

A Juan,

*para tu atención, tu infinita paciencia y tu
comprensión durante todos estos años.*

*A mes parents,
pour avoir tout compris avant moi*

*A Manoue,
A la mémoire de mes grands-parents*

*'Experiments are the only means of knowledge at our disposal.
The rest is poetry, imagination.'*

Max PLANCK

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés, en grande partie, au Laboratoire GéPIFRÉM de l'Université de Lille anciennement dirigé par Madame le Professeur Emérite Odile Dessaux. Je tiens à la remercier, tout d'abord, en la qualité du professeur dont les enseignements m'ont beaucoup enrichie et qui m'a transmis le désir de connaître le monde merveilleux des plasmas. Je la remercie également pour avoir dirigé en partie mes travaux de thèse et accepté d'assurer la présidence du Jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Pierre Goudmand, Directeur actuel du Laboratoire GéPIFRÉM, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Ses conseils et sa bienveillance ont permis le bon déroulement de mes travaux.

Que Monsieur le Professeur Philippe Suptot, directeur de cette thèse, trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance. J'ai pris un immense plaisir à découvrir en sa compagnie les quelques histoires passionnantes de la physique des plasmas racontées dans ce mémoire. Nos longues discussions, souvent tardives, dont les enseignements s'avéraient toujours très enrichissants, m'ont permis de mener au mieux mes travaux de thèse. J'ai été particulièrement touchée par la confiance et les encouragements dont il a continuellement fait preuve à mon égard.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Daniel Schram, Directeur du Département de Physique Appliquée de l'Université Technologique d'Eindhoven (Pays-Bas), et Monsieur Santolo De Benedictis, 'Primo Ricercatore' (Directeur de Recherche) au 'Centro di Studio per la Chimica dei Plasmii' - CNR Italie à l'Université de Bari (Italie), pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la lourde charge d'être rapporteur de ce mémoire dont la langue n'est pas celle de Shakespeare.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Nader Sadeghi, Directeur de Recherche au CNRS, pour l'accueil qu'il m'a réservé au Laboratoire de Spectrométrie Physique (LSP) de l'Université Joseph Fourier de Grenoble. Je le remercie pour avoir été l'initiateur et, non moins acteur, des travaux relatifs aux mesures de densités présentés dans ce mémoire. J'ai grandement apprécié sa clairvoyance, sa disponibilité et ses conseils toujours très précieux.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Alain Campargue, Chargé de Recherche au CNRS (LSP, Grenoble), qui m'a initiée à la Spectroscopie d'Absorption IntraCavité Laser. Je le remercie pour son aide précieuse et sa participation comme membre du Jury.

Je prie Monsieur Roger Marchand, Directeur de Recherche au CNRS, Laboratoire des Verres et Céramiques de l'Université de Rennes, d'accepter mes remerciements pour l'obligeance avec laquelle il s'est intéressé à mon travail et pour avoir accepté de participer au Jury.

Que Gabriele Weirauch me pardonne d'avoir 'volé' sa manip pendant quinze jours... Je la remercie pour sa participation active à la découverte de l'espèce métastable.

Je remercie également Alexander Kachanov, Ingénieur de Recherche au CNRS (LSP, Grenoble), qui a contribué à rendre mon séjour grenoblois plus agréable.

Un immense merci à Stéphane Mazouffre, du Département de Physique Appliquée de l'Université Technologique d'Eindhoven, avec qui j'ai pris un énorme plaisir à jouer les oiseaux nocturnes. Sa grande efficacité et sa compétence des lasers, conjointement à nos heures de sommeil et nos repas sacrifiés, ont contribué à la réussite de nos travaux.

Mes remerciements vont également à Monsieur Lionel Montagne du Laboratoire de Cristallogénie et Physicochimie du Solide (LCPS, Lille), pour les nombreuses discussions que nous avons eues et qui m'ont permis d'éclaircir bons nombres de problèmes relatifs aux verres de phosphate.

Que Madame Nicole Coqueman, Technicienne chimiste au LCPS, soit remerciée pour les nombreuses heures consacrées à la réalisation des échantillons de verre.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Jean Grimblot et Monsieur Léon Gengembre, Ingénieur de Recherche au CNRS, du Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène (Lille), pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée pour traiter les questions concernant l'analyse de surface par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X. Qu'ils soient vivement remerciés pour les nombreuses discussions que nous avons eues et la disponibilité dont ils ont fait preuve à mon égard.

