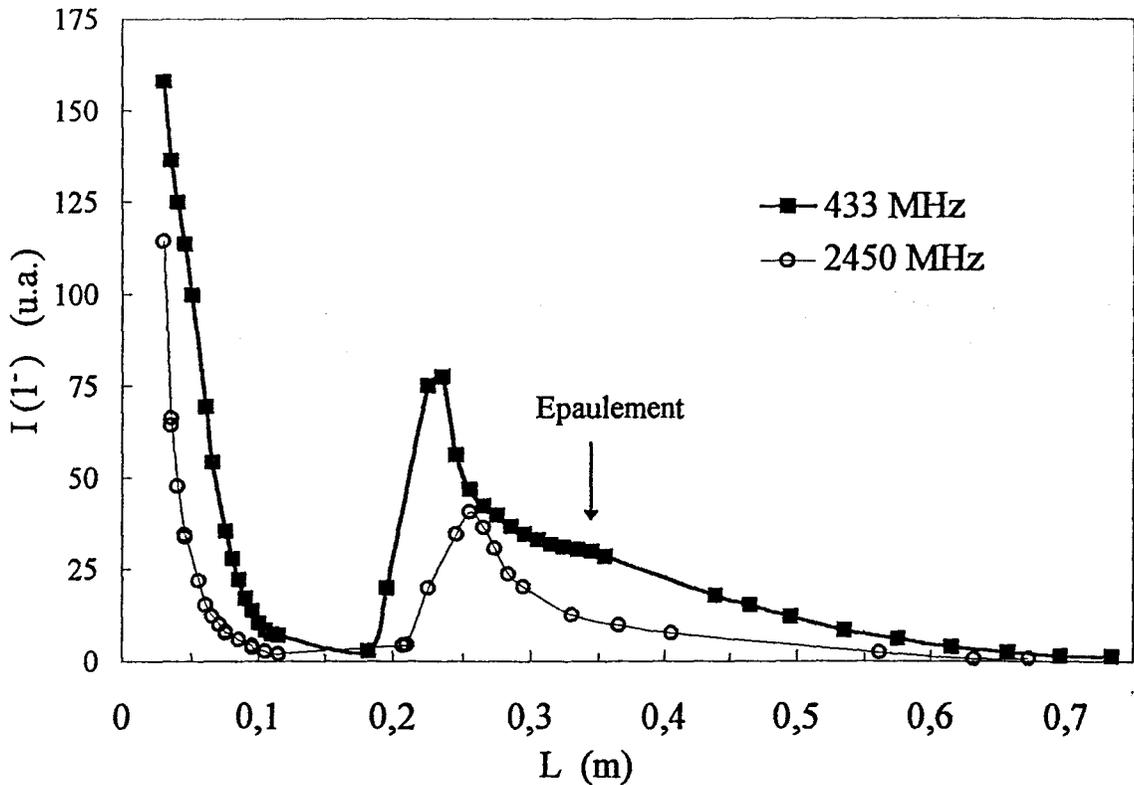


Figure V.1 : Profils des intensités des émissions du système (1') aux fréquences 433 MHz et 2450 MHz

Les deux profils  $I(L) = f(L)$ , établis aux deux fréquences, attestent de la présence de l'IS. Ces derniers présentent des similitudes. En effet, dans les deux cas, la valeur de  $I(L)$  :

- décroît de  $L = 0$  à  $\approx 0,1$  m,
- augmente de  $L \approx 0,2$  m jusqu'à la valeur de  $L_{\max}$  correspondant à chaque fréquence,
- diminue de façon continue pour  $L > L_{\max}$ .

Cependant, des différences notables apparaissent. On peut ainsi remarquer que :

- la valeur de  $L_{\max}$  est plus grande à 2450 MHz ( $L_{\max} = 0,255$  m) par rapport à 433 MHz ( $L_{\max} = 0,235$  m) (figure V.1). Ces positions ont varié pendant nos campagnes d'expériences qui ont duré deux années, mais le positionnement relatif des valeurs de  $L_{\max}$  a toujours été comparable. La tendance observée étant que la valeur de  $L_{\max}$  diminuait avec le temps. Ce phénomène peu sensible n'a pas pu être interprété, une cause

probable étant l'état de la surface interne du tube à décharge dû au décapage probable lié à la présence des plasmas de décharge et d'IS.

- la décharge est plus courte à 2450 MHz,
- l'intensité en  $L_{\max}$  est supérieure à 433 MHz,
- l'IS est plus étendue à 433 MHz. De plus, un deuxième maximum semble apparaître à 433 MHz. Cette observation a déjà été mentionnée par d'autres auteurs (voir Chapitre I, page 7).
- le rapport entre les deux valeurs de  $I(1')$  mesurée en  $L_{\max}$  pour les sources d'excitation est de l'ordre de 2. Ce résultat est pertinent pour une interprétation mécanistique.

Ces trois derniers points seront interprétés dans le chapitre VIII.

La luminosité plus importante de l'IS obtenue à 433 MHz comparée à 2450 MHz est en accord avec les observations antérieures de Supiot et al [Supiot 2]. En effet, en faisant varier  $P_u$ , ils ont montré que plus l'IS est intense, plus elle apparaît proche de la décharge.

### 1.1.2. Influences de la température de surface et de la puissance micro-onde

Comme mentionné préalablement (chapitre II, paragraphe 2), l'intensité des émissions dépend de la température de la surface extérieure  $T_s$  du tube à décharge. Deux profils de  $I(1')$  ont été établis en présence et en l'absence de refroidissement au niveau du gap, à l'aide du dispositif spectroscopique (2) pour la source d'excitation 2450 MHz. Ces résultats sont représentés sur la figure V.2.

Il apparaît que l'IS est présente dans ces deux conditions et que les tendances observées sur ces deux profils sont comparables. Comme mentionné précédemment, la valeur de  $L_{\max}$  diffère légèrement de celle enregistrée sur la figure V.1. En présence de refroidissement par air comprimé, l'IS est moins étendue, moins intense et la valeur de  $L_{\max}$  est supérieure.

La température  $T_s$  affecte l'intensité des émissions du système (1').

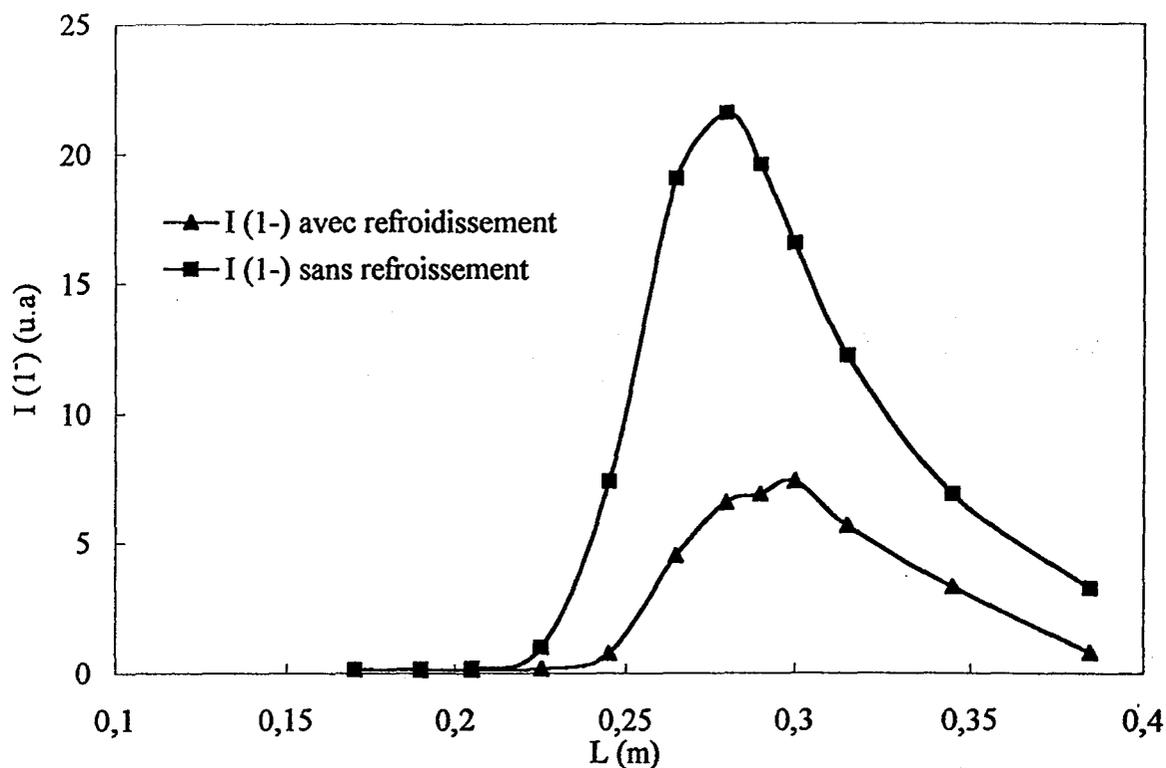


Figure V.2 : Profils des intensités du système (1') en présence et en l'absence de refroidissement par air comprimé, 2450 MHz

La puissance utile injectée dans le plasma est la même dans les deux conditions. La convection de l'air à l'extérieur induit un transfert de chaleur vers l'extérieur ce qui a pour effet de réduire la puissance transportée par le flux de diazote à l'intérieur du tube au sortir de la décharge. On remarque sur la figure V.2 que la valeur de  $L_{\max}$  en présence de refroidissement est supérieure ou égale à celle obtenue en l'absence de refroidissement. Ceci est compatible avec les observations de Supiot et al [Supiot 2]. En effet, d'après ces auteurs, la valeur de  $L_{\max}$  diminue lorsque  $P_u$  augmente. D'autre part, une étude effectuée au laboratoire [Quensierre 1] où un bilan thermique a pu être réalisé à partir de mesure de température du liquide de refroidissement utilisé pour refroidir le tube a montré qu'environ 70 % de la puissance injectée était perdue par voie thermique. On peut donc penser que le passage d'un système à convection naturelle à un système de convection forcée peut avoir des effets importants sur les mécanismes réactionnels au sein du plasma de décharge et par conséquent de l'IS. La paroi, dont la température  $T_s$  diminue quand on la refroidit à l'aide de l'air comprimé, est une source importante de perte de certains vecteurs d'énergie. On peut en particulier penser que l'effet sera important sur la vibration de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ .

L'intensité des émissions dépend de la puissance utile transférée au plasma [Supiot 1]. Les intensités  $I(1')$  aux puissances utiles 100 W et 300 W, à la fréquence 433 MHz, sont calibrées et représentées sur la figure V.3.

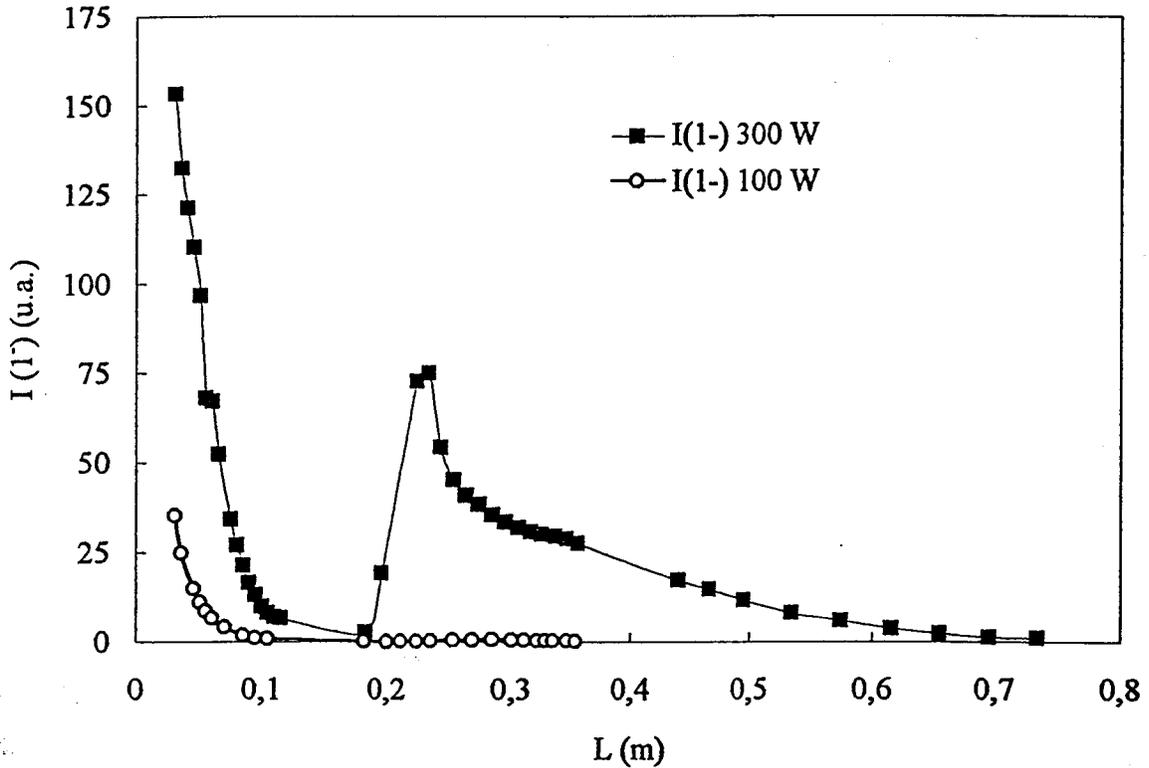


Figure V.3 : Profils des intensités des émissions du système (1') pour deux valeurs de puissance micro-onde  $P_u = 100$  W et 300 W, 433 MHz

Dans nos conditions de pression et débit, pour  $P_u \leq 100$  W, les émissions de (1') ne sont pratiquement pas détectées en post-décharge. La détermination de la température de rotation de l'espèce  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  (voir chapitre 1 paragraphe 5) n'est pas envisageable pour  $P_u = 100$  W dans la post-décharge pour  $L > 0,07$  m.

### 1.2. Profils de température de Treanor de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

Les profils de  $\theta_1$  de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  sont établis aux fréquences d'excitation 433 et 2450 MHz et sont représentés sur la figure V.4. Aucune information n'a été recueillie pour les valeurs de  $v > 1$ .

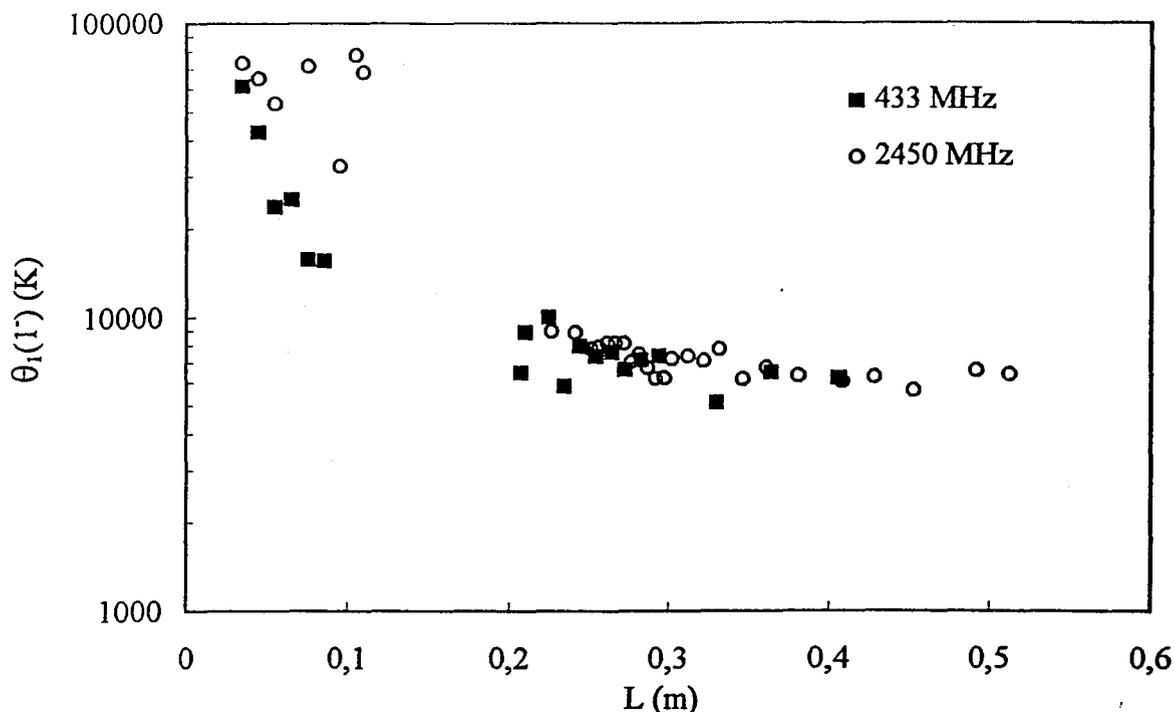


Figure V.4 : Profils de  $\theta_1$  de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  aux fréquences 433 MHz et 2450 MHz

Pour les valeurs de  $L < 0,1$  m, la qualité des spectres enregistrés à la fréquence 2450 MHz ne permet pas d'obtenir une grande précision sur la valeur de  $\theta_1$  de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ . Pour s'en convaincre, il suffit de constater la dispersion relative à ces mesures. Ce n'est pas le cas pour la fréquence 433 MHz. Ceci est explicable par le fait que dans cette zone, l'intensité du signal relatif à (1') baisse plus rapidement à 2450 MHz (voir figure V.1) qu'à 433 MHz. Par conséquent les spectres enregistrés deviennent plus bruyants d'où une précision moindre sur la valeur du  $\theta_1$  de cette espèce à 2450 MHz. D'autre part, l'excitation vibrationnelle est considérable en décharge. En effet, elle conduit, soit à des populations voisines des niveaux  $v = 1$  et  $v = 0$  [Normand-Chave 1], soit à une inversion de population ce qui rend impossible la détermination de  $\theta_1$  de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ .

Dans la zone  $0,1 \text{ m} \leq L \leq 0,2$  m correspondant pour chaque fréquence à l'espace sombre (figure V.1), le faible niveau de l'intensité des émissions de cette espèce ne permet pas de mesurer la valeur de  $\theta_1$  de cette espèce émettrice. Dans l'IS ( $L \geq 0,2$  m),  $\theta_1$  de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  a une valeur faiblement décroissante de 9000 K à 6500 K. La comparaison en fréquence (433 et

2450 MHz) pour cette grandeur ne laisse apparaître aucune différence notable dans l'IS pour les deux sources d'excitation micro-onde.

La figure V.4 met en évidence que la stabilisation de  $\theta_1$  de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  ne dépend pas de la densité de cet ion.

## 2. Emissions de $N_2(B^3\Pi_g)$

### 2.1. Profils des intensités des bandes issues des niveaux vibrationnels $v'=2$ et $v'=10$

Les populations relatives des niveaux vibrationnels  $v' = 2$  et  $v' = 10$  déterminées pour les sources d'excitation 433 et 2450 MHz sont représentés sur les figures V.5 et V.6. Les spectres des séquences  $\Delta v = +2$  et  $+3$  ont été enregistrés dans le domaine 620-820 nm.

Dans les deux cas, l'évolution des populations relatives déduites de la bande (2, 0) est tout à fait comparable, à un facteur près, à celle déduites de la bande (10, 7), ce qui est un fait remarquable au regard des gradients d'intensité des émissions. De plus, ces courbes de  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $v' = 2$  ou 10, aux deux fréquences, présentent des similitudes avec l'évolution de la valeur de  $I(1')$ . En effet, ces populations :

- décroissent de  $L = 0$  à  $\approx 0,2$  m,
- augmente de  $L \approx 0,2$  m jusqu'à la valeur de  $L_{max}$  correspondant à chaque fréquence,
- diminue de façon continue pour  $L > L_{max}$ .

Pour les deux sources d'excitation, aux valeurs de  $L$  comprises entre  $L \approx 0,1$  et  $0,2$  m, la faible intensité des spectres du système (1<sup>+</sup>) n'a pas permis la détermination de la concentration relative de  $[N_2(B^3\Pi_g), v' = 2 \text{ ou } 10]$ .

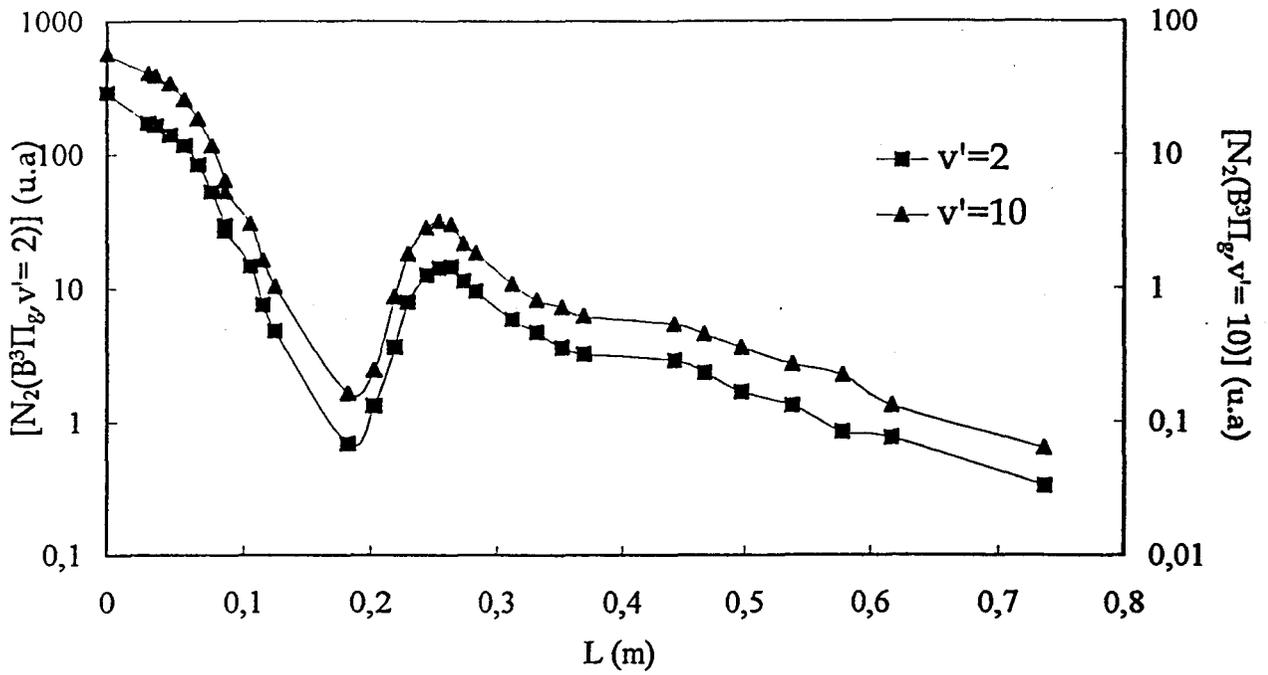


Figure V.5 : Profils des populations des bandes issues des niveaux  $v'=2$  et  $v'=10$ , ( $\Delta v = +2$  et  $+3$ ), 433 MHz

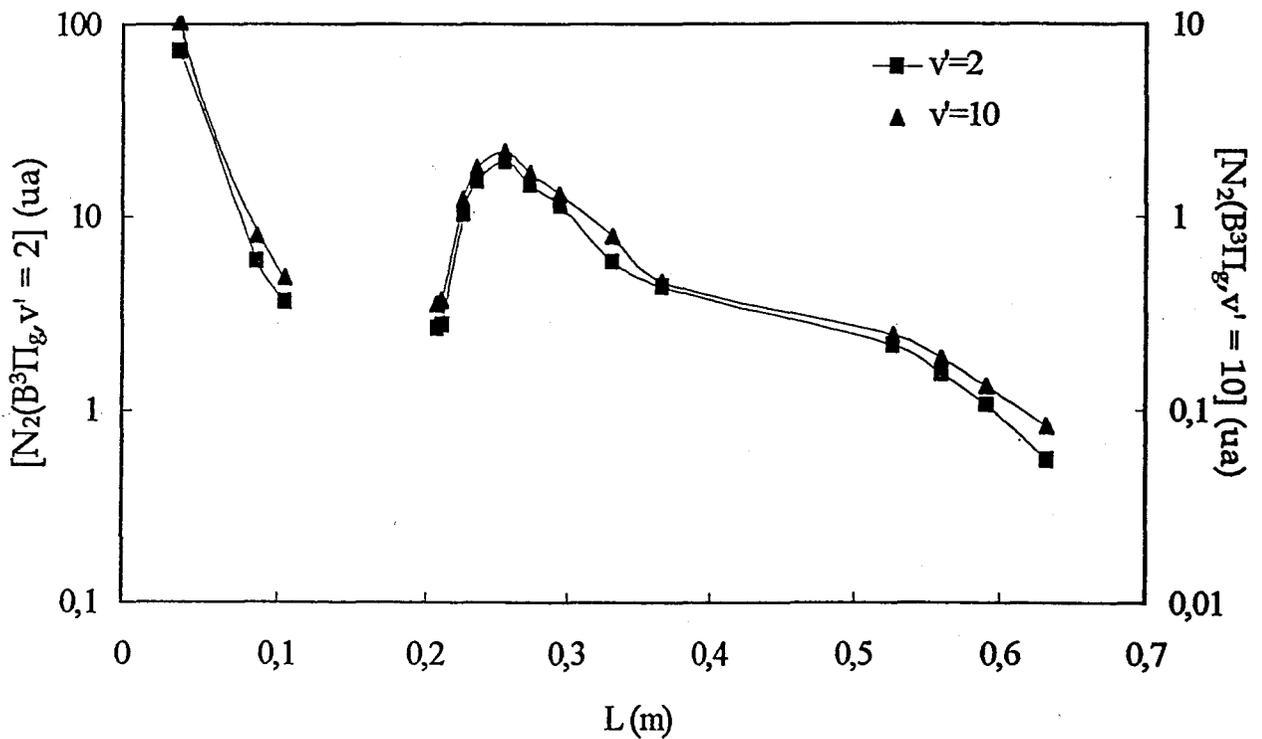


Figure V.6 : Profils des populations des bandes issues des niveaux  $v'=2$  et  $v'=10$ , ( $\Delta v = +2$  et  $+3$ ), 2450 MHz

Les valeurs de  $L_{\max}$  sont légèrement différentes de celles mentionnées précédemment car elles correspondent à une série de mesures différentes de celles figurant sur les figures V.1

et V.2. Néanmoins, on peut remarquer que  $L_{\max 2450 \text{ MHz}} > L_{\max 433 \text{ MHz}}$  et que les valeurs relatives des populations de ces niveaux sont plus grandes pour la source d'excitation 433 MHz mettant ainsi en évidence une excitation vibrationnelle plus élevée pour cette fréquence comparée à la source 2450 MHz.

## 2.2 Fonction de Distribution Vibrationnelle de $N_2(B^3\Pi_g)$

Aux deux fréquences 433 et 2450 MHz, les FDV de  $N_2(B^3\Pi_g)$  en décharge, en  $L_{\max}$  et en fin de l'IS, pour  $v'$  compris entre 2 et 11, sont présentées sur la figure V.7.

Les populations sont rapportés à celles du niveau  $v' = 2$  (les bandes correspondantes aux niveaux  $v' = 0$  et  $v' = 1$  n'ont pas été enregistrées). Les valeurs des rapports de populations représentées sur la figure V.7 résultent de la FDV moyenne sur les deux séquences  $\Delta v = +2$  et  $+3$  de la transition  $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma^+_u)$  (voir figure II.18). Il faut noter que ces FDV de  $N_2(B^3\Pi_g)$  sont tout à fait comparables. La séquence  $\Delta v = 4$  n'a pas été enregistrée.

Tout d'abord, les FDV de  $N_2(B^3\Pi_g)$  considérées entre les niveaux vibrationnels  $v' = 2$  et  $v' = 10$  s'étendent sur une décade mettant ainsi en évidence une excitation vibrationnelle importante de cet émetteur dans toute l'IS. Les courbes représentant les FDV de  $N_2(B^3\Pi_g)$  décroissent de manière monotone. De plus, le parallélisme observé pour les courbes des figures V.5 et V.6 relatives aux niveaux  $v' = 2$  et  $v' = 10$  et la figure V.7 laissent à penser que l'on aurait obtenu des profils de population comparables pour toutes les valeurs de  $v'$  comprises entre 2 et 10. Dans l'IS, les FDV suivent une évolution comparable à celle observée dans la décharge s'organisant grossièrement autour d'une loi de Boltzmann. Il apparaît que l'allure de la Fonction de Distribution Vibrationnelle de  $N_2(B^3\Pi_g)$  diffère en décharge en comparaison avec celle obtenue dans l'IS. Cette étude constitue un apport supplémentaire significatif à la description de l'évolution spatiale de la FDV de cette espèce de la décharge à la post-décharge lointaine.

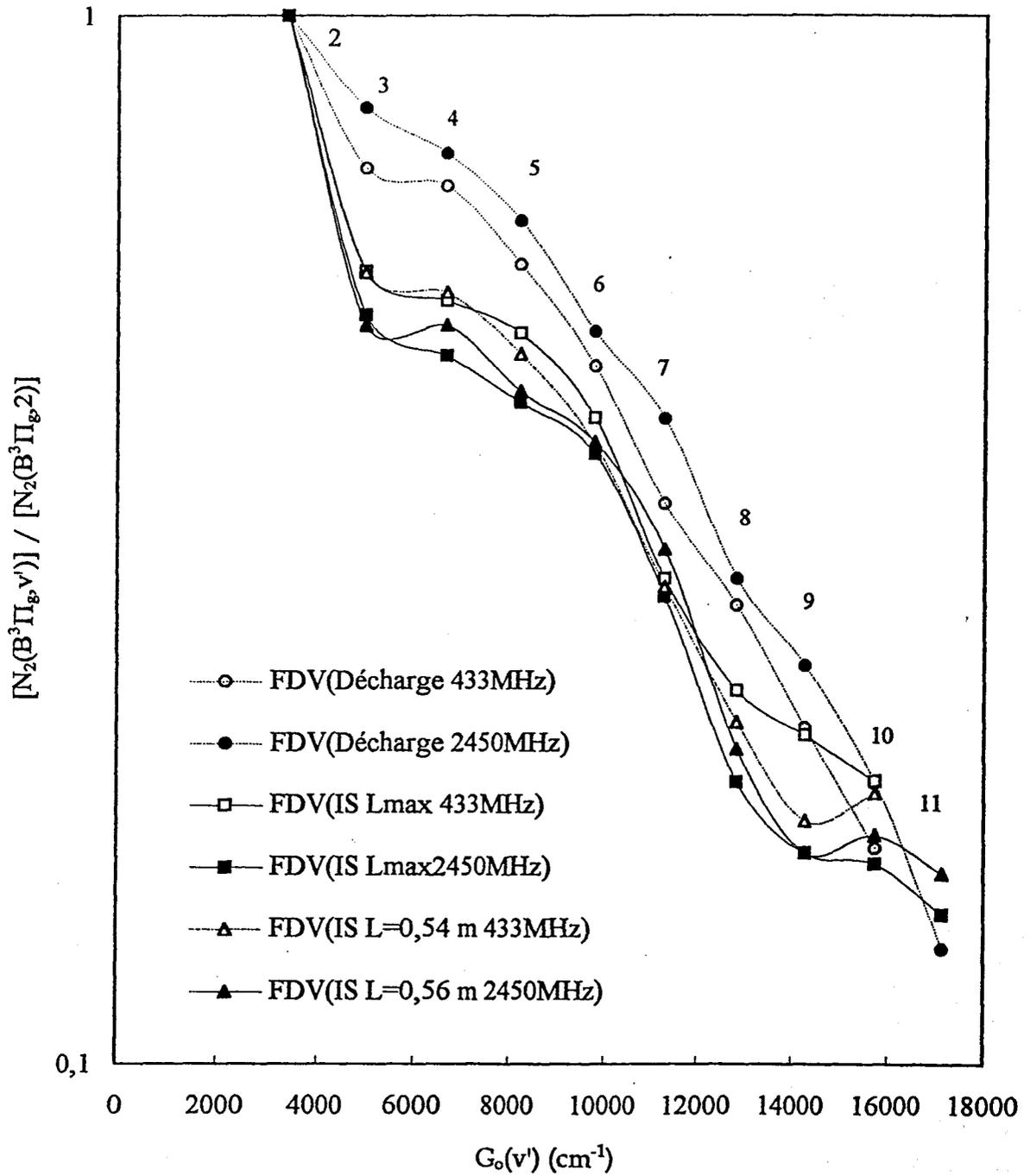


Figure V.7 : FDV de  $N_2(B^3\Pi_g)$  aux fréquences 433 et 2450 MHz

Les FDV de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$ , enregistrées dans l'IS, présentent une distribution similaire à celle présentée par Malvos [Malvos 1].

Comme l'illustre la figure V.7, la forme de la FDV de  $N_2(B^3\Pi_g)$  reste inchangée du début à la fin de l'IS. Ceci semble indiquer la quasi-stationarité des distributions en énergie de la (ou des) espèce(s) responsable(s) de la formation de cet état.

### 3. Conclusion

La comparaison dans l'IS des émissions induites par les deux sources micro-ondes de fréquences 433 et 2450 MHz met en évidence, en  $L_{max}$ , un rapport des intensités maximales de  $I(1')$  de l'ordre de 2 en faveur de la fréquence 433 MHz. D'autre part, la température  $\theta_1$  de l'espèce  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  décroît faiblement pour les deux fréquences.

L'influence d'un refroidissement par air comprimé au niveau du gap a pour conséquence une modification du profil de la température de la surface extérieure  $T_s$  du tube entraînant une modification du profil des émissions de système (1'). Nous ne disposons pas de suffisamment de données pour en donner une interprétation mécanistique.

Les profils des populations vibrationnelles de l'état  $B^3\Pi_g$  ont été établis en décharge, en début et en fin d'IS pour les valeurs de  $v$  comprises entre 2 et 11. Pour les deux sources d'excitation, la position de  $L_{max}$  sur les profils des populations relatives est identique pour les niveaux 2 et 10. Il apparaît que l'allure de la Fonction de Distribution Vibrationnelle de  $N_2(B^3\Pi_g)$  bien que légèrement différente se répartit sur une décade en décharge comme dans l'IS. De plus, la variation de la FDV de cette espèce est peu sensible le long de l'IS, ce résultat est reproductible pour les deux sources micro-ondes. Notons que la surpopulation des niveaux  $v = 10$  et 11 caractéristique de la recombinaison atomique n'est pas visible à  $\sim 0,55$  m.

Les résultats concernant  $N_2(B^3\Pi_g)$  apportent une contribution nouvelle et leurs conséquences seront discutées dans le chapitre VIII. La cinétique de production de la molécule  $N_2(B^3\Pi_g)$  (voir tableau I.13) est étroitement liée à celle de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ . Une interprétation des résultats concernant  $N_2(B^3\Pi_g)$  passe donc par la connaissance des profils expérimentaux de  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  et de la température cinétique du gaz. Les chapitres VI et VII regroupent les résultats concernant ces deux paramètres.

## CHAPITRE VI : Profils de température du gaz avec les deux sources d'excitation

Les méthodes de mesure des températures de rotation des émetteurs présents dans le milieu ayant été discutées préalablement (Chapitre IV), il est possible de tracer les profils de ces températures. Dans ce chapitre, nous montrerons que ces derniers peuvent différer selon l'espèce émettrice, quelques éléments de réponse, permettant de comprendre ces différences sont apportés à partir de la théorie cinétique des gaz.

Dans le but d'établir un profil de la température du gaz  $T_g$  et de déterminer sa valeur dans l'IS, différentes températures mesurées sont comparées. En décharge, les valeurs des températures de rotation de  $N_2(B^3\Pi_g)$  et de  $N_2(C^3\Pi_u)$  sont mises en parallèle. En post décharge, les valeurs des températures de rotation sont comparées à celle obtenue par une méthode originale de détermination de température en milieu plasma.

L'incidence de la source d'excitation sur le profil de la température cinétique du gaz sera discutée.

### 1. Profil de température de rotation de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$

Les figures VI.1 et VI.2 représentent les profils, obtenus pour les deux sources d'excitation, des températures de rotation  $T_r(1^+)$  et des intensités des émissions du premier système négatif I ( $1^+$ ) servant de référence pour positionner l'espace sombre et  $L_{max}$ . Dans le domaine de températures obtenues 350 K à 900 K, les incertitudes sur  $T_r(1^+)$  sont estimées à environ  $\pm 50$  K.

Pour les deux fréquences, on constate que :

- $T_r(1^+)$  varie peu au sein du plasma de décharge,
- la décroissance de  $T_r(1^+)$  peut-être considérée comme quasi-linéaire de la fin de la décharge jusqu'à  $L \sim 0,2$  m.
- $T_r(1^+)$  garde une valeur de l'ordre de 400 K dans l'IS,

## Chapitre VI

- Avec la source d'excitation à 433 MHz, la décroissance de  $T_r(1^+)$  s'amorce plus rapidement alors que la valeur moyenne de cette grandeur en décharge semble statistiquement légèrement plus élevée comparée à celle obtenue à 2450 MHz.

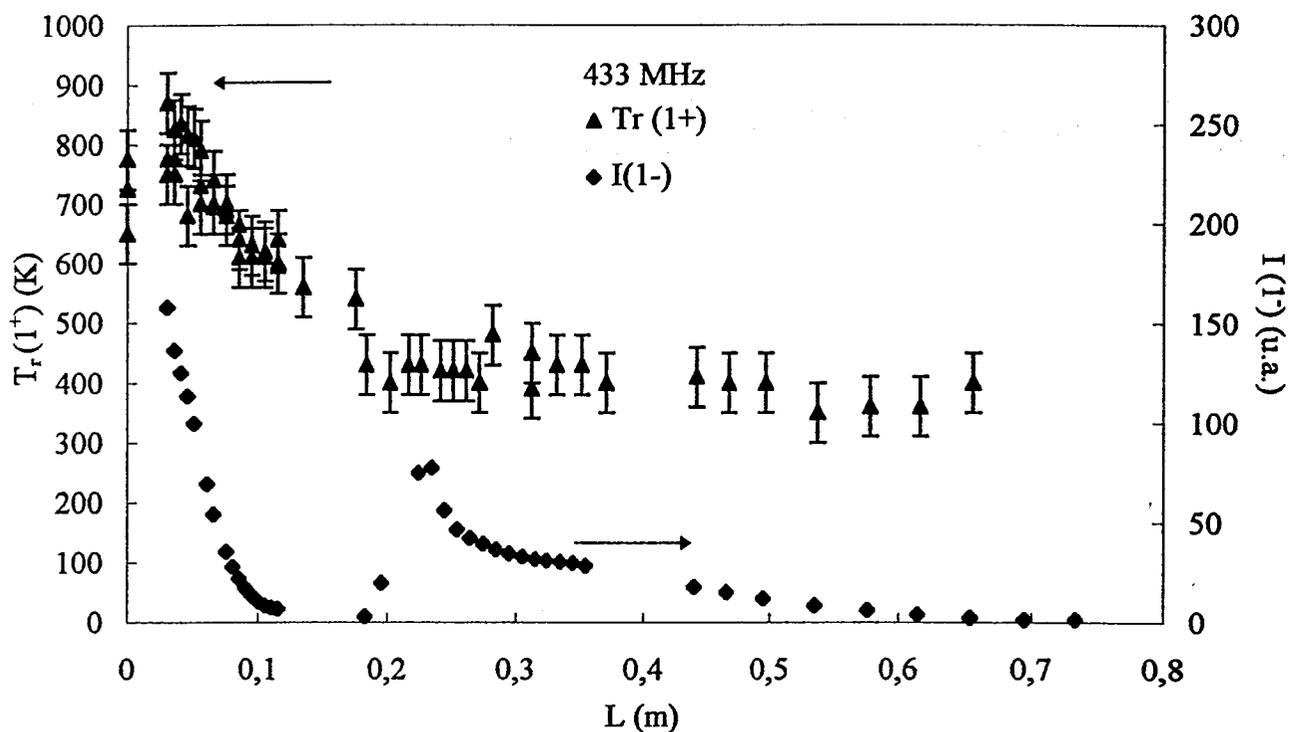


Figure VI.1 : Variations de  $T_r(1^+)$  et  $I(1^-)$  en fonction de  $L$  à la fréquence de 433 MHz

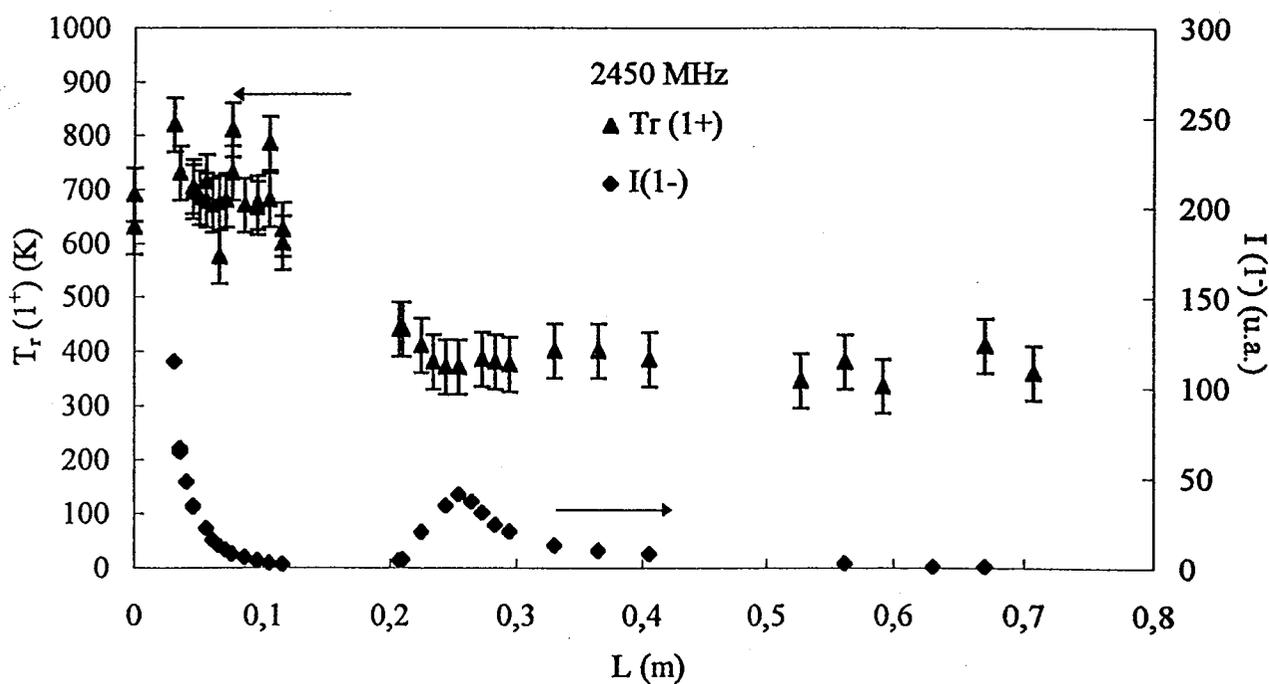


Figure VI.2 : Variations de  $T_r(1^+)$  et  $I(1^-)$  en fonction de  $L$  à la fréquence de 2450 MHz

## 2. Profil de température de rotation de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$

Les intensités des émissions du système  $(2^+)$  devenant trop faibles, il n'a pas été possible d'enregistrer les émissions de  $(2^+)$  au delà de  $L \sim 0,05$  à  $0,10$  m avec le dispositif expérimental (3). Les figures VI.3 et VI.4 montrent la répartition statistique des valeurs de  $T_r(2^+)$  ainsi que les émissions du système  $(1^-)$ .

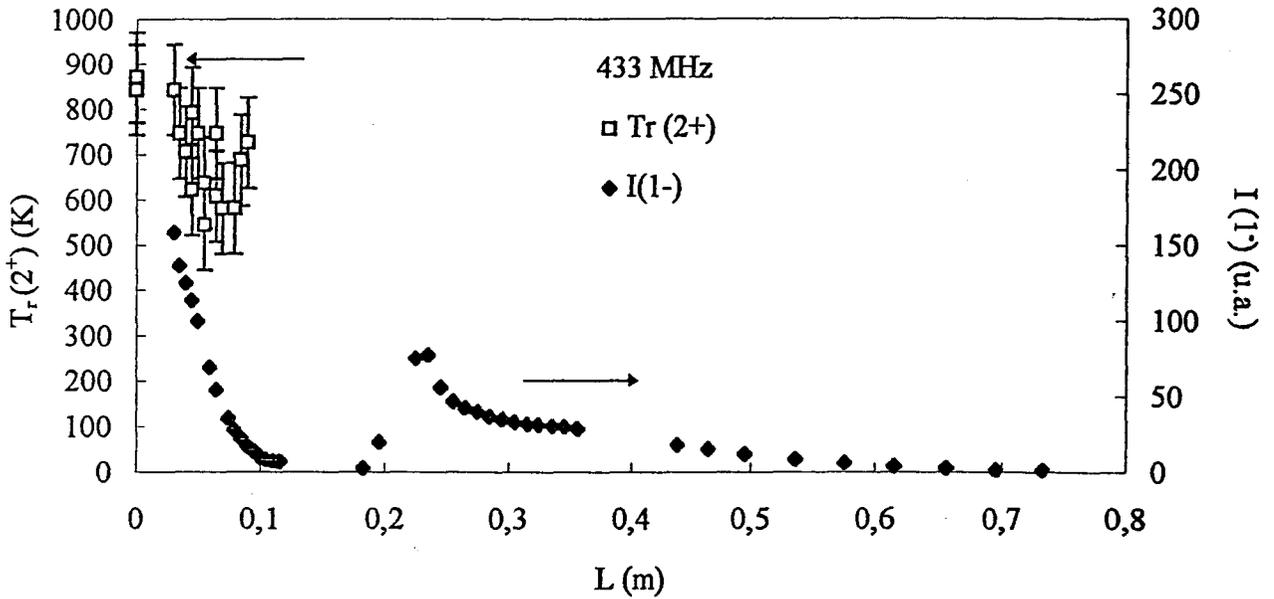


Figure VI.3 : Variations de  $T_r(2^+)$  et  $I(1^-)$  en fonction de  $L$  à la fréquence de 433 MHz

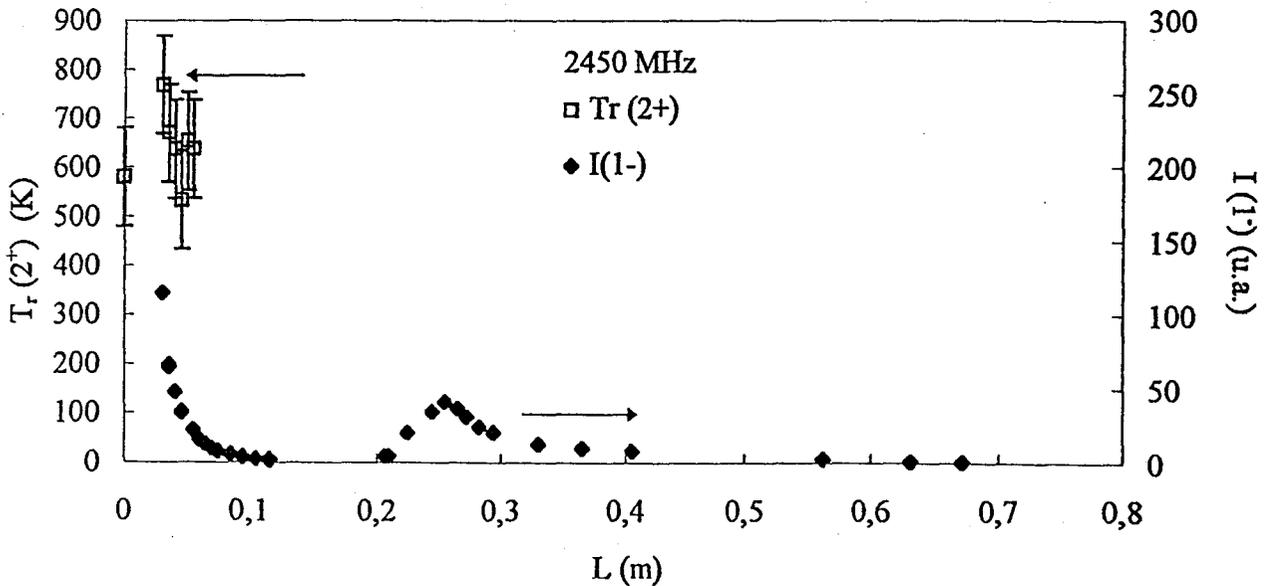


Figure VI.4 : Variations de  $T_r(2^+)$  et  $I(1^-)$  en fonction de  $L$  à la fréquence de 2450 MHz

Pour les deux fréquences, dans les zones de décharge, les incertitudes sur  $T_r(2^+)$  sont estimées à  $\pm 100$  K. En décharge, les valeurs de températures de rotation  $T_r(1^+)$  et  $T_r(2^+)$  sont comparables et ainsi se valident mutuellement.

### 3. Profil de température de rotation de l'espèce $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

La figure VI.5 représente les variations de  $T_r(1^-)$  en fonction de  $L$  à la fréquence 433 MHz. On constate que la température varie peu dans la zone de décharge, puis  $T_r(1^-)$  décroît jusqu'à la position où l'IS commence à apparaître pour se stabiliser à une valeur de l'ordre de 800 K. L'incertitude est de l'ordre de  $\pm 50$  K pour toutes les valeurs de  $L$ .

La courbe obtenue est tout à fait comparable à celle établie par Supiot dans des conditions expérimentales très proches (même pression, même fréquence, même débit, conditions de refroidissement du tube différentes) [Supiot 1]. Par contre, il est notable que le profil  $T_r(1^-) = f(L)$  diffère notablement en termes de valeurs de celui donné par  $T_r(1^+) = f(L)$ .

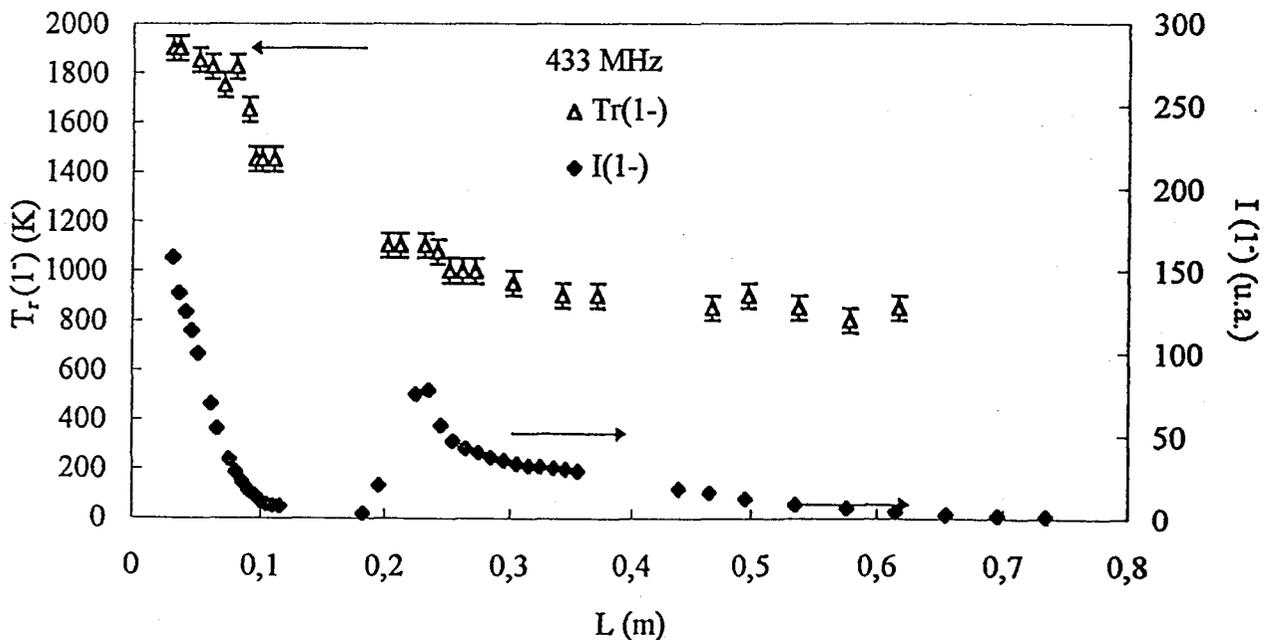


Figure VI.5 : Variations de  $T_r(1^-)$  et  $I(1^-)$  en fonction de  $L$  à la fréquence de 433 MHz

## Chapitre VI

Il apparaît pratiquement un facteur de l'ordre de 2 à 3 entre les valeurs de  $T_r(1')$  et de  $T_r(1'')$  à  $L$  donné. Cette observation est reproductible à la fréquence d'excitation micro-onde 2450 MHz (figure VI.6). Une explication est proposée dans la suite de ce chapitre.

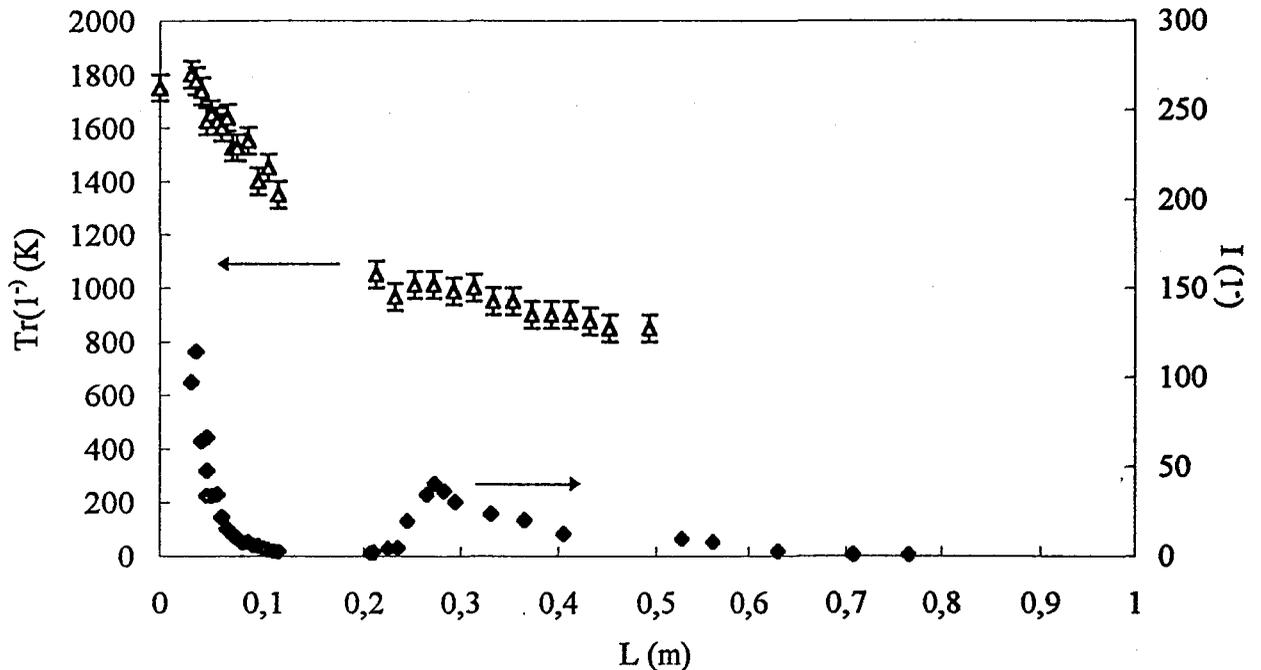


Figure VI.6 : Variations de  $T_r(1')$  et  $I(1')$  en fonction de  $L$  à la fréquence de 2450 MHz

### 4. Profil de température du gaz déduite du spectre Raman

La méthode décrite au chapitre IV permet de tracer les profils de  $T_{gRaman}$  aux deux fréquences. Ils sont représentés sur les figures VI.7 et 8. Ces profils ont été obtenus en superposant des données acquises sur plusieurs jours de manipulations pouvant être séparés par plusieurs mois. Ceci explique la dispersion des résultats expérimentaux observée pour  $L \leq 0,3$  m sur la figure VI.8. Les figures VI.7 et VI.8 montrent, pour les deux sources d'excitation, que la température  $T_g$  déduite des spectres Raman Stokes est pratiquement constante dans l'IS pour les valeurs de  $L$  supérieures à  $L_{max}$ . Outre le fait que plusieurs séries de mesure soient représentées sur les figures VI.6 et VI.7, la dispersion des mesures pour  $T_{gRaman}$  pourrait s'expliquer par l'influence du fond lumineux lorsque l'on se rapproche de la décharge. De plus, l'excitation vibrationnelle croissante pour les faibles valeurs de  $L$  ( $L \leq 0,3$  m) provoque une diminution des valeurs des intensités des premières bandes de vibration donc une augmentation de l'incertitude sur  $T_{gRaman}$ . Par principe, le choix de

## Chapitre VI

l'incertitude représentée sur les figures VI.7 et VI.8 correspond à la valeur maximale de cette incertitude soit  $\pm 30$  K. Dans cette zone,  $T_{gRaman}$  est de l'ordre de  $400 \pm 30$  K et décroît ensuite en PDL pour atteindre 300 K. Ces points ont été utilisés de façon à tracer un profil moyen de  $T_g$ . La comparaison des différentes températures mesurées fait l'objet du paragraphe 5.

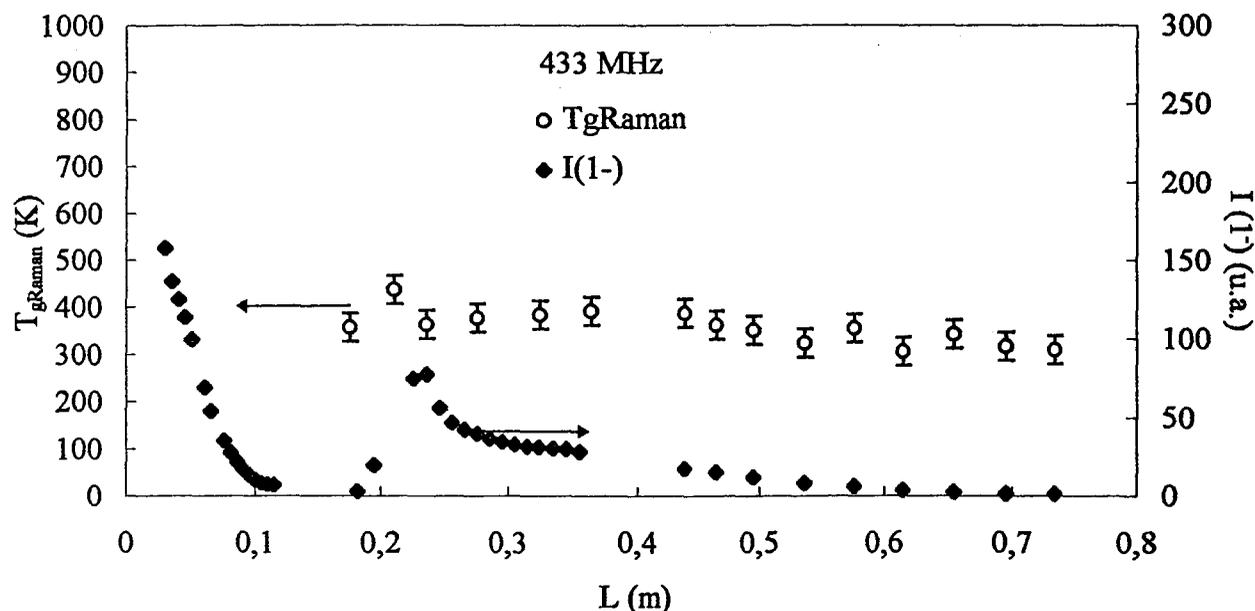


Figure VI.7 : Variations de  $T_{gRaman}$  et  $I(1^-)$  en fonction de  $L$  à la fréquence de 433 MHz

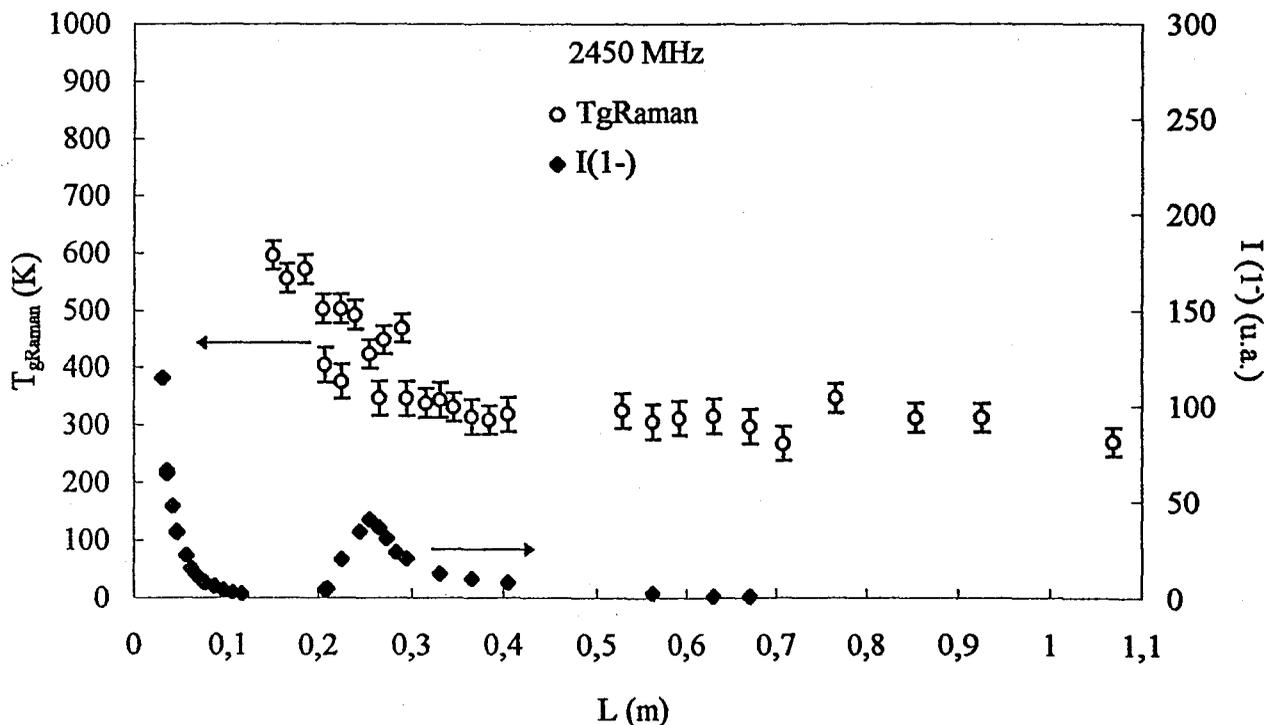


Figure VI.8 : Variations de  $T_{gRaman}$  et  $I(1^-)$  en fonction de  $L$  à la fréquence de 2450 MHz

A la fréquence de 433 MHz, aucune mesure n'a été réalisée pour  $L < 0,18$  m pour des raisons d'encombrement dû au positionnement de la sonde de mesure de  $T_s$ . Au contraire, à 2450 MHz, une série de spectres Raman a été enregistrée sans mesure simultanée de  $T_s$ .

## 5. Comparaison des profils obtenus par Spectroscopie Optique d'émission et par Spectroscopie Raman Spontanée [Blois 1]

Les valeurs de  $T_{gRaman}$  déduites à partir des spectres Raman, en post-décharge, semblent en accord raisonnable avec celles de  $T_r(1^+)$ . Cette concordance atteste de la validité de ces deux méthodes de détermination de température de translation du gaz dans des conditions plasma. Notons que contrairement à  $T_r(1^+)$  qui est une valeur moyenne sur le diamètre du tube,  $T_{gRaman}$  est une donnée locale accessible en présence ou non d'émissions optiques. La limite actuelle de la sensibilité de l'installation pour la détermination de  $T_g$  par spectroscopie Raman est atteinte pour une pression de diazote voisine de 100 Pa. Les valeurs des températures  $T_{gRaman}$ ,  $T_r(1^-)$  et  $T_r(1^+)$ , obtenues dans les conditions usuelles ( $p_{N_2} = 340 \pm 15$  Pa,  $Q_{N_2} = 1,46 \pm 0,07$  NL.min<sup>-1</sup>,  $P_u = 300$  W) à 433MHz, sont représentées en fonction de la température  $T_s$  sur la figure VI.9.

Les valeurs de  $T_r(1^-)$ , malgré une évolution parallèle aux précédentes sont supérieures au double de  $T_r(1^+)$  et  $T_r(2^+)$ . Cette différence peut s'expliquer en remarquant que la température rotationnelle reflète l'énergie de rotation d'un état considéré. Par conséquent, la valeur très élevée de  $T_r(1^-)$  comparée aux deux autres températures peut trouver son origine dans la nature des mécanismes d'excitation des émissions dans la zone étudiée.

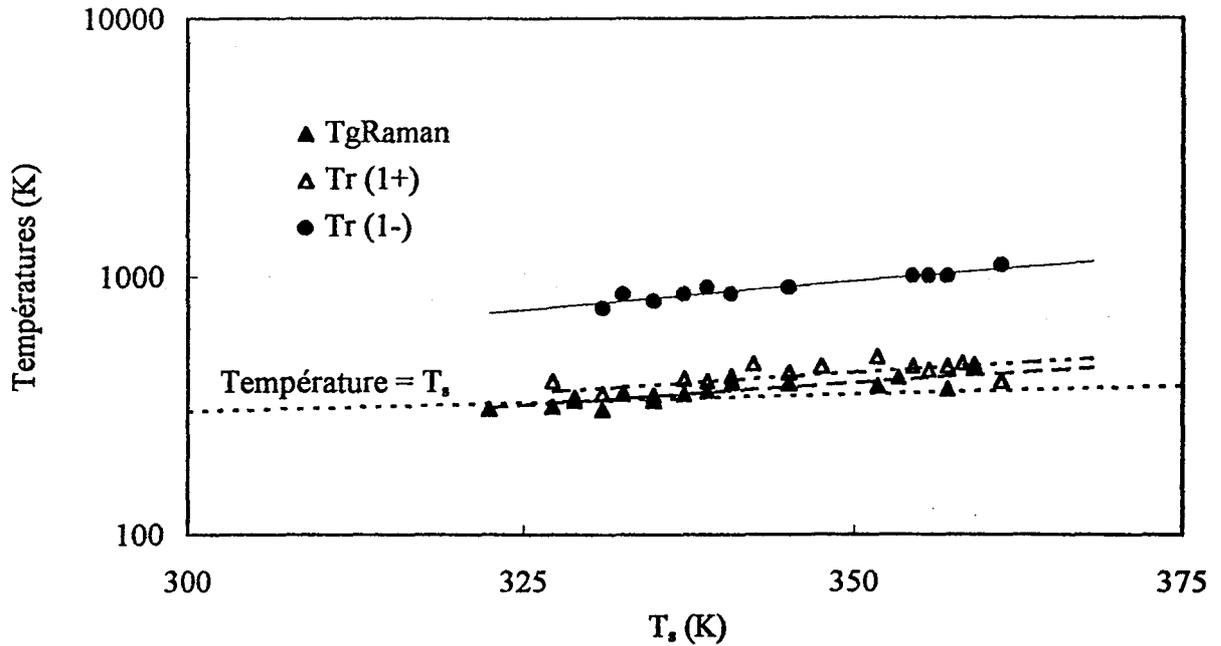
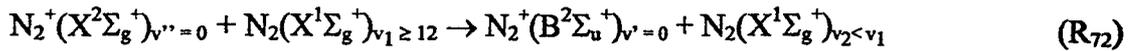


Figure VI.9 : Variations de  $T_r(1^-)$ ,  $T_r(1^+)$  et  $T_{gRaman}$  en fonction de  $T_s$ .

En post-décharge, la mécanistique est régie de façon prépondérantes par les collisions entre espèces neutres. La réaction qui conduit à la formation de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ , dans l'IS est :



Les niveaux d'énergie des espèces mis en jeu dans les émissions (1) et (1<sup>+</sup>) sont représentés sur la figure VI.10.

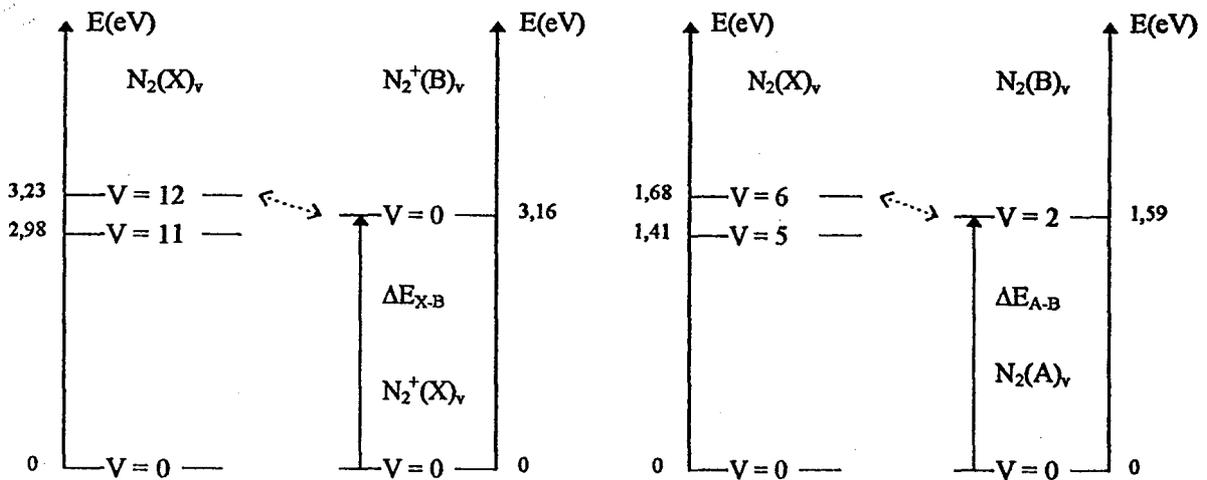
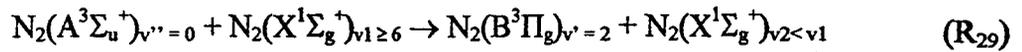


Figure VI.10 : Diagramme d'énergie potentielle des niveaux mis en jeu dans les émissions (1<sup>+</sup>) et (1)

## Chapitre VI

La valeur minimale de  $v_1$  est 12 car elle correspond à l'énergie minimale,  $\Delta E_{X-B}$ , nécessaire pour que la transition de l'état  $N_2^+(X)$  vers l'état  $N_2^+(B)$  s'effectue vers le niveau  $v' = 0$ . L'excès minimal d'énergie ( $\sim 0,07$  eV) se répartit entre les deux espèces moléculaires produites, principalement sous forme d'énergie de rotation, puis sous forme d'énergie thermique. Les échanges rotation-translation s'opèrent par processus collisionnels si le temps de vie radiatif de l'espèce considérée,  $\tau_{rad(1^-)} = 8,8.10^{-8}$  s [Gilmore 1], est plus long que le temps  $\tau_c$  séparant deux collisions.

Le raisonnement est analogue pour l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)_{v'=2}$  excitée dans l'IS suivant la réaction :



L'excès d'énergie est d'environ 0,09 eV. Le temps de désexcitation radiative pour  $N_2(B^3\Pi_g)_{v'=2}$  est  $\tau_{rad(1^+)} = 23.10^{-6}$  s [Gilmore 1].

L'interaction entre deux espèces 1 et 2, ayant respectivement des vitesses  $\bar{V}_1$  et  $\bar{V}_2$ , des masses moléculaires  $m_1$  et  $m_2$ , et des rayons apparents  $r_1$  et  $r_2$ , est représentée par la fréquence moyenne de collision  $\nu_{c12}$  de deux espèces 1 et 2.

La valeur de  $\tau_c$  est estimée grâce à la théorie cinétique des gaz par :

$$\tau_c = \langle \nu_{c12} \rangle^{-1} \quad (VI.1)$$

où :

$$\langle \nu_{c12} \rangle \sim n_2 \cdot \langle \sigma_{12} \rangle \cdot \langle V_{12} \rangle \quad \text{avec } \sigma_{12} \text{ constant} \quad (VI.2)$$

où  $n_2$  est la concentration volumique des espèces 2 calculée à partir de la loi des gaz parfaits (équation V-19), où  $\langle \sigma_{12} \rangle$  est la section efficace de collision déterminée en considérant le modèle des boules de billard :

$$\langle \sigma_{12} \rangle = \pi \cdot (r_1^2 + r_2^2) \quad (VI.3)$$

$\langle V_{12} \rangle$  est la vitesse moyenne donnée par la théorie cinétique des gaz :

## Chapitre VI

$$\langle v_{12} \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot k_B \cdot T_g}{\pi \cdot \mu}} \quad (\text{VI.4})$$

où :  $\mu$  est la masse réduite définie par :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (\text{VI.5})$$

La fréquence de collision devient:

$$\langle v_{cl2} \rangle \sim \frac{p_{N_2}}{k_B \cdot T_g} \cdot \pi \cdot (r_1^2 + r_2^2) \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k_B \cdot T_g}{\pi \cdot \mu}} \quad (\text{VI.6})$$

Pour  $p_{N_2} = 330 \text{ Pa}$ , un rayon apparent de l'ordre de  $2 \text{ \AA}$  donc une section efficace de l'ordre de  $25 \text{ \AA}^2$  pour chaque espèce  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  et  $N_2(B^3\Pi_g)$ , on obtient :

$$\tau_c \text{ (s)} = 1,21 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{T_g \text{ (K)}} \quad (\text{VI-7})$$

A 400 K, température typique en post-décharge déduite des spectres Raman, le temps séparant deux collisions ( $\tau_{c(400 \text{ K})} = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ ) est grand devant le temps de vie radiatif de l'espèce  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ . Celle-ci peut émettre avant d'avoir pu dissiper son excès d'énergie par collision à l'inverse de  $N_2(B^3\Pi_g)$  ( $\tau_{rad(1^+)} \gg \tau_{c(400 \text{ K})}$ ). Ces considérations simples permettent de comprendre qualitativement pourquoi la température de rotation  $T_r(1^-)$  reste supérieure à  $T_r(1^+)$  et à  $T_{gRaman}$  en post-décharge. Cet écart pourrait également être attribué en partie à la variation de la densité ionique sur le diamètre, phénomène affectant peu les espèces neutres.

En décharge, le système ( $2^+$ ) conduit à  $T_g \sim 800 \text{ K}$  pour les deux sources d'excitation micro-onde. La durée séparant alors deux collisions ( $\tau_{c(800 \text{ K})} = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ ) est grande devant le temps de vie radiatif de l'espèce  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  ( $\tau_{rad(1^-)} = 8,8 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ ). Celle-ci émet donc avant d'avoir pu subir des collisions. A l'inverse :  $\tau_{rad(1^+)} = 23 \cdot 10^{-6} \text{ s} \gg \tau_{c(800 \text{ K})} = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ s}$  ce qui signifie que  $N_2(B)$  subit des collisions avant d'émettre et a donc le temps de se thermaliser.

## Chapitre VI

La température estimée d'après le premier système positif semble être une représentation plus juste de la température du plasma que celle déduite du premier système négatif. Néanmoins, les mesures effectuées à partir de  $1^+$  nécessitent d'être améliorées car la résolution expérimentale ne coïncide pas strictement avec la résolution théorique du calcul du spectre [Hochard 1].

### 6. Profil de température de la surface extérieure du tube à décharge

La température de la surface extérieure du tube  $T_s$  est une information supplémentaire qui pourrait éventuellement permettre par un modèle mathématique de remonter à la température de la surface intérieure du tube. Cette information est très importante, notamment pour la modélisation de l'IS. La sonde de température étant fixée sur le tube, aucune mesure de  $T_s$  n'a été réalisée dans la zone correspondant à la décharge. Les profils obtenus aux deux fréquences sont représentés sur les figures VI.11 et 12.

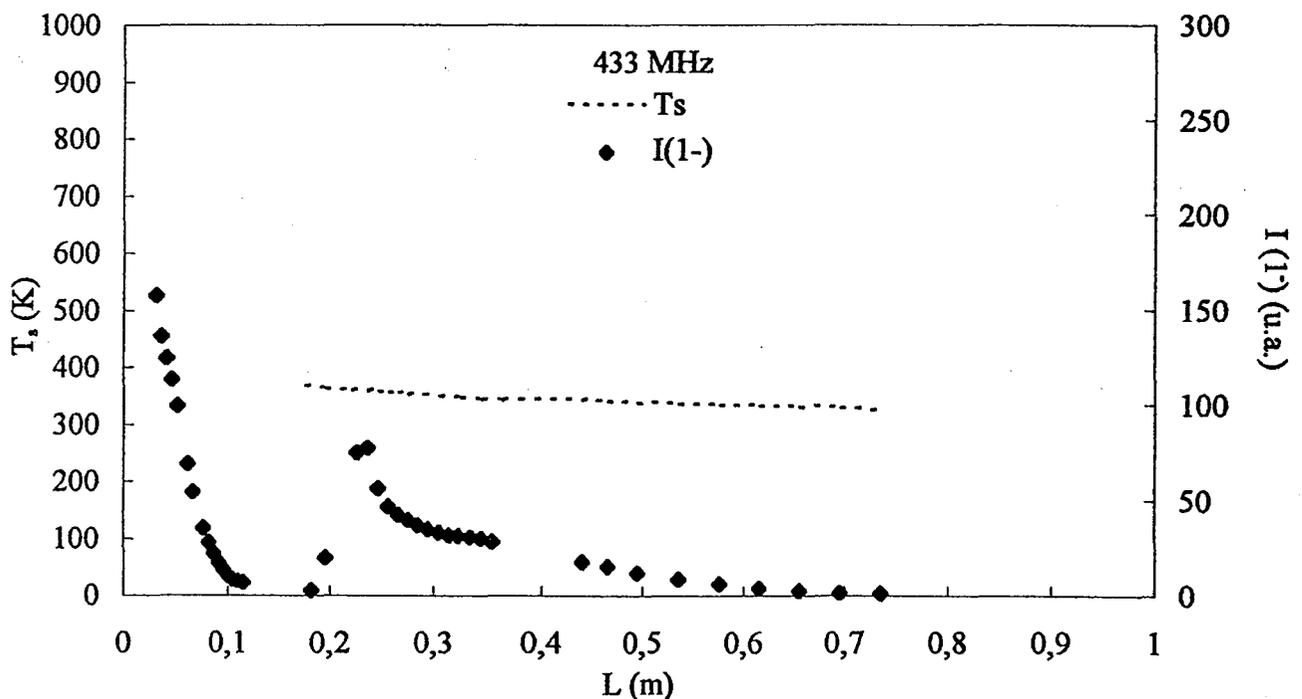


Figure VI.11 : Profils de  $T_s$  et  $I(1^-)$  en fonction de  $L$  à la fréquence de 433 MHz

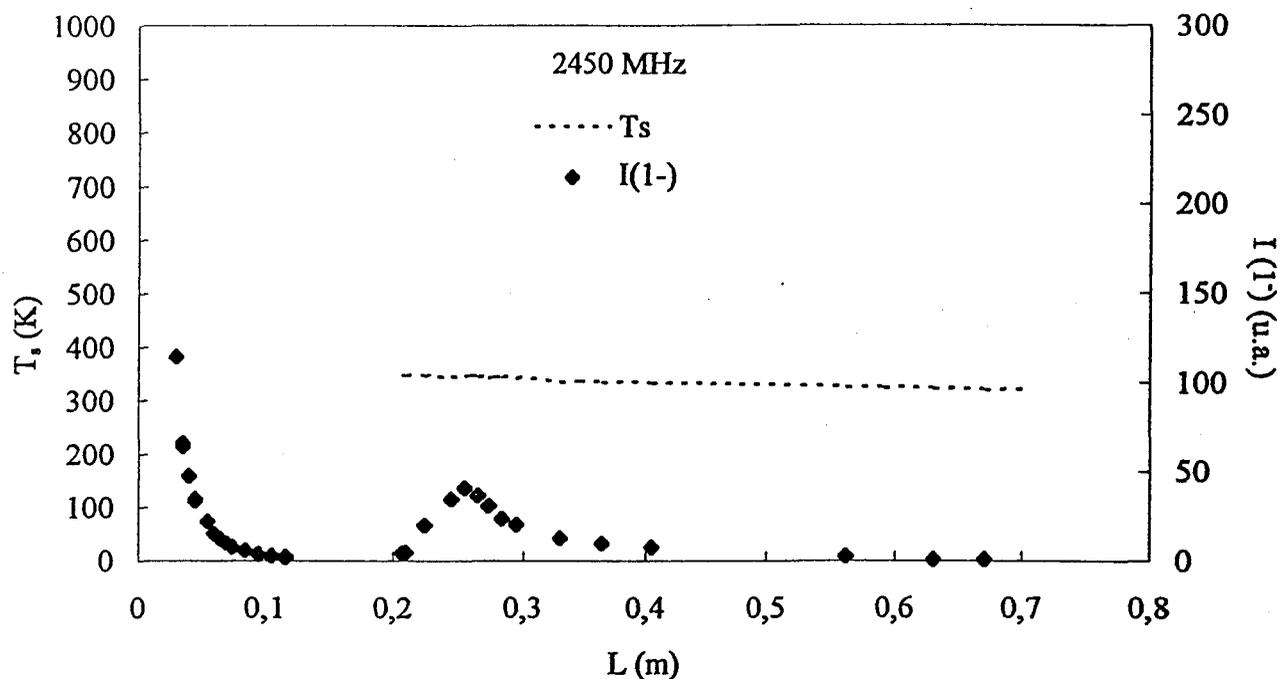


Figure VI.12 : Profils de  $T_s$  et  $I(1^-)$  en fonction de  $L$  à la fréquence de 2450 MHz

Il apparaît que  $T_s$  varie aux deux fréquences dans une gamme de température de  $\sim 300$  à  $\sim 400$  K. Sa variation est quasi-linéaire,  $T_s$  décroît quand  $L$  augmente, résultat semble-t-il évident mais contredisant Bass [Bass 1] qui suggérait une élévation de  $T_s$ , appréciée au toucher, au niveau de l'IS.

## 7. Etablissement des profils "définitifs"

La superposition des différents profils de températures permet d'établir un profil de  $T_g$  pour chaque fréquence représenté figures VI.13 et 14. Un profil moyen de  $T_g$  est tracé aux deux fréquences. Il est raisonnable de penser que  $T_s$  est toujours inférieure ou égale aux températures associées au gaz.

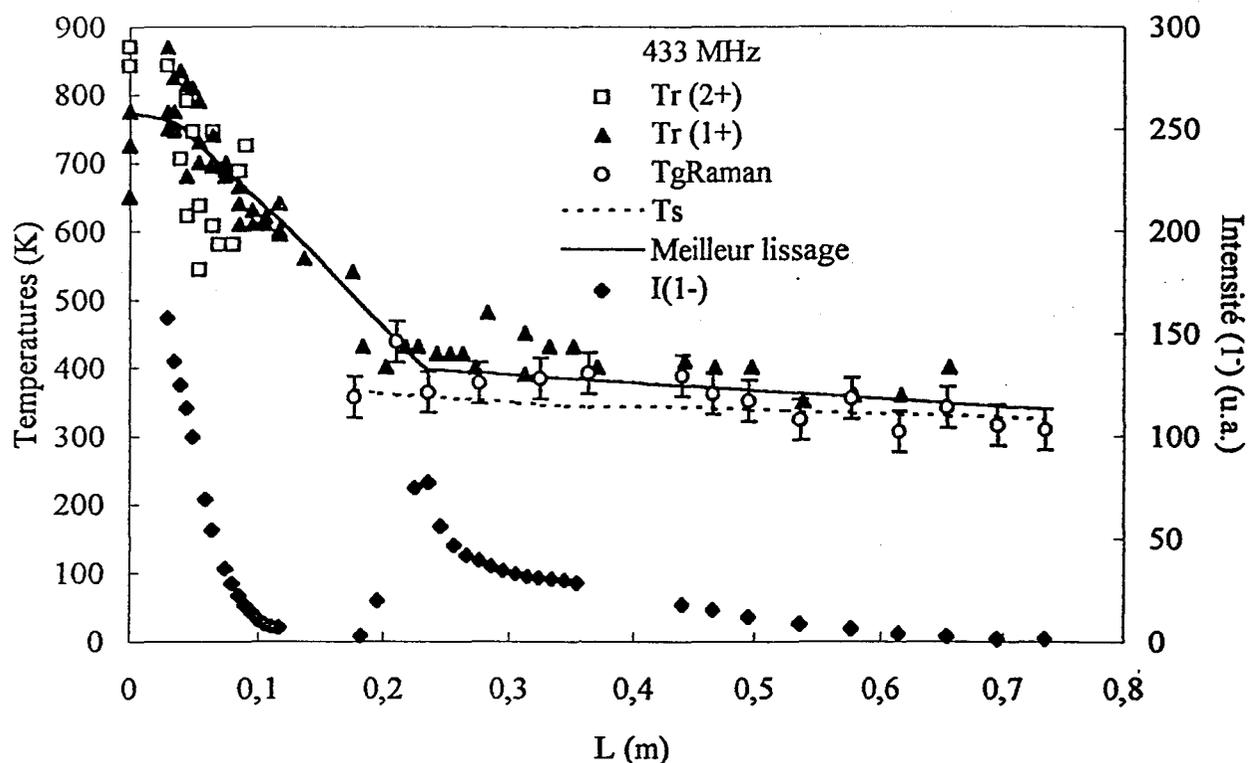


Figure VI.13 : Profil de  $T_g$  à la fréquence de 433 MHz prenant en compte toutes les mesures de températures

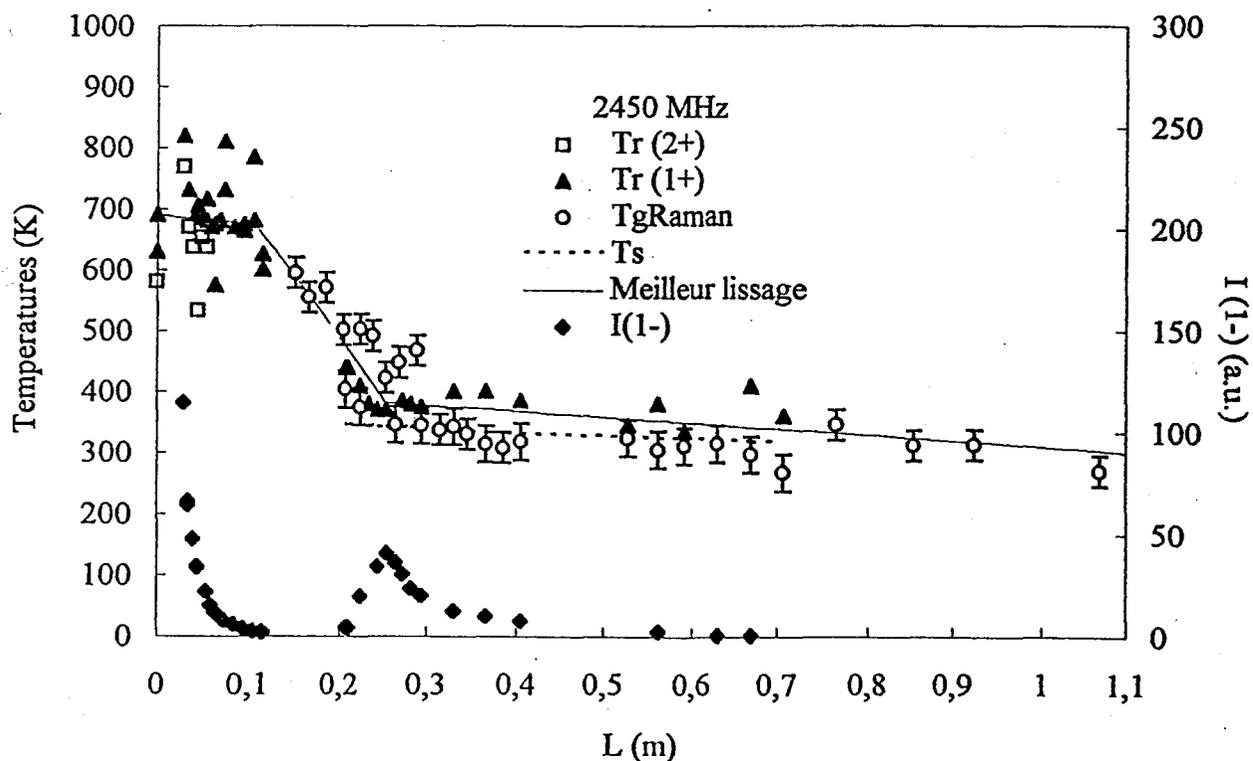


Figure VI.14 : Profil de  $T_g$  à la fréquence de 2450 MHz prenant en compte toutes les mesures de températures

## Chapitre VI

Ces profils de  $T_g$  présentent les particularités suivantes :

- La valeur de  $T_g$  est considéré comme pratiquement constante dans les zones de décharge :  $\sim 780$  K à 433 MHz et  $\sim 700$  K à 2450 MHz.
- une décroissance linéaire, à 2450 MHz, de  $T_g$  de la fin de la décharge jusqu'à  $L_{max}$ ,
- une quasi-constance de  $T_g$  aux alentours de 400 K dans l'IS pour tendre ensuite vers 300 K en PDL.

D'après les figures VI.13 et VI.14, il apparaît que la mesure de  $T_s$  soit suffisante pour évaluer la température du gaz  $T_g$  à  $\pm 50$  K dans l'IS. Ce résultat n'a jamais été mentionné. Notons que l'étude à 2450 MHz a été réalisée jusqu'à  $L \sim 1,1$  m tandis que pour la source 433 MHz, elle a été limitée à  $L \sim 0,75$  m. Le profil de température obtenu présente des similitudes avec celui proposé par Normand-Chave [Normand-Chave 1] (page 54). En effet  $T_g$  présente :

- un plateau en décharge
- une décroissance de la fin de la décharge jusqu'à  $\sim T_g/2$  mais ce gradient se répartit sur une distance plus grande que celle annoncée figure I.8 (page 54).
- la température dans l'IS est surestimée (500 K) comparée à la valeur de 400 K trouvée expérimentalement.

Néanmoins, le profil modèle proposé par Normand Chave (figure I.8) [Normand Chave 1] montre que la valeur  $T_{gap} / 2$  est obtenue en fin de décharge à la position  $L = a$ . Ceci est en opposition avec nos résultats. En effet, la valeur mesurée  $T_{gap}$  étant de l'ordre de 800 K, la valeur de 400 K n'est pas obtenue en queue de décharge mais au voisinage de  $L_{max}$ .

### 8. Performances de la méthode de détermination de $T_{gRaman}$ par SRS

Dans les conditions  $P_u = 100$  W,  $P_{N_2} = 340 \pm 15$  Pa,  $Q_{N_2} = 1,46 \pm 0,07$  NL.min<sup>-1</sup>, 433 MHz, un profil de  $T_{gRaman}$  a été établi. En effet, les émissions de  $I(1)$  enregistrées étant d'intensité très faible, l'exploitation des spectres obtenus par SOE est impossible pour évaluer

les températures de rotation des différents émetteurs. La méthode de détermination des températures à l'aide du dispositif SRS conduit à proposer un profil de  $T_{gRaman}$  représenté sur la figure VI.15.

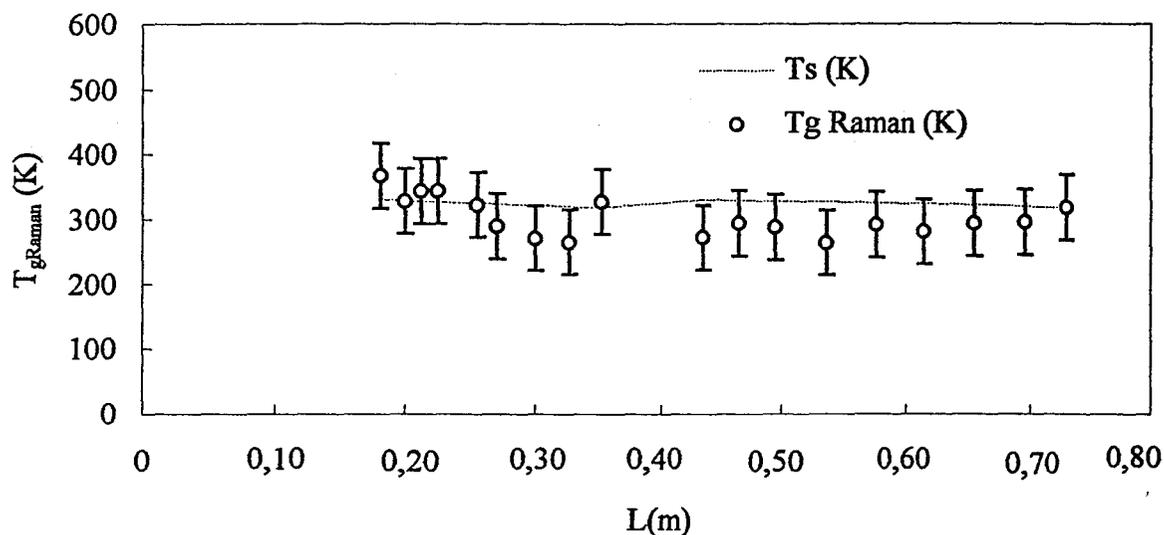


Figure VI.15 : Variations de  $T_{gRaman}$  en fonction de  $L$  à la fréquence de 433 MHz,  
 $P_u = 100$  W,  $P_{N_2} = 340 \pm 15$  Pa,  $Q_{N_2} = 1,46 \pm 0,07$  NL.min<sup>-1</sup>

Cette méthode s'avère très intéressante car elle permet d'obtenir des profils de température de gaz en l'absence de spectres obtenus par SOE pourvu que l'on connaisse le profil de pression.

## 9. Conclusion

Dans ce chapitre sont rapportés les résultats des différentes mesures de température de gaz dans le diazote en écoulement suivant les techniques décrites au chapitre V. Cette étude présente l'intérêt et l'originalité de mettre en oeuvre une multiplicité de méthodes de mesure de la température cinétique du gaz dans un système en écoulement.

En décharge, les valeurs des températures de rotation des espèces  $N_2(C^3\Pi_u)$  ( $T_r(2^+)$ ) et  $N_2(B^3\Pi_g)$  ( $T_r(1^+)$ ) sont comparables. Les profils de  $T_r(1^+)$  établis par Spectroscopie Optique d'Emission et de température du gaz déduite par spectroscopie Raman Spontanée (SRS)  $T_{gRaman}$  sont cohérents en post-décharge, ce qui valide la méthode originale de mesure de  $T_g$

## Chapitre VI

proposée par cette dernière technique. La concordance des valeurs de la température du gaz obtenues par plusieurs mesures permet l'établissement d'un profil unique de  $T_g$  pour les deux sources d'excitation micro-onde. En effet, la température ainsi déterminée :

- dans la décharge est de l'ordre de 700 K (2450 MHz) à 800 K (433 MHz),
- présente une décroissance de la fin de la décharge à  $L_{max}$  suivie d'une variation linéaire, le changement de pente de  $T_g$  en fonction de  $L$  coïncidant avec la position où les intensités des émissions sont maximales :  $L_{max}$ .
- a une valeur pratiquement constante autour de 400 K dans l'IS.

Cette dernière détermination constitue un apport original à la caractérisation de l'IS.

Toutefois, les valeurs de température du gaz déterminées à une distance  $L$  donnée de la décharge par l'ensemble de ces techniques diffèrent d'un facteur de l'ordre de 2 à 3 avec celles déduites de la température de rotation de l'ion  $N_2^+$ . On peut apporter une explication simple à ce désaccord grâce à des considérations relatives à la théorie cinétique des gaz. En effet, il est possible d'évaluer la durée de vie des espèces émettrices  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  à partir de la durée moyenne séparant deux collisions. Il en résulte que  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  peut émettre avant d'avoir subi une collision contrairement à l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$ , et n'a donc pas le temps de se thermaliser.

D'autre part, un profil de  $T_g$  établi par SRS dans des conditions où les intensités des émissions sont très faibles montrent l'attrait de cette technique pour établir des profils de température de gaz diatomique en l'absence d'émission.

Les fréquences d'excitation 433 et 2450 MHz influent peu sur le profil de  $T_g$ .

La modélisation analytiques nécessite la connaissance du couple  $(T_g, \theta_1)$ . Il est maintenant nécessaire d'établir les profils de  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  pour étudier l'évolution de l'excitation vibrationnelle de cette espèce.

## CHAPITRE VII : Excitation vibrationnelle de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$

La détermination de la température de Treanor  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  en post-décharge est réalisée à partir des spectres obtenus par Spectroscopie Raman Spontanée. Aucune mesure n'étant effectuée par cette méthode en décharge, la valeur de  $\theta_1$  dans cette zone est estimée grossièrement à partir de la température de vibration de  $N_2(C^3\Pi_u)$ . La validité de cette approximation est discutée et des profils longitudinaux de  $\theta_1$  tracés.

La connaissance du profil de la température cinétique du gaz, établi au chapitre VI, permet pour les deux sources d'excitation de connaître les couples de valeurs de  $T_g$  et de  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  pour chaque valeur de  $L$ . Les évolutions spatiales comparées du rapport  $\frac{\theta_1}{T_g}$  sont étudiées pour les deux sources d'excitation micro-onde.

D'autre part, les Fonctions de Distribution Vibrationnelle de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  pour les premiers niveaux vibrationnels sont construites à partir des spectres Raman aux deux fréquences étudiées. Celles-ci sont comparées à celles calculées à l'aide de différents modèles analytiques (Treanor, Caledonia, Gordiets) décrits précédemment. Nous verrons que ce dernier modèle peut constituer la base d'une approche qualitative nécessaire à la compréhension de la cinétique de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ .

Le modèle tronqué de Gordiets permet alors de calculer les Fonctions de Distribution Vibrationnelle de cette espèce. En première approche, l'énergie vibrationnelle moyenne par molécule peut alors être calculée et les profils longitudinaux correspondant aux deux fréquences d'excitation micro-onde sont établis. Une discussion sur la validité physique des profils obtenus et une comparaison de ces derniers sont alors réalisées pour les deux sources d'excitation. Ceux-ci sont comparés au profil du rapport des valeurs de températures  $\frac{\theta_1}{T_g}$  déterminées expérimentalement. L'utilisation de la Spectroscopie Raman Spontanée pour l'étude d'une post-décharge de diazote en présence de l'IS constitue une approche nouvelle et a permis de mener une réflexion sur les mécanismes réactionnels régissant ce milieu.

## 1. Profils de la température de Treanor de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ dans la post-décharge

En post-décharge, les spectres obtenus par SRS permettent de tracer le profil de  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  pour les deux sources d'excitation micro-onde. Il s'agit de la première série de mesures donnant le profil pratiquement complet de  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  dans un système de décharge micro-onde dans le diazote en écoulement. Les résultats sont présentés pour les conditions expérimentales données au chapitre V. La conception du montage et la durée importante nécessaire aux enregistrements par SRS imposaient d'établir ces profils sur plusieurs jours de manipulations. Ainsi, plusieurs profils ont-ils été établis dans l'IS et complétés en PDL lors d'une autre journée. Sur les figures VII.1 (a b c) et VII.2 (a, b, c et d), relatives aux différents profils tracés, on remarque que pour les deux fréquences,  $\theta_1$  décroît lorsque L augmente. Néanmoins,  $\theta_1$  conserve une valeur élevée (supérieure à 2500 K) au moins sur une longueur de 1 m après le gap. Il s'est avéré que le lissage des points expérimentaux par une loi de type exponentiel pour les valeurs de L supérieures à 0,14 m (2450 MHz) et 0,18 m (2450 MHz et 433 MHz) permettait d'obtenir le meilleur coefficient de confiance. Pour faciliter la comparaison de ces courbes, leurs équations sont toutes ramenées à la même valeur de 0,18 m.

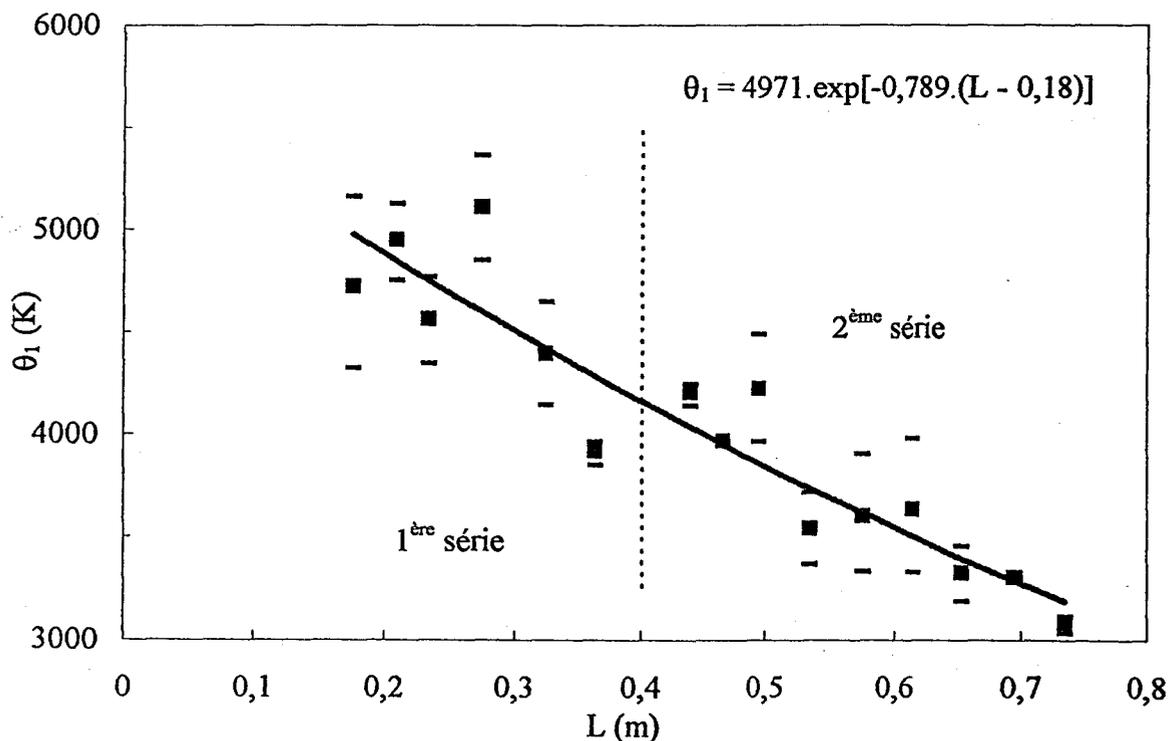


Figure VII.1.a : Profil (1) représentant l'évolution de  $\theta_1$  en fonction de L pour la source 433 MHz

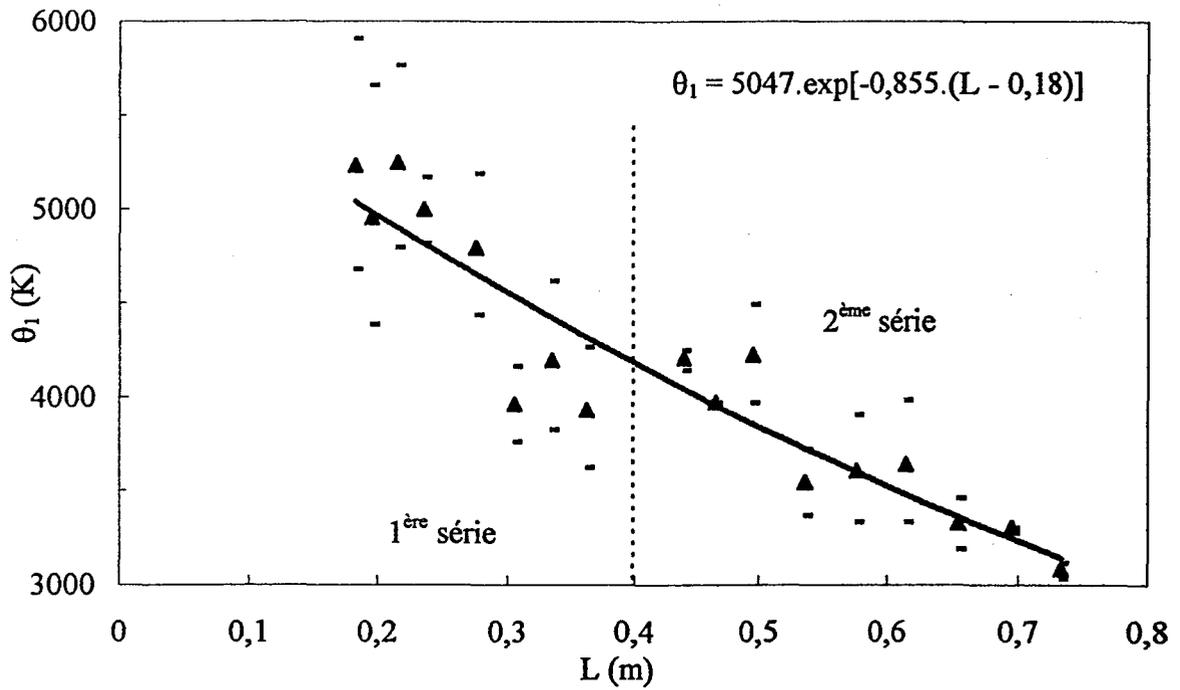


Figure VII.1.b : Profil (2) représentant l'évolution de  $\theta_1$  en fonction de L pour la source 433 MHz

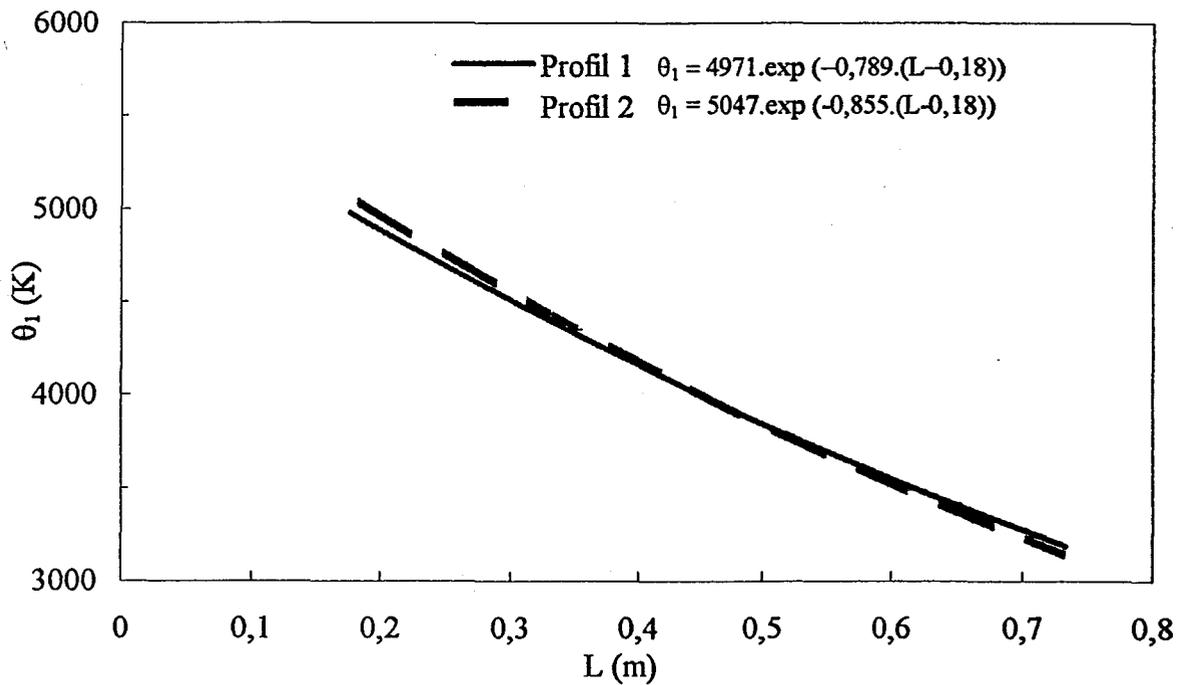


Figure VII.1.c : Profils (1) et (2) lissés par une loi exponentielle représentant l'évolution de  $\theta_1$  en fonction de L pour la source 433 MHz.