Que l'ensemble du personnel du Laboratoire GéPIFRÉM soit remercié pour m'avoir chaleureusement accueillie. Plus particulièrement :

Madame Christiane Calonne, notre Secrétaire, qui a fait preuve d'une bonne dose de patience à mon égard en cette période de rédaction,

Monsieur Christian Dupret, Ingénieur d'étude, dont les 'bébés' permettent la création de nos multiples plasmas. Je le remercie d'être parvenu à me traduire 'en français' le 'charabia' employé pour décrire les phénomènes physiques ayant trait aux cavités.

Monsieur Christian Malas, Technicien au laboratoire, qui m'a toujours témoigné beaucoup de gentillesse et d'indulgence, particulièrement, pour mes dessins que je qualifiais d' 'industriels'...

mais également, Nicolas Duez et Céline Vivien, avec qui j'ai eu le plaisir de partager le bureau, Madame le Professeur Brigitte Mutel, Charaf Jama, Jean-Denis Quensierre, Anas Alkhawwam, Dominique Blois.

J'adresse mes plus affectueux remerciements à l'ensemble de ma famille, qui a contribué pour beaucoup, chacun à sa manière, à l'élaboration de ce mémoire.

Enfin, un petit clin d'œil à mes trois 'gueules noires' qui, à coup de miaulements, d'abolements et de gros câlins, m'ont rendu ces derniers mois plus supportables...

Table des matières

Table des matières	I
Table des figures	IX
Liste des tableaux	XIX
Principales notations	XXI
INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE A Diagnostic de la post-décharge d'azote en écoulement	5
Chapitre I Post-décharge d'azote en écoulement : Définitions et caractéristiques	7
1. Description du milieu	7
1. 1. Dispositif de création du plasma	7
1. 1. 1. Tubes à décharge	7
1. 1. 2. Gaz et dispositif de pompage	8
1. 1. 3. Cavité micro-onde	9
1. 2. Caractérisations spectroscopiques	10
1. 2. 1. Description spatiale	10
1. 2. 2. Emissions caractéristiques	11
1. 2. 3. Paramètres influençant l'Ionisation Secondaire	12
1. 3. Milieu hors d'équilibre thermodynamique	13
1. 3. 1. Equilibre thermodynamique	14
1. 3. 2. Non équilibre thermodynamique	15
2. Espèces caractéristiques de l'Ionisation Secondaire	16
2. 1. Espèces chargées et ionisation	17
2. 1. 1. Electrons	17
2. 1. 2. Espèces ioniques	19
2. 2. Etat électronique fondamental : $N_2(X^1\Sigma_g^+)$	20
2. 3. Etats électroniques excités de l'azote	21
2. 3. 1. Etats radiatifs	22
2. 3. 1. a Etat électronique : $N_2(B^3\Pi_g)$	22
2. 3. 1. b Etat électronique : $N_2(C^3\Pi_u)$	23
2. 3. 2. Etat électronique métastable : $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	24
2. 4. Les atomes d'azote	27
3. Température du gaz dans la post-décharge d'azote	30
3. 1. Mesures de températures rotationnelles	30

3. 1. 1. Mesures par Spectroscopie Optique d'Emission	30
3. 1. 2. Mesures par spectroscopie laser	32
3. 2. Mesures calorimétriques	33
3. 2. 1. Thermocouple	33
3. 2. 2. Méthode Optique Calorimétrique	33
3. 3. Autres méthodes de mesure de la température du gaz	34
3. 3. 1. Mesure par effet Doppler	34
3. 3. 2. Spectroscopie Raman Spontanée	34
3. 4. Validité des mesures de la température du gaz	35
4. Conclusion	36
Chapitre II Spectroscopies atomique et moléculaire : Rappels théoriques	39
1. Description des niveaux d'énergie atomique et moléculaire	39
1. 1. Niveaux d'énergie atomique	39
1. 2. Niveaux d'énergie moléculaire	41
1. 2. 1. Structure électronique	41
1. 2. 2. Structure vibrationnelle	43
1. 2. 3. Structure rotationnelle	43
1. 2. 4. Structure liée au spin électronique	44
1. 2. 5. Structure liée au spin nucléaire	45
2. Structure fine des états électroniques moléculaires	46
2. 1. Phénomènes de couplage	46
2. 1. 1. Cas (a) de Hund	46
2. 1. 2. Cas (b) de Hund	47
2. 1. 3. Cas intermédiaire (a) – (b)	48
2. 1. 4. Autres cas de couplage	49
2. 1. 5. Dédoublément Λ	49
2. 2. Population d'un niveau rovibronique	50
2. 2. 1. Cas (a) de Hund	50
2. 2. 2. Cas (b) de Hund	52
3. Transitions radiatives	53
3. 1. Description qualitative	53
3. 1. 1. Transitions à un photon : Absorption et émission	54
3. 1. 2. Transitions à plusieurs photons	55
3. 2. Transitions permises et interdites	57
3. 2. 1. Propriétés de symétrie	57
3. 2. 2. Règles de sélection	58
3. 2. 2. a Transitions atomiques	58
3. 2. 2. b Transitions moléculaires	59
3. 3. Probabilité de transition radiative	59
3. 4. Structure des spectres moléculaires : Application à la transition	
$N_2(B^3\Pi_g, v', J', N' \leftrightarrow A^3\Sigma_u^+, v'', J'', N'')$	62
4. Conclusion	64

Chapitre III Diagnostics spectroscopiques : Dispositifs et méthodologies d'exploitation des données	65
1. Spectroscopie Optique d'Emission	66
1. 1. Dispositifs d'enregistrement optique	66
1. 1. 1. Dispositif (1)	66
1. 1. 2. Dispositif (2)	67
1. 1. 3. Dispositif (3)	68
1. 2. Spectres d'émission du premier système positif de l'azote	69
1. 2. 1. Spectres d'émission en régime stationnaire	69
1. 2. 2. Spectres d'émission en régime instationnaire	70
1. 3. Température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$	71
2. Spectroscopie d'Absorption IntraCavité Laser	72
2. 1. Principe	73
2. 1. 1. Absorption classique et multipassage	73
2. 1. 2. Principe de l'absorption IntraCavité Laser	74
2. 2. Dispositif expérimental	76
2. 2. 1. Cavité Laser	76
2. 2. 2. Cellule d'absorption	78
2. 2. 3. Dispositif de détection	78
2. 3. Méthodologie d'étude d'un spectre d'absorption	78
2. 3. 1. Analyse spectrale	80
2. 3. 2. Mesure de densité absolue	80
2. 3. 3. Température rotationnelle de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	82
2. 3. 4. Température de translation de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	82
3. Fluorescence Induite par Laser	84
3. 1. Système optique et détection des atomes d'azote	84
3. 1. 1. Schéma réactionnel	84
3. 1. 2. Dispositif expérimental	85
3. 2. Etude préliminaire	87
3. 3. Température translationnelle des atomes d'azote	88
3. 4. Mesure de la densité absolue de l'atome d'azote dans l'état fondamental	89
3. 4. 1. Méthode de calibration du signal de fluorescence	90
3. 4. 2. Procédure expérimentale	91
4. Conclusion	92
Chapitre IV Méthode Optique Calorimétrique	95
1. Principe	95
2. Etude préliminaire	96
2. 1. Dispositif expérimental	96
2. 2. Interférogramme	97
3. Méthodologie d'étude d'un interférogramme	98
3. 1. Détermination de la température de la lame interférométrique	98
3. 2. Température de référence	100
3. 3. Application à l'étude à la pression atmosphérique	101