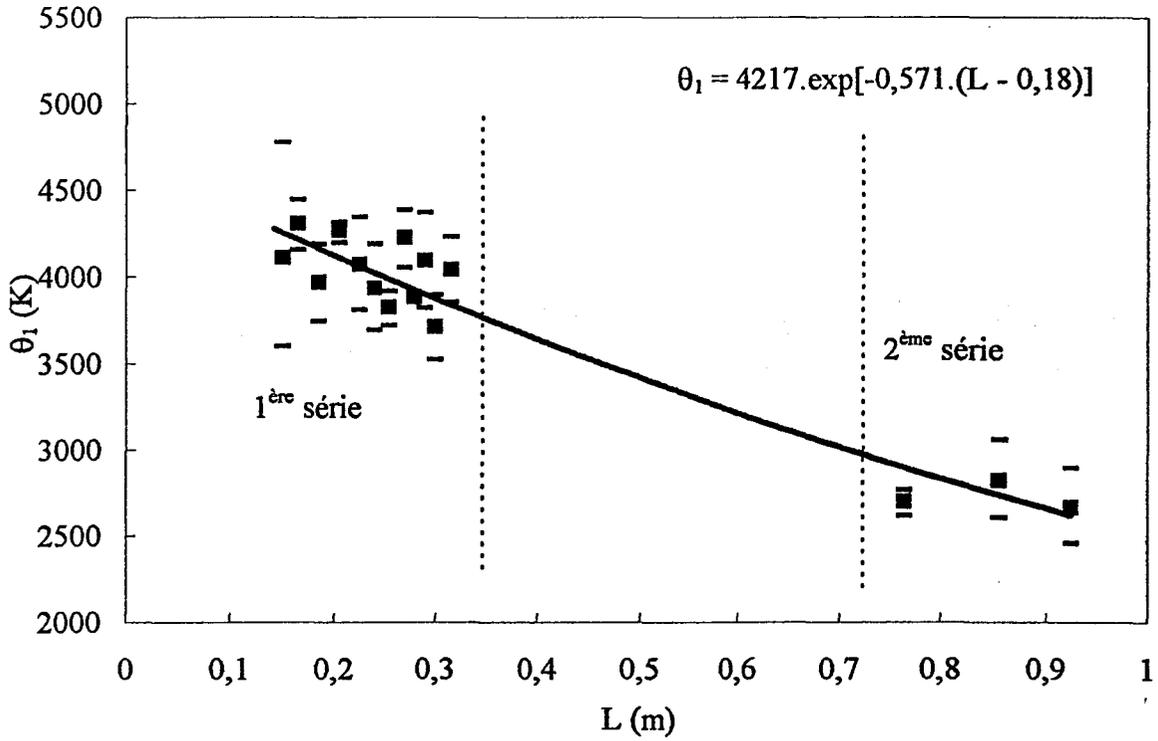


Figure VII.2.a : Profil (1') représentant l'évolution de  $\theta_1$  en fonction de L pour la source 2450 MHz

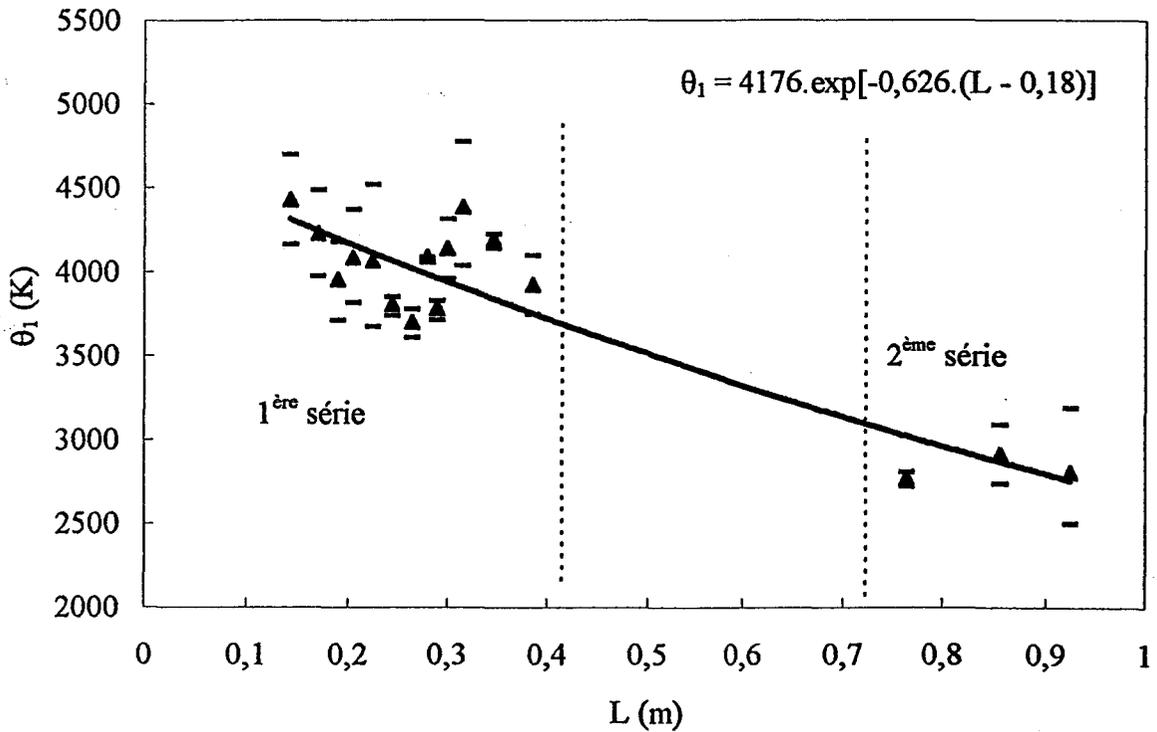


Figure VII.2.b : Profil (2') représentant l'évolution de  $\theta_1$  en fonction de L pour la source 2450 MHz

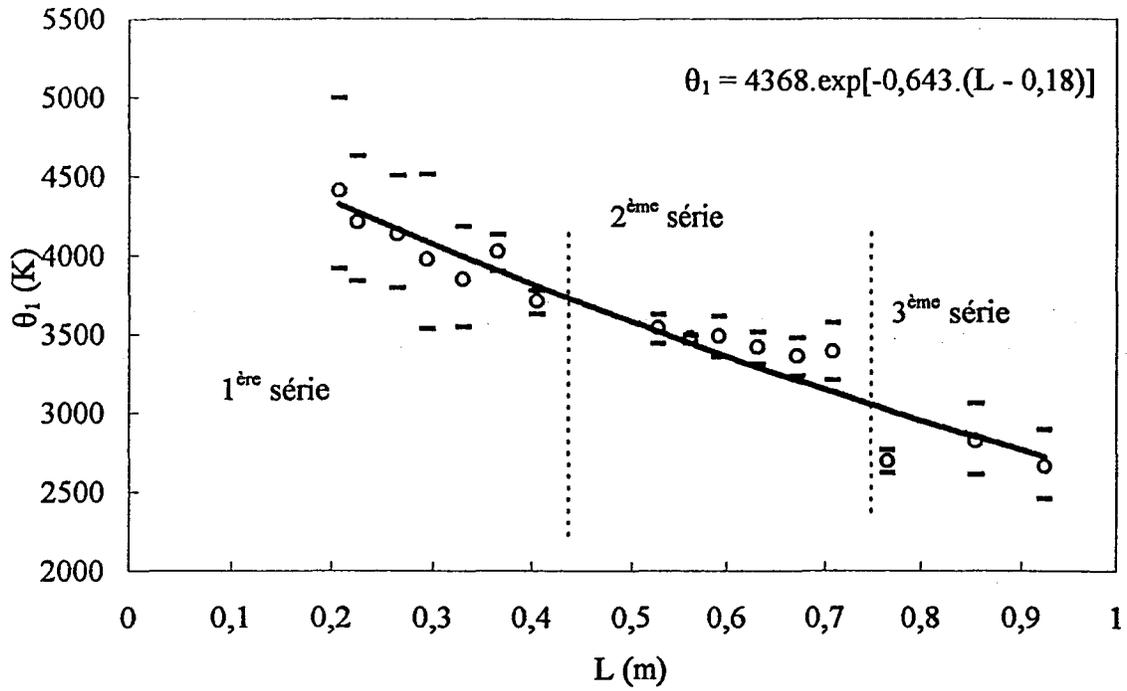


Figure VII.2.c : Profil (3') représentant l'évolution de  $\theta_1$  en fonction de L pour la source 2450 MHz

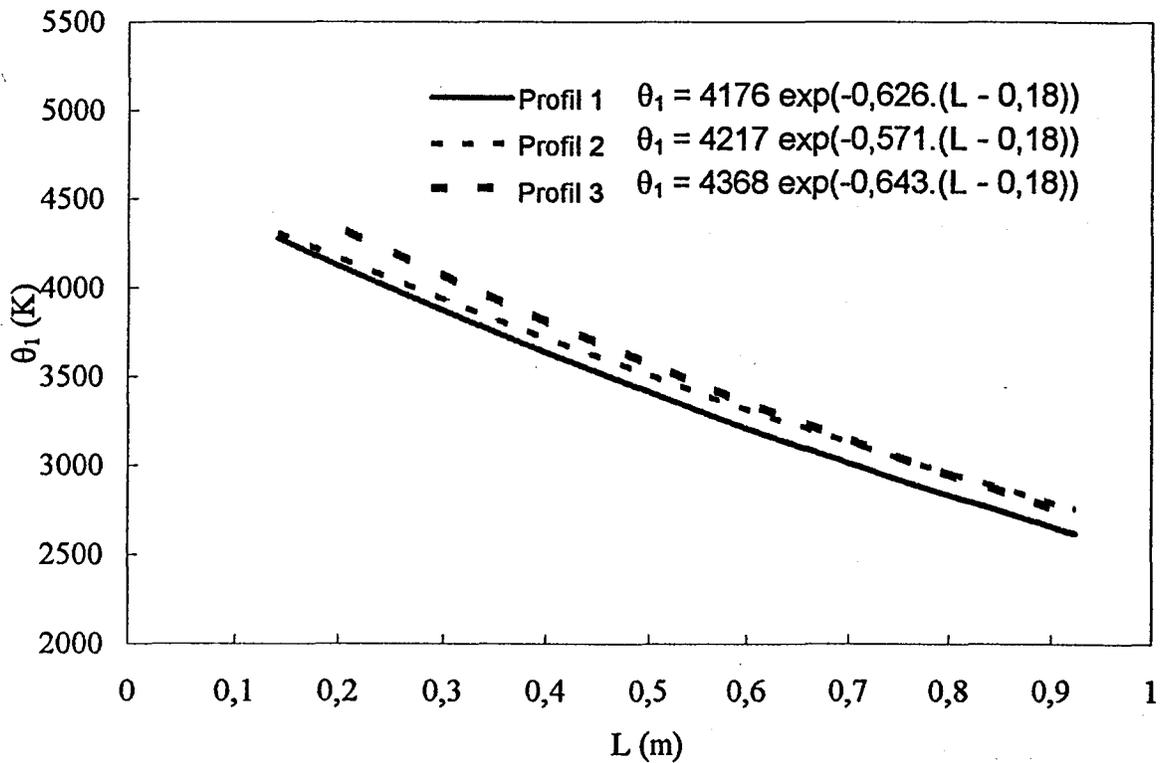


Figure VII.2.d : Profil (1'), (2') et (3') lissés par une loi exponentielle représentant l'évolution de  $\theta_1$  en fonction de L pour la source 2450 MHz

Les valeurs de  $\theta_1$  varient entre environ 5000 K en fin d'ES et 3000 K vers la PDL ( $L \sim 0,7$  m) pour la source 433 MHz et 4400 à 3000 K pour l'excitation à 2450 MHz. Les valeurs obtenues à longues distances sont en accord avec les 3000 K mesurés par DRASC par Massabieaux et al [Massabieaux 1] à des temps équivalents de post-décharge de l'ordre de  $10^{-2}$  s, comparables aux nôtres. Ces résultats expérimentaux mettent ainsi en évidence une excitation vibrationnelle importante même à des valeurs de  $L$  de l'ordre de 1 m. L'incertitude sur les valeurs de  $\theta_1$  croît lorsque les valeurs de  $L$  décroissent. Cependant, la valeur moyenne de  $\Delta\theta_1$  pour ces différents profils (figures VII.1 et VII.2) est toujours comprise entre 200 et 300 K.

Les équations données par le lissage choisi montrent que dans l'IS, les valeurs de  $\theta_1$  sont supérieures, à  $L$  donné, pour la fréquence d'excitation 433 MHz par rapport à celles obtenues pour 2450 MHz. Ces valeurs deviennent comparables vers la PDL. Ceci constitue un résultat a priori étonnant mais reproductible. Ce point sera discuté au paragraphe 4. Cette constatation est établie en modifiant les conditions expérimentales. Par exemple, pour une puissance utile de 200 W, une allure et un positionnement relatifs comparables des deux courbes  $\theta_1 = f(L)$  sont observables sur la figure VII.3.

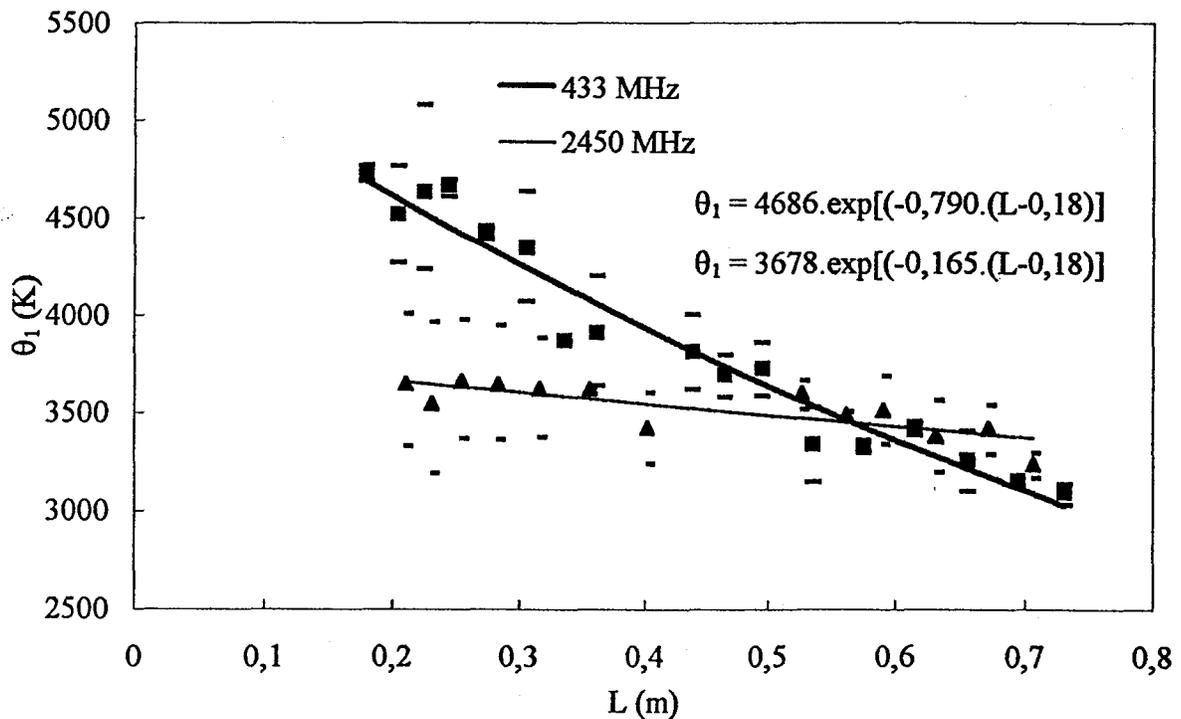


Figure VII.3 : Comparaison des profils  $\theta_1 = f(L)$  pour les sources 433 MHz et 2450 MHz,  $P_u = 200$  W

Le lissage par une loi exponentielle des points expérimentaux est également possible pour  $0,18 \text{ m} \leq L \leq 0,75 \text{ m}$ . L'écart entre les deux profils de  $\theta_1$  croît lorsque  $L$  diminue et est pratiquement négligeable au delà de  $L \sim 0,4 \text{ m}$ .

L'écart entre les valeurs de  $\theta_1$  observées avec les deux sources d'excitation à  $L$  et  $P_e$  données provient d'une différence de caractéristique des décharges. En effet, bien que les cavités micro-ondes aient été conçues pour être les plus semblables possibles, il semble que les processus de création de plasma présentent des différences. La longueur de décharge, estimable sur les profils d'intensité d'émission (figure V.1) et la distribution radiale des émissions visibles appréciée par simple observation visuelle de chaque décharge sont différentes.

Nous tenterons tout au long de ce chapitre d'apporter une réponse aux questions que soulèvent ces observations.

## 2. Estimation de la température de Treanor de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ en décharge

La détermination de  $\theta_1 N_2(X^1\Sigma_g^+)$  par SRS n'est pas possible dans le corps des décharges avec le dispositif expérimental actuel. Néanmoins, comme il est rappelé dans le chapitre I, il est possible d'évaluer sa valeur en décharge à partir de la température vibrationnelle  $T_v(2^+)$  de  $N_2(C^3\Pi_u)$  estimée avec une incertitude de  $\pm 1000 \text{ K}$ . Les profils de  $T_v(2^+)$ , déduits des spectres du second système positif du diazote, sont représentés figures VII.4 et 5.

Aux deux fréquences, ces températures sont comprises entre environ 10000 et 14000 K dans la décharge. Le rapprochement des températures  $\theta_1$  et  $T_v(2^+)$  n'est envisageable que si l'excitation de l'état  $C^3\Pi_u$  se fait essentiellement par impact électronique direct [De Benedictis 4, Popa 1] depuis l'état fondamental.  $T_v(2^+)$  peut être reliée à  $\theta_1$  si la fonction de distribution en énergie des électrons ayant une énergie supérieure à l'énergie de seuil est connue. Cette information ne nous étant pas accessible pour l'instant, une étude réalisée au laboratoire GePIFReM par Supiot [Blois 2] permet d'estimer la validité de l'approximation  $T_v(2^+) \sim \theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  en fonction de l'énergie des électrons. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure VII.6. La Fonction de Distribution en Energie des Electrons, en décharge dans  $N_2$  ne suit pas une loi de type Maxwell-Boltzmann. Toutefois, sa forme pour la queues des hautes énergies ( $> 10 \text{ eV}$ ) peut être grossièrement décrite par une loi de ce type

comme le suggèrent les allures des fonctions de distribution mentionnées dans de nombreux articles [Tatarova 1, Nagpal 1, Gorse 2].

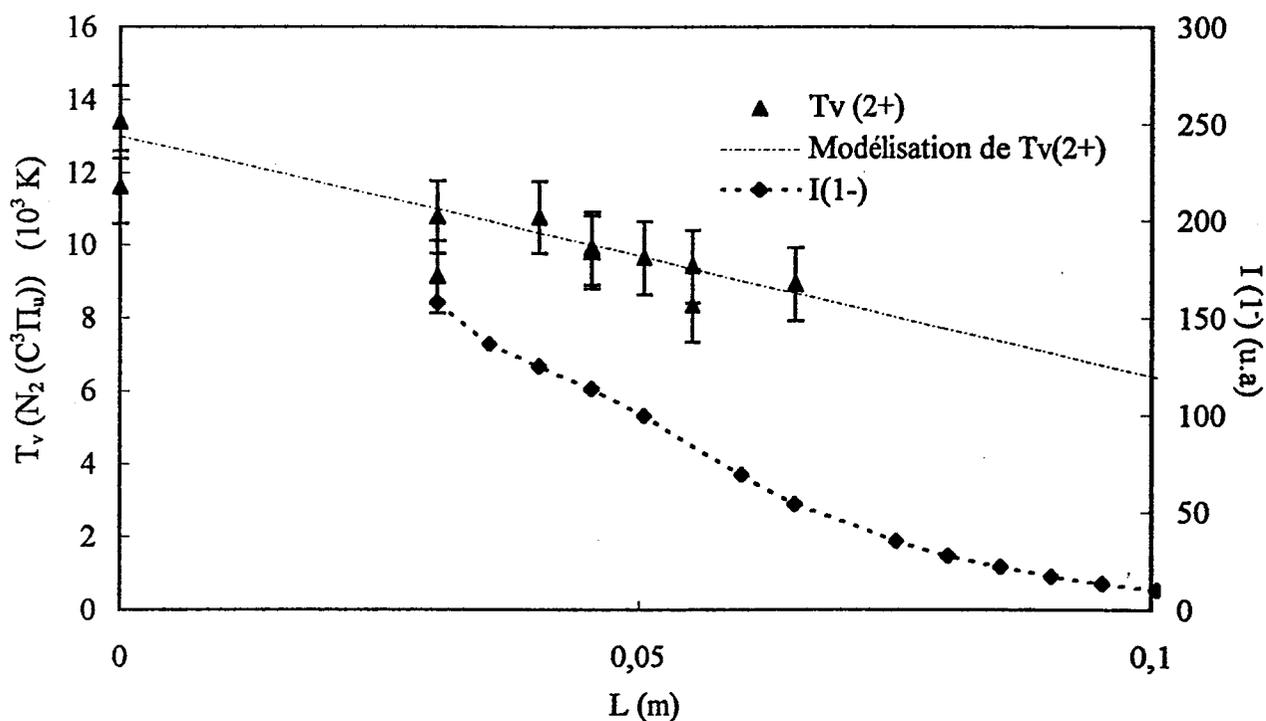


Figure VII.4 : Profil de  $T_v(2^+)$  obtenu à la fréquence 433 MHz

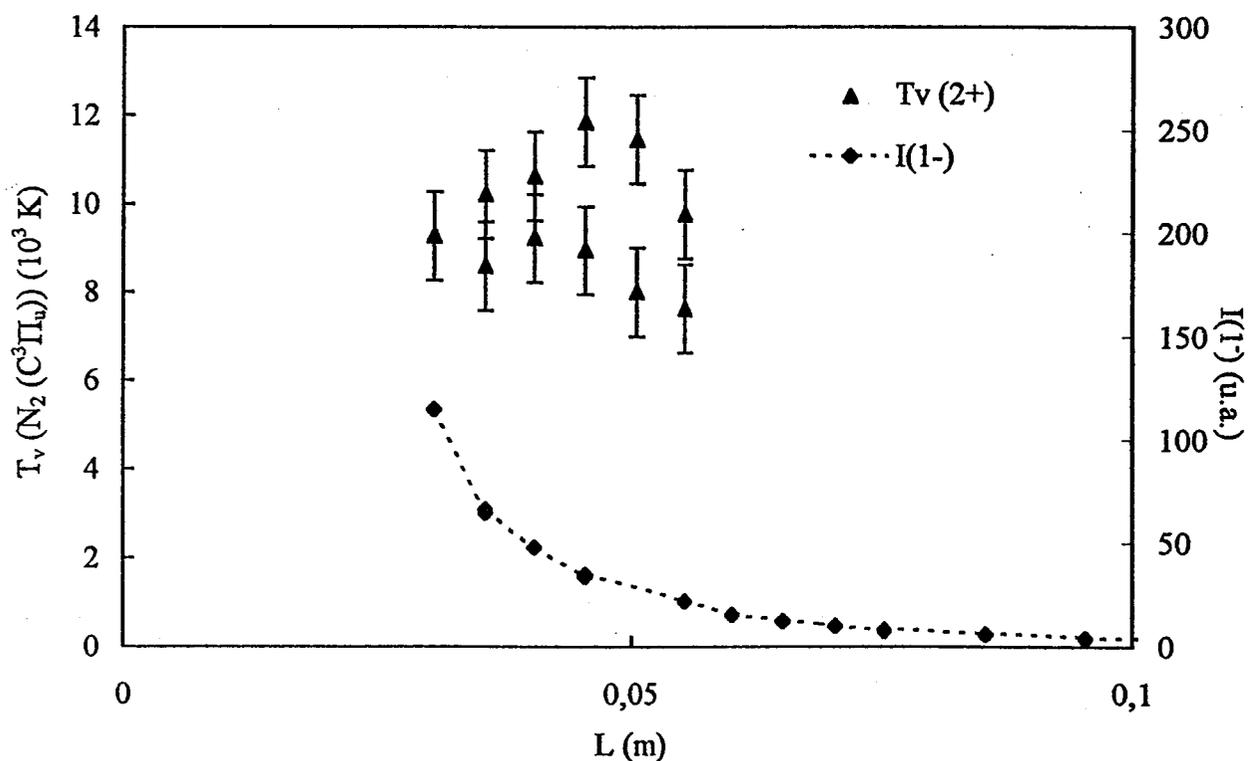


Figure VII.5 : Profil de  $T_v(2^+)$  obtenu à la fréquence 2450 MHz

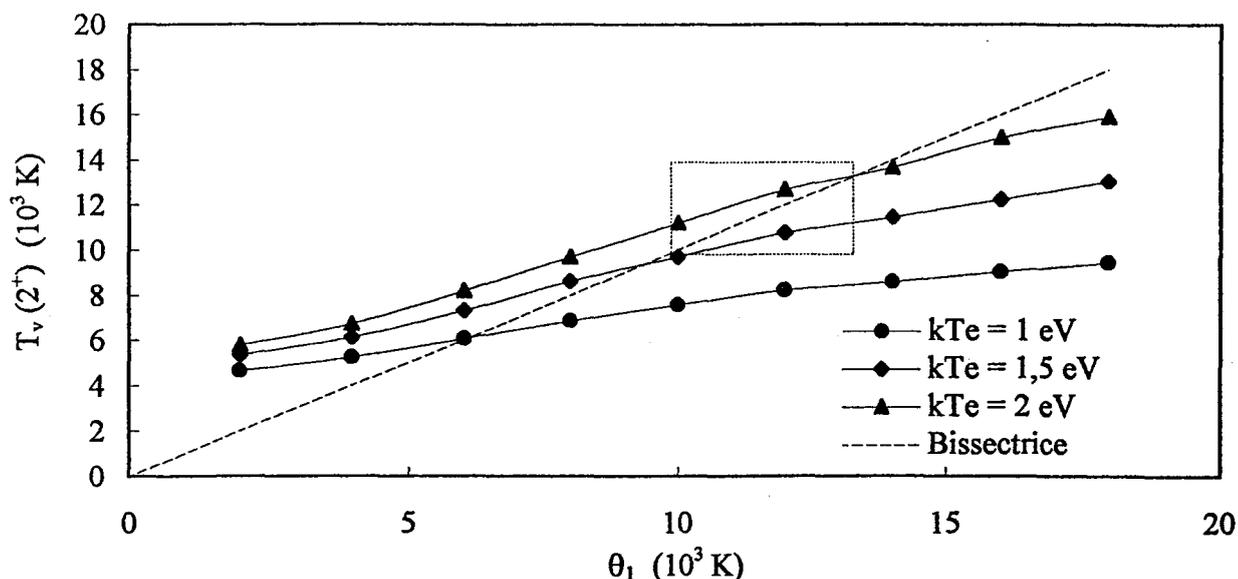


Figure VII.6 : Evolution de la dépendance de  $T_v(2^+)$  par rapport à  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  en considérant  $k_B T_e$  comme paramètre.

La queue de la fonction de distribution est estimée par la statistique de Maxwell-Boltzmann d'énergie moyenne  $k_B T_e$ . Sur la figure VII.6, il apparaît que l'on peut assimiler  $T_v(2^+)$  à  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  si l'énergie  $k_B T_e$  est supérieure à 1,5 eV. Notons que, d'une manière générale, l'augmentation de l'excitation vibrationnelle favorise le chauffage des électrons au travers des collisions superélastiques, alimentant ainsi la queue de la FDEE [Tatarova 1, Gorse 2, Capitelli 1]. Aussi les fortes valeurs de  $T_v(2^+)$  mesurées conduisent-elles à une production non négligeables d'électrons rapides. Il est raisonnable de considérer une valeur de 1,5 à 2 eV pour  $k_B T_e$ . Ce choix, méritant d'être confirmé expérimentalement, permet d'assimiler  $T_v(2^+)$  à  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  en première approximation. Dans ces conditions, il est possible de représenter, en première approche, les points expérimentaux relatifs à  $T_v(2^+)$  par une fonction linéaire décroissante en fonction de  $L$  (figures VII.4, 7 et 8). Cette décroissance est liée à la diminution de la densité des électrons.

### 3. Evolutions spatiales comparées des températures de translation et de vibration

Les valeurs expérimentales de  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  ayant été déterminées entre [0 ; 0,07 m] et [0,18 m ; 0,75 m] à 433 MHz et [0,3 m ; 0,06 m] et [0,14 m ; 1,1 m] à 2450 MHz, (figures VII 1, 2, 4, 5), il est néanmoins possible d'en établir les profils aux deux fréquences dans ces intervalles de  $L$ .

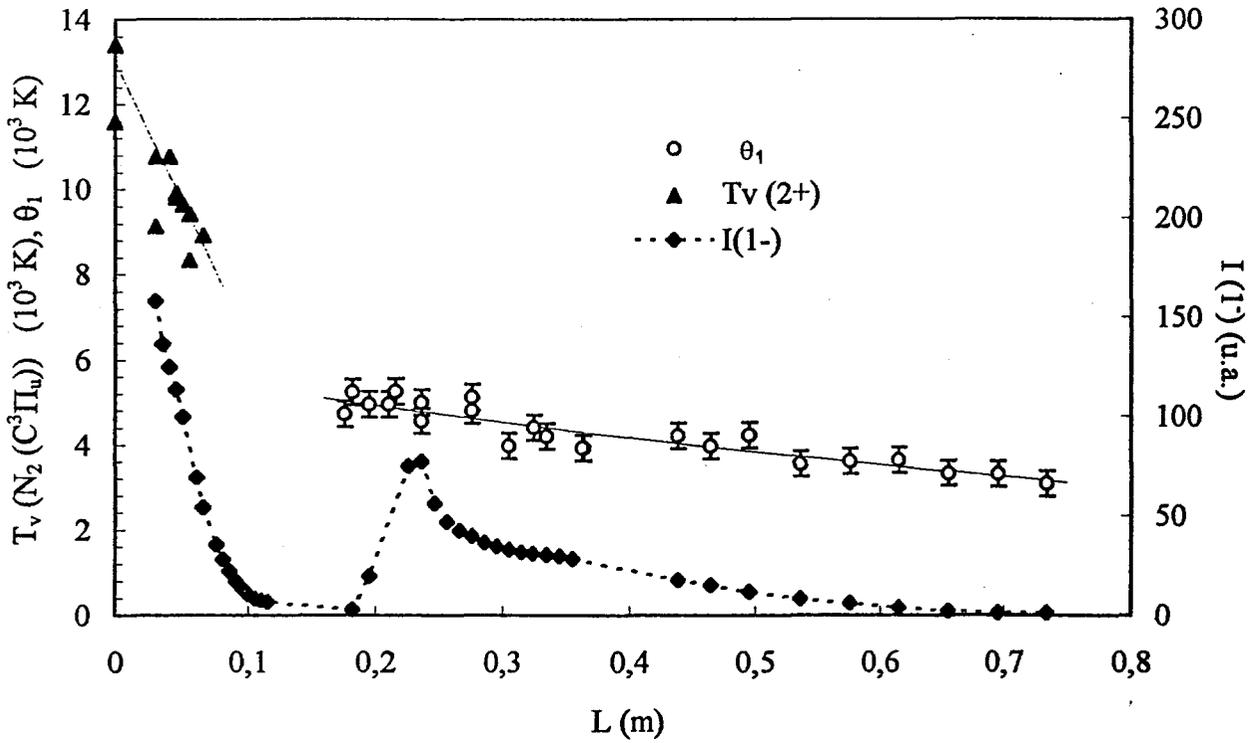


Figure VII.7 : Profils de  $T_v(2^+)$  (assimilée à  $\theta_1$ ) et de  $\theta_1$  obtenus à la fréquence 433 MHz

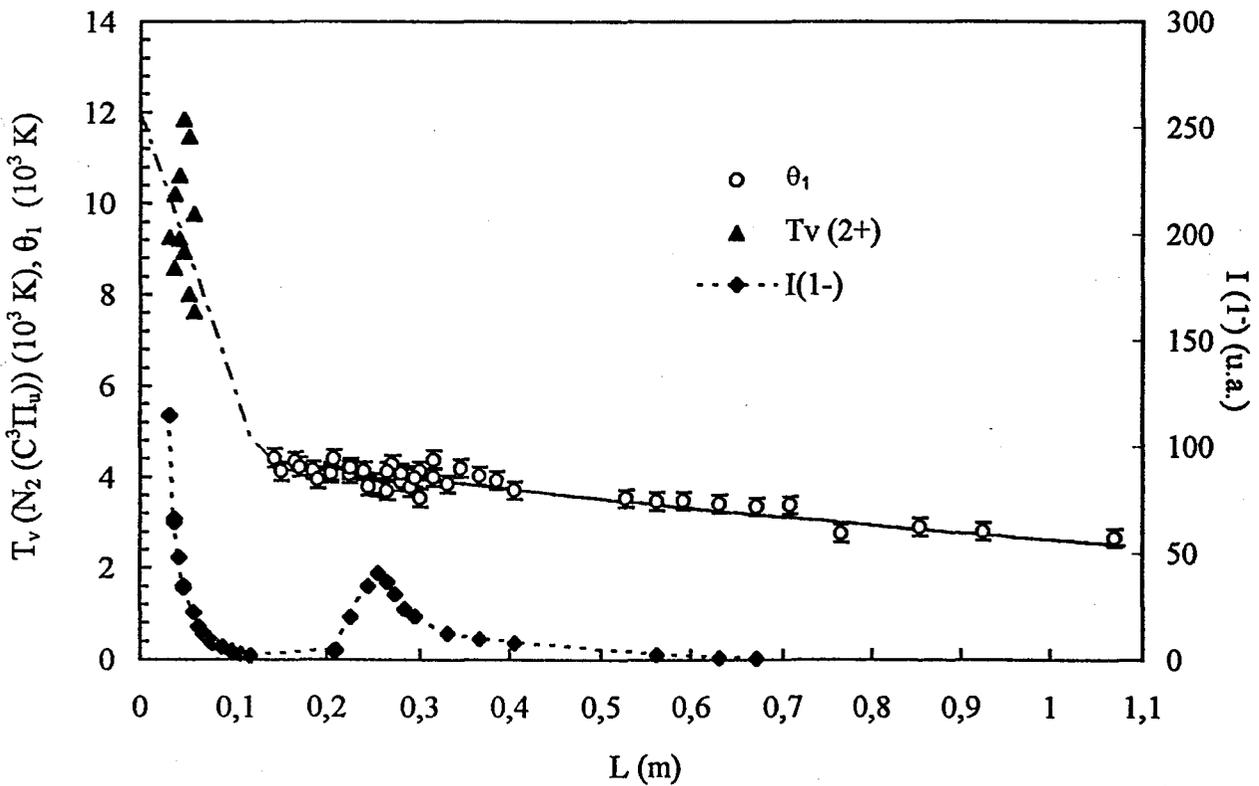


Figure VII.8 : Profils de  $T_v(2^+)$  (assimilée à  $\theta_1$ ) et de  $\theta_1$  obtenus à la fréquence 2450 MHz

Il est alors intéressant de rapprocher ces profils de ceux établis pour la température du gaz (figures VI.13 et VI.14). La figure VII.9 résume l'évolution comparée, pour les deux sources d'excitation micro-onde, du rapport  $\frac{\theta_1}{T_g}$  calculé sur la base des résultats expérimentaux. Notons que ces profils moyens sont indépendants de tout modèle et constituent une source d'information importante sur la mécanistique de l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ .

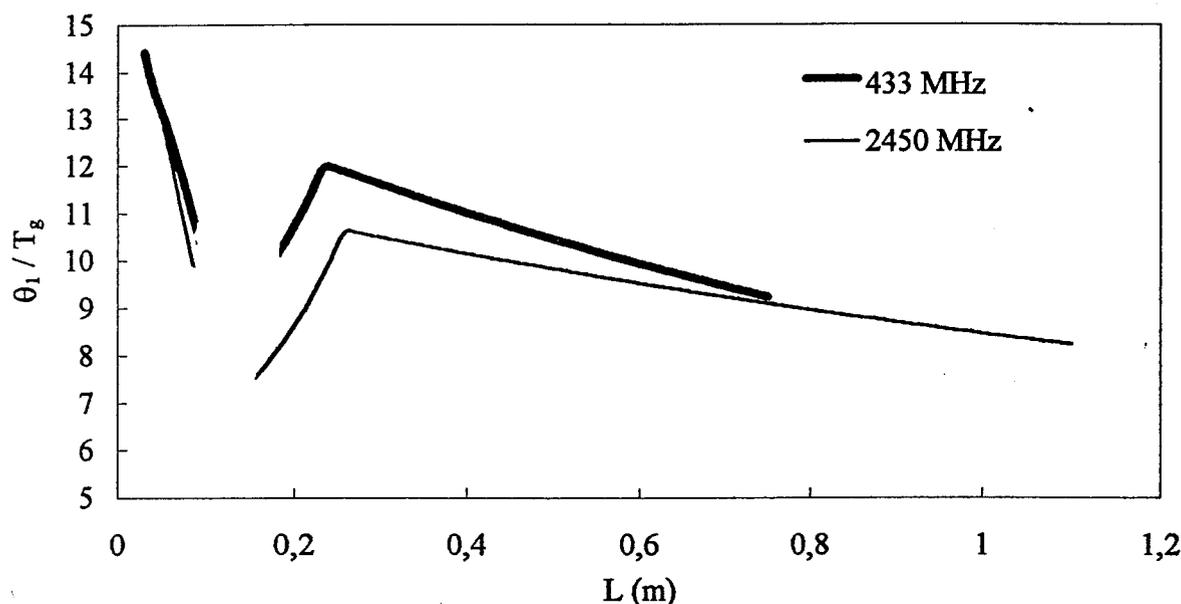


Figure VII.9 : Profil longitudinal du rapport du rapport  $\frac{\theta_1}{T_g}$

Pour les deux sources d'excitation, la décroissance du rapport  $\frac{\theta_1}{T_g}$  suivie d'une croissance implique l'existence d'une valeur minimale de ce rapport à une position comprise entre la fin de la décharge et le début de l'IS. De plus, ces profils de  $\frac{\theta_1}{T_g}$  présentent un maximum autour de  $L_{max}$ . Rappelons que, antérieurement à ce travail, Supiot [Supiot 1] a signalé que la valeur de  $\frac{\theta_1}{T_g}$  caractérise la condition d'apparition des maxima d'intensité d'émission dans la zone d'Ionisation Secondaire.

Le positionnement relatif aux deux fréquences de ces points particuliers résulte de la différence de valeurs de  $L$  pour lesquelles apparaissent les ruptures de pentes pour chacun des profils de  $\theta_1$  et de  $T_g$ . En effet, la position du minimum de  $\frac{\theta_1}{T_g}$  correspond à celle de la rupture

de pente de la courbe d'évolution de  $\theta_1$ . La valeur de  $v^*$ , introduite par Treanor, est donnée par 
$$v^* = \frac{(\omega_e - 2\omega_e x_e) \cdot T_g}{2\omega_e x_e \theta_1} + 0,5 \text{ (équation I.28).}$$
 Elle est proportionnelle à l'inverse du rapport

$\frac{\theta_1}{T_g}$  et est donc minimale en  $L_{\max}$  favorisant par conséquent le pompage V-V à l'origine de la surpopulation des niveaux vibrationnels supérieurs à  $v^*$  dans le cadre du modèle de Treanor (page 35). On peut remarquer que le modèle développé par Sã et Loureiro [Sã 1] conduit à une allure semblable dans l'évolution de  $\theta_1$  dans le cas du diazote pur (266 Pa) pour des temps de post-décharge compris entre  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  s. Néanmoins, la position correspondant au maximum d'ionisation se situe dans un intervalle de temps différent ( $10^{-4}$  -  $10^{-3}$  s) ce qui n'est pas en accord avec les résultats dont nous avons fait état auparavant. Mis à part le fait que ces auteurs considèrent que la température du gaz  $T_g$  passe brusquement de 1000 K à 400 K, ce qui ne correspond pas à notre système, nous n'avons trouvé aucune interprétation de cette différence.

#### 4. Fonction de Distribution Vibrationnelle de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ dans l'ionisation Secondaire

Les FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  théoriques déduites des différents modèles (Boltzmann, Treanor, Gordiets (voir chapitre I.3.2.3) pour les couples ( $T_g$  et  $\theta_1$ ) : (400 K, 4700 K) et (400 K,  $\theta_1 = 4100$  K) pour les sources respectives 433 et 2450 MHz, peuvent être comparées à la FDV expérimentale en  $L_{\max}$  établie jusqu'à des valeurs de  $v$  de l'ordre de 7. La valeur de  $L_{\max}$  est différente pour les deux sources d'excitation, donc comparer les FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  en ce point particulier ne revient pas à les comparer à  $L$  donné. Pour  $v < v^*$ , ces FDV établies à l'aide des modèles de Treanor et Gordiets sont confondues et sont représentées sous le nom de Treanor-Gordiets. Les figures VII.10 et VII.11 montrent leurs évolutions respectives en  $L_{\max}$  pour les deux sources d'excitation. Ces courbes seront exploitées au chapitre VIII dans le but de comparer l'ionisation pour les deux sources d'excitation étudiées.

L'analyse de ces FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  expérimentales met en évidence un écart important par rapport à l'équilibre vibrationnel. De plus, ces figures montrent que le modèle de Treanor-Gordiets surestime de façon manifeste les populations des niveaux vibrationnels pour  $v \geq 5$ . En effet, ce modèle, incomplet, ne prend en compte que les échanges de types V-V et V-T. D'autres processus, comme par exemple les recombinaisons aux parois, les autres couplages de types électronique-vibrationnel, vibrationnel-rotationnel ne sont pas pris en compte. Néanmoins, l'évolution de cette FDV calculée met en évidence l'apparition d'un « plateau » pour les valeurs de  $v > v^*$  parallèle à la FDV expérimentale. L'évolution de la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  déterminée expérimentalement pour différentes valeurs de  $L$ , qui constitue un résultat original, est représentée sur la figure VII.12. Elle confirme la naissance d'un plateau pour les valeurs de  $v \geq 5$ . De plus, cette figure montre que les FDV déterminées expérimentalement sont quasi stationnaires pour  $v \leq 8$  jusqu'à des valeurs de  $L$  de l'ordre de  $\sim 0,5m$  : ainsi la population relative du niveau  $v = 8$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  par rapport à celle du niveau  $v = 0$  présente une variation de moins de 60 % pour  $0,18 m \leq L (m) \leq 0,47 m$ .

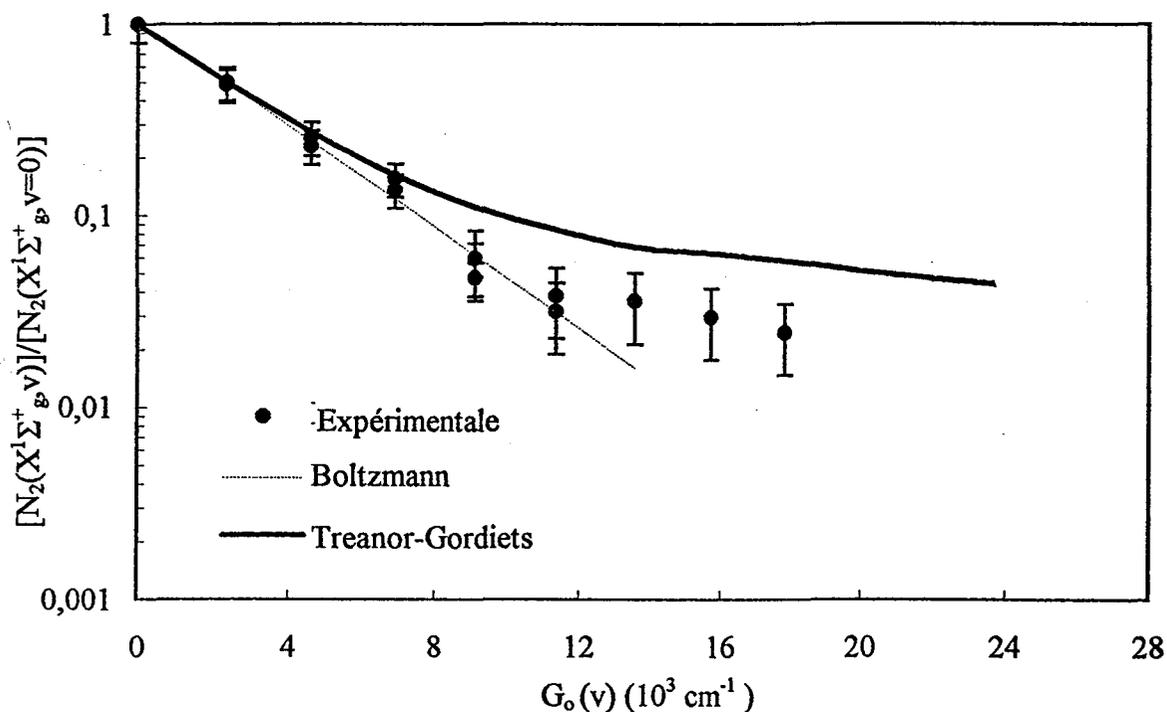


Figure VII.10 : Evolution de la FDV expérimentale de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  à  $L_{\max}$  à 433 MHz  
 Comparaison avec les modèles de Boltzmann, Treanor-Gordiets ( $\theta_1 = 4700 \text{ K}$ ,  $T_g = 400 \text{ K}$ )

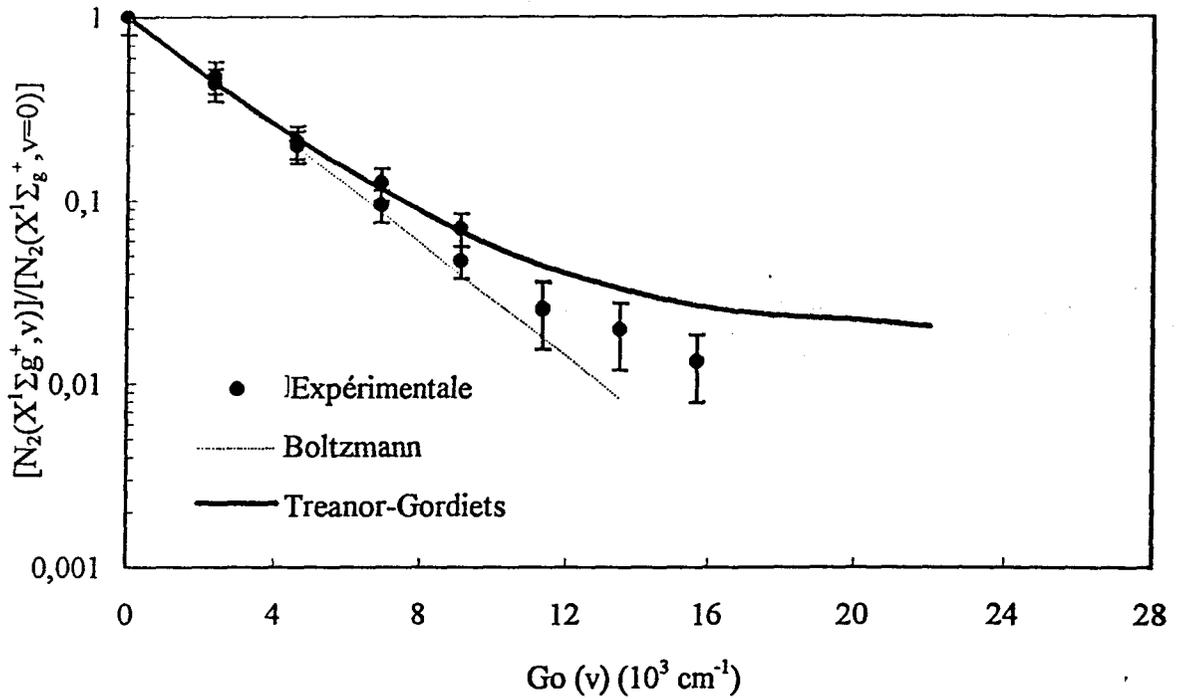


Figure VII.11 : Evolution de la FDV expérimentale de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  à  $L_{max}$  à 2450 MHz  
 Comparaison avec les modèles de Boltzmann, Treanor-Gordiets ( $\theta_1 = 4100$  K,  $T_g = 400$  K)

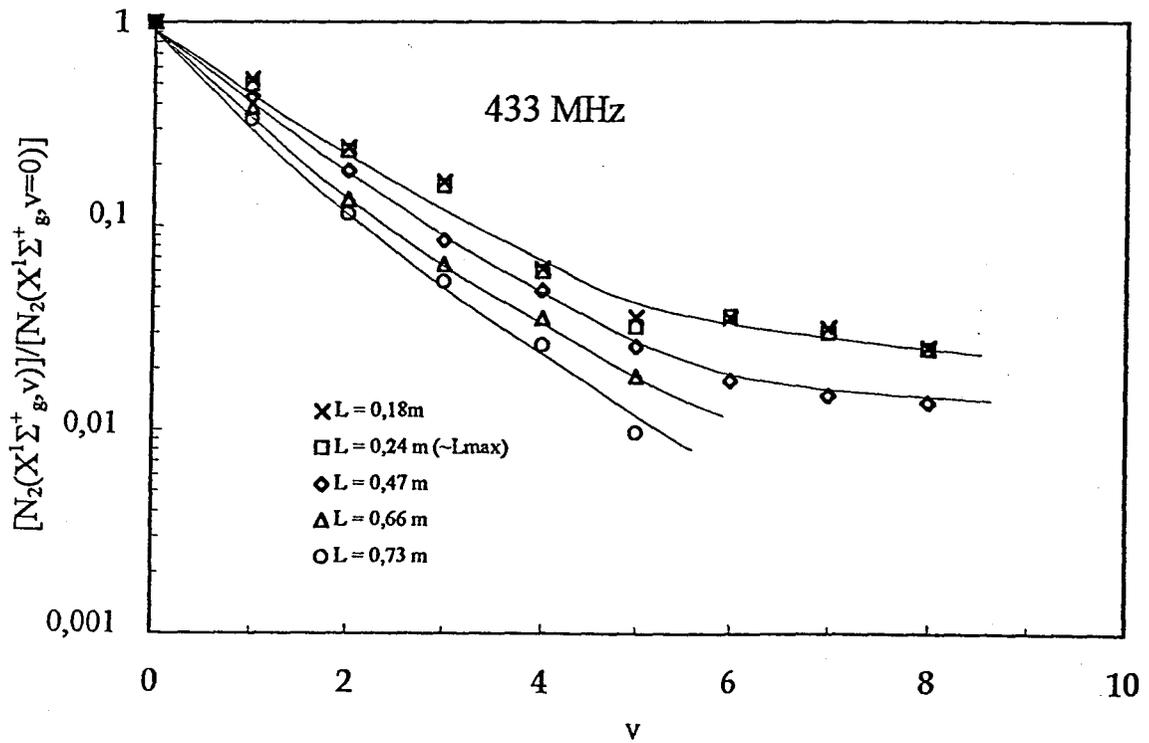


Figure VII.12 : Evolution de la FDV expérimentale de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  en fonction de L à 433 MHz

Cette observation met en évidence d'une part un pompage V-V très efficace dans l'IS et d'autre part on constate que la quasi-stationnarité de la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  à 433 MHz est observé lorsque la valeur du rapport  $\frac{\theta_1}{T_g}$  est d'environ 10 (Figure VII 9). Pour les valeurs de L supérieures à  $\sim 0,5$  m, le nombre de niveaux atteints par SRS diminue en fonction de L, l'excitation vibrationnelle étant décroissante lorsque l'on s'éloigne de la décharge. Ce résultat est le premier du genre dans les conditions où l'IS est présente.

La connaissance du couple  $(\theta_1, T_g)$  permet, à l'aide des modèles utilisant une solution analytique, de calculer simplement la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  et ainsi d'estimer l'énergie vibrationnelle moyenne transportée par molécule  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ .

### 5. Profil d'énergie vibrationnelle par molécule $N_2(X^1\Sigma_g^+)$

Bien que le modèle de Gordiets surestime dans l'IS les populations des niveaux vibrationnels à partir des valeurs  $v \geq 5$ , ce dernier est utilisé, en première approximation, pour extraire les tendances générales des profils d'énergie vibrationnelle moyenne par molécule aux deux fréquences. En effet, comme indiqué dans le chapitre I 3.2.3.c, ce modèle actuellement le plus achevé de ceux utilisant des formules analytiques permet de rendre compte de l'évolution de la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  au travers des échanges V-V et V-T. La connaissance de  $T_g$  et  $\theta_1$  est suffisante pour calculer la densité d'énergie vibrationnelle totale  $\rho_v$  définie par :

$$\rho_v = \sum_v \left[ N_2(X^1\Sigma_g^+, v) \right] \cdot \epsilon_v$$

où  $\epsilon_v$  est l'énergie par molécule reliée au niveau vibrationnel v.

L'énergie moyenne vibrationnelle transportée par molécule  $\langle \epsilon_v \rangle$  est obtenue en divisant  $\rho_v$  par  $n(T_g)$ . Les profils d'énergie par molécule  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  sont représentés sur la figure VII.13.

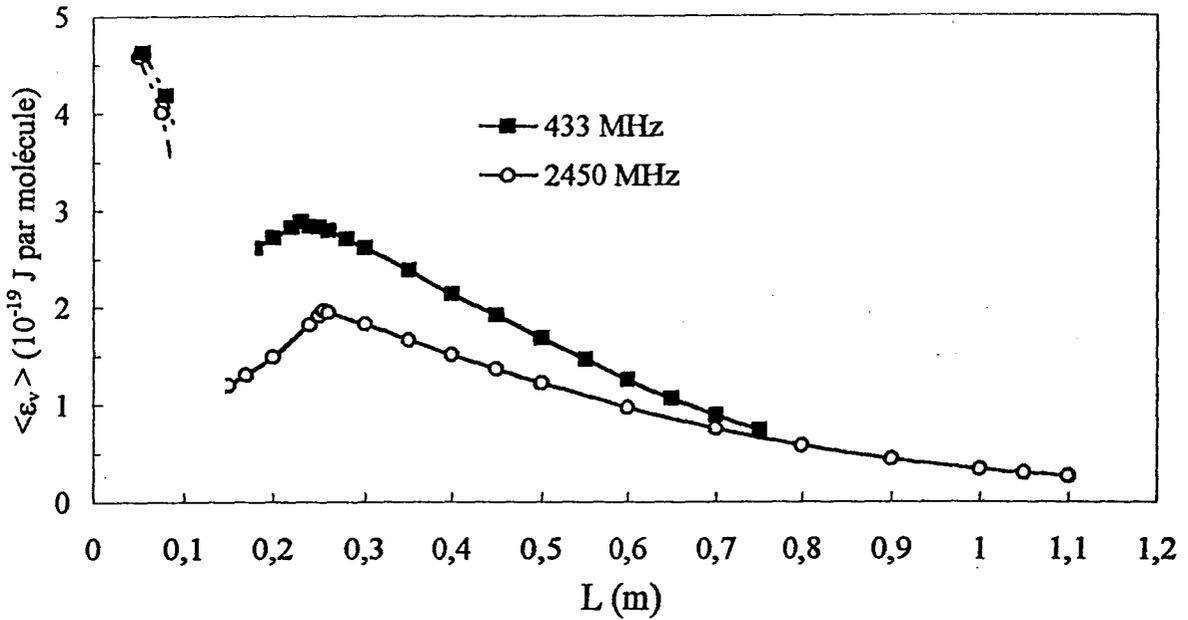


Figure VII.13 : Profils de l'énergie moyenne de vibration transportée par molécule aux deux fréquences 433 et 2450 MHz

Il est intéressant de rapprocher ces profils énergétiques de ceux établis pour les intensités des systèmes d'émission ( $1^-$ ) et ( $1^+$ ) dans les mêmes conditions expérimentales (voir Figures V.1, V.5 et V.6). En effet, de façon similaire, les variations de  $\langle \epsilon_v \rangle$  en fonction de  $L$  pour les deux fréquences, montrent que la valeur  $\langle \epsilon_v \rangle$  décroît fortement à partir de la décharge, ensuite, augmente jusqu'à  $L_{max}$ , puis décroît lentement au delà de  $L_{max}$  jusqu'à la PDL. L'absence ou le peu de points expérimentaux dans l'espace sombre pour les deux sources d'excitation ne permet pas de préciser les valeurs minimales de  $\langle \epsilon_v \rangle$  et leurs positions correspondantes dans l'espace sombre.