3. 4. Analyse préliminaire de l'évolution temporelle de la température de la lame	101
4. Etude dans les conditions plasma	102
4. 1. Dispositif expérimental	102
4. 2. Paramètres de décharge et protocole expérimental	103
4. 3. Résultats typiques	104
4. 3. 1. Interférogramme	104
4. 3. 2. Evolution temporelle de la température de la lame	105
4. 3. 3. Evolution temporelle des températures de l'embase et de la paroi du tube	105
4. 4. Analyse préliminaire de l'évolution temporelle de la température de la lame	106
5. Conclusion	108
Chapitre V Profil axial et évolution temporelle de la température du gaz	109
1. Profil axial de la température du gaz	109
1. 1. Profils d'émission de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ et de la température de surface du tube à décharge	110
1. 2. Profils de la température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$	112
1. 3. Profil de la température rotationnelle de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	113
1. 4. Profil de la température de translation de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	114
1. 5. Profil de la température de translation de l'espèce $N(^4S^o)$	115
1. 6. Discussion sur la validité des mesures de la température du gaz	115
1. 6. 1. Profils de températures	115
1. 6. 2. Températures rotationnelles	116
1. 6. 3. Température de translation	117
1. 6. 3. a Cas de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	117
1. 6. 3. b Cas de l'espèce $N(^4S^o)$	118
1. 7. Etablissement d'un profil axial de la température du gaz	119
2. Analyse temporelle de la température du gaz	120
2. 1. Evolution temporelle de la température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$	120
2. 1. 1. Résultats préliminaires	121
2. 1. 1. a Intensité des émissions du premier système positif de N_2	121
2. 1. 1. b Température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$	123
2. 1. 2. Etude en fonction de la pression d'azote	124
2. 1. 2. a Intensité des émissions du premier système positif de N_2	124
2. 1. 2. b Température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$	126
2. 1. 3. Etude en fonction de la puissance utile transmise au plasma	127
2. 1. 3. a Intensité des émissions du premier système positif de N_2	127
2. 1. 3. b Température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$	129
2. 1. 4. Discussion sur la validité de la température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ en régime non stationnaire	129
2. 2. Analyse comparative des méthodes Optique Calorimétrique et de Spectroscopie Optique d'Emission	131
2. 2. 1. Etude en régime stationnaire	131
2. 2. 2. Etude en régime non stationnaire	132
3. Conclusion	133

Chapitre VI	Densité et cinétique des espèces $N(^4S^0)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	137
1.	Densité absolue de l'atome d'azote dans l'état fondamental $N(^4S^0)$	137
1. 1.	Profil axial de densité de l'état fondamental de l'atome d'azote : $N(^4S^0)$	137
1. 2.	Implication sur les mécanismes d'ionisation	139
2.	Profil axial de densité absolue de l'espèce métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	141
3.	Cinétique de l'espèce métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	143
3. 1.	Mécanismes considérés	143
3. 1. 1.	Termes de production	144
3. 1. 2.	Termes de destruction	145
3. 1. 3.	Expression du terme cinétique général	147
3. 2.	Estimation de la densité de l'état électronique $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$	149
3. 2. 1.	Expression du terme cinétique électronique	149
3. 2. 2.	Calcul de la densité de l'espèce $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$	150
3. 3.	Résolution du terme cinétique de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	153
4.	Conclusion	154

PARTIE B Etude de la faisabilité d'un procédé original de nitruration de verre de phosphate par plasmas d'azote et d'azote - hydrogène **157**

Chapitre I	Le verre de métaphosphate de sodium : Structure, propriétés, durabilité chimique et nitruration	159
1.	Le verre de métaphosphate de sodium : présentation d'ensemble	160
1. 1.	Description des verres de phosphate	160
1. 2.	Structure du verre de métaphosphate de sodium	161
1. 3.	Propriétés et domaines d'application	162
1. 4.	Durabilité chimique	162
1. 4. 1.	Causes de la faible durabilité chimique des verres de phosphate	163
1. 4. 2.	Méthodes d'amélioration de la durabilité chimique des verres de phosphate	163
2.	Nitruration du verre de métaphosphate de sodium	163
2. 1.	Nitruration en volume	164
2. 1. 1.	Procédure de nitruration en volume	164
2. 1. 2.	Influence des paramètres expérimentaux	164
2. 1. 3.	Mécanisme de nitruration	165
2. 1. 4.	Influence de la nitruration sur les propriétés du verre	168
2. 2.	Nitruration en surface	169
2. 2. 1.	Procédure de nitruration en surface	169
2. 2. 2.	Influence sur la durabilité chimique	169
2. 2. 3.	Mécanisme de formation de la couche nitrurée	170
3.	Conclusion	172