En PDL, pour les deux sources d'excitation micro-onde 433 et 2450 MHz, les valeurs de  $\langle \epsilon_v \rangle$  sont comparables ce qui suggère que le comportement énergétique de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  en PDL, milieu essentiellement contrôlé par la densité d'atomes, est similaire.

D'autre part, d'après les profils d'émission (figures V.1) et de température cinétique du gaz  $T_g$  (figures VI.13 et 14) on peut remarquer aux deux fréquences micro-ondes :

- que le changement de pente des courbes  $T_g = f(L)$ ,
- que le maximum de  $\langle \epsilon_v \rangle$  dans l'IS,

se produisent à la position correspondant au maximum des émissions des systèmes ( $1^+$ ) et ( $1^-$ ) :  $L_{\max}$ .

La connaissance des couples de valeurs ( $\theta_1$ ,  $T_g$ ) pour chaque valeur de  $L$  a permis, en première approche, d'estimer l'énergie vibrationnelle moyenne par molécule  $\langle \epsilon_v \rangle$  à l'aide du modèle de Gordiets tronqué. Les profils de la température de Treanor de l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  établis préalablement (figures VII.7 et VII.8) mettent en évidence, pour les deux sources d'excitation, que  $\theta_1$ , en  $L_{\max}$ , ne passe pas par une valeur maximum. Ces résultats montrent que la valeur de  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  est pratiquement indépendante de la densité de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ .

Les profils de la température cinétique du gaz établis au chapitre VI (figures VI.13 et 14), mettent en évidence que la valeur de  $T_g$  est très légèrement supérieure en décharge pour la fréquence d'excitation 433 MHz comparée à 2450 MHz, mais elle est pratiquement identique dans l'IS et dans la PDL pour les deux fréquences étudiées. De plus, l'ES est le siège d'un gradient de température important ( $\sim$  décroissance de 800 - 700 K à  $\sim$  400 K).

L'analyse des profils de  $\langle \epsilon_v \rangle$  (figure VII.13) soulève de nombreuses questions. En effet, le modèle de Gordiets utilisé ne permet de reconstruire la FDV expérimentale de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  que pour les valeurs de  $v \leq 5$ . Nous avons montré que ce modèle surestime l'excitation vibrationnelle pour  $v \geq 5$ . Il est donc possible que ce maximum ne soit qu'un artefact lié au modèle utilisé. Pour évincer une telle possibilité, le calcul de  $\langle \epsilon_v \rangle$  devra être reconduit en utilisant des modèles plus complets. Si l'on admet que ce maximum calculé est l'image de la réalité, on peut insister sur le fait que la valeur maximale de  $\langle \epsilon_v \rangle$  apparaît en  $L_{\max}$  qui correspond à la position du changement de pente observée sur les profils de  $T_g$  (figures VI.13 et VI.14). Physiquement, cela signifie que la position de  $\langle \epsilon_v \rangle_{\max}$  est directement reliée au profil de la densité  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ . Au regard de ces constatations, la position de ce maximum est déterminée par les variations relatives de  $\theta_1$  et de  $T_g$ .

D'autre part, le rapport des valeurs  $\langle \epsilon_v \rangle_{\max}$  ( $\sim 1,5$ ) obtenues pour les deux fréquences est comparable à celui des intensités des émissions du premier système négatif de l'ion  $N_2^+$  en  $L_{\max}$  ( $\sim 2$ ). Ces résultats semblent accréditer l'idée que si l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  joue un rôle majeur dans les mécanismes d'excitation de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ , elle peut également intervenir dans les

mécanismes d'ionisation responsables de la formation de l'IS. Cependant, il n'est pas possible d'affirmer que le maximum d'énergie vibrationnelle ne soit dû qu'à un pompage V-V. En effet, l'augmentation de  $\langle \varepsilon_v \rangle$  en  $L_{\max}$  doit être provoquée par une espèce cédant de l'énergie à  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ . Quel(s) est (sont) alors le(s) métastable(s) pouvant jouer ce rôle de réserve d'énergie ? Provient-il directement de la décharge ou est-il formé dans l'espace sombre ? Quelles sont les raisons de l'existence de cet espace sombre ? Nous tenterons d'apporter une réponse à ces questions au chapitre VIII.

Discutons à présent du positionnement relatif des profils de  $\langle \varepsilon_v \rangle$  pour les deux sources d'excitation. L'énergie vibrationnelle moyenne des molécules  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  est sensiblement supérieure à 433 MHz comparée à 2450 MHz. Cette différence est une conséquence des propriétés des décharges. En effet, les premiers niveaux vibrationnels de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  sont intimement couplés avec les électrons de faible énergie (moins de 1 eV) qui constituent le corps de la FDEE. Il est donc logique de concevoir que la décharge 2450 MHz présente des valeurs de  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  plus grande et donc globalement une énergie vibrationnelle plus élevée. En effet, les densités électroniques en décharge augmente avec la fréquence d'excitation [Granier 1, Granier 2]. Ce résultat est en contradiction avec nos mesures. La valeur plus élevée de  $T_g$  à 433 MHz, image d'une densité locale d'électrons plus grande [Granier 2, Sã 1] est ainsi compatible avec celle de  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ . La forme globale de la FDV, contrôlée principalement par les collisions électroniques est cependant dépendante d'autres processus tels que ceux impliquant les molécules dans les échanges V-T avec les atomes. De plus, au regard du diamètre important du tube (38 mm), la décharge générée par la source d'excitation 433 MHz doit présenter une plus faible densité de puissance que celle obtenue pour la source 2450 MHz ainsi que l'ont constaté Boisse Laporte et al dans l'argon et le dioxygène [Boisse-Laporte 2, Granier 1]. Dans notre cas, la décharge à 433 MHz est effectivement plus longue comme l'indique la figure V.1. Une meilleure homogénéité de la décharge est attendue à 433 MHz. Ce fait est visible à l'oeil nu au voisinage du gap. En effet, étant donnée la grande valeur de longueur d'onde, la pénétration de l'onde doit être plus importante. Contrairement à la décharge 433 MHz, pleine suivant l'axe du tube à décharge, celle initiée à 2450 MHz présente la forme d'un anneau creux. L'aspect de la décharge est représentée schématiquement sur la figure VII.14.

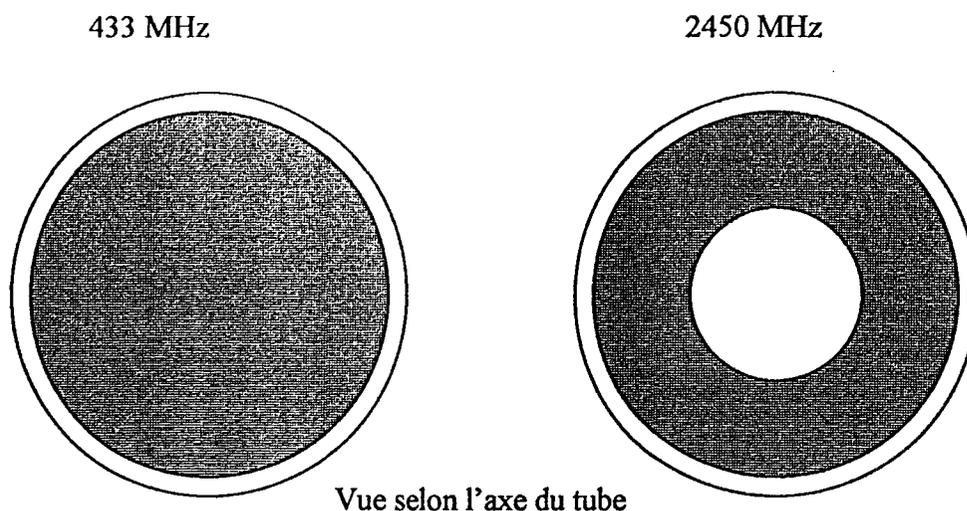


Figure VII.14 : Comparaison de l'aspect des décharges  
aux fréquences 433 MHz et 2450 MHz

Les meilleures performances de notre cavité 2450 MHz, concernant la puissance fournie au plasma, ne sont probablement pas encore obtenues compte tenu de son mode de fonctionnement. En effet, du fait du diamètre important du tube à décharge, les électrons au centre du tube sont moins excités par l'onde, en dépit d'une concentration moyenne probablement plus élevée. Cet effet peut être compensé par une plus grande densité de molécules dans des états électroniques métastables. Le champ électrique moyen résultant étant alors de valeur plus faible, les processus d'ionisation mettant en jeu les états électroniques métastables contribuent fortement au maintien de la décharge. Ce phénomène ainsi que le plus grand confinement de la décharge peuvent alors expliquer l'existence d'une excitation vibrationnelle plus faible de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  à cette fréquence. Cette approche très grossière nécessite d'être étayée par une étude radiale de la zone de décharge.

On peut émettre l'hypothèse suivant laquelle l'énergie transportée par molécule  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  en post décharge est plus faible pour la source 2450 MHz comparée à celle à 433 MHz du fait que moins d'énergie vibrationnelle est transmise dans la zone de décharge. On peut alors s'interroger sur la forme sous laquelle se retrouve cette différence d'énergie.

## 6. Conclusion

Outre la mesure de température du gaz, les spectres Raman ont permis de connaître la température de Treanor  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  et l'allure de la Fonction de Distribution pour les premiers niveaux vibrationnels de cette espèce.

Les profils de  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  établis pour les deux sources d'excitation sont déduits des mesures :

- en décharge, de la température de vibration de  $N_2(C^3\Pi_u)$  assimilé à  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ ,
- en post-décharge, directement à partir des spectres Raman.

La comparaison de ces profils obtenus pour les deux sources d'excitation met en évidence les points suivants :

- les valeurs de la température vibrationnelle de  $N_2(C^3\Pi_u)$  assimilées à  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  sont du même ordre de grandeur ( $\sim 10000$  et  $14000$  K avec une précision de  $\pm 1000$  K) pour  $L \leq 0,05$  m,
- aucun maximum local de  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  n'est observé autour de  $L_{\max}$  correspondant au maximum des intensités des émissions observées dans l'IS.
- les points expérimentaux sont lissés de façon satisfaisante par une loi de type exponentielle pour les valeurs de  $L \geq 0,15$  m, c'est à dire au niveau ou en aval de l'espace sombre.
- les valeurs de  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  sont supérieures à  $433$  MHz ( $\sim 5000$  K) par rapport à  $2450$  MHz ( $\sim 4000$  K) pour les valeurs de  $L \sim 0,2$  m correspondant à la naissance de l'IS, elles tendent vers une valeur comparable en PDL ( $\sim 3000$  K).

La connaissance des couples ( $T_g$ ,  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ ) permet de calculer l'énergie vibrationnelle moyenne  $\langle \epsilon_v \rangle$  transportée par molécule à l'aide du modèle de Gordiets en première approche. Il est alors possible de tracer les profils de cette quantité. Il apparaît que pour les deux fréquences considérées,  $\langle \epsilon_v \rangle$  :

## Chapitre VII

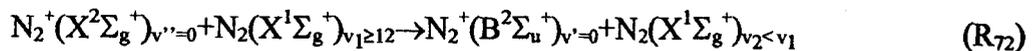
- décroît de la décharge à jusqu'à une distance correspondant au minimum d'intensité des émissions :  $L \sim 0,12$  m,
- augmente de  $L \sim 0,12$  m à  $L_{\max}$ ,
- diminue ensuite lentement en tendant vers une même valeur en PDL.

La valeur de  $\langle \varepsilon_v \rangle$  en  $L_{\max}$  est supérieure à la fréquence 433 MHz comparée à celle obtenue à 2540 MHz. Ce résultat est lié à la valeur plus élevée de  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  également observée à 433 MHz. Si la valeur de  $\langle \varepsilon_v \rangle$  en  $L_{\max}$  est plus grande pour la source 433 MHz, l'hypothèse la plus probable est qu'une énergie vibrationnelle plus importante est transmise à cette espèce dans la décharge, bien qu'aucun lien univoque entre les valeurs d'énergie vibrationnelle pour ces deux positions n'ait pu être mis en évidence.

Le modèle utilisé conduit à trouver, pour les deux sources d'excitation, un maximum de  $\langle \varepsilon_v \rangle$  à la position  $L_{\max}$ . Ce dernier apparaît comme une conséquence de l'observation du changement de pente de  $T_g$  en  $L_{\max}$  mentionnée au chapitre VI. D'autre part, les profils de  $\langle \varepsilon_v \rangle$  et de  $\frac{\theta_1}{T_g}$  sont similaires. Ce sont des arguments forts pouvant nous inciter à penser qu'une des espèces pouvant jouer un rôle très important dans les mécanismes de l'IS au niveau des processus d'excitation des émetteurs ou même de ceux conduisant à l'ionisation est  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ .

Les FDV expérimentales de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  obtenues jusqu'à des niveaux vibrationnels de l'ordre de 7 à 8 présentent l'amorce d'un plateau à partir du niveau  $v=5$ . De plus, elles sont pratiquement stationnaires dans l'IS tout au moins pour les premières valeurs de  $v$  ( $v \leq 8$ ), mettant ainsi en évidence un pompage V-V très efficace et maximum en  $L_{\max}$ .

Il est intéressant de les extrapoler en  $L_{\max}$ , jusqu'à la valeur de  $v = 12$ . En effet, l'énergie du niveau  $v = 12$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  est résonnante avec l'écart d'énergie séparant les niveaux  $v = 0$  des espèces  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  et  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ . Si l'on considère que le processus :



## *Chapitre VII*

est dominant pour la formation de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ , il est alors possible d'estimer le rapport des populations de l'espèce  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  engendrées par les deux sources micro-onde. Cet aspect est abordé au chapitre VIII.

## Chapitre VIII : Interprétation des résultats

Au cours des chapitres précédents, nous avons présenté les moyens de diagnostic et les résultats obtenus pour les deux sources d'excitation micro-onde 433 et 2450 MHz.

Nous disposons à présent pour ces deux dernières des profils longitudinaux :

- de l'intensité du premier système négatif I(1<sup>+</sup>),
- de l'évolution de la population de la molécule  $N_2(B^3\Pi_g)$  pour les niveaux  $v' = 2$  et  $v' = 10$ ,
- des fonctions de distribution vibrationnelle de  $N_2(B^3\Pi_g)$  pour les niveaux  $v = 2$  à 11,
- des fonctions de distribution vibrationnelle de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  pour des niveaux  $v = 0$  jusqu'à  $v = 7$  ou 8 pour les spectres enregistrés dans la zone comprise entre l'espace sombre et le point correspondant à l'intensité maximum des trois systèmes d'émission (1), (1<sup>+</sup>) et (2<sup>+</sup>) dans l'IS :  $L_{max}$ .
- de la température cinétique du gaz  $T_g$ .

De plus, nous avons établi au chapitre VI que la température cinétique du gaz est en  $L_{max}$  pour les deux sources d'excitation de 400 K. D'autre part, les intensités du premier système négatif de l'ion  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  aux deux fréquences présentent un rapport de 2 en faveur de la source d'excitation 433 MHz.

Dans le présent chapitre, au travers de l'exploitation de la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  et de la prise en compte du mécanisme prépondérant d'excitation de  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ , une estimation de la population relative de  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  est réalisée pour les deux sources d'excitation.

Dans la dernière partie sont discutées les origines possibles de l'émetteur  $N_2(B^3\Pi_g)$  dans l'IS et leurs implications mécanistiques.

## 1. Production ionique comparée en $L_{\max}$ pour les deux sources d'excitation

### 1.1. Extrapolation de la FDV de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$

Au chapitre VII (figures VII.10 et VII.11, pages 159 et 160), les FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  en  $L_{\max}$  ont été présentées et analysées. Les figures VIII.1 et VIII.2 montrent l'extrapolation des populations relatives  $\frac{N_v}{N_{v=0}}$  pour cette espèce faite respectivement aux deux fréquences 433 et 2450 MHz, jusqu'au niveau vibrationnel  $v = 12$ . Comme expliqué en annexe 1, les incertitudes sur les populations relatives sont estimées à 20 % et pour les niveaux supérieurs à  $v = 4$  à 40 %. Les valeurs de  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  et de la température cinétique du gaz  $T_g$  sont du même ordre de grandeur pour les deux fréquences d'excitation de nos deux coupleurs : les couples  $(\theta_1, T_g)$  pris en compte pour tracer les FDV de Treanor Gordiets sont (4700 K, 400 K) pour la fréquence d'excitation 433 MHz et (4100 K, 400 K) à 2450 MHz. La franche surpopulation des niveaux vibrationnels par rapport à l'équilibre apparaît vers  $v = 6$  pour les deux fréquences. Le niveau  $v = 8$  ne peut être atteint expérimentalement que dans le cas de la fréquence d'excitation 433 MHz. Pour la fréquence 2450 MHz, l'accord avec une solution analytique de type Treanor, identique pour  $v < v^*$  à celle du modèle tronqué de Gordiets, est satisfaisant pour les cinq premiers niveaux vibrationnels.

Pour les valeurs de  $v$  supérieures, le modèle analytique de type Treanor Gordiets tronqué surestime les populations de ces niveaux vibrationnels. Le désaccord est d'autant plus marqué que la valeur de  $v$  augmente (figures VIII.1 et VIII.2). Le système étudié n'est pas seulement gouverné par les échanges V-V et V-T. D'autres mécanismes doivent être pris en compte notamment, les interactions avec les parois, la cinétique des électrons nécessitant la résolution de l'équation de Boltzmann et l'intervention des différents mécanismes mettant en jeu la molécule de diazote dans l'état  $X^1\Sigma_g^+$  et dans des états électroniquement excités ainsi que la contribution des atomes d'azote dans les mécanismes de relaxation. Ces considérations sont reprises dans des modèles plus complets cités dans le chapitre I paragraphe 4.

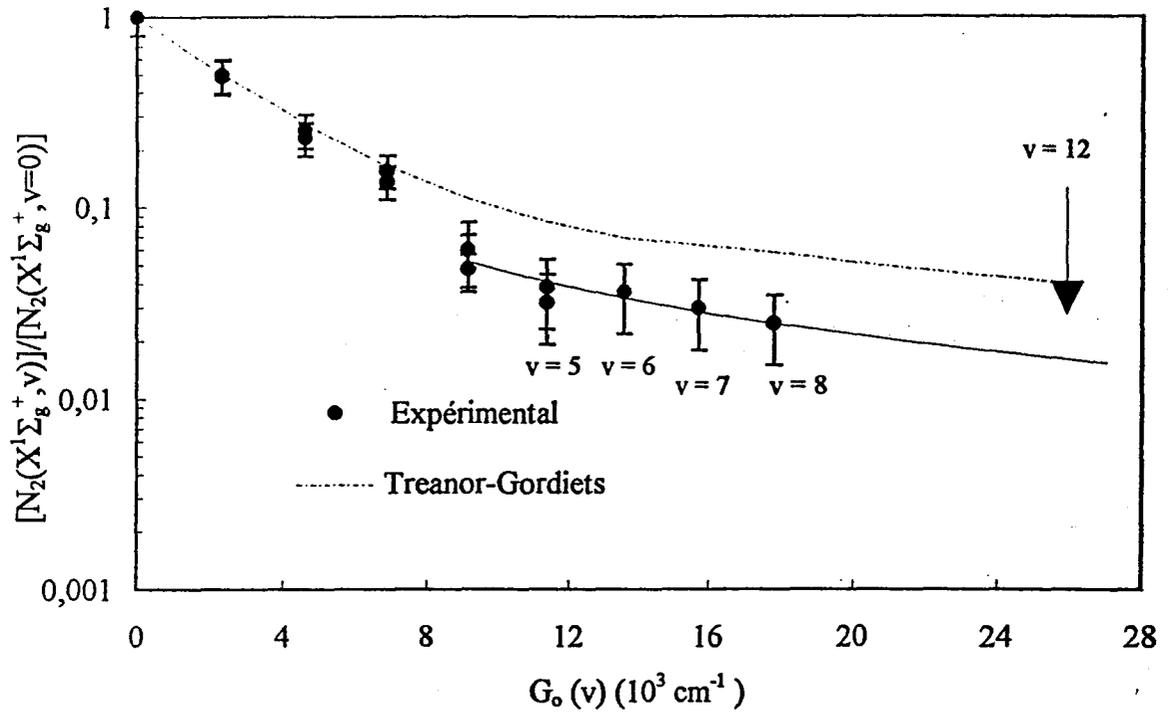


Figure VIII.1 : Evolutions de la FDV expérimentale extrapolée et de celle de Treanor Gordiets relative à  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  en  $L_{\max}$  à 433 MHz

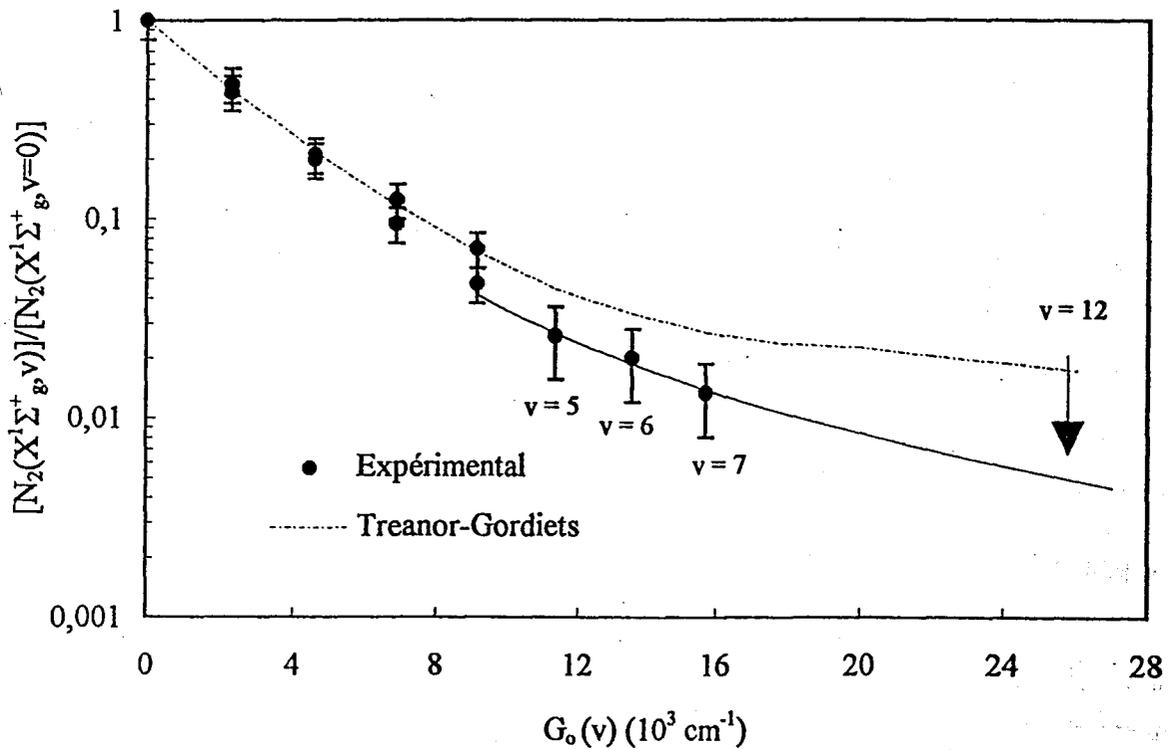


Figure VIII.2 : Evolutions de la FDV expérimentale extrapolée et de celle de Treanor Gordiets relative à  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  en  $L_{\max}$  à 2450 MHz

Sur la figure VIII.1 apparaît l'amorce d'un plateau [Sã 1] concernant les populations des niveaux vibrationnels  $v > v^*$ . Une extrapolation des FDV représentées figures VIII .1 et VIII . 2 permet d'obtenir une estimation de la population du niveau  $v = 12$  qui est considérée comme étant représentative des niveaux  $v \geq 12$ . Cette estimation est réalisée en considérant le lissage de la FDV sur les niveaux 4 à 7 ou 8. Compte tenu des incertitudes expérimentales, dans ces conditions, le rapport des densités de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v=12}$  obtenues au voisinage de  $L_{max}$  pour les deux sources d'excitation micro-onde est évalué à  $4 \pm 2$  en faveur de la fréquence 433 MHz.

Bien que nous ayons montré les limites du modèle de Gordiets, celui-ci permet, pour ce même rapport, d'obtenir une valeur de 2,3. Nous allons montrer qu'en  $L_{max}$  le rapprochement

de la valeur 2 obtenue expérimentalement pour le rapport  $\frac{I(1^-)_{433\text{MHz}}}{I(1^-)_{2450\text{MHz}}}$  et de la valeur

$4 \pm 2$  du rapport des densités de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v=12}$  pour les deux sources d'excitation permet d'accéder à une estimation des valeurs comparées de  $[N_2^+(X^2\Sigma_g^+)]$ .

### 1.2. Valeurs comparées de $[N_2^+(X^2\Sigma_g^+)]$ pour les deux sources d'excitation

Dans le cadre d'un schéma mécanistique concernant l'excitation de l'espèce  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ , discutons de la possibilité de déterminer la densité de l'ion  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v)$ . En effet, la densité de l'émetteur  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  peut être considérée comme stationnaire, à chaque fréquence, pour toute valeur de L.

La cinétique de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  permet alors d'écrire :

$$\frac{d [N_2^+(B^2\Sigma_u^+)]}{dt} = 0$$

On rappelle dans le tableau VIII.1 les mécanismes possibles de formation de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  :

Collisions entre ions et molécules	$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)_{v^*=0} + N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v_1 \geq 12} \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v^*=0} + N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v_2 < v_1}$	(R <sub>72</sub> )
Collisions entre ions et atomes	$N_3^+ + N \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v) + N_2$	(R <sub>75</sub> )

Tableau VIII.1 : Processus de production de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v)$

Les deux processus les plus probables d'obtention de l'espèce  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v)$  sont  $R_{72}$  et  $R_{75}$  (voir page 49) mais essayons d'estimer leurs poids respectifs.

Les estimations de la valeur de la constante  $k_{72}$  suivant différents auteurs sont rassemblées dans le tableau VIII.2.

Conditions	Coefficients	Références
(800 K), $v_1 \sim 12$ à 14	$1,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Anketell 2
$v_1 = 11$ (400 K)	$6,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Golubowski 1
$v_1 = 12$ (400 K)	$1,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Golubowski 1
$v_1 = 12$ (400 K)	$1,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Supiot 1, Anketell 2

Tableau VIII.2 : Valeurs de  $k_{72}$  d'après différents auteurs

La valeur de  $k_{75}$  a été estimée sans mesure à  $\approx 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  par Brömer et Hesse [Brömer 2]. A notre connaissance, aucune autre valeur de cette constante n'a été proposée. L'incertitude sur cette valeur est grande si l'on considère que la constante de la réaction :



varie de  $6 \cdot 10^{-11}$  à  $10^{-9} \text{ cm}^3$  [Brömer 2, Kumar 1, Slovetskii 1]. Pour des pressions inférieures à 400 Pa, Anketell [Anketell 2] et ensuite Supiot [Supiot 1] proposent que l'espèce prédominante soit l'espèce  $N_2^+$ . D'après ces estimations et manquant de données complémentaires, nous négligerons le processus  $R_{75}$  devant  $R_{72}$ .

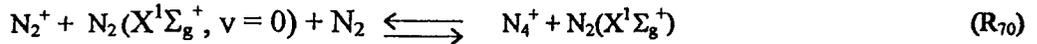
Les processus de pertes de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  sont rappelés dans le tableau VIII.3.

Collisions entre ions et molécules	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + 2 N_2 \rightleftharpoons N_4^+ + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	(R <sub>70bis</sub> )
Déexcitation radiative	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v') \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v'') + h\nu(1)$	(R <sub>77</sub> )
Déexcitation collisionnelle	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v') + N_2 \rightarrow \text{produits}$	(R <sub>78</sub> )
Recombinaison dissociative	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v') + e \rightarrow N + N$	(R <sub>79</sub> )

Tableau VIII.3 : Processus de destruction de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v)$

## Chapitre VIII

La réaction (R<sub>70</sub>) concernant le niveau X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, v = 0 et l'ion N<sub>2</sub><sup>+</sup> s'écrit :



et a une constante de réaction  $k_{70} = 6,8 \cdot 10^{-29} \left(\frac{300}{T_g}\right)^{1,64} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$  [Böhlinger 1].

La température cinétique du gaz que nous avons déterminée dans l'IS est de 400 K, la densité de N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, v = 0) est donc voisine de 6,0 · 10<sup>16</sup> molécules · cm<sup>-3</sup> et le terme  $k_{70} \cdot [\text{N}_2]^2$  est de l'ordre de 1,52 · 10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>. La constante radiative de désexcitation A<sub>77(0-0)</sub> caractéristique de la réaction (R<sub>77</sub>) vaut pour l'état X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, v'' = 0 : A<sub>77(0-0)</sub> = 1,6 · 10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup> [Gilmore 1]. Les processus de perte (R<sub>70</sub>) et (R<sub>70bis</sub>) peuvent donc être négligés devant R<sub>77</sub>.

D'autre part, k<sub>79</sub> est de l'ordre de 10<sup>-7</sup> cm<sup>3</sup> · s<sup>-1</sup> [Coitout 1, Canosa 1], la densité électronique est de l'ordre de 10<sup>10</sup> cm<sup>-3</sup> (page 21). La réaction R<sub>79</sub> est donc négligeable devant R<sub>77</sub>.

Le bilan cinétique de N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) permet alors d'écrire :

$$k_{72} [\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)_{v_1 \geq 12}] \cdot [\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+, v''=0)] - (A_{77} + k_{78}[\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)]) \cdot [\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+)] = 0 \quad \text{VIII.1}$$

ou encore

$$[\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+)] = k_{72} \frac{[\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+, v''=0)][\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, v_1 \geq 12)]}{A_{77} + k_{78}[\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)]} \quad \text{VIII.2}$$

Or, pour les deux sources plasma 433 et 2450 MHz, la valeur de T<sub>g</sub> est la même en L<sub>max</sub>. Ceci implique que les valeurs de k<sub>72</sub>, k<sub>78</sub>, A<sub>77</sub> et [N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)] soient les mêmes aux deux fréquences. Nous obtenons donc :

$$[\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+)] \propto [\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+, v''=0)][\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)_{v_1 \geq 12}] \quad \text{VIII.3}$$

A partir de l'équation VIII.3, il est possible d'estimer le rapport

$$\frac{[\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+)]_{433\text{MHz}}}{[\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+)]_{2450\text{MHz}}} = \left( \frac{[\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, v=12)]_{2450\text{MHz}}}{[\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, v=12)]_{433\text{MHz}}} \right)_{\text{exp}} \cdot \left( \frac{[\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+)]_{433\text{MHz}}}{[\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+)]_{2450\text{MHz}}} \right)_{\text{exp}}$$

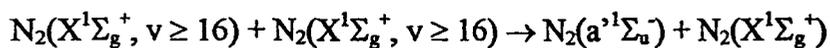
On obtient alors 
$$\frac{[N_2^+(X^2\Sigma_g^+)]_{433\text{MHz}}}{[N_2^+(X^2\Sigma_g^+)]_{2450\text{MHz}}} = 0,65 \pm 0,35.$$

D'après cette estimation, la densité de  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  formée en  $L_{\text{max}}$  à 2450 MHz est supérieure ou égale à celle obtenue à 433 MHz.

Le rapport des populations de  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  déduites des FDV calculées à l'aide du modèle de Gordiets est dans ce cas proche de l'unité.

Si l'on considère que l'estimation des populations  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v \geq 12}$  est correcte, cette approche permet de conclure que la densité de  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  dans l'IS, n'est pas uniquement contrôlée par celle des niveaux intermédiaires et très excités vibrationnellement de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  puisque l'excitation vibrationnelle de cette dernière espèce, plus importante à 433 MHz, ne conduit pas à une ionisation plus importante à cette fréquence.

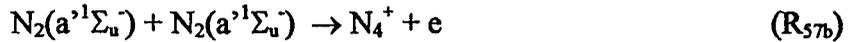
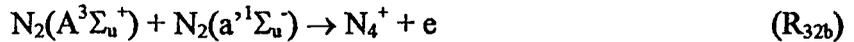
Cette conclusion ne va pas dans le sens d'un processus purement vibrationnel comme suggéré par Polak et Slovetsky [Polak 1] et par Bol'shakova et al [Bol'shakova 1]. Pour les mêmes raisons, une seconde implication est l'inefficacité de processus tels que :



proposé par Berdyshev et al [Berdyshev 1].

L'espèce  $N_2(a^1\Sigma_u)$  possédant une durée de vie radiative relativement importante (23 ms) et étant peu désexcitée collisionnellement ( $k_{\text{qa}'} = 1,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'après Piper [Piper 5], cet état énergétique de  $N_2$  peut être un partenaire dans les réactions induisant l'IS.

Brunet et Rocca-Serra [Brunet 2] et Berdyshev et al [Berdyshev 1] proposent une ionisation de type Penning ou associatif :



intervenant dans le bilan d'ionisation dans des décharges D.C. Une réaction de conversion de  $\text{N}_4^+$  en  $\text{N}_2^+$  suit ces réactions (R<sub>32b</sub>) et (R<sub>57b</sub>). Les taux de production de  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  et  $\text{N}_2(\text{a}'^1\Sigma_u^-)$  ne sont pas directement reliés à l'excitation vibrationnelle de  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  dans l'IS. Une conséquence est la production probable d'au moins une de ces espèces dans la décharge plutôt que dans la post-décharge et leur transport suivant l'écoulement. Les données expérimentales ne permettent pas d'autres conclusions concernant les processus d'ionisation.

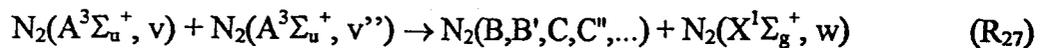
La comparaison des deux FDV de  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  obtenues en  $L_{\text{max}}$  pour les deux sources d'excitation micro-onde met en évidence une meilleure efficacité de l'excitation vibrationnelle de cette espèce pour la source d'excitation 433 MHz. Ceci est à rapprocher de la valeur plus élevée de  $\langle \varepsilon_v \rangle$  en  $L_{\text{max}}$  obtenue pour la source d'excitation 433 MHz comparée à celle à 2450 MHz. De plus, si une partie plus importante de l'énergie transmise par la cavité micro-onde 2450 MHz était perdue au niveau de la décharge sous forme d'énergie thermique, alors cela impliquerait que moins d'énergie soit présente dans la post-décharge. On comprendrait alors que l'excitation vibrationnelle de  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  soit moindre dans l'IS à 2450 MHz comparée à 433 MHz. D'autre part, nous savons que la valeur de  $L_{\text{max}}$ , pour une fréquence donnée, diminue lorsque la valeur de la puissance transmise au plasma augmente [Supiot 2]. Cette hypothèse permettrait alors d'expliquer le positionnement relatif de  $L_{\text{max}}$  obtenu avec les sources d'excitation. D'autre part, elle est en accord avec celle émise au préalable suggérant que les meilleures performances de notre cavité 2450 MHz, concernant la puissance fournie au plasma, ne sont probablement pas encore obtenues. On peut alors se demander pourquoi l'ionisation serait identique ou plus importante à 2450 MHz.

De plus, l'analyse des émissions du système (1') indique une densité ionique comparable dans l'IS (rapport  $\sim 2$ ), ce qui dans l'hypothèse d'un processus Penning mettant en jeu les espèces métastables  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  et  $\text{N}_2(\text{a}'^1\Sigma_u^-)$  conduit à une production comparable de ces espèces aux deux fréquences, compatible avec une température identique.

## 2. Origines possibles de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ dans l'IS et implications

Au travers des FDV de  $N_2(B^3\Pi_g)$  présentées au chapitre V page 129, voyons s'il est possible de mieux comprendre la mécanistique complexe de cette espèce. Pour cela, il est utile de rappeler les observations faites au chapitre V.

La FDV de  $N_2(B^3\Pi_g)$  met en évidence une similitude, tout au moins dans la forme, tant en décharge que dans l'IS pour chaque source d'excitation micro-onde. D'autre part, en décharge et jusqu'à des distances  $L$  de l'ordre de 0,6 m, les FDV de  $N_2(B^3\Pi_g)$  obtenues pour les niveaux  $v = 2$  à 11 se répartissent sur une décade. Hormis la recombinaison atomique, les processus moléculaires relatés dans le chapitre I conduisant à la formation de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  sont binaires. Les FDV de  $N_2(B^3\Pi_g)$  ne présentent pas la surpopulation des niveaux vibrationnels  $v' = 10$  à 12 caractéristique de la recombinaison atomique. Ce processus n'est donc pas dominant dans la formation de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  pour  $L \leq 0,6$  m. Voyons s'il est possible de suggérer un processus binaire permettant la formation de cette espèce. Considérons tout d'abord un processus mettant en jeu deux espèces identiques ici  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ . Un tel processus mettant en jeu deux molécules de diazote dans l'état  $A^3\Sigma_u^+$  est appelé processus "A + A".



La figure VIII.3 reprend les FDV en  $L_{\max}$  représentées sur la figure V.7 pour les deux sources d'excitation. Celles-ci sont comparées à la FDV obtenue par Piper [Piper 4] dans un mélange  $N_2/Ne$  mettant en jeu le seul processus "A+A". La courbe est la moyenne des courbes obtenues pour différentes pressions de néon de l'ordre de 200 à 790 Pa.

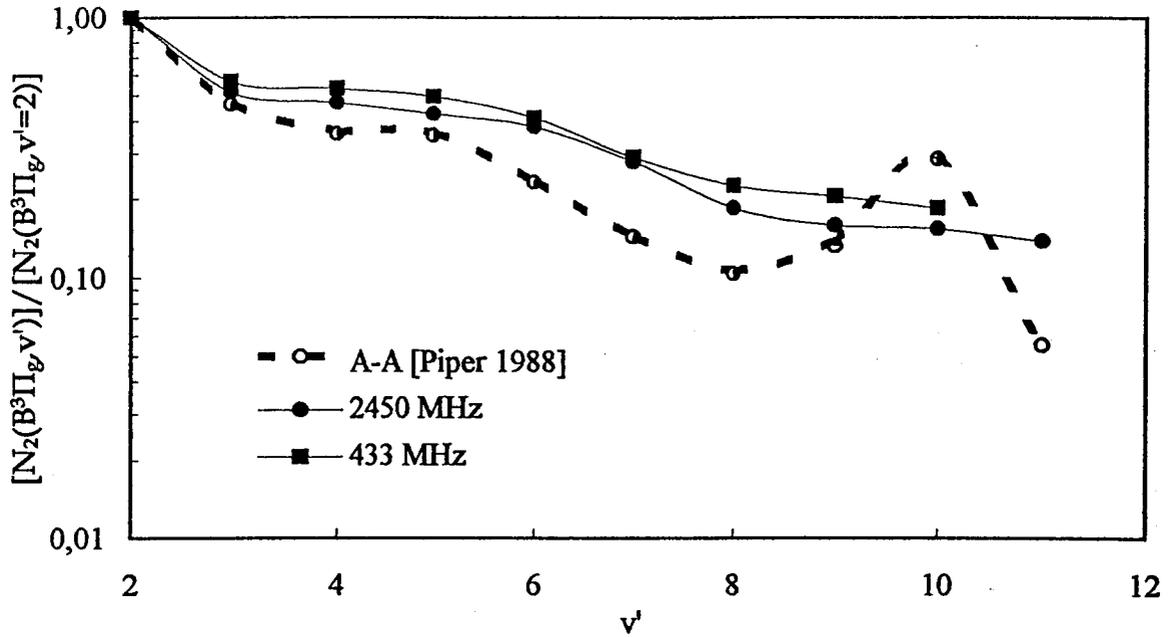


Figure VIII.3 : Représentation des FDV de  $N_2(B^3\Pi_g, v')$  en  $L_{max}$  aux deux fréquences comparées à la FDV de Piper [Piper 4] pour un processus « A+A »

Nous constatons que les FDV obtenues dans l'IS en  $L_{max}$  diffèrent de la FDV obtenue par Piper. De plus, le maximum obtenu à  $v' = 10$  dans son cas n'est pas observé sur nos FDV expérimentales. Ce maximum ne peut être assimilé à celui observé en PDL à  $v = 11$  qui est lié à la recombinaison atomique ( $R_{39}$ ). Exceptée cette dissemblance, l'allure de sa FDV est relativement proche mais ne reproduit pas strictement nos FDV expérimentales.

Notons que la FDV établie par Piper [Piper 4] ne prend en compte que la réaction entre les niveaux vibrationnels  $v = 0$  et  $1$  de l'état  $A^3\Sigma_u^+$ . Aussi, a priori il n'est pas exclu que le désaccord entre une FDV résultant du processus ( $R_{27}$ ) mettant en jeu des niveaux vibrationnel autre que  $v = 0$  et  $v = 1$  et les FDV expérimentales soit moindre. Aussi admettons que l'excitation de  $N_2(B^3\Pi_g)$  soit due à un processus de type « A+A » et discutons-en les conséquences.

Tout d'abord, envisageons l'hypothèse où l'espèce  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'')$  est fabriquée en décharge et seulement en décharge. Il est peu probable que cette espèce présente dans l'IS provienne de la décharge et soit transportée par le flux gazeux, en effet, dans ces conditions, l'ES ne serait pas observé. Par conséquent, cette espèce doit être fabriquée dans l'IS et en quantité importante. Or, des travaux non publiés, réalisés au laboratoire, ont montré que la densité d'atomes de  $N(^4S)$  mesurée en PDL est de l'ordre de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  pour les deux sources

(R<sub>30a</sub>). Comme nous le montre la réaction (R<sub>27</sub>), les productions des états N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) et N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) sont simultanées. D'autre part, les émissions de N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) sont très peu intenses en post-décharge [Supiot 1, Diamy 1]. Ceci rend très improbable que ce soit un processus du type « A+A » qui soit responsable de la formation de N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, v') dans l'IS.

Discutons maintenant de la probabilité de la formation de N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, v') à partir d'un processus « A + X ».



Les FDV de N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) établie par Piper [Piper 2] pour des valeurs de θ<sub>1</sub> de N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) estimées à 1780 (a) et 3700 K (b) sont comparées sur la figure VIII.4 à la FDV de N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) que nous avons obtenue en L<sub>max</sub> pour les deux sources d'excitation à 433 et 2450 MHz.

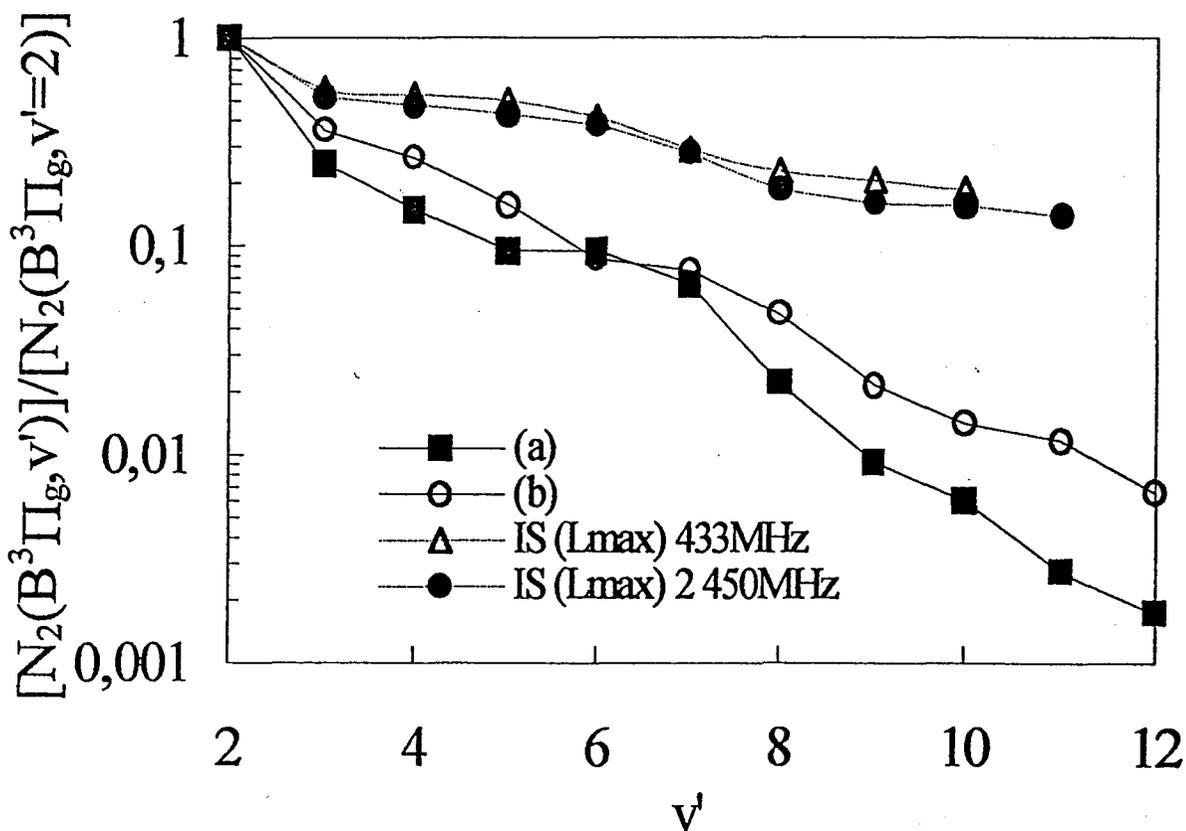


Figure VIII.4 : Représentation des FDV de N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, v') en L<sub>max</sub> aux deux fréquences comparées aux FDV de Piper pour un processus « A+X » :

- a) θ<sub>1</sub> de N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) = 1780 K,
- b) θ<sub>1</sub> de N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) = 3700 K

On peut constater que les FDV de  $N_2(B^3\Pi_g, v')$  obtenues par Piper se différencient pour les niveaux 3 à 5 et 8 à 12, tout comme nos FDV expérimentales, dans une moindre mesure. Un désaccord important subsiste entre nos résultats et ceux de Piper. En effet, pour des températures de Treanor de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  voisines (3700 K pour Piper) et 4000 K (dans nos conditions), les FDV s'étendent sur des décades différentes. Cette observation peut trouver son origine dans le fait que cet auteur ne fait pas état de l'excitation vibrationnelle probable de l'espèce  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v')$ . On peut supposer, d'un point de vue énergétique, que pour créer  $N_2(B^3\Pi_g)$ , plus  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v')$  est vibrationnellement excité, moins  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  a besoin de l'être. Or les températures de Treanor de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  enregistrées sont comparables, ce qui suggère une excitation vibrationnelle très importante pour  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  dans nos expériences. Ceci peut expliquer la faible excitation vibrationnelle de  $N_2(B^3\Pi_g)$  déterminée par cet auteur. Des travaux en coopération avec l'équipe de De Benedictis et Dilecce (Italie) sont en cours pour une quantification des arguments développés pour interpréter la forme de la FDV de  $N_2(B^3\Pi_g)$ .

Si l'espèce  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  intervient dans l'excitation de  $N_2(B^3\Pi_g)$ , on peut s'interroger sur sa provenance. Si cette espèce était fabriquée en décharge et transportée par le flux gazeux pour réagir avec  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ , l'ES n'existerait pas. Si un processus du type « A + X » est responsable de l'excitation de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$ , l'espèce  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  doit être fabriquée dans l'IS. La question est alors, par quel processus ? Une réponse possible peut se trouver dans la réaction (R<sub>22</sub>). Ceci reste à établir expérimentalement.

Si un processus d'origine purement vibrationnelle est à l'origine de l'excitation de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , il en résulterait une diminution de l'énergie vibrationnelle moyenne par molécule dans l'IS. Or ceci est contredit par l'augmentation de  $\langle \epsilon_v \rangle$  autour de  $L_{max}$ . Dans ces conditions, on peut supposer qu'une autre espèce serve de vecteur pour alimenter l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  en énergie afin de compenser les pertes induites par le processus (R<sub>22</sub>).

### 3. Conclusion

La comparaison des profils d'émission de l'espèce ionique  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  et des extrapolations de la population de l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 12)$  permet d'estimer la population relative de l'espèce  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  en  $L_{max}$  pour les deux sources d'excitation. Il en résulte que

l'ionisation est supérieure pour la source 2450 MHz comparée à celle 433 MHz. Toutefois, l'écart demeure très faible.

En dernier lieu, sont discutés sommairement les processus d'excitation de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$ . Deux processus « A+A » et « A+X » sont étudiés. A cet effet, les fonctions de distributions vibrationnelles expérimentales de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  sont comparées avec les FDV proposées par Piper pour ces deux réactions. Le premier processus est improbable, le second est envisageable.

## Conclusion

Ce travail s'inscrit dans le cadre de recherches fondamentales sur la post-décharge de diazote en écoulement sous une pression de l'ordre de quelques centaines de Pa. La compréhension de la formation de la zone d'ionisation Secondaire (IS) apparaissant dans ces conditions en aval de la décharge est nécessaire pour le contrôle de procédés où elle peut être impliquée. L'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  a été pressentie pour jouer un rôle important dans les processus d'excitation et même d'ionisation caractéristique de cette zone. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, il est nécessaire de connaître l'évolution de la Fonction de Distribution Vibrationnelle (FDV) de la molécule  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  tout au moins pour les premiers niveaux vibrationnels. Dans ce but, une collaboration entre les laboratoires L.P.C.E.P et L.A.S.I.R s'est établie pour la mise au point d'un dispositif de Spectroscopie Raman Spontanée. Les spectres de diffusion Stokes de l'espèce  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  ont pu ainsi être obtenus jusqu'à des pressions de l'ordre de la centaine de Pascal. Une étude Spectroscopique Optique en Emission a été menée simultanément dans la décharge et l'IS pour décrire ce milieu généré par des cavités micro-ondes résonnantes à 433 MHz ou à 2450 MHz, conçues pour être les plus semblables possibles.

Le protocole d'enregistrement de spectres Raman nous a permis de mettre en évidence la stricte nécessité d'atteindre un régime stationnaire. Ainsi, un certain nombre de critères ont été discutés pour apprécier l'état du système par rapport à cette contrainte. De plus cette analyse a permis de mettre en évidence l'importance de la température de surface du tube à décharge et la nécessité de la mesurer.

La modélisation de l'ionisation Secondaire nécessite la connaissance de nombreux paramètres. La température cinétique du gaz  $T_g$  est une donnée essentielle. Celle-ci est souvent assimilée à la température de rotation des différentes espèces émettrices en milieu Plasma. L'analyse des Spectres Raman Stokes de  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  a conduit à mettre au point une méthode de détermination originale de la température cinétique du gaz  $T_g$ . La pression pouvant être considérée comme constante, la comparaison des populations des premiers niveaux vibrationnels et de celle du niveau fondamental déterminée à 300 K conduit à la valeur de  $T_g$ . Cette approche présente de nombreux avantages notamment ceux de ne nécessiter aucune

émission optique et de pouvoir s'appliquer quel que soit le gaz diatomique, mais elle requiert la connaissance de l'évolution spatiale de la pression.

Une étude simultanée, par Spectroscopie d'émission des deux systèmes positifs du diazote et du premier système négatif de l'ion  $N_2^+$  a été menée. La comparaison de ces profils d'émissions montre qu'en décharge et dans nos conditions expérimentales, les valeurs des températures de rotation des espèces  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N_2(C^3\Pi_u)$ , respectivement  $T_r(1^+)$  et  $T_r(2^+)$  sont comparables et peuvent être assimilées à la température cinétique du gaz. En post-décharge, les valeurs de  $T_r(1^+)$  et de la température cinétique du gaz déduites des spectres Raman sont voisines, se validant ainsi mutuellement. De la décharge à la post-décharge, un facteur de 2 à 3 a été mis en évidence entre la température de rotation  $T_r(1^+)$  et celle de l'espèce  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  notée  $T_r(1^-)$ . Une explication est proposée mettant en jeu des considérations simples déduites de la théorie cinétique des gaz. En effet, il apparaît que l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)$  subit statistiquement beaucoup plus de collisions avant d'émettre que  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ . Ce dernier n'a donc pas le temps de se thermaliser complètement. Un profil de  $T_g$  a été établi, en prenant en compte les valeurs des différentes températures  $T_r(1^+)$ ,  $T_r(2^+)$ ,  $T_{gRaman}$  et la température de la surface extérieure du tube à décharge mesurées simultanément. Cette approche globale fournit une valeur de  $T_g$  de l'ordre de 400 K, autour du maximum d'intensité des émissions de l'IS  $L_{max}$ . Les profils de  $T_g$  obtenus sont très semblables pour les deux sources d'excitation. La rupture de pente de  $T_g$  observée en  $L_{max}$  confirme que la présence de l'IS perturbe notablement le profil de la température du gaz. D'autre part, les valeurs de  $T_g$  mesurées en décharge sont plus faibles à 2450 MHz qu'à 433 MHz. Cette caractéristique peut trouver son origine dans la différence de forme (longueur et profil radial) de la décharge pour ces deux fréquences.

Nous avons mené l'étude de l'excitation vibrationnelle de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ , dans la décharge, à partir des émissions de  $N_2(C^3\Pi_u)$ , et par diffusion Raman Stokes dans la post décharge depuis l'espace sombre, séparant la décharge de l'IS, jusqu'à la fin de cette dernière. La température de Treanor de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  définie par l'application de la loi de Boltzmann aux populations des deux premiers niveaux vibrationnels  $v = 0$  et  $v = 1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ , a été déterminée. Elle décroît brusquement d'environ 12000 à 14000 K en décharge, à 4000 à 5000 K autour du maximum d'intensité de l'IS, puis plus lentement jusqu'à environ 3000 K au voisinage de la post décharge lointaine. Ces résultats sont la première contribution quantitative résolue spatialement concernant cette espèce dans une post-décharge présentant une ionisation secondaire. Les

## Conclusion

FDV expérimentales déduites des spectres Raman ont été comparées aux solutions analytiques de modèles prenant en compte les échanges Vibration-Vibration et Vibration-Translation entre molécules et ont mis en évidence les limites de ces derniers. Les FDV expérimentales de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  montrant les populations des niveaux jusqu'à  $v = 8$  mettent en évidence la naissance d'un plateau déjà suggéré par de nombreux auteurs. Celui-ci témoigne d'une surpopulation importante des niveaux vibrationnels élevés, qui se maintient depuis l'espace sombre jusque dans le corps de l'IS.

Le modèle de Gordiets modifié, qui est à notre connaissance le plus récent utilisant une solution analytique, a permis d'estimer l'énergie vibrationnelle moyenne de la molécule  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  pour toute valeur de  $L$ . En  $L_{\max}$ , ce profil passe par un maximum coïncidant avec  $L_{\max}$  lié aux variations relatives de  $\theta_1$  et  $T_g$ , et donc du rapport  $\frac{\theta_1}{T_g}$  indépendant de tout

modèle. La nature de l'espèce provenant de la décharge, ou créée « in situ » dans l'espace sombre ou dans l'IS pouvant jouer ce rôle de réserve d'énergie reste encore à préciser.

Sur la base de l'existence d'un plateau dans la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  et des intensités des émissions de l'ion  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  excité par un processus vibrationnel à partir de l'état fondamental de l'ion  $N_2^+$ , les densités relatives de ce dernier en  $L_{\max}$  ont pu être estimées. Des densités ioniques comparables ont été observées, légèrement supérieures pour l'IS induite à 2450 MHz comparée à celle obtenue à 433 MHz.

Les spectres du premier système positif du diazote ont permis d'obtenir les FDV de  $N_2(B^3\Pi_g)$  et, par des considérations mécanistiques, de discuter les modes d'excitation de ce dernier. Le suivi de l'évolution spatiale de ces FDV de la décharge jusqu'à la post-décharge lointaine a révélé une variation non significative. Une analyse comparative des résultats avec ceux donnés dans la littérature a permis de montrer que le processus mettant en jeu deux molécules  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  est beaucoup moins probable que celui impliquant une réaction entre les molécules  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  et  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ . Au travers de cette analyse, une excitation vibrationnelle très importante de la molécule  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  est suggérée.

Des études paramétrées en fonction de la puissance injectée au plasma, du débit et de la pression du gaz ont été également menées mais restent à exploiter [Supiot 3]. Elles devraient permettre de compléter l'interprétation proposée et de fournir des données pour un travail de modélisation futur. Des collaborations avec différents laboratoires de modélisation ont été établis et conduiront à une modélisation de l'IS plus performante dans un avenir proche.

*Annexe 1. Du spectre expérimental à la  
Fonction de Distribution Vibratoire de N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)*

**1. Traitement d'un spectre expérimental**

Des spectres typiques de diffusion Raman Stokes enregistrés à une pression de diazote inférieure ou égale à 980 Pa ont été présentés au chapitre III (figure III.9 à 13 pages 100 à 102). Considérons à nouveau ces spectres. Du fait de la dispersion des points expérimentaux, l'exploitation sans lissage des spectres expérimentaux est délicate. Un lissage des points expérimentaux est alors nécessaire de façon à rendre possible la détermination des aires des différentes bandes et ainsi d'accéder à la population relative des premiers niveaux vibrationnels de N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>).

Différents types de lissage (en une ou deux étapes puisque le logiciel d'exploitation le permet (voir tableau annexe 1) ont été testés de façon à choisir celui permettant le traitement systématique le plus rapide et le plus fidèle possible des nombreux spectres Raman expérimentaux enregistrés. Les différentes étapes relatives au traitement d'un spectre Raman Stokes sont explicitées figures annexe 1 à annexe 3 à partir d'un spectre typique. Le spectre choisi, de façon tout à fait arbitraire, est celui de la figure III.10 (page 101) :

Voyons les étapes essentielles permettant l'exploitation d'un spectre obtenu par SRS, à savoir :

- le lissage du spectre,
- le choix de la ligne de base,
- l'évaluation de la surface relative des différentes bandes.

Voyons une à une ces différentes étapes.

- Lissage du spectre :

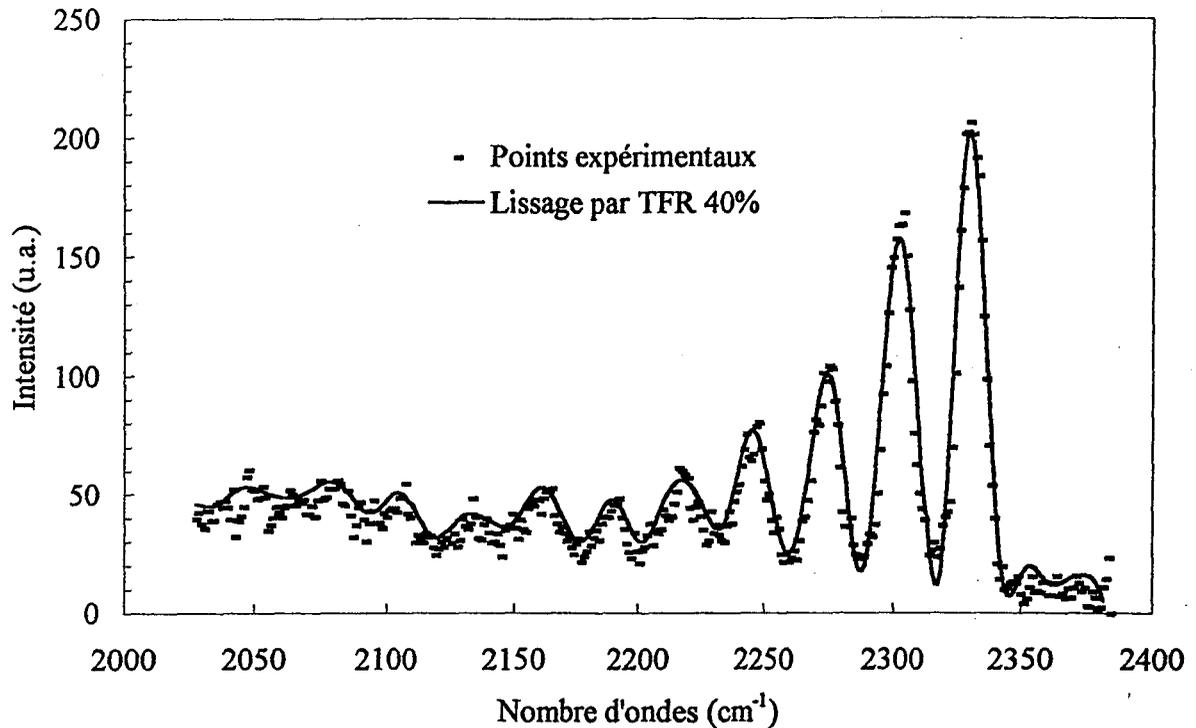


Figure annexe 1 : Spectre de diffusion Raman Stokes obtenu dans les conditions  $f = 2450$  MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 340$  Pa,  $L = 0,53$  m

Le profil des bandes est représenté par des fonctions gaussiennes. Les points expérimentaux et la courbe obtenue après lissage par TFR 40% (le choix de ce type de lissage sera justifié par la suite) sont représentées sur la figure annexe 1.

- Choix de la ligne de base la mieux adaptée au spectre expérimental :

Il est possible de choisir la ligne de base la mieux adaptée au spectre expérimental. Un exemple est représenté sur la figure annexe 2 où la ligne de base est choisie linéaire. La difficulté d'appréciation de la position de la ligne de base du spectre croît lorsque l'intensité des bandes diminue:

- par exemple pour les faibles valeurs de  $L$ ,
- aux pressions les plus faibles du domaine de pression choisi,
- lorsque la puissance laser disponible est faible.

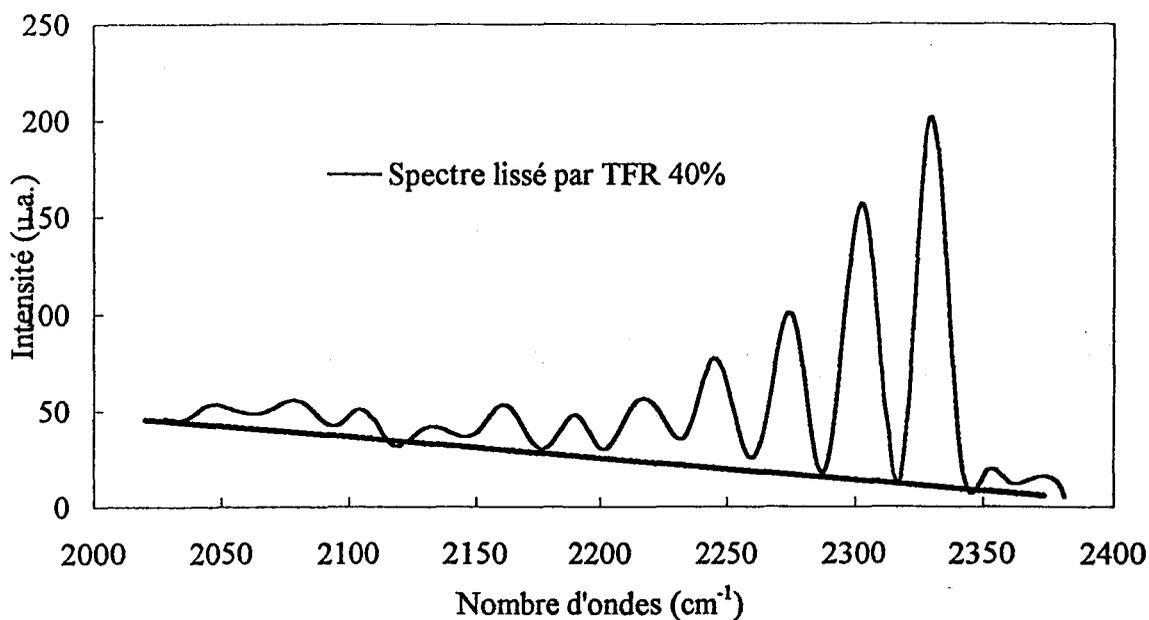


Figure annexe 2: Exemple de choix de ligne de base linéaire à partir du spectre lissé sur la figure annexe 1

- Mesure à l'aide du logiciel de la surface des bandes en prenant comme critère qu'elles ont des largeurs à mi-hauteur comparables. Les résultats obtenus à partir de la figure annexe 2 sont représentés sur la figure annexe 3. Les intensités intégrées sont données en unités arbitraires.

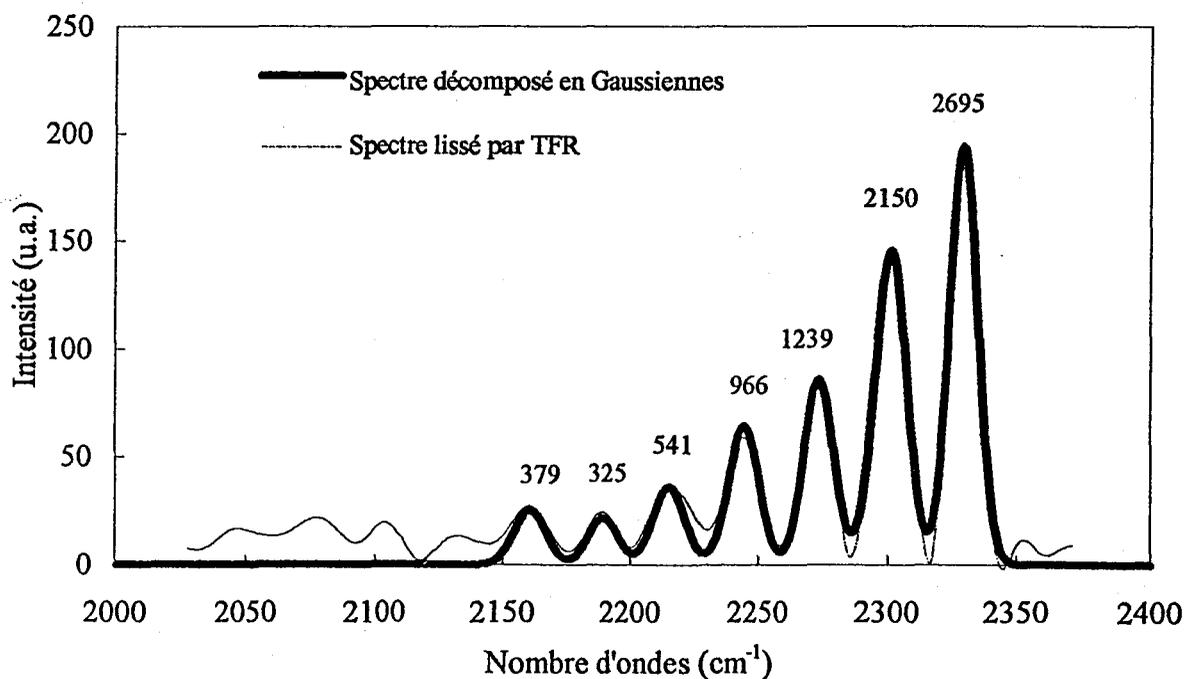


Figure annexe 3: Spectre décomposé en gaussiennes, ligne de base corrigée

Connaissant maintenant la surface des bandes correspondant à des transitions de vibration, il est possible de déterminer les populations relatives des différents niveaux de vibration ainsi que la température de Treanor  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ .

**2. Détermination des populations relatives des premiers niveaux de vibration de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$**

L'intensité  $I_{v \rightarrow v+1}$  de la bande  $v \rightarrow v + 1$  est proportionnelle à la population du niveau de vibration caractérisé par le nombre quantique  $v$  :

Le rapport des intensités des bandes de vibration repérées par  $v$  et  $v = 0$  s'écrit :

$$I_{v \rightarrow v+1} = [\omega_R(v) / \omega_R(0)]^4 (N_v / N_0) (v+1) I_{0 \rightarrow 1} \quad (\text{annexe I})$$

avec  $\omega_R$  représentant le nombre d'ondes relatif au niveau  $v$  s'exprimant par :

$$\omega_R(v) = \omega_{ex} - \Delta G_0(v \rightarrow v + 1) \quad (\text{annexe II})$$

où  $\omega_{ex}$  est le nombre d'ondes de l'excitatrice, rayonnement émis par le YAG :

$$\omega_{ex} = 18797 \text{ cm}^{-1}.$$

D'après la formule (annexe IV), il est ainsi possible de calculer les populations relatives des différents niveaux vibrationnels  $\frac{N_v}{N_{v=0}}$ . On obtient avec les données de la figure annexe III

la FDV de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  représentée à la figure Figure annexe IV 4. Les incertitudes sur les valeurs de  $\frac{N_v}{N_{v=0}}$  ont été, après plusieurs traitements du même spectre lissé par TFR,

estimées et majorées à 20% pour les valeurs de  $v \leq 4$  et à 40% pour les autres.

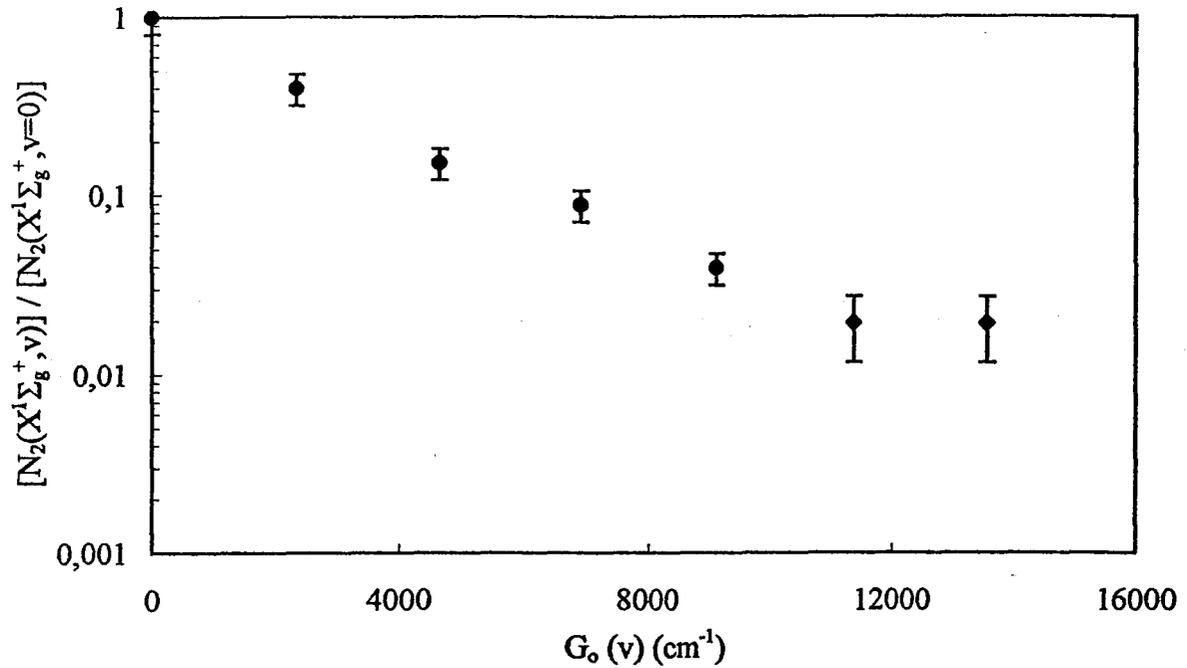


Figure annexe 4 : FDV expérimentale de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  correspondant à la figure annexe 3

Les bandes de vibration étant toujours représentées par des profils gaussiens, d'autres types de lissage ont été testés et ont conduit aux résultats regroupés dans le tableau annexe 1 et aux FDV représentées sur la figure annexe 5.

$\frac{N_\nu}{N_{\nu=0}}$	Pas de lissage + (TFR 30%)	TFR 10% + (TFR 33%)	TFR 20%	TFR 30%	TFR 40%	Savitzky-Golay 3,5%	Savitzky-Golay 7%
$\nu=0$	1	1	1	1	1	1	1
$\nu=1$	0,4019	0,3922	0,3964	0,3969	0,3960	0,3974	0,4016
$\nu=2$	0,1536	0,1504	0,1471	0,1475	0,1511	0,1473	0,1579
$\nu=3$	0,0956	0,0807	0,0917	0,0864	0,0877	0,0894	0,0891
$\nu=4$	0,0550	0,0429	0,04567	0,0428	0,0390	0,0489	0,0471
$\nu=5$	0,0210	0,0208	0,0188	0,0197	0,0193	0,0178	0,0239
$\nu=6$	0,0280	0,0206	0,0187	0,0207	0,0192	0,0209	0,0234

Annexe 1 : Différentes valeurs des rapports  $\frac{N_\nu}{N_{\nu=0}}$  en fonction du lissage utilisé ( $\nu \leq 6$ )

On peut considérer d'après le tableau annexe 1 et la figure annexe 5 que les différents lissages utilisés donnent des résultats équivalents. Par raison de commodité, le lissage par TFR 40 % a été choisi pour le traitement des données obtenues par SRS.

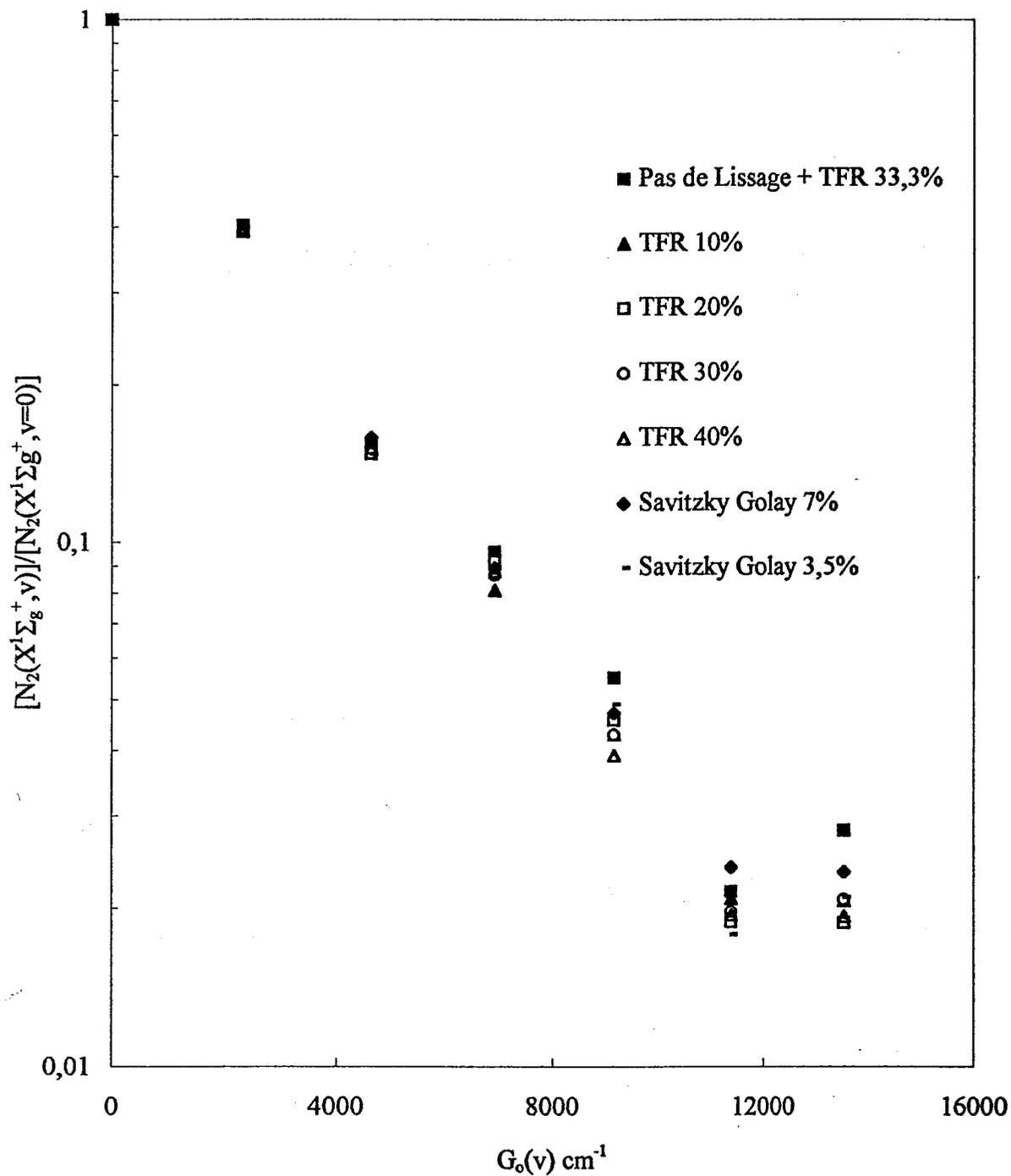


Figure annexe 5 : FDV expérimentales de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  correspondant au tableau annexe 1.

## Annexe 2 : Articles et Communications

L'ensemble des communications scientifiques attachées à cette étude durant le temps de la Thèse sont regroupées ci dessous afin de faciliter leur consultation par le lecteur et lui éviter des démarches de recherche bibliographique.

### Revue scientifique à comité de lecture :

1. " Low pressure pulsed multichannel Raman scattering in the short lived nitrogen afterglow ", A. Chapput, M. Barj, P. Supiot, D. Blois, O. Dessaux, and P. Goudmand, *J. Raman Spec.*, 27, 863, 1996.
2. "Méthode originale de détermination de la température dans une proche postdécharge d'azote", D. Blois, C. Foissac, P. Supiot, M. Barj, A. Chapput, O. Dessaux and P. Goudmand, *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 326, Série II b, 441-448, 1998.
3. "The Microwave source's influence on the Vibrational Energy carried by  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  in a nitrogen afterglow", D. Blois, P. Supiot, M. Barj, A. Chapput, C. Foissac, O. Dessaux and Goudmand P, *J. Phys. D : Applied Phys.*, 31, 2521-2531, 1998.

### Communications avec actes :

#### 1- Poster

" Incidence of discharge tube external temperature on a nitrogen microwave flowing plasma ", D. Blois, N. Tiberghien, P. Supiot, O. Dessaux and P. Goudmand, 13 th ESCAMPIG, Poprad, Slovakia, Aug 21-27, Vol 20 E, part B (1996), 247-248

#### 2- Poster

" Raman Study of vibrationally excited  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  in the afterglow of a nitrogen microwave discharge ", P. Supiot, D. Blois, M. Barj, A. Chapput, O. Dessaux and P. Goudmand, 13th ESCAMPIG 96, Poprad, Aug. 27-30, Vol 20 E, part B (1996), 249-250

#### 3- Poster

" Evolution of the vibrational energy of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  extracted from a microwave discharge " P. Supiot, D. Blois, M. Barj, A. Chapput, O. Dessaux and P. Goudmand, ICPIG XXIII, Toulouse, Vol IV, 142, 1997

#### 4- Poster

" Vibrationally excited ground state  $N_2$  evolution from the discharge to the Short Lived Afterglow " D. Blois, P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand, A. Chapput and M. Barj, ISPC-13<sup>th</sup>, Peijing, 1997

#### 5- Poster

"Comparison of  $N_2^+$  production in the Short Lived Afterglow generated by microwave source" D. Blois, P. Supiot, M. Barj, A. Chapput, O. Dessaux and P. Goudmand, Escampig 98, Malahide, 1998

Gordon Research Conference

- Poster

« A Raman study of the vibrational population of  $N_2(^1\Sigma_g^+)$  in the early flowing afterglow of a microwave discharge », P. Supiot, D. Blois, M. Barj, A. Chapput, O. Dessaux and P. Goudmand, Gordon Research Conference on Plasma processing science, New Hampton School, New Hampton, New Hampshire USA Aug. 11-16 (1996)

Articles

et

Communications



europ physics  
conference  
abstracts

---

## ESCAMPIG 96

Thirteenth European Sectional Conference  
on the Atomic and Molecular Physics  
of Ionised Gases

Poprad, Slovakia, August 27 - 30, 1996

ABSTRACTS OF INVITED LECTURES AND CONTRIBUTED PAPERS

---

Published by: European Physical Society

Series Editor: Prof. R. Plick, Paris

Managing Editor: G. Thomas, Geneva

Volume Editors: Lukáč, Košíňár, Skalný, Bratislava

**Volume**

**20 E**

**Part B**

## INCIDENCE OF DISCHARGE TUBE EXTERNAL TEMPERATURE ON A NITROGEN MICROWAVE FLOWING PLASMA

D. Blois<sup>†</sup>, N. Tiberghien<sup>\*</sup>, P. Supiot<sup>\*</sup>, O. Dessaux<sup>\*</sup> and P. Goudmand<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Laboratoire de Physico-Chimie de l'Energétique et des Plasmas,  
Bat C5, Université des Sciences et Technologies de Lille,  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, FRANCE (E.A. M.R.E.S. n°1761)

<sup>†</sup>Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR)  
Bat C5, Université des Sciences et Technologies de Lille  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, FRANCE (U.P.R. C.N.R.S. n°2631)

### Introduction

Discharge tubes are strongly attacked by charged particles, so suffer important thermal stresses. In nitrogen 433 MHz microwave discharges in the range 1-10 hPa, the gas temperature can reach values as high as 1900K [1]. The discharge dynamic is of course temperature dependent on that of the downstream region. Flushing the cavity with pressured air is commonly used to avoid tube fusion. But what is the exact influence of this cooling on discharge and afterglow characteristics? This paper reports results concerning this influence on emissions of the  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v''=0)$  transition through its intensity and its rotational structure to reach the gas kinetic temperature. This study is achieved from the discharge to the Short Lived Afterglow (SLA), a strongly ionized area in absence of electric field rising in the early afterglow marked at  $L_{max}$  by a large emission maximum [1].

### Experiment

The experimental set-up represented on figure 1 consists in a fused silica discharge tube (inside diameter : 38 mm). A resonant cavity excited at 433 MHz sustains the discharge at a  $N_2$  pressure of 3.3 hPa with a flow-rate of 1.46 slpm. The microwave power transmitted to the discharge is equal to 150 W. Three thermal states of the external side of the discharge tube are retained for the study. They correspond to decreasing outside wall temperature inside the cavity  $T_0$ ,  $T_1$  and  $T_2$  related to an absence and two increasing flushing air flow-rates respectively. Note that these temperatures are not measured in the present work. A fiber optic with reduced aperture angle is used to follow the signal along the discharge tube from the gap of the cavity to the downstream region beyond the maximum intensity of SLA emission at 391.4 nm. The signal is transmitted to

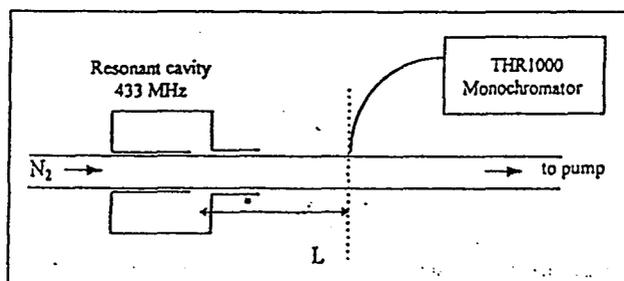


Figure 1 : Experimental setup

a monochromator THR1000 JY (focal length : 1, m) equipped with a photomultiplier. This wavelength corresponds to the  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v''=0)$  transition which recording compared with calculated spectra gives its rotational temperature so that of the gas [2].

Results and discussion

The longitudinal profile of intensity of the  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v''=0)$  transition represented on figure 2 indicates a signal more important both in discharge and in the SLA at  $T_0$  temperature. On the contrary, no strong difference appears between  $T_1$  and  $T_2$  conditions through the discharge emission intensities ( $L \leq 11$  cm). The SLA area exhibits a quite similar dependance. This is a strong decrease (50 %) of the emission intensity at  $L_{max}$  when passing from  $T_0$  to either  $T_1$  or  $T_2$  conditions. Besides it leads to a constant increase of the  $L_{max}$  value.

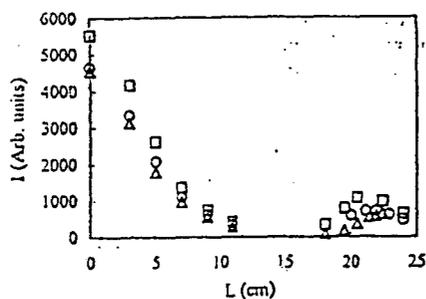


Figure 2 :  $N_2^+(B)$  emission intensity profiles in cases  $T_0$  ( $\square$ ),  $T_1$  ( $\circ$ ) and  $T_2$  ( $\Delta$ )

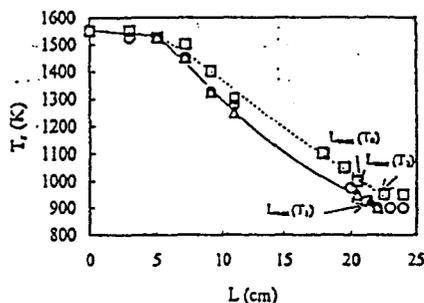


Figure 3 : Gas temperature profiles in same conditions as in fig. 2

This observation confirms the non stationnar behavior of the mechanism giving rise to the SLA. Reduction of the cooling makes the discharge brighter like does an increase of microwave power. But as shown by the figure 3, no increase of gas temperature occurs in the discharge like should produce an increase of microwave power. Furthermore the gas temperature profile is affected. It shows a smaller gradient from the discharge for the  $T_0$  case and the stabilized temperature [1] of the bulk of SLA is higher than in  $T_1$  and  $T_2$  cases. Notice that in that latter case the temperature profile is air pressure independent. For a sustaining power, a larger conduction flux hence passes through the walls and evacuates more efficiently the heat brought by electrons and ions. So charged particles and excited states molecules losses are increased. This natural explanation is in agreement with the drop of emission intensity both in discharge and in SLA which appears far removed from the discharge, with the smaller temperature downstream the discharge, but seems in contradiction with the constancy of gas temperature inside the discharge, Then further thermal analysis are required to describe more precisely the thermal state of the tube walls coupled with spectroscopic data.

References

[1] P. Supiot, O. Dessaux and P. Goudmand, J. Phys. D: Appl. Phys. 28 (1995) 1826  
 [2] H. Nassar and A. Czernichowski, J. de Phys., Colloque de Phys. CS, Supp. 18 51 (1990) 289

RAMAN STUDY OF VIBRATIONALLY EXCITED  $N_2(^1\Sigma_g^+)$  IN THE AFTERGLOW OF A NITROGEN MICROWAVE DISCHARGE

P. Sapiot<sup>\*</sup>, D. Blois<sup>†</sup>, M. Barj<sup>†</sup>, A. Chapput<sup>†</sup>, O. Dessaux<sup>\*</sup> and P. Goudmand<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Laboratoire de Physico-Chimie de l'Energétique et des Plasmas,  
Bat C5, Université des Sciences et Technologies de Lille,  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, FRANCE (E.A. M.R.E.S. n°1761)

<sup>†</sup> Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR)  
Bat C5, Université des Sciences et Technologies de Lille  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, FRANCE (U.P.R. C.N.R.S. n°2631)

Introduction

The afterglow of nitrogen microwave discharges is commonly used either for surface treatment or PECVD [1,2]. In the range of 1 to 10 hPa, the early afterglow gives rise to the Short Lived Afterglow (SLA) [3]. The origin of this phenomenon which strongly affects the kinetic temperature profile of the afterglow is not yet definitely established. The present work reports a first set of original results under such conditions from the study by Stokes Raman scattering of the vibrationally excited ground state  $N_2(^1\Sigma_g^+)$  molecules.

Experiment

The discharge is ignited by a 2450 MHz  $5\lambda/4$  resonant cavity [4] in a pyrex tube (inside diameter : 38 mm) at a  $N_2$  (grade "U" Air liquide) pressure of about 3.3 hPa with a flow rate equal to 1.46 slpm. The microwave power transmitted to the plasma is equal to 300 W. The Raman scattering cell is equipped with fused silica windows on the laser beam axis. This beam generated by a YAG laser frequency doubled at  $\lambda = 532$  nm with a typical pulse energy of 200 mJ per pulse is focused in the cell. The scattered signal is collected at right angle via optical lenses and spatial filters by a home made Raman spectrometer equipped with an intensified CCD detector synchronised with laser pulse. A typical signal without discharge at working pressure is given on figure 1.a. Spectra are obtained from 4 records of 4 min. Besides the emissions of the  $N_2(B^2\Sigma_u^+, v=0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v=0)$  transitions around 391 nm are monitored by a H10 JY monochromator in the scattering area showing the presence of ions.

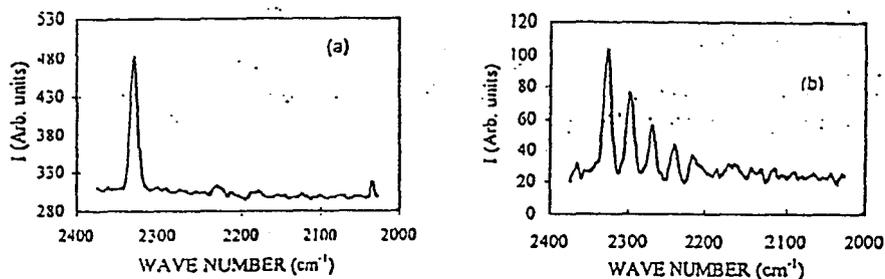


Figure 1 :  $N_2$  Raman scattering signal in cold nitrogen (a) and in the SLA (b)

## Results and discussion

The figure 1.b shows a typical Raman scattering spectrum obtained in the SLA region at about 28 cm from the cavity gap. This position corresponds to the maximum of emissions in SLA [3]. We remark that the fundamental head bands have similar narrow half height width indicating the absence of significant rotational excitation with regard to that of the vibration. The gas temperature deduced from rotational structure of the  $N_2^+(B^2\Sigma_g^+, v'=0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v''=0)$  transition is in order of 1000K, so the vibrational excitation should be important. The figure 2 shows the resulting vibrational distribution function (VDF) deduced from the spectrum of figure 1.b.

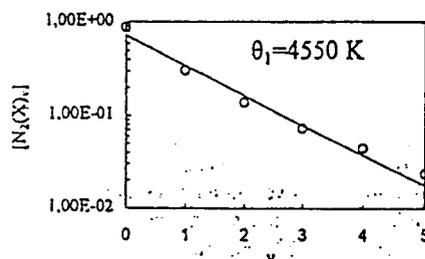


Figure 2 : VDF deduced from figure 1.b

It confirms the well known result that the VDF exhibits a Boltzmann slope for the first levels. So the vibrational excitation temperature  $\theta_1$  can be determined. The  $\theta_1$  value deduced from the figure 2 is equal to 4550 K. The  $N_2$  molecule is hence considerably excited, what is consistent with the existence of a large number of charged particles in the SLA, despite the important distance from the discharge. The strong drop of the gas temperature conjugated with the large value of  $\theta_1$  create favorable conditions for V-V pumping which populates the highly excited vibrational levels of the ground state molecule and perhaps induces the ionization giving rise to the SLA. These conclusions are in qualitative agreement with the model proposed in [3] for another microwave frequency (433 MHz). The Raman technique is hence a very attractive method to follow the evolution the first levels of the  $N_2$  VDF, especially in the study of SLA.

## References

- [1] C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre and J. Grimblot, Surf. Interface Anal. 20 (1993) 283
- [2] F. Callebert, P. Supiot, O. Dessaux and P. Goudmand, Int. Pat. Appl. WO 94 18355
- [3] P. Supiot, O. Dessaux and P. Goudmand, J. Phys. D: Appl. Phys. 28 (1995) 1826
- [4] C. Dupret, P. Supiot, O. Dessaux, and P. Goudmand, Rev. Sci. Instrum. 65, 11 (1994) 3439

X  
X  
R  
H  
H

**I  
C  
P  
I  
G**  
**International  
Conference on  
Phenomena in  
Ionized  
Gases**



**Proceedings**

**Contributed Papers**

**Monday, July 21**

**Vol. IV**



## Evolution of the vibrational energy carried by $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ from a microwave discharge

P. Supiot<sup>\*</sup>, D. Blois<sup>\*†</sup>, M. Barj<sup>†</sup>, A. Chapput<sup>†</sup>, O. Dessaux<sup>\*</sup> and P. Goudmand<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Laboratoire de Physico-Chimie de l'Energétique et des Plasmas, (E.A.M.E.N.E.S.R. n°1761)

<sup>†</sup> Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) (U.P.R. C.N.R.S. n°2631)

Bat C5, Université des Sciences et Technologies de Lille

59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, FRANCE

### 1. Introduction

The nitrogen is often used for chemical applications involving plasmas. The energy carried both by the ground state molecules and the atomic species can be used both in the early afterglow and in the far remote afterglow either for surface treatment or thin films deposition [1]. Under microwave discharges conditions, the vibrational and the rotational energies stocked by the  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  molecule is known to be quite large [2] especially at moderate and high reduced electric field ( $E/N$ ) values.

In a previous paper [3], we presented first results concerning a Raman Stokes Scattering study of the first vibrational levels of the ground state molecules ( $v=0-5$ ) for pressures down to 1 hPa. This analysis tool provides the possibility to determine the relative population of each level and so the Treanor temperature ( $\theta_1$ ) [4]. We present here results obtained from the early afterglow to the far remote afterglow. The former is the siege of the well known Short Lived Afterglow [5], where a second ionization of the gas occurs without further electric field application.

The strong deviation from the Boltzmann equilibrium observed in the case of  $N_2$  under plasma conditions has been already described on the basis of the work of Treanor [4]. This author describes the near resonant Vibration-Vibration (V-V) energy exchanges. The main feature of the model is that there is a strong interdependence of  $\theta_1$  and the kinetic gas temperature ( $T_g$ ). The V-V processes are particularly favored when  $\theta_1$  is larger than  $T_g$  and lead to an overpopulation of the medium levels. To make a more complete description of the Vibrational Distribution Function of  $N_2$  (VDF), Gordiets [6] has developed an additional analytical expression to account for the effect of Vibration-Translation (V-T) exchanges occurring essentially on the population of the highly excited levels. On the contrary, the V-T exchanges leading to a relaxation of the highly excited levels are enhanced when  $T_g$  increases with regard to  $\theta_1$ . A modified Gordiets model [5] is used jointly with our experimental data to evaluate the amount of energy transported by the  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  molecule and the results are discussed.

### 2. Experiment

The  $N_2$  plasma is ignited in a Pyrex discharge tube (inside diameter : 38 mm) by a coaxial resonant cavity at 2450 MHz. The microwave power absorbed by the plasma is equal to 300 W. The nitrogen (Air Liquide «U» grade) pressure is set at a value of 3.3 hPa with a flowrate equal to 1.46 slpm. The Raman scattering signal collected via two conjugated lenses is recorded owing to a home made spectrometer equipped with a gated intensified CCD detector synchronized with laser pulses. The acquisition procedure requires 3 or 4 averaged records with duration equal to 4 min with regard to the ration signal to noise. The relevant experimental setup is described more extensively in the reference [3].

The kinetic gas temperature is evaluated by optical emission spectroscopy with help of a HR460 JY monochromator equipped with a liquid  $N_2$  cooled CCD detector. The transition used is the ionic  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+$ ,  $v'=0,1 \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ ,  $v''=0,1$ )  $\Delta v = 0$  sequence. A 0.5 Å bandwidth allows to resolve the rotational structure of this first negative system ( $1^1$ ) transition. Comparison with computed spectra with the relevant bandwidth finally gives the rotational temperature with an accuracy of about 50 K. The kinetic temperature and the latter one are close to each other under our experimental collisional conditions.

### 3. Results and discussion

The Raman scattering data after calculation of  $\theta_1$  are shown on the figure 1. The abscissa scale ( $L$ ) describes the axis tube from the gap center ( $L=0$ ) to the far remote region. It appears that the  $\theta_1$  values in the  $L$  range of measurement are still decreasing from about 4300 K to 2600 K. The calculation is achieved with a typical standard deviation of 300 K. The monotonous decrease of  $\theta_1$  suggests us to fit the data by an exponential law. More data are nevertheless needed to confirm this tendency. With this assumption the law has been extended up to  $L = 0$  giving hence a maximum estimation of  $\theta_1$  in the discharge (4700 K). The  $\theta_1$  value in the short lived afterglow is close to

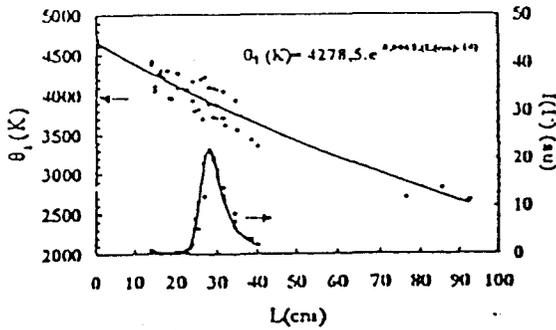


Fig. 1 : Profile of  $\theta_1$  and of the signal amplitude of the (0,0) head band of the I' emission system.

4000 K around the maximum of amplitude emissions of the I' system. We hence notice that this value is much less than the vibrational temperature deduced from the emissions of the transitions  $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$  for the levels  $v' < 9$  ( $\sim 9500$  K) and than the Treanor vibrational temperature of  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  deduced from the emissions of the transitions  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_u^+)$  ( $\sim 10000$  K) measured at the same position. Furthermore the constant decrease of  $\theta_1$  is in contrast with the corresponding ionic emission intensity variation.

The figure 2 presents the profile of the gas temperature  $T_g$  for a smaller L range than in fig. 1. The result is similar to previous data obtained at 433 MHz under the same experimental conditions [5]. The two

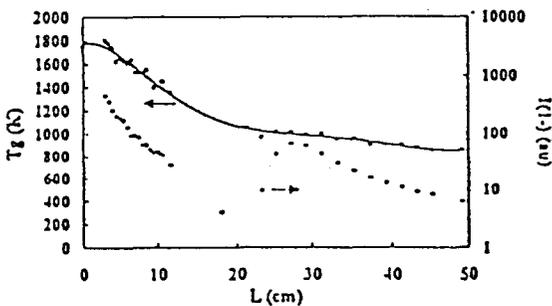


Fig. 2 : Profile of the kinetic temperature and of the signal amplitude of the (0,0) head band of the I' emission system.

profiles of  $\theta_1$  and  $T_g$  allow to calculate the vibrational distribution function of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  by the modified Gordiets model and so to follow its evolution along the axis. The total vibrational energy is calculated by the expression:

$$E_v = \sum_{v=1}^{v^{**}} [N_2(X^1\Sigma_g^+)]_v \epsilon_v \quad (1)$$

where  $[ ]$  denotes the volumic concentration of the species,  $v^{**}$  is the  $v$  value beyond which the population

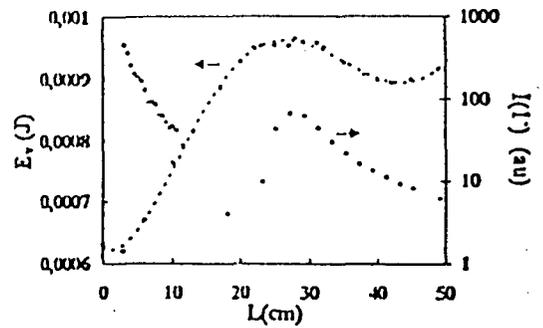


Fig. 3 : Profile of the calculated total vibrational energy  $E_v$  and of the signal amplitude of the (0,0) head band of the I' emission system.

is negligible and  $\epsilon_v$  is the energy of the level considered. The result can be seen on fig.3. The calculation assumes that the pressure is almost constant along the studied region. The  $E_v$  value starts from about 0.6 mJ in the gap region and rises when leaving the discharge. A flat maximum (0.95 mJ) is observed in coincidence with the maximum of amplitude of the I' emissions. This result is remarkable because both data are obtained independently. The decrease of  $E_v$  following this maximum is moderate and let the place to a further increase. Despite an decrease of  $\theta_1$ , the vibrational energy increases when the gas leaves the discharge. The increase of about 58 % of  $E_v$  needs to be faced with the 55 % increase of  $[N_2(X^1\Sigma_g^+)]$ . A conclusion is that  $E_v$  is controlled by the drop of  $T_g$  and its effect on  $[N_2(X^1\Sigma_g^+)]$ . The maximum of  $E_v$  corresponds to the area where the drop of  $T_g$  and so the increase of  $[N_2(X^1\Sigma_g^+)]$  are stopped. The ratio of  $\theta_1$  to  $T_g$  therefore favors the V-T relaxation. The  $T_g$  drop is strongly slowed by the heat release induced by ionization. The slight rise of  $E_v$  beyond  $L=45$ cm is a calculation artefact of this simplified model which takes only into account the V-V and V-T exchanges but not the wall deactivation occurring when  $\theta_1$  and  $T_g$  are low. An improved model should involve the density effect on kinetic rates and also the collisions with electrons and electronic states.

- [1] E. Baclez, B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, J. Grimblot and L. Gengembre, Thin solid Films (in press)
- [2] J. Anketell and B. Brocklehurst, J. Phys. B, Atom. Molec. Phys., 7, 14 (1974) 1937; J. Loureiro and C.M. Ferreira, J. Phys. D:Appl. Phys., 19 (1986) 17
- [3] A. Chapput and M. Barj, P. Supiot, D. Blois, O. Dessaux and P. Goudmand, J. Ram Spec., 27 (1996) 863
- [4] C.E. Treanor, J.W. Rich and R.G. Rehm, J. Chem. Phys., 48, 4 (1968) 1798
- [5] P. Supiot, O. Dessaux and P. Goudmand, J. Phys.D: Appl. Phys. 28 (1995) 1826
- [6] B.F. Gordiets, S.S. Mamedov and L.A. Shelepin, Sov. Phys.-JETP, 40, 4, (1975) 640

**ISPC-13**  
**13th International Symposium**  
**on Plasma Chemistry**

August 18 – 22, 1997  
Beijing, China

**Symposium Proceedings**  
**Volume I**

Edited by  
C.K. Wu

**Peking University Press**  
**Beijing, China**

## VIBRATIONALLY EXCITED GROUND STATE N<sub>2</sub> EVOLUTION FROM THE DISCHARGE TO THE SHORT LIVED AFTERGLOW

D. Blois\*, P. Supiot\*, O. Dessaux\*, P. Gondmand\*  
A. Chapput\*\* and M. Barj\*\*

(Université des Sciences et Technologies de Lille  
bâtiment C5 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

\* Laboratoire de Physico-Chimie de l'Energétique et des Plasmas EA MENESR n°1761

\*\* Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman CNRS UPR 2631)

**ABSTRACT :** A global spatially resolved study by Raman and emission spectroscopy of the afterglow of microwave discharges ignited at 433 and 2450 MHz is presented. The influence of the pressure, the transmitted power on the vibrational Treanor temperature of the N<sub>2</sub> ground state molecule is deduced. From the data, a simple model based on the gas temperature profile estimated from the rotational temperature of N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) is suggested to describe the evolution of vibration energy carried by the N<sub>2</sub> molecule.

### I. INTRODUCTION

This paper deals with the diagnostic of nitrogen microwave discharges (433, 2450 MHz) grounded on the Raman and emission spectroscopies. A particular attention is paid on the evolution of the vibrationally excited ground state nitrogen molecule N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>). Most papers about this species in plasma media are concerned with theoretical description<sup>(1)</sup>. The models generally expose the tendency of the vibrational distribution function of N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) to overpopulate the highly excited levels (v > 10) as the residence time in the discharge increases, because of the numerous collisions with electrons of course, but also of the vibration-vibration pumping through the vibrational manifold of N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>). As the gas leaves the discharge, its kinetic relaxation leads to an enhancement of the population of these highly excited levels<sup>(1)</sup>. Few works describe general experimental results under typical discharges conditions. Lefebvre et al<sup>(2)</sup> present a CARS study of a DC discharge at a typical pressure of 2.7 hPa. The vibrational population N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)<sub>v</sub> is described up to v = 16, showing the overpopulation of levels beyond v = 10. No spatial study is reported either in the discharge or in the afterglow. Furthermore CARS experiments require very constraining and expensive set-ups.

The present work reports an original way using Raman Stokes scattering to describe the first levels of N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)<sub>v</sub> < 6. From the early afterglow to the remote afterglow, the vibrational excitation temperature θ<sub>v</sub><sup>(3)</sup> is shown when the pressure, the microwave power and frequency are varied. The similar Raman technique

previously used by Mutel et al.<sup>14</sup> did not allow the study at pressure lower than 13 hPa and only in the far remote afterglow. The results are discussed and connected with existing models of the discharge's afterglow, notably the calculation of the vibrational distribution function of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  by a Gordiets model modified by Capitelli<sup>15,61</sup>. This latter requires the knowledge of the gas temperature which is here evaluated by the recording of the partially resolved rotational structure of the transition  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ . Its validity is questioned.

## II. EXPERIMENTAL SECTION

Two similar types of movable resonant microwave cavity are used, transferring a power  $P_{in}$  up to 300 W to the  $N_2$  discharge, to achieve the study at the frequencies 433 MHz<sup>17</sup> and 2450 MHz<sup>18</sup>. The pressure of  $N_2$  (Air Liquide «U» grade) flowing in a Pyrex glass tube is in the range 1-10 hPa with corresponding flow rates equal to 0.3-3.5 slpm. The gas is evacuated with a rotary pump (Alcatel 30 Nm<sup>3</sup>/h).

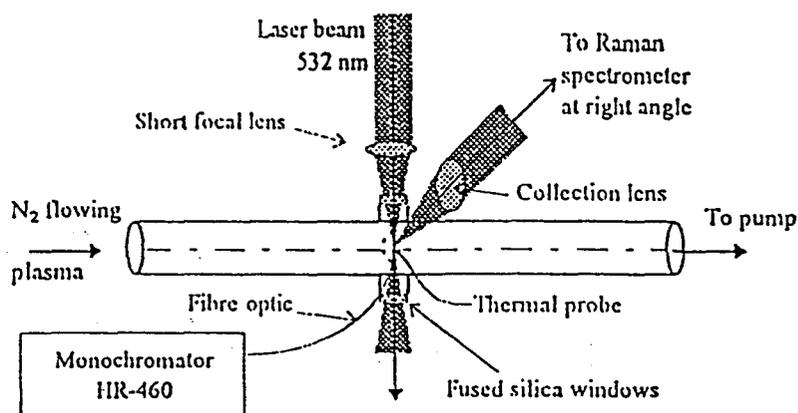


Figure 1

A scheme of the spectroscopic diagnostic set-up is given in the Figure 1. A complete description of the Raman set-up is given in<sup>19</sup>. To characterise the studied ionised area referenced from the centre of the cavity gap, the emission of  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ ,<sub>v=0</sub> is recorded around 390 nm with a short focal monochromator ( $f = 460$  mm) JY-HR460 equipped with a CCD detector. Its amplitude  $I(I')$  is monitored at the ( $v'=0, v''=0$ ) head band of the first negative  $N_2^+$  system and its rotational structure is explored. The rotational temperature  $T_r$  can be deduced along the flow direction. The signal is collected by a fibre optic at the scattering position. The outside wall temperature of the tube is measured at the same position to estimate the steady state conditions of the plasma (variation less than 0.5 K).