Chapitre II Préparation des verres, techniques de caractérisation et spectres de référence	173
1. Elaboration des échantillons	173
2. Techniques de caractérisation	174
2. 1. Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X	174
2. 1. 1. Principe de la technique	174
2. 1. 2. Synthèses bibliographiques des énergies de liaison des différents éléments composant les verres de métaphosphate azotés	175
2. 1. 3. Spectres de référence	177
2. 2. Spectroscopie Infrarouge	181
2. 2. 1. Rappel théorique	181
2. 2. 2. Principe de la technique de Réflexion Totale Atténuée	182
2. 2. 3. Mise en œuvre de la technique de Réflexion Totale Atténuée	182
2. 2. 4. Spectres de référence	183
3. Conclusion	184
 Chapitre III Diagnostic du milieu plasma	 187
1. Plasmas de post-décharge micro-onde dans l'azote et le mélange azote - hydrogène	187
1. 1. Intérêts de ces types de plasma	187
1. 1. 1. Post-décharge micro-onde dans l'azote	187
1. 1. 2. Post-décharge micro-onde dans le mélange binaire azote - hydrogène	188
1. 2. Dispositif expérimental et conditions d'étude	188
1. 3. Diagnostic de la décharge et de la post-décharge dans le mélange azote - hydrogène	189
1. 3. 1. Spectres d'émission	189
1. 3. 2. Température du gaz	192
1. 3. 2. a Température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$	193
1. 3. 2. b Température de la lame interférométrique	193
1. 3. 2. c Comparaison des deux mesures	194
2. Plasmas de décharge dans l'azote et le mélange azote - hydrogène	195
2. 1. Dispositif expérimental et conditions d'étude	195
2. 1. 1. Dispositif de création du plasma	195
2. 1. 2. Conditions d'étude	196
2. 2. Diagnostic spectroscopique du plasma de décharge dans l'azote pur	197
2. 2. 1. Méthodologies d'exploitation des spectres d'émission	197
2. 2. 2. Profils axiaux d'intensité des émissions des premier et deuxième systèmes positifs et du premier système négatif de l'azote	201
2. 2. 3. Températures rotationnelles des espèces $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$	205
2. 2. 4. Température vibrationnelle de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$	209
2. 3. Diagnostic du plasma de décharge dans le mélange azote - hydrogène	211
2. 3. 1. Dispositif expérimental	211
2. 3. 2. Evolution temporelle de la température de la lame en fonction du pourcentage d'hydrogène	211
3. Conclusion	213

Chapitre IV Traitements par plasmas du verre de métaphosphate de sodium	215
1. Traitements par plasma de post-décharge micro-onde dans l'azote et dans le mélange azote - hydrogène	215
1. 1. Influence du temps de traitement	215
1. 1. 1. Composition atomique des échantillons traités	216
1. 1. 2. Photopics de l'atome d'oxygène	216
1. 1. 3. Photopics de l'atome d'azote	218
1. 2. Influence de la composition du gaz plasmagène	219
1. 2. 1. Composition atomique des échantillons traités	219
1. 2. 2. Evolution du pourcentage d'atomes d'azote et incidence sur les atomes d'oxygène	220
1. 2. 3. Photopics de l'atome d'azote	222
1. 3. Etude au vieillissement	226
2. Traitements par plasmas de décharge radio-fréquence dans l'azote pur et le mélange azote - hydrogène	229
2. 1. Considérations pratiques	229
2. 2. Traitements par plasma radio-fréquence dans l'azote	230
2. 3. Traitements par plasma radio-fréquence dans le mélange azote - hydrogène	233
2. 4. Etude comparative des différents traitements plasmas radio-fréquence	234
3. Conclusion et perspectives	235
<u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</u>	239
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	245
<u>ANNEXES</u>	255
Annexe A Nombres d'onde des transitions rovibroniques $N_2(B^3\Pi_g, v' = 1, J' \leftarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0, J'')$	257
Annexe B Bilan thermique du système : gaz - lame - embase - tube	265
1. Phénomènes de transfert de chaleur	265
2. Equation d'énergie	266
3. Résolution de l'équation d'énergie	268
4. Interprétation	270
4. 1. Coefficient thermique de transfert de chaleur	270
4. 2. Terme de désexcitation du plasma	272
5. Conclusion	273