The figure 2 represents the profiles of  $\theta_1$  at 3.3 hPa deduced from measurements achieved at two microwave frequencies, e.g. 433 MHz and 2450 MHz ( $P_u = 300W$ ). Both cases show a monotonous decrease of  $\theta_1$ . At 433 MHz, the  $\theta_1$  value is larger than at 2450 MHz. This initial difference ( $\sim 1000K$ ) vanishes along the flow. The figure 3 gives the profiles of the ionic rotational temperature and of  $I(I)$  for both cases for the same conditions as in figure 2. The  $T_r$  profiles are slightly different according to the accuracy of our temperature estimation ( $\pm 50 K$ ), slightly larger at

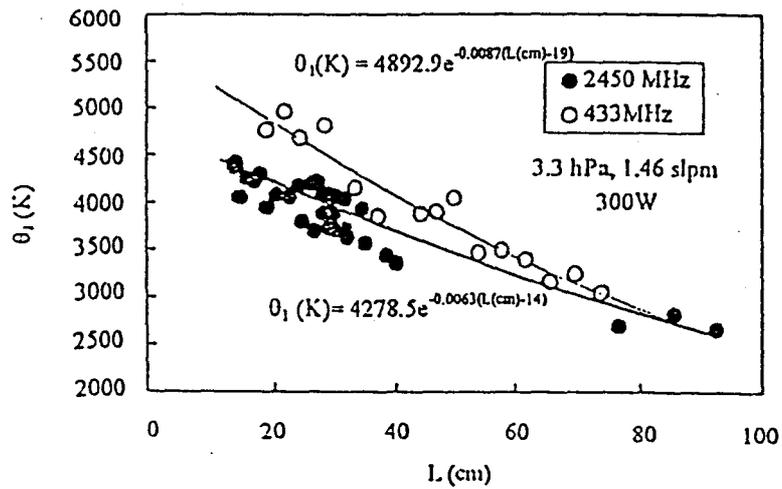


Figure 2

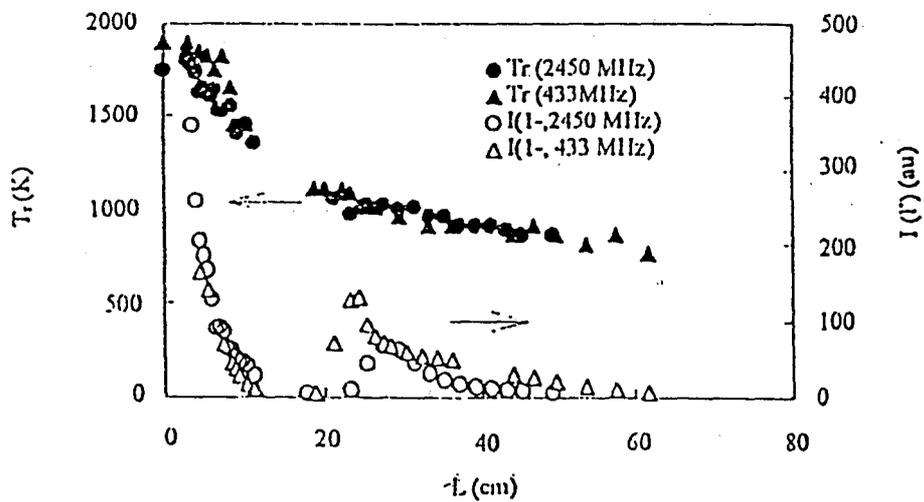


Figure 3

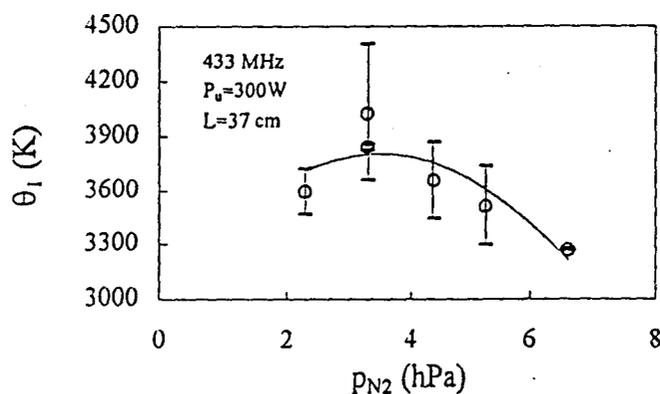


Figure 4

433 MHz from the discharge to the bulk of the Short Lived Afterglow SLA. In both cases the relevant ionic emission intensities testify by a sharp maximum the presence of the SLA in the early afterglow. Unfortunately the curves cannot yet be referenced to the same intensity scale, so intensities cannot be compared. But the afterglow looks brighter at 433MHz than at 2450 MHz and considerably larger. This emission maximum appears also earlier at the lowest frequency ( $L \sim 25 \pm 1$  cm) than at the higher ( $L \sim 29 \pm 1$  cm). The emission maximum amplitude of the SLA is confirmed to be as high as it appears closer to the discharge as mentioned in a previous paper<sup>[6]</sup>. It is compatible with the higher  $\theta_1$  values measured at 433 MHz. Globally much more vibrational energy seems to be transferred to the flowing gas at the lowest frequency.

If the excitation of the ionic emission is assumed to be caused by collisions of the ground state  $N_2^+$  ion and a vibrationally excited ground state molecule ( $v \sim 12$ ) in the SLA<sup>[6]</sup>, this process occurs earlier at lower frequency. Whatever the frequency, the population of this vibrational level is large ( $\sim 10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) and this emission is essentially controlled by the  $N_2^+$  concentration e.g. by the ionisation. The  $\theta_1$  value at 433 MHz leads to a more efficient ionisation of the gas in the SLA which appears closer to the discharge and so brighter.

When varying the pressure at a fixed power of 300 W ( $L=37$  cm, 433 MHz) (figure 4),  $\theta_1$  is maximum around 3hPa like the emission intensity as mentioned previously in [6]. The discharge reaches here a maximum efficiency in the conversion of electron energy to the vibration and also to dissociation. These results confirm the strong dependence of the ionic emission in the SLA and hence of the ionisation on the vibration energy transfer from the discharge.

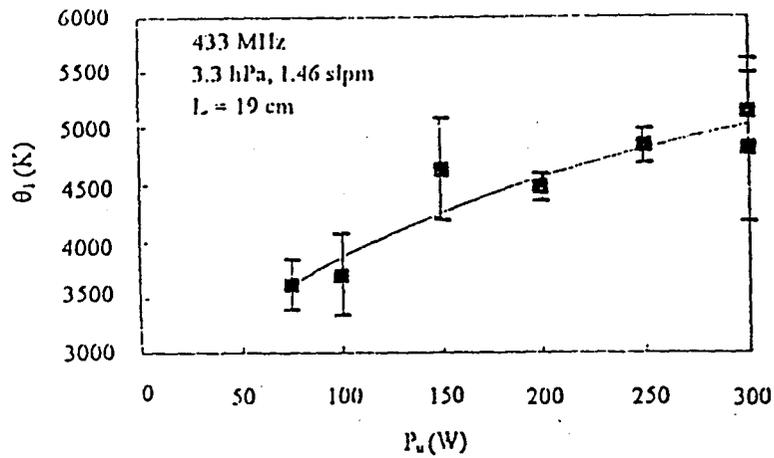


Figure 5

The influence of the microwave power (433 MHz, 3.3 hPa, L=19 cm) on  $\theta_1$  is shown on figure 5. Finally let's consider as first assumption that the ionic rotational temperature represents the gas temperature, the couple ( $\theta_1, T_r$ ) allows to calculate the volumic concentration  $[N_2(X^1\Sigma_g^+)]_v$  by a modified Gordiets model<sup>[5,6]</sup>. The evolution along the flow axis of the total vibrational energy  $E_v$  can hence be evaluated :

$$E_v = \sum_v [N_2(X^1\Sigma_g^+)]_v \epsilon_v \quad (1)$$

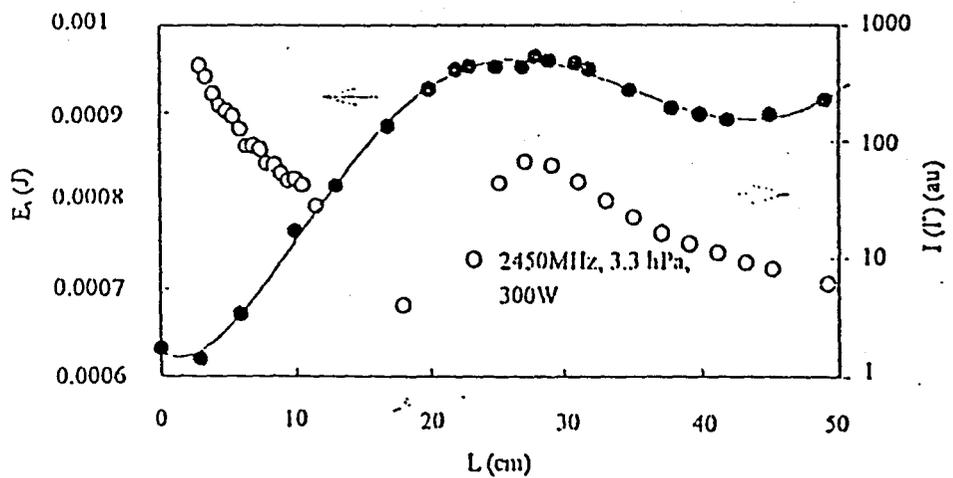


Figure 6

where  $\epsilon_v$  is the energy of an individual level  $v$ . The figure 6 shows the result of this calculation achieved with data collected at 2450 MHz and also the relevant ionic emission amplitude. The  $E_v$  value reaches a flat maximum centered at the same position than that of  $I(I')$ . This coincidence is interesting because both are not connected with each other. The increase of  $E_v$  is essentially controlled by the variations of  $T_r$  (figure 3) because of the slow decrease of  $O_1$ . Indeed the decrease of  $T_r$  leads to an increase of  $[N_2(X^1\Sigma'_g)]$ , hence of  $E_v$ . When  $T_r$  becomes quite constant the decrease of  $O_1$  dominates and  $E_v$  begins to decrease. But the Gordiets calculation takes only into account the Vibration-Vibration and Vibration-Translation exchanges in the  $N_2(X^1\Sigma'_g)_v$  manifold. Then the second increase of  $E_v$  after the maximum is a calculation artefact because no dependence on the wall deactivation of the molecule is considered at the critical low values of  $O_1$  and  $T_r$ . Furthermore the importance of  $T_r$  in that model requires a confirmation of the value of the gas temperature by an other method. Indeed recent measurements of the rotation temperature on the first positive system of  $N_2$  emission exhibit a large discrepancy with those presented here. So the results of the figure 6 should essential be taken as an indicative tendency of  $E_v$  variations.

#### IV. CONCLUSION

The present work presented the efficiency of the Raman Stokes technique to follow the evolution of the characteristic vibrational temperature of the ground state nitrogen molecule downstream from a microwave discharge. Two excitation frequencies are used : 433 MHz and 2450 MHz. The lowest frequency transfers more energy to the vibration. A correlative brighter intensity of the Short Lived Afterglow arising in the early afterglow is observed. The strong dependence of the SLA on the vibration, but also on the gas temperature is confirmed by a simple model of the evolution of the  $N_2(X^1\Sigma'_g)_v$  population. The gas temperature estimated here by the rotational temperature of the ion  $N_2^+(B^2\Sigma'_u)_v=0$ , requires to be validated.

#### REFERENCES

- [1] Gorse C, Cacciatore M, Capitelli M, De Benedictis S, and Dilecce G, *Chemical Physics*, 1988, 119 : 63-70
- [2] Lefebvre M, Pealat M, Massabieuc B, Pilorget A, and Ricard A, *ISPC - 8<sup>th</sup>, Tokyo 1987*
- [3] Treanor CE, Rich JW, and Rehm RG, *Journal of Chemical Physics*, 1968, 48 : 1798
- [4] Mutel B, Bridoux M, Crunelle-Cras M, Dessaux O, Grase F, Goudmand P, and Moreau G, *Chemical Physics Letters*, 1984, 104 : 290
- [5] Capitelli M and Dilonardo M, *Revue de Physique Appliquée*, 1978, 13 : 115
- [6] Supiot P, Dessaux O, and Goudmand P, *Journal of Physics D : Appl. Phys.*, 1995, 28 : 1826
- [7] Dupret C, Supiot P, Dessaux O, and Goudmand P, *Rev of Scient Instruments*, 1994, 65 (11) : 3439
- [8] Dupret C, Supiot P, Dessaux O, and Goudmand P, *ISPC- 13<sup>th</sup>, Peijing, 1997*
- [9] Chapput A, Barj M, Supiot P, Blois D, Dessaux O, and Goudmand P, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1996, 27 : 863



europ physics  
conference  
abstracts

---

## ESCAMPIG 98

Fourteenth European Conference  
on the Atomic and Molecular Physics  
of Ionised Gases

Malahide, Ireland, August 26-29, 1998

ABSTRACTS OF INVITED LECTURES AND CONTRIBUTED PAPERS

---

Published by: European Physical Society

Series Editor: Prof R.M. Pick, Paris

Managing Editor: G. Thomas, Mulhouse

Volume Editors: D. Riley, C.M.O. Mahony, W.G. Graham, Belfast

Volume  
22H

## COMPARISON OF $N_2^+$ PRODUCTION IN THE SHORT LIVED AFTERGLOW GENERATED BY MICROWAVE SOURCES

D Blois<sup>a</sup>, P Supiot<sup>a</sup>, M Barj<sup>a</sup>, A Chapput<sup>a</sup>, O Dessaux<sup>a</sup> and P Goudmand<sup>a</sup>

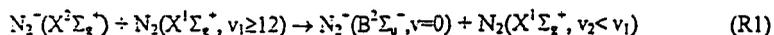
<sup>a</sup> Laboratoire de Génie des Procédés d'Interactions Fluides Réactifs-Matériaux, (E.A.M.E.N.E.S.R. n°1761)

<sup>b</sup> Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du CNRS (L.A.S.I.R. U.P.R. n°2631)

Bat C5, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

### Introduction

The occurrence of a well extended Short Lived Afterglow [1] (SLA) downstream from  $N_2$  microwave discharges results from a high excitation degree of the flowing gas leaving the plasma. This area is mainly characterised by the bright  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$  transition emissions. The excitation mechanism in the afterglow is still attributed by Anketell [2] to the efficient reaction :



From R1, one can compare the performance of coupling devices as flowing plasma sources. The present paper deals with a simultaneous analysis of the  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v=0)$  emissions and of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  Raman Stokes scattering spectra. Therefore, the results obtained in the SLA with two cavities resonant at 433 MHz and 2 450 MHz are compared.

### Experimental section

The discharge is ignited in flowing  $N_2$  in a pyrex tube (inside diameter : 38 mm) with two similar sized coaxial cavities resonant at 433 MHz and 2 450 MHz at a pressure of 340 Pa. The coupling devices transferring 300 W to the plasma are moved for an axial description, the spectroscopic cell remaining fixed. A 460 mm focal length monochromator through an optic fibre allows to record the  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v=0)$  emissions while the Raman scattering set-up [3] collects at the same position the information on  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ . When allowed by the vibrational excitation, this latter provides the relative populations up to levels  $v = 8$ .

### Results and conclusions

The construction of the axial  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v=0)$  emission intensity profile shows the rise of a maximum making evidence of a fully developed R1 process but twice at 433 MHz with regard to 2 450 MHz. At the corresponding position, the Vibrational Distribution Function (VDF) determined by the Raman spectra is shown on figure 1a,1b for the 433 and 2 450 MHz cavities, respectively. A

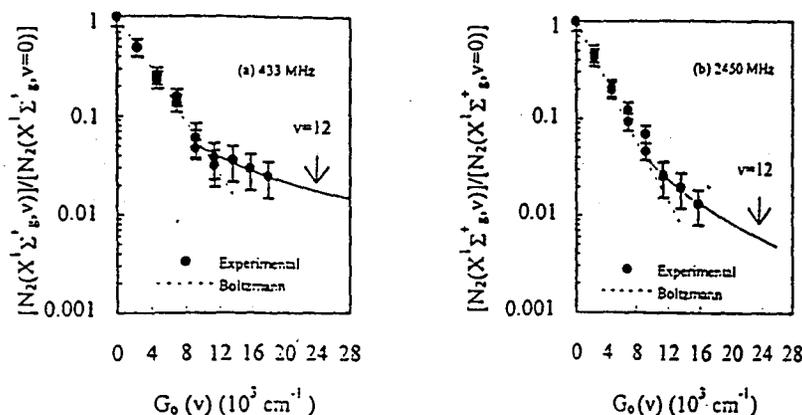


Figure 1 : Vibrational distribution of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  around the maximum intensity of SLA produced by the 433 MHz (a) and the 2 450 MHz (b) cavities (full line : extrapolation).

plateau is clearly seen for both for levels  $v \geq 6$ . Information on the  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v=0)$  and  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  species can be employed to analyse the population ratios relevant to both experimental configurations. Indeed, according to R1, we get :

$$[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)] \approx [N_2^+(X^2\Sigma_g^+)] [N_2(X^1\Sigma_g^+, v_1 \geq 12)]$$

at each frequency, providing a same gas temperature as measured both by emission and Raman spectroscopies [4]. With assumption of a  $v = 12$  level population representative of that of levels  $v \geq 12$ , one can estimate the ratio concerning the electronic ground state ion population. The density of the  $v = 12$  level, corresponding to the threshold energy for process R1, obtained through the extrapolation of curves 1a,1b is about  $4 \pm 2$  times higher at 433 MHz, then  $2 \pm 1$  times less for the ions one in the SLA. This result could be understood in term of a less homogeneity of the 2 450 MHz discharge with regard to the relatively large diameter. Then slightly higher density of electronically excited metastables leading to the Penning ionisation is produced in order to reduce the discharge sustaining the electric field. Less electrons should hence be produced in this case as testified by the observed smaller vibrational excitation.

[1] G E Beale Jr and H P Broida, *J. Chem. Phys.*, **31**, 4 (1959), 1030

[2] J Anketell, *Can. J. Phys.*, **55**, (1977) 1134

[3] A Chapput, M Barj, P Supiot, D Blois, O Dessaux, and P Goudmand, *J. Raman Spec.*, **27** (1996) 863-865.

[4] D Blois, C Foissac, P Supiot, A Chapput, M Barj, O Dessaux et P Goudmand, *C.R. Acad. Sci. Paris*, (1998), at press

# Low-Pressure Pulsed Multichannel Raman Scattering in Short-Lived Nitrogen Afterglow

A. Chapput and M. Barj\*

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (CNRS UPR 2631), Université des Sciences et Technologies de Lille, Bât. C5, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

P. Supiot, D. Blois, O. Dessaux and P. Goudmand

Laboratoire de Physico-Chimie de l'Energétique et des Plasmas, Université des Sciences et Technologies de Lille, Bât. C5, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

## INTRODUCTION

The multichannel pulsed Raman spectroscopy developed in our laboratory<sup>1</sup> is a suitable technique for studying reactive gaseous flows such as flames<sup>2,3</sup> or plasmas.<sup>4</sup> For very weak signals, we have recently developed a new detection system based on a gated proximity focused image intensifier fibre optically coupled to a CCD sensor. We report here the first Raman spectra of nitrogen under plasma conditions obtained in the presence of emission background in the afterglow region for very low pressures in the range of 1 to 4 hPa. This work is a part of a general study of the vibrationally excited  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  molecules produced in the short-lived afterglow (SLA) zone of nitrogen microwave discharges.<sup>5</sup> The aim of the Raman study is to define, from the analysis of the Q-branch of nitrogen, the longitudinal profile of the vibrational distribution function for different experimental conditions along the flow direction. This is important in the understanding of energy transfers in the plasma-chemical reactions, such as surface treatment and remote plasma enhanced polymerization.

## EXPERIMENTAL

Figure 1 shows a schematic diagram for the plasma reactor and multichannel Raman spectrometer. The nitrogen discharges are produced for pressure ranges from 1 to 4 hPa with a microwave power transmitted by a resonant cavity equal to 300 W at 2450 MHz. A frequency-doubled YAG laser (532 nm, 200 mJ) with pulses of 19 ns, at a rate of 10 Hz, focused by a short focal length spherical lens ( $f = 60$  mm) through a fused silica window, excites the Raman scattering of the nitrogen flow at the centre of the plasma cell. The scattered light along a 5 mm line was first focused on an 'intermediate' slit in order to eliminate reflections from the reac-

tion tube. The 'filtered' scattered light was then focused with a magnification of unity on the entrance slit of a home-made spectrograph (aperture  $f/6$ , about 1 nm resolution) equipped with a flat-field holographic concave grating of 1500 grooves per mm. A Peltier-cooled Thomson 576 × 384 two-dimensional CCD detector coupled to a Philips intensifier tube placed at the exit part of the spectrograph collects both spatial and spectral (along a  $500\text{ cm}^{-1}$  range) information originating from the excited plasma zone. The spatial elements are parallel to the entrance slit while the spectral elements are displayed in the perpendicular direction. During the acquisition mode, every four spatial pixel lines are grouped together (i.e. binned) in order to increase the signal-to-noise ratio. The background luminosity of the plasma is fully reduced by gating the image intensifier tube (25 ns) synchronously with the YAG laser pulses.

## RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2(a) reports the experimental Raman Stokes fundamental Q-branch of nitrogen recorded without discharge at a pressure of 1.1 hPa. This spectrum, obtained after an acquisition time of 240 seconds (2400 pulses), indicates that no emission lines induced by laser plasma are observed for this low pressure. This is not the case when the pressure exceeds 20 hPa, for which the focusing of a high-intensity laser with a short focal length lens (60 mm in our case) causes important ionization of the medium inside the focal volume and hence a relative decrease in the Raman signal.

The observed Raman spectra of nitrogen under plasma conditions at pressures of 1.1 and 3.3 hPa in the afterglow zone of the discharge are shown in Fig. 2(b) and (c), respectively. A good signal-to-noise ratio is attained, indicating a full reduction of the background luminosity of the SLA obtained by gating the image intensifier. Besides the fundamental band at  $2330\text{ cm}^{-1}$ , the populations of the excited vibrational levels give rise to about five significant observed hot bands. As

\* Author to whom correspondence should be addressed.

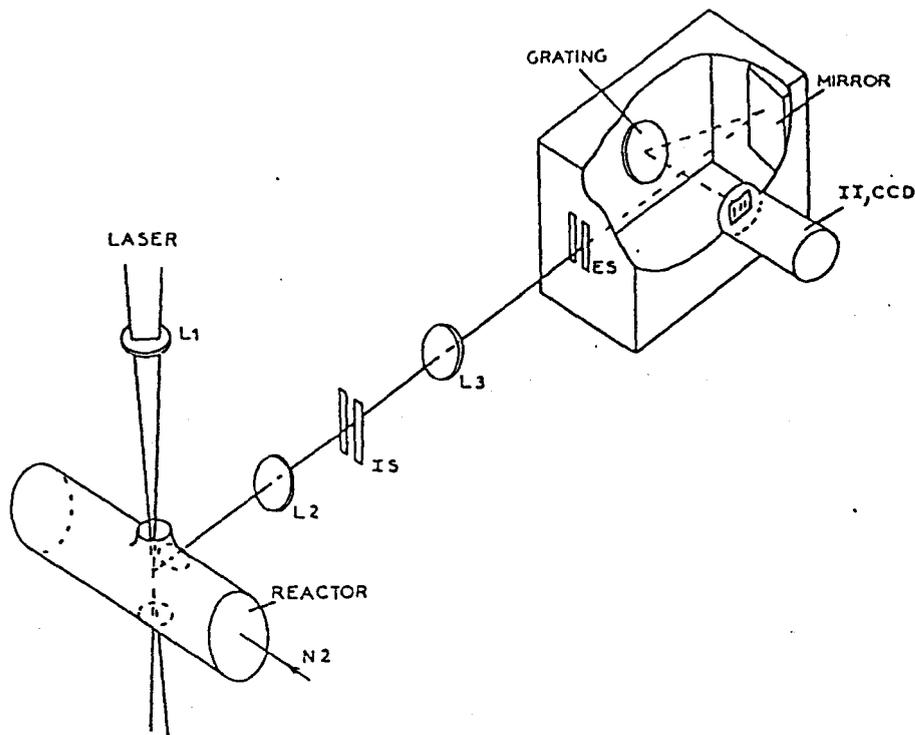


Figure 1. Experimental set-up with: II, CCD: image intensifier tube and charge coupled detector. L1, L2, L3: lenses. IS: intermediate slit used as spatial filter. ES: entrance slit of spectrograph.

expected, all these bands exhibit narrower profiles than those observed in flames.<sup>6</sup> This agrees with the fact that the nitrogen is rotationally cooler and fewer rotational levels are populated. The Stokes transitions from  $v$  to  $v + 1$  levels are 'free' of the overlap of the rotational structure responsible for the broadening and the asymmetry of the bands. In our case, the rotational temperatures deduced from emission spectra are about

1000 K. The vibrational temperatures, roughly estimated from the ratio  $I_w/I_v$  of the intensities of different identified transitions, for example the first hot band to the fundamental, are about 3500 K. More precise values will be obtained from the profile analysis of the observed bands. The different equilibrium conditions and the population distributions will be discussed in a forthcoming paper.

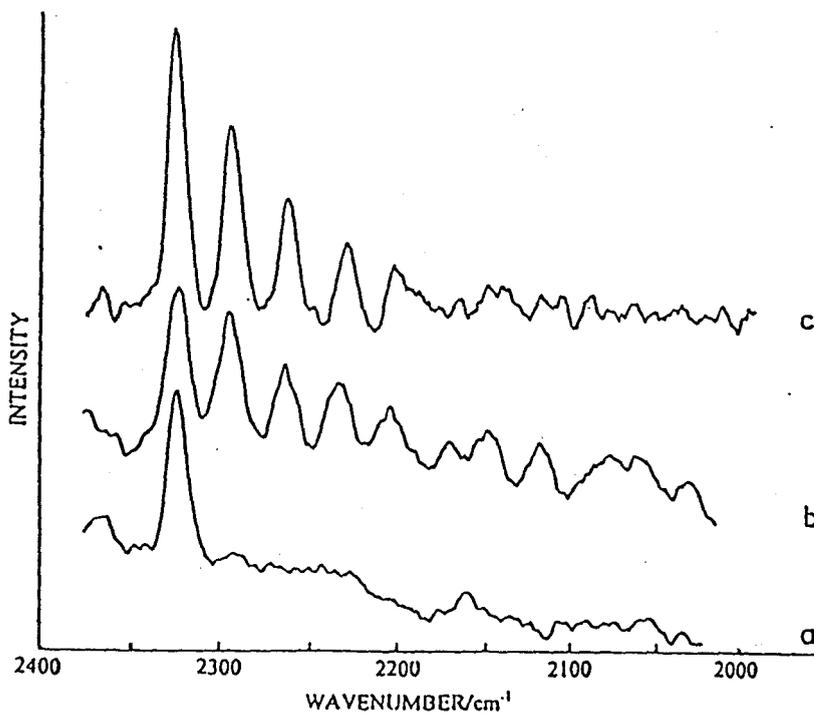


Figure 2. Observed Raman nitrogen Q-branch: (a) without discharge at a pressure of 1.1 hPa; (b) and (c) with discharge, at pressures of 1.1 and 3.3 hPa, respectively.

## REFERENCES

- 
1. M. Bridoux, A. Delfontaine, M. Delhaye and F. Grase, *Il Nuovo Cimento*, **63B**, 91 (1981).
  2. L-R. Sochet, M. Lucquin, M. Bridoux, M. Crunelle, F. Grase and M. Delhaye, *Combustion and Flame*, **36**, 109 (1979).
  3. M. Barj, M. Bridoux, M. Crunelle, F. Grase, J.-P. Sawerysyn and L-R. Sochet, *Progress in Astronautics and Aeronautics*, **76**, 635 (1981).
  4. B. Mutel, M. Bridoux, M. Crunelle-Cras, O. Dessaux, F. Grase, P. Goudmand and G. Moreau, *Chem. Phys. Letters*, **104**, 290 (1984).
  5. P. Supiot, O. Dessaux and P. Goudmand, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **28**, 1826 (1995).
  6. M. Lapp, *Laser Gas Diagnostics*, M. Lapp and C. M. Penney (Eds), Plenum Press, New York (1974).

C. R. Acad. Sci. Paris, t. 326, Série II b, p. 441-448, 1998  
Gaz, plasmas/Gas, plasmas

# Méthode originale de détermination de la température dans une proche postdécharge d'azote

Dominique BLOIS<sup>a,b</sup>, Corinne FOISSAC<sup>a</sup>, Philippe SUPLOT<sup>a</sup>, Mohamed BARJ<sup>b</sup>,  
André CHAPPUT<sup>b</sup>, Odile DESSAUX<sup>a</sup>, Pierre GOUDMAND<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de physico-chimie de l'énergétique et des plasmas, EAMENESR 1761, université des sciences et technologies de Lille, Bât. C5, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

<sup>b</sup> Laboratoire de spectrochimie infrarouge Raman du CNRS (LASIR), UPR 2631, université des sciences et technologies de Lille, Bât. C5, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

(Reçu le 3 décembre 1998, accepté après révision le 16 février 1998)

**Résumé.** L'exploitation quantitative des spectres de diffusion Raman permet de déterminer la température cinétique de la molécule  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  dans l'ionisation secondaire apparaissant en aval d'une décharge micro-onde dans l'azote en écoulement. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles des températures de rotation déduites des spectres d'émission de l'espèce  $N_2(B^3\Pi_g)_v=2$ . En revanche, celles déduites des émissions de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_v=0$  présentent un important écart pouvant trouver son origine dans les différences de durée de vie radiative des espèces émettrices. © Académie des Sciences/Elsevier, Paris

plasma d'azote / postdécharge / température / diffusion Raman / spectroscopie d'émission / température de rotation

*An original method for temperature determination in an early nitrogen afterglow*

**Abstract.** A quantitative study of spectra obtained by Raman-Stokes scattering enables the determination of the kinetic temperature of the  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  molecule in the short lived afterglow appearing downstream from a microwave discharge in flowing pure nitrogen. The obtained value agrees with the rotational temperature deduced from the emission spectra of the  $N_2(B^3\Pi_g)_v=2$  species. The temperature deduced from the emissions of  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_v=0$  shows a strong discrepancy with the former explained on the basis of the radiative lifetime of the species and of the time separating collisions of the molecular species. © Académie des Sciences/Elsevier, Paris

*nitrogen plasma / post-discharge / temperature / Raman scattering / emission spectroscopy / rotational temperature*

Note présentée par Guy LAVAL.

1251-8069/98/03260441 © Académie des Sciences/Elsevier, Paris

D. Blois et al.

## Abridged English Version

### 1. Introduction

Many industrial fields are concerned with flowing discharges especially in nitrogen. The surface treatment [1] and the material deposition under post-discharge conditions [2] are examples of such processes. Flowing nitrogen discharges are known to generate the so-called short lived afterglow (SLA) [3] in the downstream area. This latter strongly perturbs the kinetic gas temperature ( $T_g$ ) profile. The measurement of  $T_g$  is often carried out by optical emission spectroscopy (OES) through the rotational temperature of a molecular emitter.

This work presents a consistent method for determining the temperature in the SLA by pulsed multichannel Raman spectroscopy. Its validation is achieved by OES through the first positive emission system of  $N_2(1^+)$ .

### 2. Experimental set-up

The experimental set-up is shown in *figure 1*. The pure nitrogen at a pressure of 330 Pa is excited by a movable microwave cavity resonant at 433 MHz [3]. The power  $P_u$  transmitted to the discharge is 300 W. The position of the simultaneous recordings,  $L$ , is referenced from the centre of the power transmission cavity area. The light emissions are collected by a collimated optical fiber and recorded by a monochromator ( $f = 460$  mm) equipped with a CCD and with two gratings blazed at 500 and 250 nm. The Raman scattered light is collected with a previously described set-up [8]. The outside wall temperature,  $T_s$ , is monitored by a fibre thermometer.

### 3. Experimental results

#### 3.1. Multichannel Raman spectroscopy

A typical Raman–Stokes spectrum is presented on *figure 2* without discharge (a), and after ignition (b). The spectrum (a) only shows the fundamental Q branch component whereas hot vibrational bands clearly appear on the spectrum (b). The relative density of each level can be deduced from the relevant Raman band contribution. The total  $N_2$  concentration,  $n$ , is the summation of every levels contributions ( $v \leq 7$ ). The gas pressure expressed by the state equation  $p_{N_2} = n \cdot k_B \cdot T_g$ , where  $k_B$  is the Boltzmann constant, is roughly constant along the flow axis. The spectrum (a) recorded at 300 K gives the  $n$  value at 300 K denoted  $n_{300}$ , whereas (b) gives that attached to an unknown temperature  $T_g$  under discharge conditions. This temperature is calculated by  $T_g(K) = 300 \times \frac{n_{300}}{n}$ .

#### 3.2. Emission spectroscopy

The spectral shape of the transition  $B^3 \Pi_g, v' = 2 \rightarrow A^3 \Sigma_u^+, v'' = 0$  of  $N_2$ , changes with regard to the rotational temperature of the molecules [denoted  $T_r(1^+)$ ]. The effect is especially marked on the two sub-heads  $I_1$  and  $I_2$  shown on *figure 3*. Hence, the evolution versus  $T_r(1^+)$  of the ratio  $I_1/I_2$  deduced from calculated spectra [5] for a given spectral resolution ( $\sim 0.2$  nm) allows us to determine  $T_r$  related to our experimental spectra. In a similar way the rotational temperature of  $N_2^+(B^2 \Sigma_u^+)$  [denoted  $T_r(1^-)$ ] is determined [3].

#### 3.3. Comparison of results

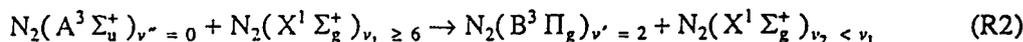
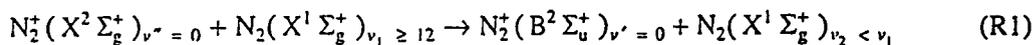
The temperatures obtained by the previously described methods are drawn, on *figure 4*, versus  $T_s$ , which monotonously decreases with  $L$ . The values of  $T_g$  given by the Raman approach seem in agreement with those of  $T_r(1^+)$ , but  $T_r(1^-)$  is much larger.

Température du gaz dans une proche postdécharge d'azote

4. Discussion

The good agreement between the temperature value deduced from the Raman spectra and  $T_r(1^+)$  confirms the ability of the Raman method for the determination of the gas temperature under plasma conditions. Moreover, the observation of the Raman signal is allowed at every position of the system contrary to the OES using an optic fibre.

Besides, the strong discrepancy observed between  $T_r(1^-)$  and the former, temperatures can be explained by the excitation mechanisms of the emissions in the studied area:



The energy excess (0.07 and 0.09 eV respectively for R1 and R2) can be released to both reaction products mainly through rotation energy and to a lesser extent through translation energy. The equilibrium between rotation and translation is possible if collisions occur before the radiative de-excitation of the species. The comparison of the radiative lifetimes of the emitters,  $\tau_{rad}(1^-) = 8.8 \times 10^{-8}$  s and  $\tau_{rad}(1^+) = 23 \times 10^{-6}$  s respectively [9], with the time separating two collisions under typical post-discharge conditions,  $\tau_{c(400K)} = 2.4 \times 10^{-7}$  s, enables us to understand why the  $N_2(B^3 \Pi_g)$  rotational temperature is close to the translation temperature contrary to the  $N_2^+(B^2 \Sigma_u^+)$  one.

5. Conclusion

The gas temperature in the short lived afterglow rising downstream from a microwave discharge in pure nitrogen is deduced from Raman-Stokes scattering spectra. It is compared with the  $N_2(B^3 \Pi_g)$  and  $N_2^+(B^2 \Sigma_u^+)$  rotational temperatures determined by optical emission spectroscopy. The second species cannot be used to estimate the gas temperature contrary to the first one as demonstrated by the Raman scattering results. A qualitative explanation based on the comparison of the radiative lifetime and of the time separating species collisions is proposed. This study clearly shows the convenience of Raman Spectroscopy for monitoring the gas temperatures in plasmas generated in a molecular gas.

1. Introduction

De nombreuses applications industrielles mettent en jeu les décharges dans l'azote en écoulement, tels les traitements de surface [1] et les dépôts de matériaux en postdécharge [2]. Les décharges micro-ondes ou DC dans l'azote pur en écoulement pour des pressions comprises entre 100 et 2 000 Pa, conduisent dans la postdécharge à une zone d'ionisation secondaire (IS) [3]. L'existence de cette dernière perturbe la cinétique et le profil longitudinal de température qui doit être connu pour contrôler ce milieu réactionnel. La détermination de la température du gaz  $T_g$  dans des décharges en écoulement à basses pressions (~ 10–500 Pa) est très souvent menée par spectroscopie optique d'émission (SOE), à partir de la température de rotation  $T_r$  d'une espèce moléculaire émettrice telle que  $N_2(C^3 \Pi_u)$  [4],  $N_2(B^3 \Pi_g)$  [5], ou l'ion  $N_2^+(B^2 \Sigma_u^+)$  [6]. La mesure ne peut toutefois pas être réalisée en tout point du système. Enfin, la diffusion résonnante anti-Stokes cohérente, de mise en œuvre délicate [7], a permis la détermination de  $T_r$ , assimilée à  $T_g$ , à partir de la structure rotationnelle du spectre.

Le présent travail expose une nouvelle méthode de détermination de  $T_g$  par spectroscopie Raman multicanal pulsée dans l'IS en aval d'une décharge micro-onde dans de l'azote en écoulement. Sa validation est obtenue par SOE, à partir des émissions du premier système positif ( $1^+$ ) de  $N_2$ . En

D. Blois et al.

revanche, l'étude des émissions du premier système négatif ( $1^-$ ) de  $N_2^+$  conduit à des valeurs de  $T_r$  notablement différentes. Les critères devant être satisfaits par l'émetteur pour une estimation de  $T_g$  correcte en postdécharge par SOE sont également précisés.

## 2. Montage expérimental

Le montage expérimental est représenté sur la *figure 1*. L'azote en écoulement (Air Liquide, qualité « U ») est excité dans un tube en Pyrex (diamètre intérieur 38 mm) par une cavité micro-onde mobile résonnante à 433 MHz [3]. La puissance  $P_u$  transmise à la décharge est maintenue constante et égale à 300 W. La pression d'azote, mesurée par une jauge Pirani, est fixée à 330 Pa. Le gaz est évacué par une pompe rotative de  $30 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . On repère la position d'étude,  $L$ , par rapport au centre de la zone de transfert de puissance de la cavité. La température extérieure du tube,  $T_g$ , est contrôlée à l'aide d'un thermomètre à fibre optique (ASEA 1010). Les émissions lumineuses, collectées par une fibre optique collimatée, sont enregistrées à l'aide d'un monochromateur ( $f = 460 \text{ mm}$ ) JY-HR 460, équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide, et de deux réseaux blazés à  $500 \text{ nm}$  ( $600 \text{ t} \cdot \text{mm}^{-1}$ ) et  $250 \text{ nm}$  ( $2400 \text{ t} \cdot \text{mm}^{-1}$ ).

Le dispositif de spectroscopie Raman multicanal en impulsions a été décrit en détail dans une précédente publication [8]. La mise au point en laboratoire d'une détection multicanal pulsée, fondée sur le couplage d'une matrice CCD à un intensificateur d'images, a permis l'extraction, à basse pression, du faible signal de diffusion Raman dans ce milieu fortement lumineux.

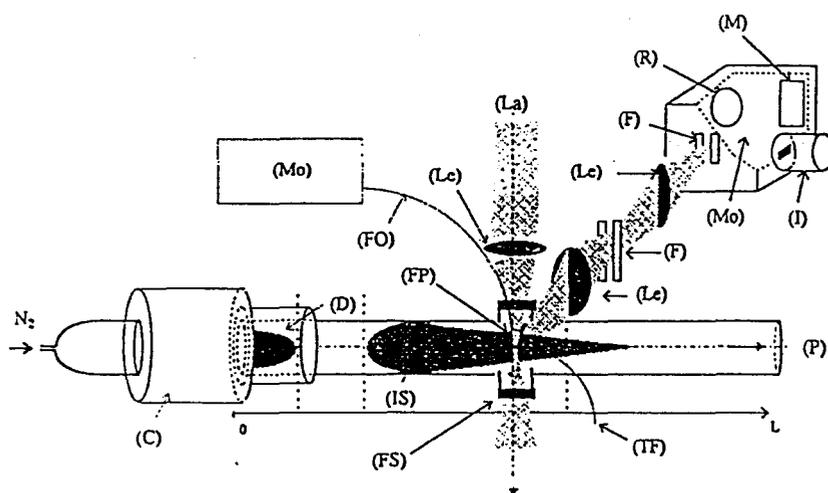


Figure 1. Montage expérimental.

Figure 1. Experimental set-up.

(C):	Cavité micro-onde - Microwave cavity	(La):	Faisceau Laser - Laser beam (532 nm)
(D):	Décharge - Discharge	(Le):	Lentille - Lens
(F):	Fente - Slit	(M):	Miroir concave - Concave mirror
(FO):	Fibre optique - Optic fiber	(Mo):	Monochromateur - Monochromator
(FP):	Fenêtre en Pyrex - Pyrex window	(P):	Pompe - To pump
(FS):	Fenêtre en silice fondue - Fused silica window	(R):	Réseau holographique concave - Concave holographic grating
(I):	Intensificateur + CCD - Intensifier + CCD	(TF):	Thermomètre à fibre - Fibre thermometer
(IS):	Ionisation Secondaire - Short Lived Afterglow		

## Température du gaz dans une proche postdécharge d'azote

## 3. Résultats expérimentaux

## 3.1. Méthodes de détermination de température

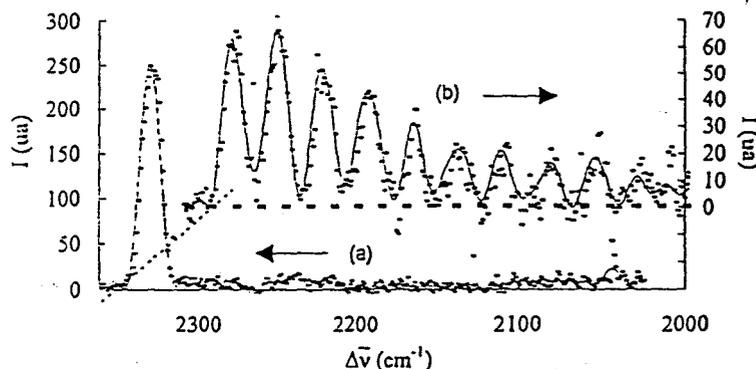
La température de gaz est déterminée par spectroscopie Raman à partir des spectres de vibration Stokes de  $N_2$  et comparée à celle de  $T_r$  obtenue par spectroscopie d'émission.

## 3.1.1. Spectroscopie Raman

Un spectre typique de la branche Q de vibration de la molécule d'azote est présenté sur la *figure 2* en l'absence de décharge (a) et après ignition (b). En présence de décharge, l'excitation de la molécule se caractérise par l'apparition, à côté de la bande fondamentale, de bandes chaudes indiquant un peuplement notable des niveaux vibrationnels supérieurs. La population de chacun de ces niveaux peut être obtenue directement à partir de l'intensité de chacune des composantes de la branche Q à une température donnée. La détermination de  $T_g$  est déduite de ces populations.

Figure 2. Spectre expérimental de  $N_2$  obtenu par diffusion Raman avant (a) et après décharge (b).  $p_{N_2} = 330 \text{ Pa}$ .  $Q_{N_2} = 1,46 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ .  $L = 0,21 \text{ m}$ ,  $f = 433 \text{ MHz}$ .  $P_u = 300 \text{ W}$ .

Figure 2. Experimental Raman spectrum of  $N_2$  before (a), and after (b), ignition of the discharge.  $p_{N_2} = 330 \text{ Pa}$ .  $Q_{N_2} = 1,46 \text{ slpm}$ .  $L = 0,21 \text{ m}$ .  $f = 433 \text{ MHz}$ .  $P_u = 300 \text{ W}$ .



Dans cette optique, la pression du gaz, assimilé à un gaz parfait, est considérée pratiquement constante sur l'axe du flux. Elle peut s'exprimer par  $p_{N_2} = n \cdot k_B \cdot T_g$  où  $n$  représente la densité des molécules d'azote et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

En absence de décharge, à 300 K, la densité des molécules  $n_{300}$  est déduite de l'aire de la bande fondamentale de l'azote (*figure 2a*). En présence de décharge, la densité des molécules d'azote  $n$  se déduit de la somme des contributions de la bande fondamentale et des bandes chaudes (*figure 2b*), les populations des niveaux vibrationnels supérieurs à  $\nu = 7$  pouvant être négligées. On en déduit alors une méthode originale de mesure de la température du gaz  $T_g$  par la relation  $T_g(\text{K}) = 300 \times \frac{n_{300}}{n}$ .

## 3.1.2. Spectroscopie d'émission

L'étude utilise la transition  $B^3 \Pi_g, \nu' = 2 \rightarrow A^3 \Sigma_u^+, \nu'' = 0$  de  $N_2$  qui présente l'intérêt d'être peu déformée par le recouvrement des bandes voisines. La forme spectrale du signal évolue en fonction de la température de rotation des molécules (notée  $T_r(1^+)$ ). Cette évolution est particulièrement marquée pour les deux têtes des sous-bandes,  $I_1$  et  $I_2$  visualisées sur la *figure 3*. Ainsi, le calcul des spectres pour différentes températures rotationnelles [5] permet de tracer l'évolution du rapport  $I_1/I_2$  en fonction de la température de rotation pour une résolution donnée (ici  $\sim 0,2 \text{ nm}$ ).

D. Blois et al.

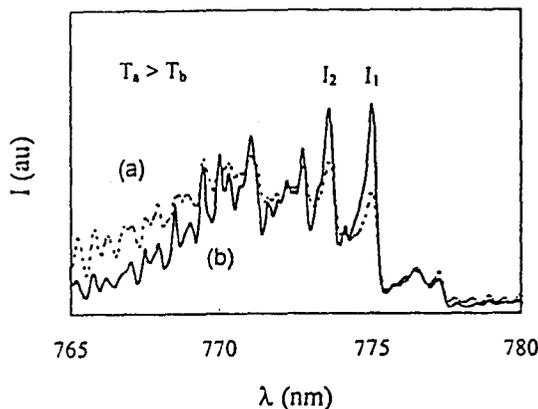


Figure 3. Modifications du spectre de la transition  $N_2(B^3 \Pi_g \rightarrow A^3 \Sigma_u^+)$  lorsque  $T_r$  varie.

Figure 3. Effect of  $T_r$  on the spectrum shape of the  $N_2(B^3 \Pi_g \rightarrow A^3 \Sigma_u^+)$  transition.

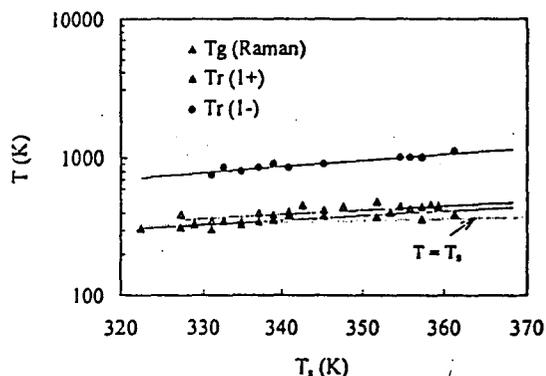


Figure 4. Évolution de  $T_r(1^-)$ ,  $T_r(1^+)$  et  $T_g(\text{Raman})$  en fonction de  $T_s$ .  $p_{N_2} = 330 \text{ Pa}$ ,  $Q_{N_2} = 1.46 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $f = 433 \text{ MHz}$ ,  $P_u = 300 \text{ W}$ ,  $0.18 \leq L(\text{m}) \leq 0.70$ .

Figure 4. Evolution of  $T_r(1^-)$ ,  $T_r(1^+)$  and  $T_g(\text{Raman})$  versus  $T_s$ .  $p_{N_2} = 330 \text{ Pa}$ ,  $Q_{N_2} = 1.46 \text{ slpm}$ ,  $f = 433 \text{ MHz}$ ,  $P_u = 300 \text{ W}$ ,  $0.18 \leq L(\text{m}) \leq 0.70$ .

De façon analogue, la comparaison entre les spectres expérimentaux (résolution de 0,06 nm) et calculés des émissions du premier système négatif de l'ion  $N_2^+(B^2 \Sigma_u^+, v' = 0 \rightarrow X^2 \Sigma_g^+, v'' = 0)$  permet de déterminer la température de rotation de l'ion  $N_2^+$  (notée  $T_r(1^-)$ ) avec une précision d'environ 50 K [3].

### 3.2. Comparaison des résultats

Les résultats des mesures par les différentes méthodes sont représentés sur la figure 4 en fonction de la température de surface extérieure du tube, qui décroît lorsque  $L$  augmente. Les valeurs de  $T_g$  déduites à partir des spectres Raman semblent en accord raisonnable avec celles de  $T_r(1^+)$ . Par ailleurs, celles de  $T_r(1^-)$ , malgré une évolution parallèle aux précédentes, sont supérieures au double de celles-ci.

## 4. Discussion

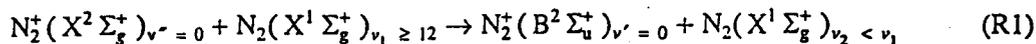
L'exploitation des spectres Raman-Stokes conduit à des résultats cohérents avec une précision assujettie à la connaissance de la puissance laser pour chaque point de mesure (calibrage du signal lors des traitements des spectres). L'accord satisfaisant observé entre les valeurs de  $T_g$  obtenues par spectroscopie Raman et celles de  $T_r(1^+)$  atteste de la validité de la méthode Raman dans des conditions plasma. La dispersion des mesures pourrait s'expliquer pour  $T_{g\text{Raman}}$  par l'influence du fond lumineux lorsque l'on se rapproche de la décharge, et pour  $T_r(1^+)$  par un faible rapport signal/bruit lorsque les émissions sont peu intenses. L'étude comparative actuellement en cours des profils expérimentaux et calculés de la branche Q, pour un couple de températures vibrationnelle  $T_v$  et rotationnelle  $T_r$ , confirme que  $T_g$  est de l'ordre de  $T_r$  pour l'espèce  $N_2(X^1 \Sigma_g^+)$ . On vérifie également que  $T_s$  est toujours inférieure aux températures associées au gaz.

Notons que contrairement à  $T_r(1^+)$ , qui est une valeur moyenne sur le diamètre du tube,  $T_{g\text{Raman}}$  est une donnée locale accessible en présence ou non d'émissions optiques. La limite actuelle de la sensibilité de l'installation pour la détermination de  $T_g$  par spectroscopie Raman est atteinte pour une pression voisine de 100 Pa.

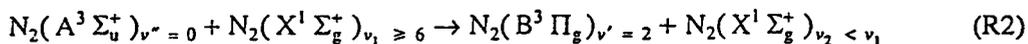
Par ailleurs, la valeur très élevée de  $T_r(1^-)$  comparée aux deux autres températures peut trouver son origine dans la nature des mécanismes d'excitation des émissions dans la zone étudiée. En postdé-

Température du gaz dans une proche postdécharge d'azote

charge, la mécanistique est régie par les collisions entre espèces neutres et non par les collisions électroniques. La réaction qui conduit à la formation de  $N_2^+(B^2 \Sigma_u^+)$ , dans l'IS est :



L'excès minimal d'énergie (~ 0,07 eV) se répartit entre les deux molécules produites, principalement sous forme d'énergie de rotation, puis sous forme d'énergie thermique. Les échanges rotation-traduction s'opèrent par processus collisionnels si le temps de vie radiatif de l'espèce considérée,  $\tau_{rad(1^-)} = 8,8 \cdot 10^{-8}$  s [9] est plus long que le temps  $\tau_c$  séparant deux collisions. Le raisonnement est analogue pour l'espèce  $N_2(B^3 \Pi_g)$ ,  $v' = 2$  excitée dans l'IS suivant la réaction :



L'excès d'énergie est d'environ 0,09 eV. Le temps de désexcitation radiative pour  $N_2(B^3 \Pi_g)$ ,  $v' = 2$  est  $\tau_{rad(1^+)} = 23 \cdot 10^{-6}$  s. [9]. La valeur de  $\tau_c$  est estimée grâce à la théorie cinétique des gaz par  $\tau_c = (\langle v_{c12} \rangle)^{-1}$  avec  $\langle v_{c12} \rangle$ , fréquence moyenne de collisions de deux espèces 1 et 2 approchée par  $\langle v_{c12} \rangle \sim n_2 \cdot \langle \sigma_{12} \rangle \cdot \langle V_{12} \rangle$ . Les quantités  $n_2$ ,  $\langle \sigma_{12} \rangle$  et  $\langle V_{12} \rangle$  sont respectivement la concentration de l'espèce 2, la section efficace de collision et la vitesse moyenne. La fréquence de collision devient :

$$\langle v_{c12} \rangle \sim \frac{p_{N_2}}{k_B T_g} \langle \sigma_{12} \rangle \sqrt{\frac{8k_B T_g}{\pi \mu}} \quad (1)$$

où  $\mu$  est la masse réduite. Pour  $p_{N_2} = 330$  Pa, et une section efficace de l'ordre de  $25 \text{ \AA}^2$  pour chaque espèce  $N_2^+(B^2 \Sigma_u^+)$  et  $N_2(B^3 \Pi_g)$ , on obtient  $\tau_c(s) = 1,21 \cdot 10^{-8} \sqrt{T_g(K)}$ . À 400 K, température typique en postdécharge déduite des spectres Raman, le temps séparant deux collisions ( $\tau_{c(400 K)} = 2,4 \cdot 10^{-7}$  s) est grand devant le temps de vie radiatif de l'espèce  $N_2^+(B^2 \Sigma_u^+)$ . Celle-ci peut émettre avant d'avoir pu dissiper son excès d'énergie par collision à l'inverse de  $N_2(B^3 \Pi_g)$  ( $\tau_{rad(1^+)} \gg \tau_{c(400 K)}$ ). Ces considérations simples permettent de comprendre qualitativement pourquoi la température de rotation  $T_r(1^-)$  reste supérieure à  $T_r(1^+)$  et à  $T_{gRaman}$  en postdécharge. Cet écart pourrait également être attribué en partie à la variation de la densité ionique sur le diamètre, phénomène affectant peu les espèces neutres.

### 5. Conclusion

La température du gaz dans l'ionisation secondaire apparaissant en aval d'une décharge micro-onde dans l'azote pur en écoulement, à la pression de 330 Pa, est évaluée sur la base des spectres de diffusion Raman-Stokes. Le principe de cette méthode est exposé et les résultats obtenus comparés aux températures de rotation déduites des transitions  $N_2(B^3 \Pi_g \rightarrow A^3 \Sigma_u^+)$  et  $N_2^+(B^2 \Sigma_u^+ \rightarrow X^2 \Sigma_g^+)$ . Malgré une évolution parallèle, cette dernière est plus de deux fois supérieure aux précédentes. Cette observation met en relief le déséquilibre thermodynamique du milieu et l'écart entre  $T_r(1^+)$  et  $T_r(1^-)$  est interprété en terme de durée de vie radiative de  $N_2(B^3 \Pi_g)$  et  $N_2^+(B^2 \Sigma_u^+)$ . L'égalité, aux incertitudes près, des résultats de mesure de  $T_r$  utilisant  $N_2(B^3 \Pi_g)$ , et de  $T_g$  par la spectroscopie Raman-Stokes, démontre clairement la potentialité de cette technique pour la détermination de la température des plasmas de nature moléculaire quelconque.

### Références bibliographiques

- [1] Jama C., Dessaux O., Goudmand P., Gengembre L., Grimblot J., Treatment of Poly Ether Ether Ketone (PEEK) surface by remote plasma discharge: XPS investigation of the ageing of plasma treated PEEK, Surf. Interface Anal. 18 (1992) 751-756.

D. Blois et al.

- [2] Jama C., Asfardjani K., Dessaux O., Goudmand P., Barrier behaviour hindering Zn<sup>2+</sup> diffusion from cold remote nitrogen plasma-deposited silicon films, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 699-705.
- [3] Supiot P., Dessaux O., Goudmand P., Spectroscopic analysis of the nitrogen short-lived afterglow induced at 433 MHz, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28 (1995) 1826-1839.
- [4] Popa S.D., Hochard L., Ricard A., Production of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> flowing DC discharge, *J. Phys. III, Fr.* 7 (1997) 1331-1337.
- [5] Hochard L., Magne L., Cernogora G., Pecters J., Time resolved temperature measurement in a nitrogen pulsed discharge, *12<sup>th</sup> Escampig* 94 (1994) 336-337.
- [6] Jolly J., Diagnostics laser dans les plasma froids *J. Phys. III, Fr.* 5 (1995) 1089-1113.
- [7] Massabicaux B., Gousset G., Lefebvre M., Péalat M., Determination of N<sub>2</sub>(X) vibrational level populations and rotational temperatures using CARS in a DC low pressure discharge, *J. Phys.* 48 (1987) 1939-1949.
- [8] Chapput A., Barj M., Supiot P., Blois D., Dessaux O., Goudmand P., Low pressure pulsed multichannel Raman scattering in the short lived afterglow, *J. Raman Spectrosc.* 27 (1996) 863-865.
- [9] Gilmore F., Laher R.R., Espy P.J., Franck-Condon factors, r-centroids, electronic transition moments, and Einstein coefficients for many nitrogen and oxygen band systems, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 21 (5) (1992) 1005-1107.

# The microwave source's influence on the vibrational energy carried by $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ in a nitrogen afterglow

D Blois††, P Supiot†, M Barj†, A Chapput†, C Foissac†,  
O Dessaux† and P Goudmand†

† Laboratoire de Génie des Procédés d'Interactions Fluides Réactifs-Matériaux (EAMENESR numéro 1761), Bâtiment C5, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

‡ Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du CNRS (LASIR UPR numéro 2631), Bâtiment C5, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 21 April 1998, in final form 29 June 1998

**Abstract.** Properties both of the discharge and of the post-discharge region are studied through the so-called short-lived afterglow generated at 340 Pa by two similar coaxial cavities resonating at 433 and 2450 MHz. Simultaneous Raman Stokes scattering and optical emission spectroscopies are performed. The gas temperature profiles of the various regions are built up through exploitation of  $N_2(C^3\Pi_u)$  and  $N_2(B^3\Pi_g)$  rotationally resolved spectra and by application of an original method involving the  $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$  densities estimated from the Raman spectra. In the post-discharge region, the latter give the Treanor temperature which is assimilated to the vibrational temperature of  $N_2(C^3\Pi_u)$  in the discharge. The vibrational distribution function of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  in the short-lived afterglow is compared with the Treanor–Gordiets-like model and found to exhibit a larger excitation at 433 MHz. In this region, the model predicts a marked maximum of the average vibrational energy per molecule at a position where  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  emissions' intensities are also the highest. The correlation of  $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu = 12)$  and  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  densities shows that the 2450 MHz frequency has a slightly larger  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  density in our case than it has for the other case. These results are discussed through the comparison of these two plasma sources in terms of production of molecular metastable electronic states and Penning ionization.

## 1. Introduction

The non-equilibrium discharges remain a basic subject of investigation for research [1,2] and industrial [3,4] purposes despite many years of effort having been devoted to this topic. The use of dinitrogen plasmas is especially motivated by pressing problems regarding the need for better understanding of plasma chemistry applied to coatings' synthesis [5,6] and surface modifications [7,8]. In this context the understanding of this monogaseous system is of interest with regard to the consideration of more complex systems like  $N_2$ – $O_2$  [9] and  $N_2$ – $H_2$  [10] mixtures. Some peculiar plasma devices involve remote processes. The absence of fast charged particles in the reactive area is often required for fragile substrates [11,12]. Such set-ups use the energy transferred in a tubular discharge and carried by the flow to the process reactor. Microwave cavities [13] are very efficient coupling devices for sustaining plasma in a large pressure range but

especially in the range of interest of the present paper, that is 100–1000 Pa.

The dependence of the plasma's properties on the frequency at which the resonant cavity is excited has been studied mostly in Ar and  $O_2$  gases [14–16]. No strong dependence on the reduced electrical field  $E_{eff}/N$  ( $E_{eff}$  is the equivalent dc field amplitude at a given frequency and  $N$  is the neutral species' number density), the collision frequency for momentum transfer,  $\nu$ , and the energy required to maintain an electron in the discharge,  $\theta$ , has been found. Only the electron density is affected by the frequency, being in  $O_2$  close on average to  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  at 433 MHz (80 W) and to  $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  at 2450 MHz (450 W) for a pressure of 133 Pa [17]. It is worth noting that one requires more power if the latter frequency is to be used. Indeed, the critical density associated with the frequency is  $1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  at 433 MHz and  $3.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  at 2450 MHz.

One can expect a parallel evolution in  $N_2$  despite the lack of results of systematic study on the subject. The specificity of  $N_2$  is due to its ionization potential energy being higher than that of the former gas and its vibrational manifold affecting the discharge kinetics dramatically. Thus, no scale laws are available concerning  $E_{eff}/N$ ,  $\nu$  and  $\theta$ , in contrast to the Ar and  $O_2$  cases. One further problem arises: when the discharge diameter becomes quite large, the method of obtaining diagnostics by external electrical probe measurements used by Granier *et al* [16] is difficult to apply in the case of nitrogen, because the discharge becomes too short for the range 100–1000 Pa. Furthermore, it is not easy to compare the evolution of the discharge properties for various frequencies. The control parameter could be the power density, that is the ratio of the input power to the plasma volume. We have designed two microwave coaxial cavities in order to fulfil the requirement of having the same power density in the plasma. One resonates at 433 MHz [18] and the other resonates at 2450 MHz [19] and both run with the same Pyrex tube, gap dimensions (the area where the energy is transferred to the gas) and microwave input power. The  $N_2$  discharge generates, in its early afterglow, a secondary ionization zone also called the short-lived afterglow (SLA) or pink afterglow [20,21]. This bright secondary plasma characterized by a sharp intensity maximum results from the energy transfer from the discharge to excited species reacting with each other downstream. This is a good indicator of the efficiency of a plasma source for long-lived species, especially for remote processes. Nevertheless, our knowledge of the SLA's generation is not complete. Authors of previous papers claim to have found evidence for the occurrence of vibrationally excited states in the electronic ground state molecule such as  $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$  [22], electronically excited states of  $N_2$  or both [23]. Further study should provide some basic information about the discharge's properties.

This paper reports the spectroscopic study of the discharge and its afterglow induced by both cavities. Two diagnostics are involved, namely optical emission spectroscopy (OES) using characteristic emissions of the discharge and of the post-discharge region and Raman scattering spectroscopy on  $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$  [24] in the latter area only.

A systematic comparison is achieved under fixed conditions of pressure (340 Pa), flow rate (1.4 slpm) and transferred microwave power (300 W). For each studied quantity, we try to give a complete spatial description from the discharge to the far remote afterglow (FRA). Firstly, the  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  emissions associated with the SLA's presence in the afterglow are studied. Secondly, the gas temperature is estimated from the emissions of  $N_2(C^3\Pi_u)$  in the discharge and the emissions of  $N_2(B^3\Pi_g)$  from the discharge to the FRA. Finally, the analysis of Raman scattering spectra provides additional temperature values in the afterglow. The results are compared. The spatial evolution of the Treanor temperature  $\theta_1$  [25] and the vibrational distribution function of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  (VDF) around the SLA's maximum are deduced from the Raman spectra. Then, the relative density of  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  and the

extrapolation of the trends in VDF towards higher but neighbouring levels are used as the basis of an overall discussion on the SLA's generation and on discharge-type properties. This discussion is finally supported by the calculation of the average vibrational energy per molecule using the previously mentioned data.

## 2. Experimental details

### 2.1. The set-up

The experimental set-up shown in figure 1 is conceived to ensure that one can simultaneously study the plasma system by Raman and optical emission spectroscopies. Two similar types of coaxial microwave cavities developed in our laboratory are used. One resonates at 433 MHz [18], the other at 2450 MHz [19]. The nitrogen (Air Liquide, 'U' grade) is introduced at a right angle upstream from the cavity in a 38 mm inner diameter Pyrex tube equipped with a spectroscopic cell. The gap region where the power is transferred to the plasma is 25 mm large for both cavities. These support a wave trap to damp the microwave leaks and are set up on a movable bench to allow to spatial description. Each cavity position is referred to the  $L$  abscissa scale describing the distance from the gap's centre ( $L = 0$ ) to the studied volume. The cavity travels in such a way that one can perform the Raman study from the end of the discharge to the FRA but with a slightly reduced  $L$  range at 433 MHz. The measurement of the incident and reflected powers allows the determination of the power  $P_u$  transferred to the discharge. The  $P_u$  value is adjusted to 300 W. No pressured air flow is applied for the cooling of the cavity and the tube [26]. The nitrogen pressure, measured by a Pirani gauge, is set at  $340 \pm 15$  Pa with a flow rate of  $1.40 \pm 0.07$  slpm. A  $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  rotary pump evacuates the gas and ensures that there is an initial vacuum of 0.2 Pa in the reactor. Then, the wall's external surface temperature,  $T_w$ , is monitored by an ASEA 1010 fibre thermometer to estimate the steady state conditions of the plasma in the spectroscopic study region. The probe is set between the tube and a small piece of wood for its isolation from the outside medium.

The Raman scattering set-up used to study the post-discharge region has been previously described in [24, 27]. The beam of a frequency-doubled YAG laser (532 nm, about 200 mJ) with pulses of duration 19 ns, at a rate of 10 Hz, is focused by a fused silica lens onto the centre of the plasma cell. The Raman scattering light is collected at  $90^\circ$  with respect to the direction of the laser beam. The probe's volume is close to  $10^{-5} \text{ mm}^3$  and allows one to perform local measurements. The background luminosity of the SLA is strongly reduced by gating the image intensifier tube synchronously with the YAG laser pulses [24].

The emissions are collected by an optical fibre situated in the studied region. In order to study the afterglow, this fibre can be placed at a position close to the Raman detection axis. For the discharge analysis, it is put into small holes disposed on the wave trap along the tube axis. The collected signal is recorded with a JY-HR 460 short-focal-length monochromator ( $f = 460 \text{ mm}$ ) equipped

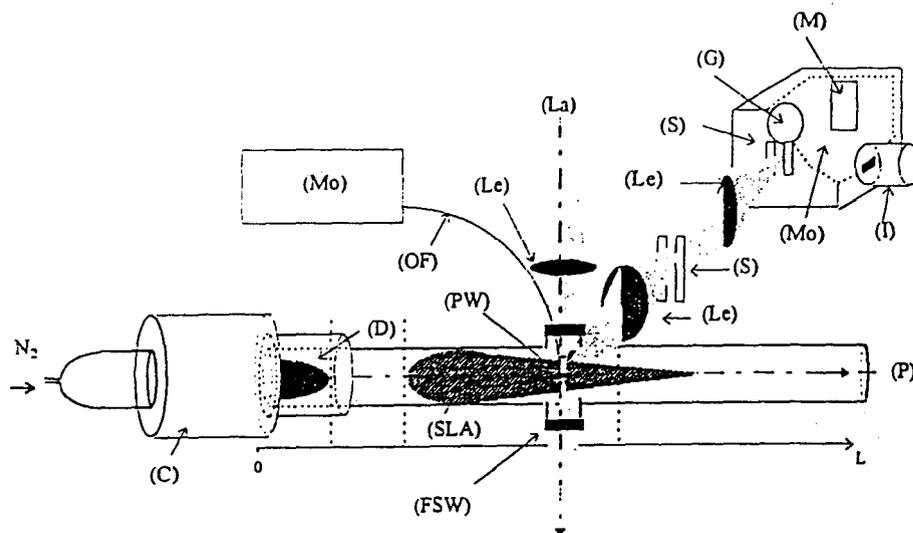


Figure 1. The experimental set-up: C, microwave cavity; D, discharge; FSW, fused silica window; G, concave holographic grating; I, intensifier plus CCD; La, laser beam (532 nm); Le, lens; M, concave mirror; Mo, monochromator; OF, optical fibre; P, to pump; PW, Pyrex window; S, slit; and SLA, short-lived afterglow.

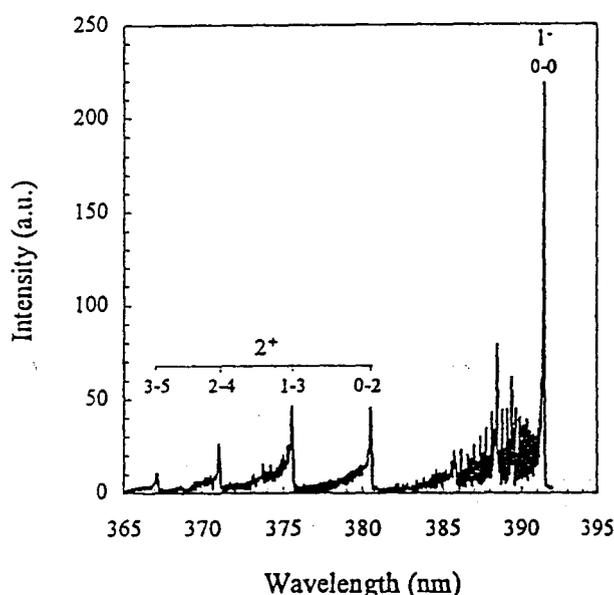


Figure 2. The experimental spectrum showing the used  $N_2(2^+)$  and  $N_2(1^-)$  emissions.

with a liquid- $N_2$ -cooled CCD detector. Two gratings are available, one for the UV spectral range (2400 grooves  $\text{mm}^{-1}$ , blazed at 250 nm) and the other for the visible range (600 grooves  $\text{mm}^{-1}$ , blazed at 500 nm). The best spectral resolutions obtained with these configurations are 0.06 and 0.2 nm, respectively.

## 2.2. Spectroscopic methods

**2.2.1. Emission spectroscopy.** The first negative system of  $N_2^+$  (the  $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$  transition) is studied (figure 2) in order to account for the  $N_2^+$  species' presence in the system. The band head intensity of the (0, 0) transition emitted at 391.4 nm, denoted  $I(1^-)$ , is reported for each  $L$  position.

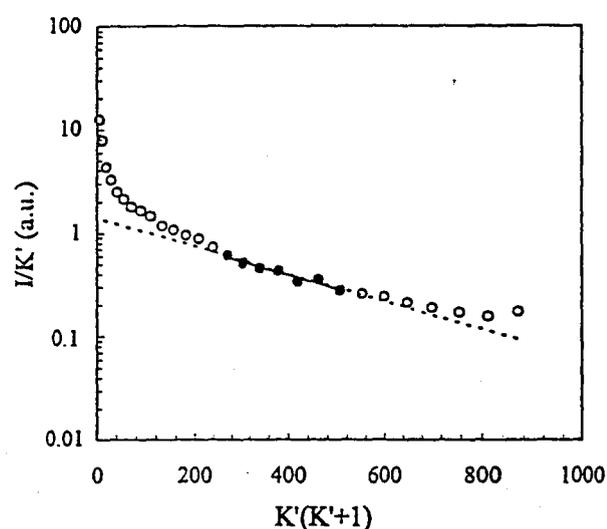


Figure 3. The rotational distribution function of  $N_2(C^3\Pi_u)$ . The  $16 \leq K' \leq 22$  levels (black circles) are used to determine  $T_r(2^+)$  according to a Boltzmann distribution (broken curve).

The  $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$  transition (the first positive emission, denoted  $1^+$ ) is recorded in the range 765–780 nm with a medium spectral resolution ( $\approx 0.2$  nm). It allows the determination of the rotational temperature of  $N_2(B^3\Pi_g)$  through the method introduced by Hochard *et al* [28].

When the signal's level is high enough to be exploitable, one can infer information concerning the  $N_2(C^3\Pi_u)$  species from the second positive emission system of  $N_2$  (denoted  $2^+$ ), the  $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi_g$  transition. The spectra are obtained with a resolution of 0.06 nm in the range 365–382 nm corresponding to the sequence  $\Delta v = v' - v'' = -2$  (figure 2). From these data, the partially resolved rotational structure permits one to deduce the rotational temperature of the  $N_2(C^3\Pi_u)$  (denoted  $T_r(2^+)$ ) from the intense (0, 2) transition. According to Plain and Ricard [29] and also to Avtaeva and Otorbaev [30], a

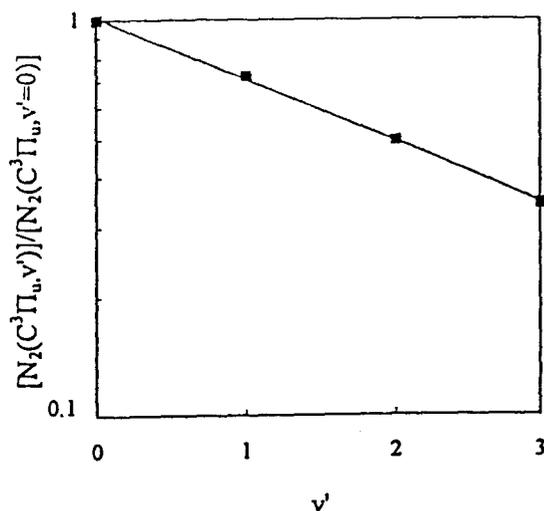


Figure 4. The normalized vibrational distribution function of  $N_2(C^3\Pi_u)$  for levels  $v' \leq 3$ .

value of  $T_r(2^+)$  can be obtained by taking into account only partial ranges in the investigated spectra. The former authors have established that only the rotational levels from  $K' = 16$  to  $K' = 22$  are exploitable. The rotational distribution of  $N_2(C^3\Pi_u)$  according to this remark is presented in figure 3. The shape of this curve has already been discussed in [29, 30].

Further information is drawn from the recorded  $N_2(C^3\Pi_u)$  emissions (figure 2). Indeed, the relative vibrational distribution ( $v' \leq 3$ ) can be reconstructed on the basis of the band head intensities of the  $\Delta v = -2$  sequence transitions. One example is given in figure 4. A Boltzmann distribution is always a good approximation to fit our data. Thus, we determine the vibrational temperature  $T_v(2^+)$  of the species on the basis of this distribution.

**2.2.2. Raman spectroscopy.** A pulsed Raman scattering technique at low pressure developed for our experiments allows one to record spectra of the  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  molecule with and without a discharge. In both cases, the average spectrum resulting from four subsequent acquisitions of 5 min duration is smoothed with a fast Fourier transform filter. In the absence of a discharge, the gas is under thermal equilibrium at 300 K. Provided that this condition applies, the fundamental Q branch of  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$  is recorded. The area of this smoothed band gives the population of the nitrogen in the electronic ground state not vibrationally excited, denoted  $n_{300K}$ . When the discharge is on, other bands appear, corresponding to the various vibrationally excited levels of the  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  molecule. The fundamental Q branch and all of these hot bands lead to the determination of the population of each vibrational level. Assuming that the population of nitrogen after the  $v = 7$  level is negligible in comparison with those of the first levels, one can deduce the total density of  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ , denoted  $n_T$ , for a given gas temperature  $T_g$ . The pressure value has been shown to be approximately constant along the gas flow. Thus, the gas temperature determination is achieved through the relation

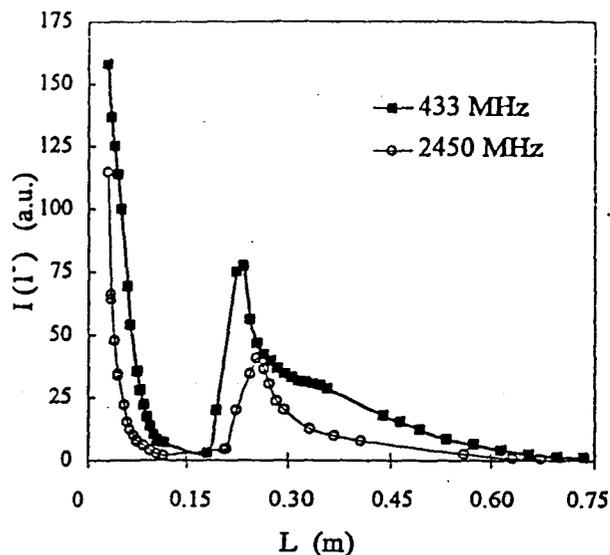


Figure 5. Intensity profiles of the  $1^-$  system emissions of  $N_2^+$  for the frequencies 433 and 2450 MHz.

$T_g = 300n_{300K}/nT$  in the perfect-gas approximation [27]. This efficient method can be employed from the end of the discharge to the FRA in areas where the OES signal is very weak and not easily detectable. Nevertheless, due to the discharge's brightness, no Raman spectrum has been recorded for  $L < 0.14$  m with the present set-up.

Moreover, the Raman Stokes spectra recorded in the presence of a discharge allow one to rebuild the  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  VDF up to a maximum value of  $v = 8$  in the situation of the highest degree of excitation. In fact, knowledge of the population of the first two levels is enough to determine the Treanor temperature  $\theta_1$  [25]. It is achieved on the basis of the densities of the first three levels. The best fit with an exponential law provides the  $\theta_1$  values with uncertainties depending on the records' quality and averaged to about 300 K along a profile. The accuracy tends to be worse closer to the discharge.

### 3. Results

#### 3.1. Emissions of the first negative system of nitrogen

The  $1^-$  system of  $N_2^+$  and the  $1^+$  and  $2^+$  (weak) systems of  $N_2$  behave similarly in terms of their evolution in the near afterglow [21]. The (0, 0) band of the  $1^-$  transition is chosen to carry out the comparative study of the frequency's influence on the afterglow. Figure 5 gives the amplitude profiles of  $I(1^-)$  for both frequencies under the same experimental conditions. The 433 MHz discharge appears more spatially extended than the 2450 MHz one. In both cases, the relevant ionic emission intensities exhibit a sharp maximum, testifying to the SLA's presence in the early afterglow. The SLA is also brighter and much larger at 433 MHz than it is at 2450 MHz. The emission intensity's maximum appears closer to the discharge at the lowest frequency than it does at the highest one [31]. Hence, this SLA's maximum appears to be the brighter the closer it is to the discharge, as previously mentioned by Suptot *et al* [21]. Under the present experimental conditions, the position of

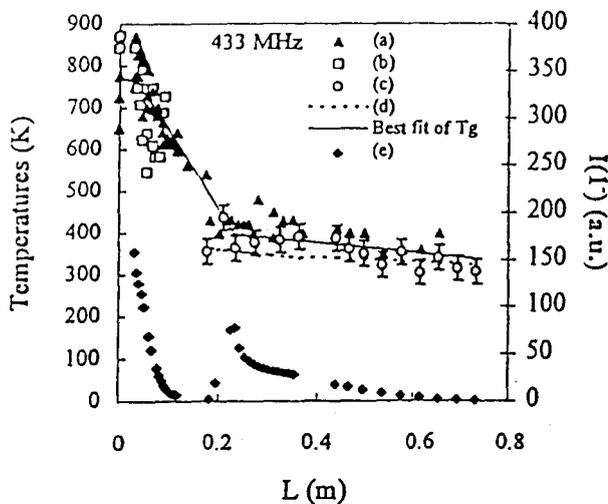
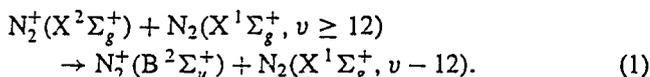


Figure 6. Evaluations of the gas temperature in the case of a 433 MHz discharge: (a)  $T_r(1^+)$  (triangles), (b)  $T_r(2^+)$  (squares) and (c)  $T_g$  deduced from Raman spectra (circles). The outer wall's temperature (d, broken curve) and the  $1^-$  emission intensity of  $N_2^+$  (e, diamonds) profiles are also drawn.

the SLA's maximum is around  $L = 0.235$  m at 433 MHz and 0.255 m at 2450 MHz. However, this position depends on the tube's running time. After 2 years of experiments, the distance from the discharge's end has decreased to within 0.02 m. It can be understood as a change in surface-wall properties with regard to the discharge's running time affecting the discharge's properties. Nevertheless, on the basis of this single result, no direct conclusion concerning the species involved in this phenomenon can be drawn. The  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  excitation [32] in the post-discharge region occurs through the following mechanism:



It is used to study the frequency dependence of the afterglow. A higher  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  density should be explained in terms of a larger  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  concentration, a higher vibrational excitation of the electronic ground state of the  $N_2$  molecule in the levels  $v \geq 12$  or both. Note that the ratio of the  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  densities at 433 and 2450 MHz is close to 2. This point will be discussed in section 3.4.

### 3.2. Gas temperature profiles

The gas temperature is often difficult to determine because of the existence of strong deviations from thermal equilibrium in low-pressure plasma systems. For a determination of the temperature profile, several methods are required according to the zone studied (the discharge, the dark space, the SLA and the FRA). The results concerning the temperature measurements are presented in figures 6 and 7 for the frequencies 433 and 2450 MHz, respectively.

On account of the large brightness of this area, only emissions are used for the discharge's description. Indeed, the gas temperature in the discharge is estimated by the study of emissions of two molecular species  $N_2(B^3\Pi_g)$  and

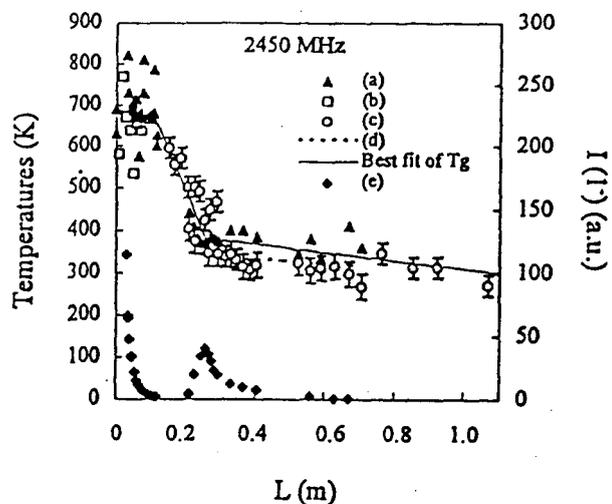


Figure 7. Evaluations of the gas temperature in the case of a 2450 MHz discharge: (a)  $T_r(1^+)$  (triangles), (b)  $T_r(2^+)$  (squares) and (c)  $T_g$  deduced from Raman spectra (circles). The outer wall's temperature (d, broken curve) and the  $1^-$  emission intensity  $N_2^+$  (e, diamonds) profiles are also drawn.

$N_2(C^3\Pi_u)$ . The rotational temperature of both emitters,  $T_r(1^+)$  and  $T_r(2^+)$ , deduced from the experimental spectra can be roughly assimilated to the gas temperature,  $T_g$  [33]. Owing to the excitation by direct electron impact from the ground state  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  and to there being a quick radiative de-excitation (radiative lifetime  $37 \pm 4$  ns [34]), the  $N_2(C^3\Pi_u)$  species effectively fulfils this condition. It is commonly used to estimate  $T_g$  in the discharge despite its possibly leading to over-estimations depending on the gas pressure [35]. The case of  $N_2(B^3\Pi_g)$  is quite similar, although it has a much longer radiative lifetime (23  $\mu$ s) [36]. Many collisions occur before its radiative de-excitation, which makes temperature determination much less dependent on the excitation mechanism. Nevertheless, one could expect similar results for these two species, which is confirmed by the  $T_r$  values being in the same range. The experimental data are strongly spread out, leading to typical statistical uncertainties close to 100 K. An average value of 800 K can be attributed to the gas temperature in the gap region at 433 MHz. For the 2450 MHz discharge in the same region, this temperature is slightly lower ( $\approx 700$  K).

In the post-discharge region, two approaches are considered, namely the emissions of the first positive system ( $1^+$ ) when possible and the pulsed multichannel Raman scattering [27]. In the dark space occurring just at the end of the discharge, the first method cannot be used due to the absence of emissions or their weakness. Typical uncertainties are about 50 K for the first one and  $\leq 50$  K for the second one. Because the tube is heated by the gas, the condition  $T_g \geq T_w$  should always be respected. The wall temperature, initially measured for checking the thermal steady state of the post-discharge system, is indicated in figures 6 and 7. This turns out to be an essential item of information for checking the coherence of the gas phase temperature measurements. Relatively good agreement between the temperature measured by the Raman method and that from OES on the  $1^+$  emissions is observed.

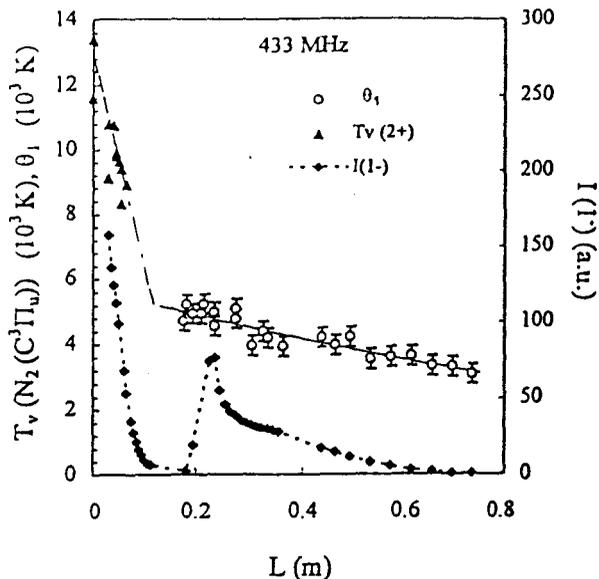


Figure 8. Axial profiles of  $\theta_1$  deduced from Raman spectra (circles),  $T_v(2^+)$  (triangles) and the  $1^-$  emission intensity of  $N_2^+$  (diamonds) for the 433 MHz discharge.

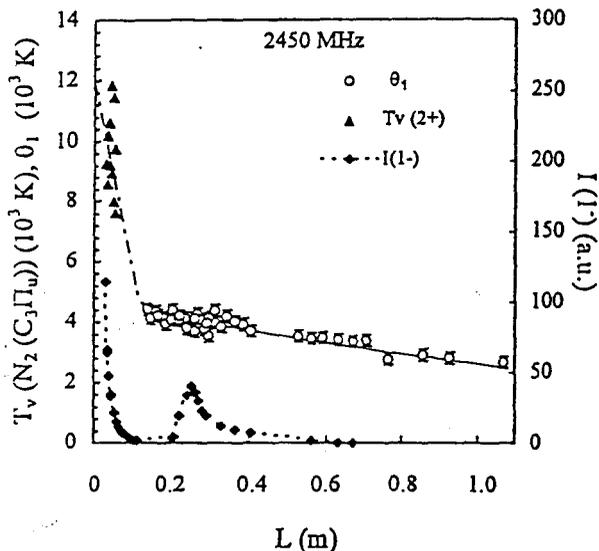


Figure 9. Axial profiles of  $\theta_1$  deduced from Raman spectra (circles),  $T_v(2^+)$  (triangles) and the  $1^-$  emission intensity of  $N_2^+$  (diamonds) for the 2450 MHz discharge.

At both frequencies, the general shape of the spatial profiles agrees with the Boisse-Laporte description [37]. The gas temperature is quite constant along the discharge area and falls to about 400 K at  $L_{max}$  where a break of the slope appears. Both in the SLA and in the FRA,  $T_g$  remains approximately constant at about 350 K. The data are fitted by linear segments as shown in figures 6 and 7. It appears that the heat release in the afterglow is not strongly frequency dependent.

### 3.3. The spatial evolution of the vibrational excitation

In the bulk of the discharge, the direct measurement of the vibrational excitation of the molecule in its electronic ground state is not at all possible with the present

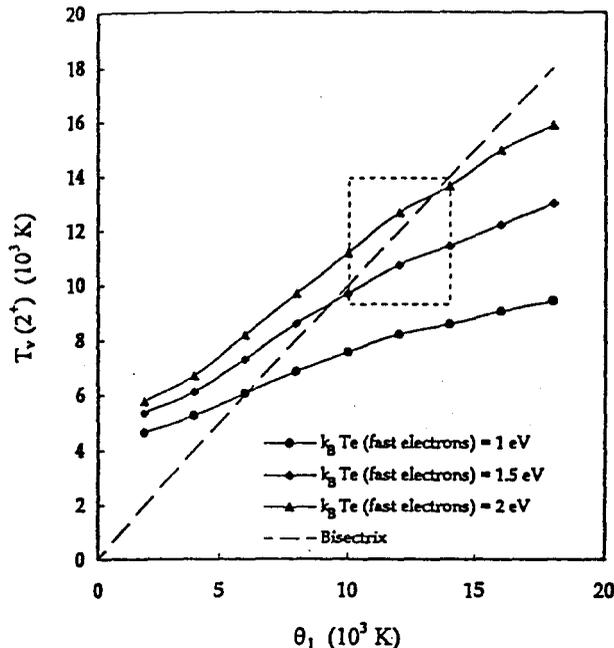


Figure 10. Evolution of the dependence of  $T_v(2^+)$  on  $\theta_1$  with  $k_B T_e$  (EEDF tail) as a parameter: 1.0 eV (circles), 1.5 eV (diamonds), 2.0 eV (triangles); the broken frame is related to the rough area of equality of  $\theta_1$  and  $T_v(2^+)$ .

experiment. Nevertheless, a possible way to evaluate it is to consider the vibrational temperature of the  $N_2(C^3\Pi_u)$  species [38,39]. The  $T_v(2^+)$  profiles deduced from the spectra of the transition  $N_2(C^3\Pi_u-B^3\Pi_g)$  are indicated in figures 8 and 9 for 433 and 2450 MHz, respectively. In the discharge these temperatures are in the range 10 000–14 000 K for both frequencies, dropping off at the discharge's end. It is worth noting that the identification of both temperatures mentioned above requires some assumptions regarding the mechanism of excitation of the  $N_2(C^3\Pi_u)$  state. Owing to direct electron impact being the dominant mode of excitation [40], the  $T_v(2^+)$  value can be related to the Treanor temperature of the  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  molecule. This can be done if the electron energy is known. This information not being available, an estimation of the sensitivity of the process with regard to the fast electron's mean energy has been performed and is represented in figure 10. In order to do this, we choose the tail of the Maxwell-Boltzmann electron energy distribution function (EEDF) [41]. Although this function is not convenient for description of the total electron population, we use the relevant kinetic temperature,  $T_e$ , as a parameter to vary the fast-electron population corresponding to the high-energy tail. Three  $k_B T_e$  values ( $k_B$  denotes the Boltzmann constant) are used, namely 1, 1.5 and 2 eV, which give the fractions of the total density of electrons having a 14 eV typical energy of  $10^{-6}$ ,  $7 \times 10^{-5}$  and  $3 \times 10^{-4}$ , respectively. This energy of 14 eV corresponds to the maximum of the electron impact cross section for excitation of the  $N_2(C^3\Pi_u)$  state [42]. The calculation is carried out by taking into account the Franck-Condon factors and the  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  excitation temperature determining the first levels' populations, which are the only ones involved in this process. The link between  $T_v(2^+)$  and  $\theta_1$  is illustrated

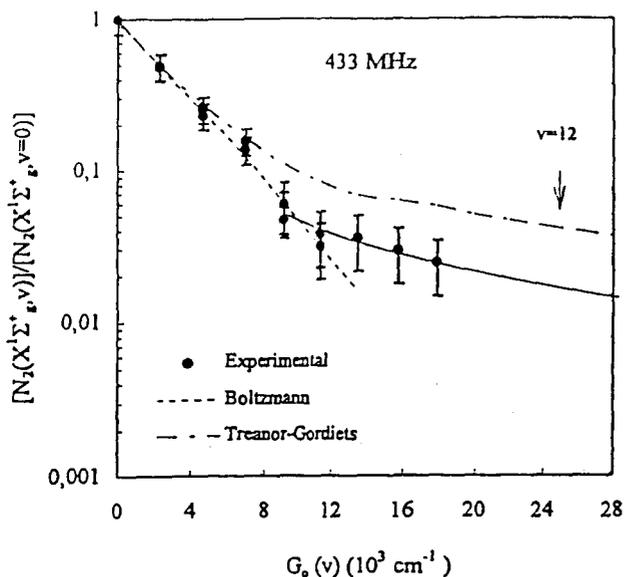


Figure 11. Evolution of the experimental VDF of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  (circles) at  $L_{max}$  in the 433 MHz configuration. It is compared with the Boltzmann (broken curve) and modified Treanor–Gordiets (chain line) ( $\theta_1 = 4700$  K,  $T_g = 400$  K) distributions.

in figure 10. In fact, one can practically assimilate  $T_v(2^+)$  to  $\theta_1$  if  $k_B T_e$  is higher than 1.5 eV; that is, if the ratio of the fast-electron (14 eV) population and the total number of electrons is larger than about  $10^{-4}$ . The high vibrational excitation of the molecules is not compatible with a very low population of the EEDF's tail [41, 43, 44]. So, it is reasonable to consider a  $k_B T_e$  value of at least 1.5 or 2 eV. This choice, which needs to be experimentally confirmed, allows us to put  $T_v(2^+)$  equal to  $\theta_1$  as a first approximation. Under this assumption, the experimental points deduced from  $N_2(C^3\Pi_u)$  emissions indicate a sharp decrease of  $\theta_1$  values for  $0 \leq L(m) \leq 0.1$  which are roughly represented by a linear curve. Beyond  $L = 0.18$  m and up to  $L = 1$  m, the  $\theta_1$  values, directly derived from Raman spectra and given in figures 8 and 9, can be fitted by an exponential law. The intersection of these regression curves describing the discharge and the afterglow regions takes place in the dark space. At  $L_{max}$ ,  $\theta_1 = 4700$  and 4100 K at 433 and 2450 MHz, respectively. We must notice that the values of  $\theta_1$  are smaller at 2450 MHz all along the profile. This higher vibrational excitation at 433 MHz can be explained by invoking a larger power absorption per unit length as already illustrated by there being a higher temperature in the discharge.

### 3.4. The vibrational distribution function of $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ in the SLA

The  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  VDF is presented and analysed in order to understand the influence of the vibration on the SLA maximum's properties better. The vibrational populations at the position  $L = L_{max} \pm 0.01$  m deduced from the Raman spectra are shown in figures 11 and 12 for the 433 and 2450 MHz frequencies, respectively. The experimental relative uncertainty is overestimated by 20% for the four

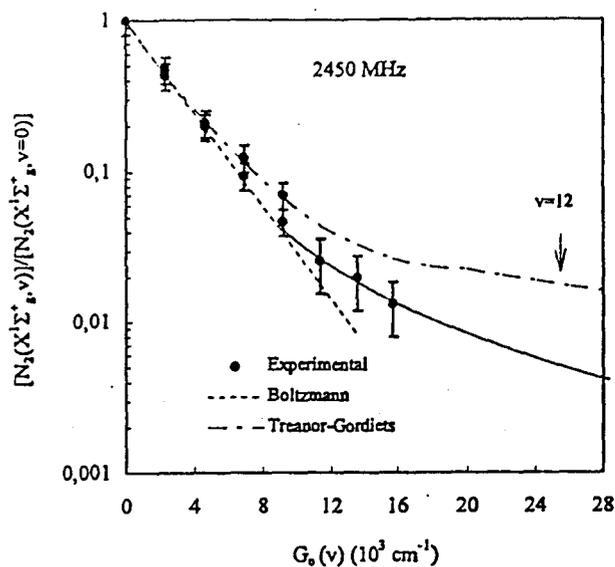


Figure 12. Evolution of the experimental VDF of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  (circles) at  $L_{max}$  in the 2450 MHz configuration. It is compared with the Boltzmann (broken curve) and modified Treanor–Gordiets (chain line) ( $\theta_1 = 4100$  K,  $T_g = 400$  K) distributions.

first levels and by 40% for the others. The ( $\theta_1$ ,  $T_g$ ) couple is equal to (4700 K, 400 K) and (4100 K, 400 K) for these two frequencies, respectively. The comparison with a Boltzmann distribution, calculated using the  $\theta_1$  value, confirms the strong deviation of the vibrational state population from equilibrium. For a vibrational equilibrium state, the overpopulation arises at  $v \simeq 6$  for both frequencies. Of the two cases, only the 433 MHz experiment allows one to measure the population of the  $v = 8$  level. The agreement of the data with the Treanor–Gordiets-like VDF model [25, 45, 46] for a given ( $\theta_1$ ,  $T_g$ ) couple is satisfactory for the first four levels at 2450 MHz. Beyond  $v = 4$ , the model, built on the basis of the vibration–vibration and vibration–translation exchanges, overestimates the populations and the trend is dramatically more pronounced at 433 MHz. The deviation of these calculated curves from the experimental points is stronger than that observed by various authors for dc discharges in similar pressure ranges by use of coherent anti-Stokes Raman scattering [47, 48]. The agreement with the analytical Treanor–Gordiets-like model requires a gas temperature equal to 600 K instead of the measured value of 400 K. This is unlikely with respect to our accuracy in  $T_g$  estimation. Hence, our experimental results confirm that the evolution of our system is not governed solely by the vibration–vibration and vibration–translation transfers. Some additional relaxation mechanisms are operating. Actually, some theoretical kinetic models have been developed [9, 43, 48, 50] mainly for the description of discharges under pulsed or steady conditions. The improvement brought to the Treanor–Gordiets analytical form comes from the consideration of (i) the interactions with the walls, (ii) the electron kinetics through the resolution of Boltzmann's equation, (iii) the master equations of the kinetics of the ground and excited

states and (iv) the N atoms' contribution to the vibrational relaxation. The latter processes should be taken into account in order to improve the description of our results. Such an approach has been used by Sã and Loureiro [41, 50] to analyse a set-up similar to ours for nitrogen and its mixture with argon [37]. The kinetic model provides the temporal evolution of the  $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$  VDF and of the  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  and  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  densities. Good qualitative agreement is obtained by the authors in the prediction of the creation of ionic emitters.

Furthermore, if we consider our experimental profile of the  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  concentration (denoted  $[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)]$ ) (figure 5), one can estimate the  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  density on the basis of equation (1). The emitters' density being under steady state conditions, it can be expressed by

$$[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)] = k_1 \frac{[N_2^+(X^2\Sigma_g^+)] [N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu \geq 12)]}{A + k_{QB} [N_2(X^1\Sigma_g^+)]} \quad (2)$$

where  $k_1$ ,  $A$  and  $k_{QB}$  are respectively the constants of the reaction (1), of radiative and of collisional de-excitation. The gas temperature is the same for each  $L_{max}$  position, so we get a simplified relation:

$$[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)] \propto [N_2^+(X^2\Sigma_g^+)] [N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu \geq 12)]. \quad (3)$$

One can assume as a first approximation that the population of  $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu = 12)$  is representative of the  $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu \geq 12)$  one. This link is discussed henceforth. The data relative to figures 11 and 12 could give us, after extrapolation, an estimation of the  $\nu = 12$  level's population. Indeed the existence of the plateau [50] as an extension of the VDF beyond our highest experimentally detected vibrational level is most likely. This estimation can be performed according to the slope of the best fit with the points concerning levels  $4 \leq \nu \leq 7$  or 8. Under this assumption, the ratio of  $[N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu = 12)]$  at 433 and at 2450 MHz is evaluated to be close to  $4 \pm 2$ , with regard to the experimental accuracy. It is worth noting that this ratio is equal to about 2 when calculated by the Gordiets model, which is not so bad, despite the use of the latter being unsuitable for a quantitative exploitation. One has to remember that a value of about 2 is obtained for the ratio of  $[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)]$  at the same frequencies (section 3.1). Owing to the similarity of these ratios one can conclude that, at the SLA intensity's maximum position, the  $[N_2^+(X^2\Sigma_g^+)]$  values are the same to within a factor of  $0.65 \pm 0.35$  at these two frequencies, hence of the same order of magnitude. According to this result, the  $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$  excitation seems to be slightly more affected by the change of plasma source than is the production of  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  in the SLA. Let us analyse the implications of this conclusion.

The concentration of  $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu = 12)$  at 433 MHz being four times that obtained at 2450 MHz and since the ground-state ion densities' ratio is close to 0.65, the density of the species responsible for the SLA ionization process is probably not very frequency sensitive in the present case. As a result of this approach, one can conclude that neither the highly nor the intermediate vibrationally excited levels of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ , which should be produced at a higher rate by the 433 MHz afterglow, are directly involved in the

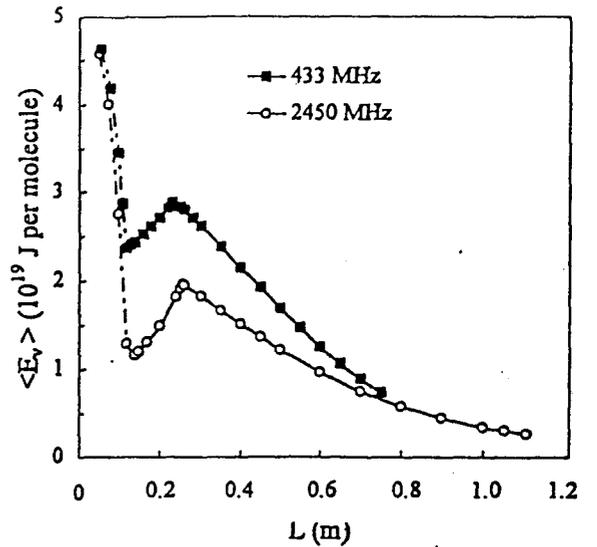
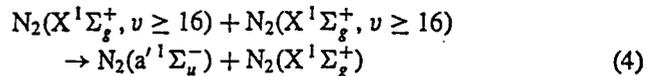
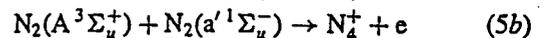
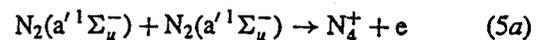


Figure 13. Profiles of the average vibrational energy per  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  molecule calculated with the modified Treanor-Gordiets model for the 433 MHz (squares) and 2450 MHz (circles) cases.

secondary ionization. This does not argue in favour of the pure vibrational process claimed by Polak and Slovetsky [22] and also by Bol'shakova *et al* [23]. Furthermore, for the same reason, a second implication is the inefficiency of the process



proposed by Berdyshev *et al* [51]. Because of its long radiative lifetime (23 ms) and moderate quenching ( $k_{QA} = 1.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) according to Piper [52], this  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$  state is thought to be a partner in the associative reaction inducing the secondary ionization. Indeed, Brunet and Rocca-Serra [53] and Berdyshev *et al* [51] propose the Penning ionization processes



to account for the ionization balance in dc discharges. A reaction converting  $N_4^+$  into  $N_2^+$  follows the processes (5) [23]. The  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  and  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$  states' production rates should not be both directly related to the vibrational excitation of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  in the SLA. A consequence is probably the generation of these species in the discharge rather than in the afterglow and their transportation through the flow. Our data do not allow any further conclusions concerning the ionization process. In conclusion, the comparison of the two VDFs shows that the 433 MHz cavity has a better efficiency in vibrational excitation of intermediate  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  levels, but perhaps a lesser one in production of metastable states  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  and/or  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ .

### 3.5. Vibrational energy and SLA

Although the modified Gordiets model overestimates the high- $\nu$  populations, we use it as a first approach to draw

out the general trends of the spatial variations of the total vibrational energy density,  $\rho_v$ :

$$\rho_v = \sum_v [N_2(X^1\Sigma_g^+, v)] \varepsilon_v \quad (6)$$

where  $\varepsilon_v$  is the energy per molecule of a given  $v$  level. The division of  $\rho_v$  by  $n_T$  represents the mean vibrational energy per molecule carried by  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ , denoted  $\langle \varepsilon_v \rangle$ . The spatial evolution of  $\langle \varepsilon_v \rangle$  indicates that there is an initial decrease from the discharge to roughly the centre of the dark space and that it then goes through a maximum around  $L_{max}$  as shown in figure 13. This result must be compared with the  $1^-$  emission profile (figure 5) which has been determined independently. The link between  $[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)]$  and  $[N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 12)]$  in the SLA that has already been mentioned in section 3.4 is hereby confirmed. The  $\langle \varepsilon_v \rangle$  value at 433 MHz is 1.5 times larger than that calculated at 2450 MHz. It is worth noting that there is a coincidence in the positions of the maxima of the curves corresponding to the same frequency. The energies obtained at these two frequencies are in the same range, which indicates that these two cavities have similar behaviour. From the discharge up to the dark space, the decrease of  $\langle \varepsilon_v \rangle$  is more pronounced at 2450 MHz than it is at 433 MHz. Finally, the FRA region ( $L$  close to 0.70 m) is characterized by the same  $\langle \varepsilon_v \rangle$  value. Figure 13 summarizes in a schematic way the global behaviour of both cavities. The vibrational energy carried by the flow from the discharge is slightly higher at 433 MHz. Indeed, in the discharge, the first vibrational levels of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  are collisionally coupled to the low-energy (less than 1 eV) electrons which constitute the bulk of the EEDF. We could expect to observe a larger vibrational excitation at the 2450 MHz frequency, which is known to generate more electrons [16]. This is in contradiction to our measurements. The discharge, which is slightly hotter at 433 MHz, seems to have a higher electron density which leads to a higher vibrational excitation of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ . Moreover, on account of the discharge tube's greater diameter, the 433 MHz discharge should be longer than that in the 2450 MHz case, presenting a smaller power density, as has been observed in argon and oxygen [14, 16], which is not so evident here. A better homogeneity at the lower frequency is expected. On account of its larger wavelength, the penetration of the wave in the nitrogen plasmas may hence be of greater extent. The emissions visually observed around the gap position attest to this. The best performance of the 2450 MHz discharge is probably not attained at the power presently used, the electrons at the centre of the tube being much less heated by the wave despite their expectedly high concentration. This effect could be compensated by there being a slightly larger density of molecules in metastable states at this frequency. The resulting average electrical field being lower, the stepwise ionization processes involving electronic metastable states significantly contributes to sustaining the discharge. A lower vibrational excitation results from this fact. As a result, less energy is released at 2450 MHz to  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  in the bulk of the SLA because probably less vibrational energy is transmitted from the discharge. In the FRA, the frequency effect is less sensitive, the reactive media being similar and essentially dominated by N atoms which have the same concentration.

## 4. Conclusions

The aim of this work is to compare the behaviour of a nitrogen post-discharge induced by two similar types of coaxial microwave cavities resonating at the frequencies 433 and 2450 MHz. The experiments are carried out at a pressure of  $340 \pm 15$  Pa, a flow rate of  $1.40 \pm 0.07$  splm and a transmitted power of 300 W. Under these conditions, the so-called short-lived afterglow arises downstream from the discharge. The influence of the microwave frequency (433 and 2450 MHz) is studied through the emissions of the first negative system of  $N_2^+$ , the gas temperature, the Treanor temperature of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  and the calculated average vibrational energy per  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  molecule. In this way, a Raman Stokes scattering setup has been designed for this work. So, measurements on the vibrationally excited  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  molecule have been carried out from the end of a microwave flowing nitrogen discharge to the far remote afterglow. Optical emission spectroscopy is simultaneously used at each studied position. The  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  emissions' intensities in the short-lived afterglow generated at 2450 MHz are lower than those for one generated at 433 MHz. Moreover, the position where the intensities are maximum,  $L_{max}$ , is further from the discharge at the higher frequency. The rotational temperatures of  $N_2(B^3\Pi_g)$  and  $N_2(C^3\Pi_u)$  in the discharge deduced from experimental spectra are in the same range. So, they are assimilated to the gas temperature in this region. In the post-discharge region, the rotational temperatures of  $N_2(B^3\Pi_g)$  are in satisfying agreement with the gas temperature deduced from the Raman spectra. The  $T_g$  profile at both frequencies is modelled as a plateau in the discharge followed by a sharp drop which ends in the SLA. Afterwards it slowly decreases out to the FRA, where it presents very similar values for both frequencies. In the discharge, the  $T_g$  values are slightly larger and the temperature plateau is shorter at 433 MHz with respect to those at 2450 MHz. This accounts for there being a larger power absorption per unit length. This is in qualitative agreement with the vibrational excitation of the gas leaving the 433 MHz discharge being higher, which was confirmed by the larger Treanor temperature. The VDF deduced from the experimental Raman spectra constitutes evidence for there being a strong deviation from equilibrium. For the  $(\theta_1, T_g)$  couple, a modified Gordiets model of the VDF is used for comparison, but it always overestimates our data beyond  $v = 4$ . Nevertheless, it qualitatively agrees with the appearance of a plateau in the vibrational manifold. The  $N_2(X^1\Sigma_g^+, 5 \leq v \leq 7)$  densities in the 433 MHz SLA are higher than those obtained in the 2450 MHz one. Thus, we extrapolate the VDF up to the  $v = 12$  level supposed to be representative of the  $v \geq 12$  population. The  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  state being excited through collisions between  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 12)$  and  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ , the ground state ions' populations at 433 and 2450 MHz can be estimated and compared. The obtained values are the same to within a ratio of  $0.65 \pm 0.35$ , close to unity. From this analysis, we can conclude that the main contribution to the secondary ionization process does not come from vibrations. This phenomenon could be caused by Penning

ionization induced by molecules in metastable electronic states, produced in the discharge more or less efficiently with respect to the used cavity. A slightly larger production rate can occur at 2450 MHz, leading to a lower average electrical field and thence to less vibrational excitation of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ . These conclusions are qualitatively confirmed by the evolution of the average vibrational energy carried by a  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  molecule calculated with help of the Treanor-Gordiets-like model. A maximum of this quantity occurs at the same position as that of the  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  emission's intensity and with the same amplitude trend.

Finally, the global behaviours of these two set-ups are similar. Owing to the relatively large discharge-tube diameter, the 433 MHz cavity generates more vibrational energy in the early afterglow, but slightly fewer unidentified molecules in metastable states. These could be the  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  and/or  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$  states or some other long-lived species. A more detailed analysis of the evolution of the  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  VDF along the flow, coupled with a radial spectroscopic study of the discharge, may give better insight into the secondary ionization process and hence into the peculiarities of each cavity.

## Acknowledgment

The authors wish to acknowledge Doctor F Sokolic for reading this manuscript and making useful comments.