Table des figures

1. Figures de la Partie A

A.I.1	Schéma du dispositif de création du plasma	8
A.I.2	Schéma de la cavité micro-onde	9
A.I.3	Représentation schématique de l'inhomogénéité axiale des émissions	10
A.I.4	Profils d'intensité des émissions des systèmes (1^-) de N_2^+ , (1^+) et (2^+) de N_2 ($P_{N_2} = 350 \text{ Pa}$, $P_u = 300 \text{ W}$, $Q_{N_2} = 1,4 \text{ NL.min}^{-1}$)	11
A.I.5	Courbes d'énergie potentielle de la molécule N_2 et de l'ion N_2^+ [Supiot 93]	16
A.I.6	Diagramme énergétique des différents états électroniques des espèces principales identifiées dans l'IS d'après [Supiot 93]	17
A.I.7	Profil longitudinal de la température du gaz, déduite de $T_r(1^-)$ (433 MHz, $P_{N_2} = 350 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$, $P_u = 300 \text{ W}$) [Supiot 93]	31
A.II.1	Représentation vectorielle des cas de couplage (a) et (b) de Hund	47
A.II.2	Transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie impliquant un photon	55
A.II.3	Représentation schématique des processus de diffusion d'un photon par un atome	56
A.II.4	Représentation schématique de l'absorption à deux photons	56
A.II.5	Représentation schématique de la structure vibrationnelle de la transition $N_2(B^3\Pi_g \leftrightarrow A^3\Sigma_u^+)$ d'après [Geisen 87]	63
A.III.1	Schéma du dispositif de prélèvement du signal optique au moyen de la fibre optique dans la zone de décharge (A) et au niveau de la cellule de mesure (B)	67
A.III.2	Schéma du dispositif spectroscopique (1) utilisant le monochromateur HR 460 (deux réseaux de 600 et 2400 traits/mm avec une résolution spectrale limite, respectivement, de 0,2 et 0,06 nm)	67
A.III.3	Schéma du dispositif spectroscopique (2) utilisant le monochromateur HRS 600 (réseau 1200 trait/mm, résolution spectrale 0,03 nm à $\lambda = 770 \text{ nm}$)	68
A.III.4	Schéma du dispositif spectroscopique (3) utilisant le monochromateur HR 10 (réseau 1200 traits/mm, résolution spectrale maximale de 1 nm)	68
A.III.5	Spectre expérimental du système (1^+) à la position $L = 0,03 \text{ m}$ et pour les conditions : $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$, $P_u = 300 \text{ W}$ et $L_T = 1,7 \text{ m}$	69
A.III.6	Spectres expérimentaux du système (1^+) à la position $L = 0,03 \text{ m}$ obtenus à l'aide des dispositifs (1) et (2) ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$, $P_u = 300 \text{ W}$ et $L_T = 1,7 \text{ m}$)	70
A.III.7	Spectres expérimentaux du système (1^+) à la position $L = 0,17 \text{ m}$, 2 s et 15 min après l'allumage de la décharge ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$, $P_u = 300 \text{ W}$ et $L_T = 1,7 \text{ m}$)	71

Table des figures

A.III.8	Influence de $T_r(I^*)$ sur l'intensité des bandes de la transition rovibronique $N_2(B^3\Pi_g, v'=2 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v''=0)$ (Spectre 1, Température T_1 , Spectre 2, Température $T_2 < T_1$)	71
A.III.9	Rapport I_1/I_2 en fonction de $T_r(I^*)$ pour une résolution du monochromateur de 0,17 nm [Hochard 94]	72
A.III.10	Schéma de principe d'une expérience d'absorption	73
A.III.11	Spectroscopie d'absorption multipassage utilisant deux miroirs (avec ℓ_{ab} la distance entre les deux miroirs)	74
A.III.12	Evolution spectro-temporelle du laser en présence de vapeur d'eau d'après Stoeckel et Kachanov [Stoeckel 96]	75
A.III.13	Dispositif expérimental de Spectroscopie d'Absorption IntraCavité Laser	7
A.III.14	Chronogramme des cycles de mesures	78
A.III.15	Spectre IC-LAS de la transition $N_2(B^3\Pi_g, v' = 1 \leftarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ obtenu en décharge ($L = 0,04$ m) et dans l'IS ($L = 0,19$ m) ; les principales raies isolées de rotation de la branche (1, 0) du premier système positif de l'azote sont indiquées ainsi que les raies correspondant à la vapeur d'eau atmosphérique	79
A.III.16	A en fonction de t_g pour les transitions rovibroniques $R_1(8)$, $Q_{21}(4)$ et $P_2(24)$ ($L = 0,04$ m)	81
A.III.17	$\ln\left(\frac{A}{\Phi S_{J',J''}}\right)$ en fonction de $F(N'')$ pour la position $L = 0,04$ m ; la valeur de $T_{rot}(N_2A)$ obtenue est de 945 ± 50 K	82
A.III.18	Profil de la raie $P_2(24)$ obtenu en décharge ($L = 0,04$ m) et comparé à la fonction d'appareil du spectrographe	83
A.III.19	Schéma d'excitation à deux photons des atomes d'azote en fluorescence induite et longueurs d'onde associées	84
A.III.20	Schéma du dispositif expérimental de Fluorescence Induite par Laser à deux photons	86
A.III.21	Signal de fluorescence à la résonance des atomes d'azote à la position $L = 0,1$ m en fonction de l'énergie du faisceau laser à 207 nm	88
A.III.22	Profil de la raie atomique de l'azote obtenu avec une énergie laser de 0,13 mJ à la position $L = 0,1$ m	89
A.III.23	Représentation schématique des niveaux d'énergie entrant en jeu dans les schémas d'excitation à deux photons et de détection pour les atomes d'azote et de krypton	90
A.III.24	Evolution de l'intensité du signal de fluorescence de l'atome de krypton à la résonance en fonction de la position longitudinale de la cavité micro-onde	91
A.IV.1	Principe de l'interférence à ondes multiples sur une lame à faces parallèles	95
A.IV.2	Schéma du montage pour l'étude à pression atmosphérique	96
A.IV.3	Schéma de l'élément supérieur du support céramique de la lame	97
A.IV.4	Evolution temporelle de l'intensité du signal réfléchi à pression atmosphérique lors d'une période de chauffage suivi du refroidissement de la lame	97