## References

- [1] Chapman B 1980 *Glow Discharge Processes* (New York: Wiley)
- [2] Proud J M and Luessen L H 1986 *Radiative Processes in Discharge Plasmas* (New York: Plenum)
- [3] Favia P, Stendardo M V and d'Agostino R 1996 *Plasmas and Polymers* 1 91-111
- [4] Mutel B, Hoyez C, Dessaux O, Goudmand P, Gengembre L and Grimblot J 1995 *12th Int. Symp. on Plasma Chem., Minneapolis* vol 1, pp 167-72
- [5] Jama C and Goudmand P 1997 *Carbon* at press
- [6] Gay S, Mutel B, Dessaux O and Goudmand P 1997 *C.R. Acad. Sci., Paris, Serie IIb* 325 149-56
- [7] Malvos H, Michel H and Ricard A 1994 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27 1328-32
- [8] Poncin Epailard F, Fahler T, Brosse J C and Desert A 1995 *12th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Minneapolis* vol 2, 21-6
- [9] Gordiets B, Ferreira C M, Guerra V, Loureiro J, Nahomy J, Pagnon D, Touzeau M and Vialle M 1995 *IEEE Trans. Plasma Sci.* 23 750
- [10] Garscadden A and Nagpal R 1995 *Plasma Sources Sci. Technol.* 4 268-80
- [11] Jama C, Dessaux O, Goudmand P, Mutel B, Gengembre L, Grimblot J, Drevillon B and Vallon S 1996 *Surf. Sci.* 352-354 490-4
- [12] Mutel B, Dessaux O, Goudmand P and Luchier F 1990 *Rev. Phys. Appl.* 25 1019-23
- [13] Moisan M and Pelletier J 1992 *Microwave Excited Plasmas* (Amsterdam: Elsevier)
- [14] Boisse-Laporte C, Granier A, Bloyet E, Leprince P and Marec J 1987 *J. Appl. Phys.* 61 1740-6
- [15] Ricard A, Barbeau C, Besner A, Hubert J, Margot-Chaker J, Moisan M and Sauvé G 1988 *Can. J. Phys.* 66 740-8
- [16] Granier A, Pasquier S, Boisse-Laporte C, Darchicourt R, Leprince P and Marec J 1989 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 22 1487-96
- [17] Granier A 1993 *Microwave Plasmas. Fundamentals and Applications* (New York: Plenum) pp 491-501
- [18] Dupret C, Supiot P, Dessaux O and Goudmand P 1994 *Rev. Sci. Instrum.* 65 3439-43
- [19] Supiot P, Dupret C, Dessaux O and Goudmand P 1997 *13th Int. Symp. on Plasma Chemistry, ISCP 13, Beijing* vol 2, ed C K Wu (Beijing: Peking University Press) pp 588-93
- [20] Beale G E Jr and Broida H P 1959 *J. Chem. Phys.* 31 1030
- [21] Supiot P, Dessaux O and Goudmand P *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28 1826-40
- [22] Polak L S and Slovetsky D I 1977 *Proc. XIII Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, I, Leipzig* pp 51-2
- [23] Bol'shakova L G, Golubovskii Y B, Telezhko V M and Stoyanov D G 1990 *Sov. Phys.-Tech. Phys.* 35 665-8
- [24] Chapput A, Barj M, Supiot P, Blois D, Dessaux O and Goudmand P 1996 *J. Raman Spectrosc.* 27 863-5
- [25] Treanor C E, Rich J W and Rehm R G 1968 *J. Chem. Phys.* 48 1798
- [26] Blois D, Tiberghien N, Supiot P, Dessaux O and Goudmand P 1996 *13th ESCAMPIG, Poprad, Slovakia* vol 20 E, part B pp 247-8
- [27] Blois D, Foissac C, Supiot P, Chapput A, Barj M, Dessaux O and Goudmand P 1998 *C.R. Acad. Sci. Paris, Serie IIb* 326 at press
- [28] Hochard L, Magne L, Cernogora G and Peeters J 1994 *12th ESCAMPIG, Noordwijkerhout, Netherlands* vol 18E, part B pp 336-7
- [29] Plain A and Ricard A 1983 *Phys. Lett. A* 95 235-8
- [30] Avtaeva S V and Otorbaev D K 1984 *7th ESCAMPIG* vol 8E, part B
- [31] Supiot P, Blois D, Barj M, Chapput A, Dessaux O and Goudmand P 1997 *13th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Beijing* vol 1, ed C K Wu (Beijing: Peking University Press) pp 30-5
- [32] Anketell J 1977 *Can. J. Phys.* 55 1134-6
- [33] Jolly J 1995 *J. Physique III* 5 1089-113
- [34] Pancheshnyi S V, Starikovskaya S and Starikovskii Y 1997 *Plasma Phys. Rep.* 23 616-20
- [35] Rapakoulias D E, Gerassimou D E, Mataras D and Cavadias S 1995 *3rd Thermal Plasma Processes TTP3 VDI Berichte, Nummer 1166 (Aachen)* ed Neuschütz (Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH) pp 6-71
- [36] Gilmore F, Laher R R and Epsy P J 1992 *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21 1005-107
- [37] Boisse-Laporte C, Chave-Normand C and Marec J 1997 *Plasma Sources Sci. Technol.* 6 70-7
- [38] Ricard A 1997 *XXIII Int. conf. on Phenomena in Ionized Gases, Toulouse* vol 4, ed M C Bordage and A Gleizes (Toulouse: Université de Toulouse) pp 200-1
- [39] Loureiro J and Ricard A 1993 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26 163-76
- [40] De Benedictis S and Dilecce G 1995 *Plasma Sources Sci. Technol.* 4 212-23
- [41] Taratova E, Dias F M, Ferreira C M, Guerra V, Loureiro J, Stoykova E, Ghanashen I and Zhelyazkhov I 1997 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 2663-76
- [42] Cartwright D C, Trajmar S, Chutjan A and Williams W 1977 *Phys. Rev. A* 16 1041
- [43] Gorse C, Cacciatore M, Capitelli M, De Benedictis S and Dilecce G 1988 *Chem. Phys.* 119 63
- [44] Capitelli M, Dilonardo M and Gorse C 1981 *Chem. Phys.* 56 29-42
- [45] Gordiets B F, Mamedov S S and Shelepin L A 1975 *Sov. Phys.-JETP* 40 640
- [46] Capitelli M and Dilonardo M 1978 *Rev. Phys. Appl.* 13 115
- [47] Massabieaux B, Gousset G, Lefebvre M and Péalat P 1987

- J. Physique* 48 1939–49
- [48] Bodronosov A V, Vereshchagin K A, Gordeev O A, Smirnov V V and Shakatov V A 1996 *High Temperature* 34 656–65
- [49] Guerra V and Loureiro J 1997 *Plasma Sources Sci. Technol.* 6 361–72
- [50] Sá P A and Loureiro J 1997 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 2320–30
- [51] Berdyshev A V, Kochetov I V and Napartovich A P 1988 *Sov. J. Plasma Phys.* 14 438–40
- [52] Piper L G 1987 *J. Chem. Phys.* 87 1625–9
- [53] Brunet H and Rocca-Serra J 1985 *J. Appl. Phys.* 57 1574

## Référence des tableaux

### Chapitre I

Tableau I.1 : Equilibre et non équilibre thermodynamiques	17
Tableau I.2 : Techniques utilisées pour la mesure de $n_e$	18
Tableau I.3 : Densités électroniques mesurées dans l'IS pour différentes conditions expérimentales	21
Tableau I.4 : Energie cinétique moyenne des électrons en différents points d'une post-décharge de diazote	21
Tableau I.5 : Bilan des collisions inélastiques et superélastiques recensées dans les plasmas de diazote	23
Tableau I.6 : Cinétique de $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$	24
Tableau I.7 : Processus ionisants mentionnés faisant intervenir $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$	25
Tableau I.8 : Performances des méthodes de diagnostic par SOE	29
Tableau I.9 : Performance des méthodes de diagnostic par FIL, IMP	32
Tableau I.10 : Exemples de calculs de $v^*$ et $v^{**}$ pour différentes valeurs de $\theta_1$ et $T_g$	36
Tableau I.11 : Réactions de production de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	40
Tableau I.12 : Réactions de destruction de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	41
Tableau I.13 : Réaction de production de $N_2(B^3\Pi_g)$	42
Tableau I.14 : termes de destruction de $N_2(B^3\Pi_g)$	44
Tableau I.15 : termes de production de $N_2(C^3\Pi_u)$	44
Tableau I.16 : Réactions de destruction de $N_2(C^3\Pi_u)$	45

## Référence des tableaux

Tableau I.17 : Processus collisionnels et radiatifs mettant en jeu les autres états électroniques excités	45
Tableau I.18 : Réactions de production de $N(^4S)$	47
Tableau I.19 : Réactions de destruction de $N(^4S)$	47
Tableau I.20 : Réactions mettant en jeu les différents ions	49
Tableau I.21 : Réactions de destruction de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$	50

## Chapitre II

Tableau II.1 : Amplitudes et périodes des oscillations des intensités des différents systèmes d'émissions	82
---	----

## Chapitre IV

Tableau IV.1 : $T_g$ en fonction du nombre de bandes chaudes considérées d'après la figure IV.8	118
---	-----

## Chapitre VIII

Tableau VIII.1 : Processus de production de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v)$	172
Tableau VIII.2 : Valeurs de $k_{74}$ d'après différents auteurs	173
Tableau VIII.3 : Processus de destruction de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v)$	173

## Annexe

Annexe 1 : Différentes valeurs des rapports $\frac{N_v}{N_{v=0}}$ en fonction du lissage utilisé ( $v \leq 6$ )	189
--	-----

## Plan des figures

### Chapitre I

Figure I.1 : Représentation schématique de l'inhomogénéité longitudinale des émissions.	6
Figure I.2 : Distribution spatiale des intensités des systèmes (1 <sup>+</sup> ), (2 <sup>+</sup> ) de N <sub>2</sub> et (1 <sup>-</sup> ) de N <sub>2</sub> <sup>+</sup> P <sub>N<sub>2</sub></sub> = 350 Pa, Puissance injectée P <sub>u</sub> = 300 W, 433, diamètre du tube à décharge 40 mm, débit d'azote 1,4 NL.min <sup>-1</sup>	9
Figure I.3 : Distribution spatiale des rapports $\Gamma_1$ et $\Gamma_2$ mêmes conditions expérimentales que pour la figure I.2	10
Figure I.4 : Courbes de potentiel de quelques niveaux électroniques de la molécule de diazote N <sub>2</sub> et de l'ion N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	19
Figure I.5 : Diagramme énergétique des différents états des espèces présentes dans l'IS et représentation des systèmes (1 <sup>+</sup> ), (2 <sup>+</sup> ) et (1 <sup>-</sup> )	20
Figure I.6 :	32
a) Schéma des niveaux d'énergie utilisés pour la détection en IMP et FIL de N <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , v)	
b) Niveaux d'énergie utilisés en FIL à 2 photons de N <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , v)	
Figure I.7 : FDV de N <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> ) calculées à l'aide des différents modèles (Boltzmann, Treanor, Caledonia, Gordiets modifié) et zones de prédominances des différents types d'échanges.	38
Figure I.8 : Profil modèle de T <sub>g</sub> proposé par Normand-Chave	55
Figure I.9 : Profil longitudinal de température de gaz proposé par Supiot P <sub>N<sub>2</sub></sub> = 350 Pa, P <sub>u</sub> = 300 W	56

### Chapitre II

Figure II.1 : Schéma du tube à décharge et de la cellule Raman	62
Figure II.2 : Schéma de la cavité micro-onde 433 MHz	64
Figure II.3 a : Schéma de la cavité micro-onde 2450 MHz	65
Figure II.3 b : Schéma de la cavité micro-onde 2450 MHz	66

## Références des figures

Figure II.4 : Schéma de principe des cavités coaxiales 433 MHz et 2450 MHz	67
Figure II.5 : Schéma de la cavité Micro-onde et du cache métallique percé de trous permettant l'enregistrement des émissions dans la zone repérée par $L = 0,03$ à $0,115$ cm	68
Figure II.6 : Schéma du volume intégré des émissions enregistrées dans la zone repérée par $L = 0,03$ à $0,115$ cm. (voir figure II.5)	69
Figure II.7 : Dispositif expérimental permettant les enregistrements par SOE et de $T_s$ en post décharge au niveau de la cellule Raman	69
Figure II.8 : Dispositif spectroscopique (1) utilisant le spectromètre THR 1000	70
Figure II.9 : Courbe de transmission du réseau 1200 traits/mm du spectromètre THR 1000	71
Figure II. 10 : Rendement quantique de la photocathode	71
Figure II.11 : Dispositif spectroscopique (2) utilisant le spectromètre H 10	72
Figure II.12 : Dispositif spectroscopique (3) utilisant le monochromateur HR 460	73
Figure II.13 : Réponse spectrale de la matrice CCD, montage du spectromètre en éclairage avant (données commerciales), dispositif (3)	74
Figure II.14 : Réponse spectrale du réseau blasé à 500 nm éclairé en lumière non polarisée (données du constructeur), dispositif (3)	74
Figure II.15 : Constante d'appareillage $C[\lambda (v', v'')]$	75
Figure II.16 : Courbes comparatives entre les données constructeur et celles de la calibration à l'aide du dispositif (2) étalonné	76
Figure II.17 : Spectre expérimental du premier système négatif (1 <sup>-</sup> ) dans les conditions 433 MHz, $P_{N_2} = 340$ Pa, $P_u = 300$ W, $L = 0$	77
Figure II.18 : Spectre expérimental du premier système positif (1 <sup>+</sup> ) dans les conditions 433 MHz, $P_{N_2} = 340$ Pa, $P_u = 300$ W, $L = 0$	77
Figure II.19 : Spectre expérimental du deuxième système positif (2 <sup>+</sup> ) dans les conditions 433 MHz, $P_{N_2} = 340$ Pa, $P_u = 300$ W, $L = 0$	78
Figure II.20 : Enregistrement de $I(1^-)$ au voisinage de $L_{max}$ , 433 MHz, $P_{N_2} = 330$ Pa, $P_u = 150$ W, $Q_{N_2} = 1,46$ NL.min <sup>-1</sup> . Influence de l'interruption du refroidissement par air comprimé	79

## Références des figures

- Figure II.21 : Enregistrement de  $I(1')$  au voisinage de  $L_{\max}$ , 433 MHz,  $P_{N_2} = 330$  Pa,  $P_u = 150$  W,  $Q_{N_2} = 1,46$  NL.min<sup>-1</sup>. Influence de l'interruption du refroidissement par air comprimé 80
- Figure II.22 : Enregistrement de  $I(1')$  au voisinage de  $L_{\max}$ , 433 MHz,  $P_{N_2} = 330$  Pa,  $P_u = 150$  W,  $Q_{N_2} = 1,46$  NL.min<sup>-1</sup>, Influence de la pression d'air comprimé utilisé pour le refroidissement 81
- Figure II.23 : Grossissement de la zone comprise entre  $t = 17$  min et 27 min de la figure II.22 81
- Figure II.24 : Profils des intensités du premier système négatif de l'azote en fonction de la pression d'air de refroidissement 433 MHz,  $P_u = 150$  W,  $Q_{N_2} = 1,46$  NL.min<sup>-1</sup>,  $P_{N_2} = 330$  Pa 83
- Figure II.25 : Evolution temporelle des intensités du premier système négatif de l'azote 84
- Figure II.26 : Intensité ionique mesurée en faisant varier le débit à  $L$  donnée. Les mesures ont été faites pour plusieurs valeurs de  $L$ . 2450 MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 330$  Pa 86
- Figure II.27 : Intensité ionique mesurée à débit d'azote constant et en faisant varier  $L$ , 2450 MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 330$  Pa 86
- Figure II.28 : Evolution temporelle de  $T_s$  après ignition de la décharge à  $L = 37$  cm, 433 MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 330$  Pa 88
- Figure II.29 : Evolution de  $T_s$  après déplacement de  $L = 35$  à 33 cm (b) et de 28 à 27 cm (a), 433 MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 330$  Pa 89

## Chapitre III

- Figure III.1 : Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle 91
- Figure III.2 : Cylindre focal définissant le volume utile de l'échantillon analysé par Spectroscopie Raman 92
- Figure III.3 Dispositif expérimental permettant la SOE et la SRS 94

## Références des figures

Figure III.4 : Branche Q de la bande fondamentale de N <sub>2</sub> - Tube intensificateur non pulsé P <sub>N<sub>2</sub></sub> = 330 Pa, durée d'acquisition 60 s	96
Figure III.5 : Branche Q de la bande fondamentale de N <sub>2</sub> - Tube intensificateur non pulsé P <sub>N<sub>2</sub></sub> = 1460 Pa, durée d'acquisition 6 s	96
Figure III.6 : Branche Q de la bande fondamentale de N <sub>2</sub> - Tube intensificateur non pulsé P <sub>N<sub>2</sub></sub> = 980 Pa, durée d'acquisition 3 x 300 s	97
Figure III.7 : Variation de l'intensité de la Branche Q de la bande fondamentale en fonction de la pression de diazote	99
Figure III.8 : Intensité de la Branche Q de la bande fondamentale en fonction de l'énergie E délivrée par impulsion laser	100
Figure III.9 : Spectre de diffusion Raman Stokes obtenu dans les conditions f = 2450 MHz, P <sub>u</sub> = 300 W, P <sub>N<sub>2</sub></sub> = 340 Pa, L = 0,21 m	101
Figure III.10 : Spectre de diffusion Raman Stokes obtenu dans les conditions f = 2450 MHz, P <sub>u</sub> = 300 W, P <sub>N<sub>2</sub></sub> = 340 Pa, L = 0,53 m	102
Figure III.11 : Spectre de diffusion Raman Stokes obtenu dans les conditions f = 2450 MHz, P <sub>u</sub> = 300 W, P <sub>N<sub>2</sub></sub> = 340 Pa, L = 1,07 m	102
Figure III.12 : Spectre de diffusion Raman Stokes obtenu dans les conditions f = 2450 MHz, P <sub>u</sub> = 300 W, P <sub>N<sub>2</sub></sub> = 150 ± 20 Pa, L = 0,21 m	103
Figure III.13 : Spectre de diffusion Raman Stokes obtenu dans les conditions f = 2450 MHz, P <sub>u</sub> = 300 W, P <sub>N<sub>2</sub></sub> = 980 Pa, L = 0,22 m	103

## Chapitre IV

Figure IV.1 : Spectres expérimental et calculé du premier système négatif (1 <sup>-</sup> ) dans les conditions 433 MHz, P <sub>N<sub>2</sub></sub> = 340 Pa, P <sub>u</sub> = 300 W, L = 0	108
Figure IV.2 : Modifications du spectre de la transition 2-0 N <sub>2</sub> (B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> → A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> ) lorsque T <sub>r</sub> (1 <sup>+</sup> ) varie.	109
Figure IV.3 : T <sub>r</sub> (1 <sup>+</sup> ) en fonction du rapport I <sub>1</sub> / I <sub>2</sub> pour une résolution du monochromateur de 0,17 nm	110
Figure IV.4 : Branche Q <sub>3,3</sub> de la transition (2,0) du système (1 <sup>+</sup> )	111
Figure IV.5 : Fonction de distribution rotationnelle de N <sub>2</sub> (C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> ) dans les conditions 433 MHz, P <sub>N<sub>2</sub></sub> = 340 Pa, P <sub>u</sub> = 300 W, L = 0	113

## Références des figures

Figure IV.6 : Fonction de distribution vibrationnelle de $N_2(C^3\Pi_u)$ pour la séquence $\Delta v = -2$ de la transition $C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$	114
Figure IV.7 : Comparaison des FDV de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ expérimentale et calculée à l'aide de la loi de Boltzmann pour la valeur de $\theta_1 = 3561$ K	115
Figure IV.8 : Spectres Raman enregistrés le même jour en présence (a) et en l'absence (b) de décharge.	116

## Chapitre V

Figure V.1 : Profils des intensités des émissions de (1 <sup>-</sup> ) aux fréquences 433 MHz et 2450 MHz	121
Figure V.2 : Profils des intensités du système (1 <sup>-</sup> ) en présence et en l'absence de refroidissement par air comprimé, 2450 MHz	123
Figure V.3 : Profils des intensités du système (1 <sup>-</sup> ) avec , $P_u = 100$ W et 300 W, 433 MHz	124
Figure V.4 : Profils de $\theta_1$ de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ aux fréquences 433 MHz et 2450 MHz	125
Figure V.5 : Profils des populations des bandes issues des niveaux $v'=2$ et $v'=10$ , ( $\Delta v = +2$ et $+3$ ), 433 MHz	127
Figure V.6 : Profils des populations des bandes issues des niveaux $v'=2$ et $v'=10$ , ( $\Delta v = +2$ et $+3$ ), 2450 MHz	127
Figure V.7 : FDV de $N_2(B^3\Pi_g)$ aux fréquences 433 et 2450 MHz	129

## Chapitre VI

Figure VI.1 : Variations de $T_r(1^+)$ et $I(1^+)$ en fonction de L à la fréquence de 433 MHz	132
Figure VI.2 : Variations de $T_r(1^+)$ et $I(1^+)$ en fonction de L à la fréquence de 2450 MHz	132
Figure VI.3 : Variations de $T_r(2^+)$ et $I(1^+)$ en fonction de L à la fréquence de 433 MHz	133

## Références des figures

Figure VI.4 : Variations de $T_r(2^+)$ et $I(1^-)$ en fonction de L à la fréquence de 2450 MHz	133
Figure VI.5 : Variations de $T_r(1^-)$ et $I(1^-)$ en fonction de L à la fréquence de 433 MHz	134
Figure VI.6 : Variations de $T_r(1^-)$ et $I(1^-)$ en fonction de L à la fréquence de 2450 MHz	135
Figure VI.7 : Variations de $T_{gRaman}$ et $I(1^-)$ en fonction de L à la fréquence de 433 MHz	136
Figure VI.8 : Variations de $T_{gRaman}$ et $I(1^-)$ en fonction de L à la fréquence de 2450 MHz	136
Figure VI.9 : Variations de $T_r(1^-)$ , $T_r(1^+)$ et $T_{gRaman}$ en fonction de $T_s$	138
Figure VI.10 : Diagramme d'énergie potentielle des niveaux mis en jeu pour les émissions $(1^+)$ et $(1^-)$	138
Figure VI.11 : Profils de $T_s$ et $I(1^-)$ en fonction de L à la fréquence de 433 MHz	141
Figure VI.12 : Profils de $T_s$ et $I(1^-)$ en fonction de L à la fréquence de 2450 MHz	142
Figure VI.13 : Profil de $T_g$ à la fréquence de 433 MHz prenant en compte toutes les mesures de températures	143
Figure VI.14 : Profil de $T_g$ à la fréquence de 2450 MHz prenant en compte toutes les mesures de températures	143
Figure VI.15 : Variations de $T_{gRaman}$ en fonction de L à la fréquence de 433 MHz, $P_u = 100$ W, $P_{N_2} = 340 \pm 15$ Pa, $Q_{N_2} = 1,46 \pm 0,07$ NL.min <sup>-1</sup>	145

## Chapitre VII

Figure VII.1.a : Profil (1) représentant l'évolution de $\theta_1$ en fonction de L pour la source 433 MHz	148
Figure VII.1.b : Profil (2) représentant l'évolution de $\theta_1$ en fonction de L pour la source 433 MHz	149
Figure VII.1.c : Profils (1) et (2) lissés par une loi exponentielle représentant l'évolution de $\theta_1$ en fonction de L pour la source 433 MHz.	149

## Références des figures

Figure VII.2.a : Profil (1') représentant l'évolution de $\theta_1$ en fonction de L pour la source 2450 MHz	150
Figure VII.2.b : Profil (2') représentant l'évolution de $\theta_1$ en fonction de L pour la source 2450 MHz	150
Figure VII.2.c : Profil (3') représentant l'évolution de $\theta_1$ en fonction de L pour la source 2450 MHz	151
Figure VII.2.d : Profil (1'), (2') et (3') lissés par une loi exponentielle représentant l'évolution de $\theta_1$ en fonction de L pour la source 2450 MHz	151
Figure VII.3 : Comparaison des profils $\theta_1 = f(L)$ pour les sources 433 MHz et 2450 MHz, $P_u = 200$ W	152
Figure VII.4 : Profil de $T_v(2^+)$ obtenu à la fréquence 433 MHz	154
Figure VII.5 : Profil de $T_v(2^+)$ obtenu à la fréquence 2450 MHz	154
Figure VII.6 : Evolution de la dépendance de $T_v(2^+)$ par rapport à $\theta_1$ de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ en considérant $k_B T_e$ comme paramètre	155
Figure VII.7 : Profils de $T_v(2^+)$ (assimilé à $\theta_1$ ) et de $\theta_1$ obtenus à la fréquence 433 MHz	156
Figure VII.8 : Profils de $T_v(2^+)$ (assimilé à $\theta_1$ ) et de $\theta_1$ obtenus à la fréquence 2450 MHz	156
Figure VII.9 : Profil longitudinal du rapport du rapport $\frac{\theta_1}{T_g}$	157
Figure VII.10 : Evolution de la FDV expérimentale de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ à $L_{max}$ à 433 MHz. Comparaison avec les modèles de Boltzmann, Treanor-Gordiets ( $\theta_1 = 4700$ K, $T_g = 400$ K)	159
Figure VII.11 : Evolution de la FDV expérimentale de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ à $L_{max}$ à 2450 MHz. Comparaison avec les modèles de Boltzmann, Treanor-Gordiets ( $\theta_1 = 4100$ K, $T_g = 400$ K)	160
Figure VII.12 : Evolution de la FDV expérimentale de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ en fonction de L à 433 MHz	160
Figure VII.13 : Profils de l'énergie moyenne de vibration transportée par molécule aux deux fréquences 433 et 2450 MHz	162

## Références des figures

Figure VII.14 : Comparaison de l'aspect des décharges aux fréquences 433 MHz et 2450 MHz 165

## Chapitre VIII :

Figure VIII.1 : Evolutions de la FDV expérimentale extrapolée et de celle de Treanor Gordiets relative à  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  en  $L_{max}$  à 433 MHz 171

Figure VIII.2 : Evolutions de la FDV expérimentale extrapolée et de celle de Treanor Gordiets relative à  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  en  $L_{max}$  à 2450 MHz 171

Figure VIII.3 : Représentation des FDV de  $N_2(B^3\Pi_g, v')$  en  $L_{max}$  aux deux fréquences comparées à la FDV de Piper pour un processus « A+A » 178

Figure VIII.4 : Représentation des FDV de  $N_2(B^3\Pi_g, v')$  en  $L_{max}$  aux deux fréquences comparées aux FDV de Piper pour un processus « A+X » : 179

a)  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+) = 1800$  K, b)  $\theta_1$  de  $N_2(X^1\Sigma_g^+) = 3700$  K

## Annexe 1

Figure annexe 1 : Spectre de diffusion Raman Stokes obtenu dans les conditions  $f = 2450$  MHz,  $P_u = 300$  W,  $P_{N_2} = 340$  Pa,  $L = 0,53$  m 186

Figure annexe 2: Exemple de choix de ligne de base linéaire à partir du spectre lissé sur la figure annexe 1 187

Figure annexe 3: Spectre décomposé en gaussiennes, ligne de base corrigée 187

Figure annexe 4 : FDV expérimentale de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  correspondant à la figure annexe 3 189

Figure annexe 5 : FDV expérimentales de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  correspondant au tableau annexe 1. 190

## Glossaire \*

(\* Par ordre alphabétique)

Symbole	Signification
a	Longueur de la décharge
A	Amplitude relative des émissions
$A(v', v'')$	Probabilité d'émission d'Einstein
b	Longueur de la trace diffusante projetée sur la fente d'entrée du spectromètre
$B_0$	Constante rotationnelle
$B_v$	Constante rotationnelle de l'état considéré
C	Cavité micro-onde
c	Célérité de la Lumière dans le vide
$C[\lambda(v', v'')]$	Constante relative d'appareillage dépendant de $C[\lambda(v', v'')]$
d	Constante englobant toutes les contributions non rotationnelles
D	Décharge
$d_1$	Diamètre du faisceau laser au niveau de la lentille de focalisation
$d_2$	Diamètre du cylindre focal
Dis	Dispositif SOE
DRASC	Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente
$D_v$	Constante décrivant l'influence de la force centrifuge
E	Energie délivrée par impulsion laser
e	Largeur de la zone où le champ électrique est très intense
$E_i$	Energie du niveau i
$E_0(v)$	Différence d'énergie entre les niveaux v et v = 0
$E_r$	Energie rotationnelle
ES	Espace Sombre
EV	Electron-Volt
$E_v$	Energie vibrationnelle
E-V	Electronique-Vibrationnelle
f	Distance focale de la lentille
f(V)	Fonction de distribution de Maxwell
$F_i(K_i)$	Terme spectral du niveau de rotation $K_i$
FDDE	Fonction de Distribution en Energie des Electrons
FDEE	Fonction de Distribution en Energie des Electrons
FDR	Fonction de Distribution des niveaux de Rotation
FDV	Fonction de Distribution Vibrationnelle
FIL	Fluorescence Induite par Laser
FO	Fibre optique
FP	Fenêtre en Pyrex

FS	Fenêtre en silice fondue
$F_v(J)$	Terme spectral rotationnelle dans le niveau $v$
$G(v)$	Terme spectral vibrationnel
$G(v, J)$	Terme spectral résultant de la somme des termes spectraux de vibration et de rotation
Gap	Zone (repérée par $(L = 0)$ ) où la décharge est initiée
$g_J$	Dégénérescence du niveau d'énergie $E_J$
$G_0(v)$	Terme spectral obtenu en prenant le niveau $v = 0$ comme origine
$g_v$	Dégénérescence du niveau d'énergie $E_v$
$h$	Constante de Planck
$i$	Indice
$I$	Intensité
$I_{v+1 \leftarrow v}$	Intensité de la bande $v+1 \leftarrow v$ du spectre de diffusion Raman
$I(1^-)$	Intensité des émissions du système $1^-$
$I(1^+)$	Intensité des émissions du système $1^+$
$I(2^+)$	Intensité des émissions du système $2^+$
$I(K)$	Intensité des raies rotationnelles
$I_c(\omega_0)$	Intensité mesurée dépendant de $\omega_0$
$I_m(\omega_0)$	Intensité enregistrée dépendant de $\omega_0$
$I_{max}$	Intensité des émissions correspondant à $L_{max}$
$I_{min}$	Intensité des émissions correspondant à $L_{min}$
IMP	Ionisation Multi-Photonique
IS	Ionisation Secondaire
J et K	Nombres quantiques de rotation
$k_B$	Constante de Boltzmann
$k_B T_e$	Energie cinétique moyenne des électrons
$l$	Longueur du cylindre focal
$L$	Coordonnée longitudinale permettant de situer les différentes zones de la post-décharge
La	Faisceau laser
Le	Lentille
$L_{max}$	valeur de $L$ où l'intensité des émissions est maximal
$L_{min}$	valeur de $L$ où l'intensité des émissions est minimal
M	Miroir
$m$	Masse d'une entité de l'espèce chimique considérée
Mo	Monochromateur
$n$	nombre de molécules par unité de volume
$N$	Nombre total de l'espèce moléculaire dans l'état électronique ou vibrationnel considéré
$n(T_g)$	Densité totale des espèces neutres en fonction de $T_g$
$N_2$	Molécule de diazote
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$	Molécule de diazote dans l'état électronique fondamental vibrationnellement excité
$N_2^+$	Ion moléculaire $N_2^+$
$Ncm^3 \cdot min^{-1}$	Unité de débit volumique
$n_e$	Densité électronique (nombre d'électrons par $cm^3$ )
$N_i$	Population du niveau $i$

Glossaire

NL.min <sup>-1</sup>	Normo-Litre par minute
nm	Nanomètre
P	Pompe
$P_{v^{**}, v^{**}-1}$	Probabilité de transition V-T
$P_{VT}$	
Pa	Pascal : Unité de pression
PDDE	Post-Décharge de Diazote en Ecoulement
PDL	Post-Décharge Lointaine
$P_{exc}$	Puissance d'excitation lumineuse exprimée en Watts
$P_i$	Puissance micro-onde incidente
$P_{N_2}$	Pression de diazote
$P_r$	Puissance micro-onde réfléchie
$P_s$	Puissance collectée
$P_u$	Puissance micro-onde utile au maintien du plasma
$Q_{1,2}^{1,0}$	Probabilité de transition V-V (1 → 0, 1 → 2)
$Q_{N_2}$	Débit de diazote
$Q_{xc}(v'', v')$	Facteur de Franck-Condon liant les états $X^1\Sigma_g^+$ et $C^3\Pi_u$
R	Réseau holographique concave
$S_i(K_i)$	Facteur de Höln-London indicé
SOE	Spectroscopie Optique d'Emission
SRS	Spectroscopie Raman Spontanée
T	Période temporelle
$T_2(\omega_0 - \omega)$	Fonction d'appareil
$T_e$	Température cinétique des électrons
$T_E$	Température électronique d'une espèce moléculaire
$T_{ex}$	Température d'excitation
TF	Thermomètre à fibre
TFR	Transformée de Fourier Rapide
$T_g$	Température cinétique du gaz
$T_{gap}$	Température cinétique du gaz au niveau du gap
$T_{gRaman}$	Température du gaz déduite des spectres Raman
$T_i$	Température liée au spectre d'indice i
$T_{ionisation}$	Température d'ionisation
$T_o$	Constante caractérisant la réponse du détecteur
$T_r$	Température de rotation d'une espèce moléculaire
$T_r(1)$	Température de rotation de l'espèce $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$
$T_r(1^+)$	Température de rotation de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$
$T_r(2^+)$	Température de rotation de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$
$T_{rad}$	Température de rayonnement
$T_{réac}$	Température de réaction
$T_s$	Température de la surface externe du tube à décharge
$T_{Tr}$	Température de translation
$T_v$	Température de vibration d'une espèce moléculaire
u.a.	Unité arbitraire
V	vitesse d'une entité de l'espèce chimique considérée
v	Nombre quantique de vibration
$v^*$	Niveau v correspondant au minimum de Treanor

$V^{**}$	Valeur inférieure du domaine de prédominance des échanges V-T dans la FDV
V-T	Vibrationnelle-Translationnelle
$V_u$	Volume utile analysé par Spectroscopie Raman
V-V	Vibrationnelle -Vibrationnelle
ZI	Zone Intermédiaire
$Z_r$	Fonction de partition de l'énergie rotationnelle
$Z_v$	Fonction de partition de l'énergie de vibration
$\langle \sigma_{12} \rangle$	Section efficace de collision
$\langle V_{12} \rangle$	Vitesse moyenne donnée par la théorie cinétique des gaz
$\overset{\circ}{A}$	Angström
$\phi_i$	Coefficient indicé rendant compte de la parité de K
$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_s$	Section efficace différentielle de diffusion (pour les bandes Stokes) exprimée en $\text{cm}^2 \cdot \text{Sr}^{-1}$
$\varepsilon$	Constante tenant compte de la transmission du système optique et de l'efficacité quantique de détecteur du spectromètre utilisé pour la mesure de l'intensité
$\mu$	Masse réduite des particules 1 et 2
$\Phi$	Diamètre intérieur du tube à décharge
$\Omega$	Angle solide de collection exprimé en Stéradian (Sr)
$\sigma$	Facteur de symétrie
$\Theta$	Température vibrationnelle caractéristique
(1 $\bar{}$ )	Premier système négatif de l'ion $\text{N}_2^+$
(1 $^+$ )	Premier système positif du diazote
(2 $^+$ )	Deuxième système positif du diazote
$\nu_{c12}$	Fréquence moyenne de collision
$\nu_o$	Fréquence de la radiation excitatrice
$\nu_v$	Fréquence de vibration active en Raman
$\varepsilon_v$	Energie par molécule reliée au niveau vibrationnel v
$[\text{N}_2(\text{C}, v')]$	Densité de l'espèce $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u, v')$
$\langle \varepsilon_v \rangle$	Energie moyenne vibrationnelle transportée par molécule
$\langle \Delta \Gamma_1 \rangle$	Valeur moyenne non pondérée de $\Gamma_1$
$\delta_{vT}$	Coefficient dépendant de $T_g$ et de l'anharmonicité de la molécule
$\lambda(v', v'')$	Longueur d'onde de la radiation des transition entre niveaux vibrationnels $v'$ et $v''$
$\theta_1(i)$	Température de Treanor de l'espèce i
$\theta_1(\text{N}_2)$ ou $\theta_1$ de $(\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+))$	Température de Treanor de l'espèce $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$
$\tau_{\text{rad}(1^-)}$	Temps de désexcitation radiative pour le système 1 $\bar{}$
$\tau_{\text{rad}(1^+)}$	Temps de désexcitation radiative pour le système 1 $^+$
$\omega_c$	Nombre d'onde de vibration associé à l'oscillateur harmonique
$\omega_c x_c$	Facteur lié à l'anharmonicité de la vibration
$\omega_o$	$\omega_c - \omega_c x_c$
$\omega_o x_o$	Facteur lié à l'anharmonicité de la vibration ( $=\omega_c x_c$ )
$\Gamma_1$	Rapport des intensités des émissions du système (1 $^+$ ) (11-7) et du système (1 $\bar{}$ ) (0,0)

## Glossaire

$\Gamma_2$	Rapport des intensités des émissions du système (1 <sup>+</sup> ) (11-7) et du système (2 <sup>+</sup> ) (0,0)
$\lambda$	Longueur d'onde
$\rho_v$	Densité d'énergie vibrationnelle totale
$\tau_c$	Temps séparant deux collisions

## Bibliographie

### Bibliographie

- [Anketell 1] Anketell J and Dugan C H, 1969, *J. Chem. Phys.*, 50, 1893
- [Anketell 2] Anketell J, Can., 1977, *J. Phys.*, 55, 1134
- [Augustyniak 1] Augustyniak E and Borysow J, 1994, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 27, 652
- [Avtaeva 1] Avtaeva S V and Otorbaev D K , 1984, *7 th ESCAMPIG*, Vol 8 E, part B, 81
- [Barj 1] Barj M, 1980, *Etude des phénomènes de combustion par spectroscopie Raman Laser résolue dans le temps et l'espace*, Thèse de troisième cycle, Université des sciences et techniques de Lille, n°846
- [Baron 1] Baron M-H, Bridoux M, Corset J, Delhaye M, Dhamelincourt P, Fillaux F, Marchon B, Picquenard E, Poizat O, Régis A and Vitorge M-C, 1986, *Techniques de l'ingénieur*, 2865
- [Baronnet 1] Baronnet J.M, 1978, *Thèse de l'Université de Limoges*, n°78-12
- [Bass 1] Bass A M, 1964, *J. Chem. Phys.*, 40, 3, 695
- [Beale 1] Beale G E J' and Broida H.P, 1959, *J. Chem. Phys.*, 31, 4, 1030
- [Berdyshev 1] Berdyshev A V , Kochetov I V , and Napartovich A P , 1988, *Sov. J. Plasma Phys.*, 14, 6, 438
- [Blois 1] Blois D , Foissac C , Supiot P , Chapput A , Barj M , Dessaux O et Goudmand P , 1998 *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 326, Serie Iib, 441
- [Blois 2] Blois D, Supiot P, Barj M, Chapput A, Foissac C, Dessaux O et Goudmand P , 1998 *J.Phys .D:Appl. Phys.*, 31, 2521
- [Bockel 1] Bockel S, Diamy A M et Ricard A, 1995, *Surface and Coating Technology*, 74-75, 474
- [Bodronosov 1] Bodronosov A V , Vereshchagin K A , Gordeev O A , Smirnov V V and Shakatov V A , 1996, *High Temperature* , 34, 5, 656
- [Böhringer 1] Böhringer H and Arnold F, 1982, *J. Chem. Phys.*, 77, 5534
- [Boisse-Laporte 1] Boisse-Laporte C , Chave-Normand C and Marec J , 1997, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 6, 70
- [Boisse-Laporte 2] Boisse-Laporte C, Granier A, Bloyet E, Leprince, and Marec J, 1987, *J. Appl. Phys.*, 61, 5, 1740

- [Bol'shakova 1] Bol'shakova L G, Golubovskii Yu Bo, Telezhko V M and Stoyanov D.G, 1990, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 35, 6, 665
- [Brand 1] A Brand, Muzart J L R and De Souza, 1990, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 23, 1334
- [Broida 1] Broida H P and Tanaka I, 1962, *J. Chem. Phys.*, 36, 1, 236
- [Brömer 1] Brömer H.H et Döbler F, 1965, *Z. Physik*, 185, 278
- [Brömer 2] Brömer H.H et Hesse J, 1969, *Z. Physik*, 219, 269
- [Brunet 1] Brunet H, Vincent P and Rocca Serra J, 1983, *J. Appl. Phys.*, 54, 9, 4951
- [Brunet 2] Brunet H and Brocca-Serra J, 1985, *J. Appl. Phys.*, 57, 1574
- [Caledonia 1] Calédonia G.E and Center R.E, 1971, *J. Chem. Phys.*, 55, 2, 552
- [Callebert 1] Callebert F, Supiot P, Dessaux O and Goudmand P, 1993, *Brevet Français*, n°93 01484, *extension Mondiale PCT/FR* n°94 00243
- [Callebert 2] Callebert F, Dupret C, Dessaux O and Goudmand P, 1991, *Brevet Mondial (PCT-EP)*, n°91 01488
- [Callede 1] Callede G, Deschamp J, Godart J.L and Ricard A, 1991, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 24, 909
- [Canosa 1] Canosa A, Gomet J.C, Rowe B.R and Queffelec J.L, 1991, *J. Chem. Phys.*, 94, 7159
- [Capitelli 1] Capitelli M, Dilonardo M and Gorse C, 1981, *Chemical Physics*, 56, 29
- [Capitelli 2] Capitelli M and Dilonardo M, 1978, *Rev. Phys. Appl.*, 13, 115
- [Carroll 1] Carroll P.K and Croke E.J, 1989, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, 22, 2717
- [Chang 1] Chang R S F, Setser D W and Taylor G W, 1978, *Chemical Physics*, 25, 201
- [Chapput 1] Chapput A, Barj M, Supiot P, Blois D, Dessaux O and Goudmand P, 1996, *J. Raman Spec.*, 27, 863
- [Chapman 1] Chapman B, 1980, *Glow Discharge Processes*, New York : Wiley
- [Chelouah 1] Chelouah A, Marode E and Hartmann G, 1994, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 27, 770
- [Chen 1] Chen S L, Goodings J M, 1969, *J. Chem. Phys.*, 50, 4335
- [Coitout 1] Coitout H, 1993, *Thèse Université Paris-Sud*, n°2592
- [David 1] David G.P and Gottscho R.A, 1983, *J. Appl. Phys*, 54, 6, 3080
- [De Benedictis 1] De Benedictis S, Dilecce G and Simek M, 1994, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 27, 615
- [De Benedictis 2] De Benedictis S, 1993, *Microwave Discharges : Fundamentals and Applications*, Edited by Ferreira C.M and Moisan M, Plenum Press, New York, 269

- [De Benedictis 3] De Benedictis S and Cramarossa F, 1987, *Chemical Physics*, 112, 363
- [De Benedictis 4] De Benedictis S and Dilecce G, 1995, *Plasma Source Sci. Technol.*, 4, 212
- [Dessaux 1] Dessaux O, Mutel B and Szarzynski S, 1991, *European Patent*, n°029 6002
- [Dessaux 2] Dessaux O, Goudmand P, Langrand F, 1978, *Thermodynamique statistique chimique*, Dunod Université
- [Diemy 1] Diemy A M, Hochard L, Legrand J C, Ricard A, 1997, *13 th Int. Symp. Plasma Chem., ISPC 13, Beijing, China, Pekin University Press, CK. Wu*, Vol II, 558
- [Diemy 2] Diemy A M, Hochard L, Legrand J C, Ricard A, 1998, *Plasma Chemistry and Processing*, 18, 4,447
- [Dilecce 1] Dilecce G and De Benedictis S, 1998, *Escampig 98*, Vol 22 H, 14-17
- [Dupret 1] Dupret C, 1993, *Nouveaux coupleurs de plasma micro-onde précurseurs de Post-Décharge. Modélisation et Réalisation, Diplôme Supérieur de Recherche, ancienne thèse d'Université*, Lille I, n°130
- [Dupret 2] Dupret C, Supiot P, Dessaux O and Goudmand P, 1997, *XIII International Symposium on Plasma Chemistry, Symposium Proceedings*, Volume II, 588
- [Eckbreth 1] Eckbreth A.C, Bonczyk P.A, Verdick J.F, 1978, *Appl. Spect. Reviews*, 13 (1), 15
- [Fairchild 1] Fairchild C.E, Prag A.B and Clarck KC, 1963, *J.Chem. Phys.*, 39, 3, 794
- [Fauchais] Fauchais P and Vardelle A, 1997, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 25, 6, 1258
- [Favia 1] Favia P, Stendardo M V, and d'Agostino R, 1996, *Plasmas and Polymers*, 1, 2, 91
- [Gaufrès 1] Gaufrès R, 1974, *Laser Raman Gas Diagnostics*, Lapp M et Penney C.M. Eds, Plenum Press
- [Gay 1] Gay S, Mutel B, Dessaux O, and Goudmand P, 1997, *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 325, Serie IIb, 149
- [Gilmore 1] Gilmore F , Laher R R , and Epsy P J , 1992, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21, 5, 1005
- [Golubowski 1] Golubowski Yu B, Telezhko V M, 1980, *Zh. Prikl. Spectrosk* , 32, 220
- [Gorbunov 1] Gorbunov N.A., Kolokolov N.B. and Kudryavtsev A.A., 1988, *Zh. Tekh. Fiz*, 58, 1817
- [Gordeev 1] Gordeev O.A and Shakhatov V.A, 1995, *Tech. Phys.*, 40, 7, 656

## Bibliographie

- [Gordiets 1] Gordiets B F , Mamedov S S , and Shelepin L A , 1975, *Sov. Phys. - JETP.*, **40**, 4, 640
- [Gordiets 2] Gordiets B, Ferreira C M, Guerra V, Loureiro J, Nahorny J, Pagnon D, Touzeau M, and Vialle M, 1995, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol 23, n°4, 750
- [Gorse 1] Gorse C and Capitelli M, 1987, *J. Appl. Phys.*, **62**, 10, 4072
- [Gorse 2] Gorse C , Cacciatore M , Capitelli M , De Benedictis S and Dilecce G, 1988, *Chem. Phys.*, **119**, 63
- [Gottscho 1], Gottscho R A, Miller T A, 1984, *Pure & Appl. Chem.*, Vol; 56, n°2, 189
- [Goudmand 1] Goudmand P, Dessaux O, Ben taleb A and Cannesson C, 1990, Brevet n°90 08602
- [Granier 1] Granier A, Pasquier S, Boisse-Laporte C, Darchicourt R, Leprince P, and Marec J, 1989, *J. Phys. D : Applied Phys.*, **22**, 1487
- [Granier 2] Granier A, 1993, *Microwave plasmas. Fundamental and Applications.*, Plenum Pub, 491
- [Guerra 1] Guerra V and Loureiro J, 1995, *J. Phys D : Appl. Phys.*, **28**, 1903
- [Guerra 2] Guerra V and Loureiro J, 1997, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **6**, 361
- [Henda 1] Henda K, Granier A, Safari R, Chereau D, Leprince Ph eT Marec J, 1992, Rapport interne LP 258, Université de Paris Sud-Orsay
- [Herman 1] Herman R, 1945, *Compt. Rend.*, **220**, 593
- [Hertzberg 1] Hertzberg, 1971, *The Spectra and Structures of simple Free Radicals*, Ed Cornell University Press, , Ithaca and London
- [Hochard 1] Hochard L , Magne L , G Cernogora , and Peeters J , 1994, *12<sup>th</sup> ESCAMPIG*, Noordwijkerhout, Netherland, Vol 18 E, part B, 336
- [Huber 1] Huber K.P and Herzberg, 1979, *Constants of diatomic molecules*, Ed Van Nostrand Reinhold Company
- [Jama 1] Jama C, Rousseau V, Dessaux O and Goudmand P, 1997, *Thin Solid Films.*, **302**, 58
- [Jama 2] Jama C, Asfardjani K, Dessaux O and Goudmand P, 1997, *J. Applied Polymer Sci.*, **64**, 699
- [Jama 3] Jama C, Dessaux O, Goudmand P, Soho J.M, Boreux B and Von Stebut J, 14 au 18/09/1998, *Sixth international Conference on plasma surface engineering*, Germany
- [Jama 4] Jama C, 1995, *Thèse de l'Université de Lille I*, n°1554

- [Janca 1] Janca J, Nagah M, Kattan El, Talsky A, 1977, *Proceeding of the XIII Int. Conf. on Phen. in Ionized Gases*, I, Leipzig, 57
- [Jauberteau 1] Jauberteau J. L, Conte D, Baraton M I, Quintard P, Aubreton J and Catherinot A, 1990, *Plasma Chem. and Plasma Proc.*, 10, 3, 401
- [Jolly 1] Jolly J , 1995, *J. Phys.* III, Fr, 5, 1089
- [Kaplan 1] Kaplan J, 1932, *Phys. Rev.*, 42, 807
- [Kumar 1] Kumar S and Ghosh P.K, 1993, *J.Phys. D : Appl. Phys.*, 26, 1419
- [Kunkel 1] Kunkel W B, 1953, *Phys. Rev.*, 92, 534
- [Lapp 1] Lapp M, Goldman L M, Penney and C M, 1972, *Science*, 175, 1112
- [Lefebvre 1] Lefebvre M, Péalat M and Taran J-P. E, 1992, *Pure and applied chemistry*, 64, 5, 685
- [Loureiro 1] Loureiro J and Ferreira C.M., 1986, *J.Phys. D : Appl. Phys.* 19, 17
- [Loureiro 2] Loureiro J and Ricard A, 1993, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 26, 163
- [Lund 1] Lund R.E and Oskam H.J, 1969, *Z. Phys.*, 219, 131
- [Magne 1] Magne L, Cernogora G and Veis P, 1992, *J.Phys. D : Appl. Phys.*, 25, 472
- [Magunov 1] Magunov A.N, 1992, *Sov. Tech. Phys. Lett.*, 18, 5, 317
- [Maher 1] Maher I. B, Fauchais P and Pfender E, 1994, *Thermal Plasmas*, Vol 1, Plenum Press, New York
- [Malvos 1] Malvos, 1993, Thèse d'université, INPI Nancy, n° 041N
- [Massabieaux 1] Massabieaux B , Gousset G ; Lefebvre M and Péalat M , 1987, *J. Physique*, 48, 1939
- [Merel 1] Merel P, Tabbal M, Chaker M, Moisan M and Ricard A, 1997, *XXIII ICPIG*, I, 168
- [Merel 2] Merel P, Chaker M, Moisan M, Ricard A and Tabbal M, 1998, *Escampig 98*, 22 H, 470
- [Moisan 1] Moisan M and Pelletier J, 1992, *Microwave excited plasmas*, Elsevier, Amsterdam
- [Mutel 1] Mutel B, 1986, Thèse d'état, Université de Lille 1, n° 704
- [Mutel 2] Mutel B, Bridoux M, Crunelle-Crass M, Dessaux O, Grase F, Goudmand P and Moreau G, 1984, *Chem. Phys. Lett.*, 104, 290
- [Nagpal 1] Nagpal R and Ghosh P.K, 1990, *J.Phys. D: Appl. Phys.*, 23, 1663
- [Nassar 1] Nassar H et Czernichowski A, 1990, *J. de Phys. Colloque de Phys. C5*, supplément n°18, 51, 289
- [Normand-Chave 1] Normand-Chave C, 1991, *Thèse Université Paris XI*, n° 2210

- [Paniccia 1] Paniccia F, Gorse C, Bretagne J and Capitelli M, 1986, *J. Appl. Phys.*, 59, 12, 4004
- [Péalat 1] Péalat M and Taran J-P E, 1985, *J. Chem. Phys.*, 82, 11, 4943
- [Pérez 1] Pérez J. Ph, 1992, *Mécanique, points matériels, solides, fluides*, Ed Masson.
- [Pérez 2] Pérez J. Ph, Saint Cricq-Chéry N., 1986, *Relativité et quantification*, Ed Masson.
- [Piper 1] Piper L G, Donohue K, Kessler W J, Tucker T.R., Cummings W P, Marinelli W J and Davis S J, 1990, *Laser-based Diagnostics for N<sub>2</sub>(X,v)*, Report PSI-1045/TR-960
- [Piper 2] Piper L G, 1989, *J. Chem. Phys.*, 91, 2, 864
- [Piper 3] Piper G L, Marinelli W J, 1988, *J. Chem. Phys.*, 89, 5, 2918
- [Piper 4] Piper L G, 1988, *J. Chem. Phys.*, 88, 11, 6911
- [Piper 5] Piper L G, 1987, *J. Chem. Phys.*, 87, 3, 1625
- [Placzek 1] Placzek G et Teller E, 1933, *Z. Physik*, 81, 209
- [Plain 1] Plain A et Ricard A, 1983, *Physics letters*, 95 A, 5, 235
- [Polak 1] Polak L S and Slovetsky D I, 1977, *Proceeding of the XIII Int. Conf. On Phen. in Ionized Gases, I, LEIPZIG*, 51
- [Polak 2] Polak L S, Sergeev P.A and Slovetsky D I, 1977, *Proceeding of the XIII Int. Conf. On Phen. in Ionized Gases, I, LEIPZIG*, 55
- [Popa 1] Popa S D, 1996, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 29, 411
- [Prag I] Prag A B et Clark C, 1963, *J. Chem. Phys.*, 39, 3, 799
- [Prévot 1] Prévot F, 1993, *Thèse Université Pierre et Marie Curie Paris 6, n°6452*
- [Proud 1] Proud J M, and L H Luessen, 1986, *Radiative Processes on Discharge Plasmas*, Plenum Press, New York
- [Quensierre 1] Quensierre J D, 1998, *Thèse de l'Université de Lille I, n°2257*
- [Rapakoulis 1] Rapakoulis D E, Gerassimou D E, Mataras D, Cavadias S, 1995, *VDI Berichte NR*, 1166, 65
- [Ricard 1] Ricard A, 1989, *Rev. Phys. Appl.*, 24, 251
- [Ricard 2] A Ricard, Barbeau C, Besner A, Hubert J, Margot-Chaker J, Moisan M, and Sauvé G, 1988, *Can. J. Phys.*, 66, 740
- [Sã 1] Sã I P A and Loureiro J, 1997, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 30, 2320