Table des figures

A.IV.5	Représentation de θ' et $\cos\theta$ en fonction de θ	99
A.IV.6	Evolution temporelle de T_L pour la période de refroidissement à pression atmosphérique	101
A.IV.7	Evolution temporelle de ΔT_L pour la période de refroidissement à pression atmosphérique ; la ligne représente la loi décrite par l'équation (A.IV.11)	102
A.IV.8	Dispositif permettant des mesures Optique Calorimétrique et par SOE	103
A.IV.9	Evolution temporelle de l'intensité du signal réfléchi après l'allumage et l'arrêt de la décharge ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)	104
A.IV.10	Evolution temporelle de la température de la lame pour un cycle de température ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)	105
A.IV.11	Evolution temporelle des températures de l'embase (T_{emb}) et de la paroi extérieure (T_p) pour un cycle de température ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)	106
A.IV.12	Evolution temporelle de $(\Delta T_{L,max} - \Delta T_i)$ et ΔT_L respectivement pour les périodes de chauffage et de refroidissement ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$) ; les lignes représentent la loi décrite par l'équation (A.IV.11)	106
A.V.1	Profils axiaux de $I(I^+)$ et de T_p réalisés dans les tubes à décharge de longueur de 1,5 m et de 1,7 m à Lille (série (a)), à Grenoble (série (b)) et à Eindhoven (série (c))	110
A.V.2	Profils de $T_r(I^+)$ et de $I(I^+)$ en fonction de L réalisés dans le tube à décharge d'une longueur de 1,5 m	112
A.V.3	Profils de $T_r(I^+)$ et de $I(I^+)$ en fonction de L réalisés dans le tube à décharge d'une longueur de 1,7 m (série (a))	112
A.V.4	Profils axiaux de $T_{rot}(N_2A)$ et de $I(I^+)$ ($L_T = 1,7 \text{ m}$; série (b))	113
A.V.5	Profils de $T_{Tr}(N_2A)$ et de $I(I^+)$ en fonction de L ($L_T = 1,7 \text{ m}$; série (b))	114
A.V.6	Profils de $T_{Tr}(N)$ et de $I(I^+)$ en fonction de L ($L_T = 1,7 \text{ m}$; série (c))	115
A.V.7	Comparaison des profils axiaux des températures rotationnelles des espèces $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et translationnelles des espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N(^4S^o)$ ($L_T = 1,7 \text{ m}$; le profil de $I(I^+)$ correspond à celui de la série (b))	116
A.V.8	Représentation schématique des effets induits par les tubes latéraux sur le système plasma	118
A.V.9	Profil axial estimé de T_g prenant en compte les températures rotationnelles des espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$ ($L_T = 1,7 \text{ m}$; série (b))	119
A.V.10	Evolution temporelle de $I(I^+)$ dans la décharge (position L_1) pour trois séries de mesures ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)	121
A.V.11	Evolution temporelle de $I(I^+)$ juste au commencement de l'IS (position L_2) pour trois séries de mesures ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)	122
A.V.12	Evolution temporelle de $T_r(I^+)$ dans D (position L_1) pour trois séries de mesure ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)	123

Table des figures

A.V.13	Evolution temporelle de $T_r(I^*)$ dans l'IS (position L_2) pour trois séries de mesure ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)	123
A.V.14	Evolution temporelle de $I(I^*)$ en D (position L_1) pour des pressions d'azote de 440, 666 et 1330 Pa ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)	125
A.V.15	Evolution temporelle de $I(I^*)$ dans l'IS (position L_2) pour des pressions d'azote de 440, 666 et 1330 Pa ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)	125
A.V.16	Evolution temporelle de $T_r(I^*)$ en D (position L_1) pour les pressions d'azote de 440, 660 et 1330 Pa ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)	126
A.V.17	Evolution temporelle de $T_r(I^*)$ dans l'IS (position L_2) pour les pressions d'azote de 440, 660 et 1330 Pa ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)	126
A.V.18	Evolution temporelle de $I(I^*)$ en D (position L_1) pour les puissances micro-onde de 150 et 300 W ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$)	128
A.V.19	Evolution temporelle de $I(I^*)$ dans l'IS (position L_2) pour les puissances micro-onde de 150 et 300 W ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$)	128
A.V.20	Evolution temporelle de $T_r(I^*)$ en D (position L_1) et dans l'IS (position L_2) pour les puissances micro-onde de 150 et 300 W ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$)	129
A.V.21	Evolution temporelle de T_L durant un cycle de température pour différentes conditions de décharge à la position $L = 0,2 \text{ m}$ ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$)	131
A.V.22	Evolution de $T_r(I^*)$ en fonction de T_L dans l'IS pour différentes conditions expérimentales ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$)	132
A.VI.1	Profils axiaux de la densité absolue de l'espèce $N(^4S^o)$ déterminée expérimentalement (ronds pleins) et lissée suivant l'équation (A.VI.1) (courbe continue) et profil de $I(I^*)$ – série (c) ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$, $P_u = 300 \text{ W}$ et $L_T = 1,7 \text{ m}$)	138
A.VI.2	Profil de $[N(^4S^o)]$ déterminé expérimentalement (ronds pleins) et comparé au profil calculé par l'équation (A.VI.4) (ligne pointillée) et profil de T_g estimé sur la base des données expérimentales de $T_r(I^*)$ et $T_r(N_2A)$ ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$, $P_u = 300 \text{ W}$ et $L_T = 1,7 \text{ m}$)	140
A.VI.3	Densités absolues de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ obtenues pour différentes valeurs de J'' en décharge ($L = 0,04 \text{ m}$) et dans l'IS ($L = 0,19 \text{ m}$) ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$, $P_u = 300 \text{ W}$ et $L_T = 1,7 \text{ m}$)	141
A.VI.4	Profils axiaux de la densité absolue de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et de $I(I^*)$ – série (b) ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$, $P_u = 300 \text{ W}$ et $L_T = 1,7 \text{ m}$)	142
A.VI.5	Profils axiaux de la densité électronique moyenne [Foissac 00] et de $I(I^*)$ – série (b) ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$, $P_u = 300 \text{ W}$ et $L_T = 1,7 \text{ m}$)	151

Table des figures

A.VI.6	Densité de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ calculée par l'équation (A.VI.24) pour $T_{elec} = 0,3$ et 1 eV comparée à la densité de l'état $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ mesurée dans les conditions : $P_{N_2} = 440$ Pa, $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min ⁻¹ , $P_u = 300$ W et $L_T = 1,7$ m	151
A.VI.7	Termes de sources et de pertes intervenant dans l'équation (A.VI.24) rendant compte de la cinétique de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	153

2. Figures de la Partie B

B.I.1	Description schématique des différents sites Q^n présents dans les réseaux des verres de phosphatés (M^+ représente un cation monovalent et (P) un tétraèdre PO_4)	160
B.I.2	Répartition théorique des entités Q^n suivant le rapport M_2O / P_2O_5	161
B.I.3	Structure d'une chaîne linéaire constituant le réseau vitreux de $NaPO_3$ ($_{(BO)}O$ et $_{(NBO)}O$ désignent respectivement les oxygènes pontants et non-pontants présents dans une unité structurale)	162
B.I.4	Structures résultant de l'incorporation des atomes d'azote dans la structure de $NaPO_3$ d'après [Bunker 87a, Marchand 88]	166
B.II.1	Schéma de principe de l'analyse XPS	174
B.II.2	Spectre XPS du niveau O 1s d'un échantillon $NaPO_3$ non traité décomposé en deux courbes gaussiennes (lignes en pointillées) représentant les contributions des différents états de l'oxygène (la courbe en ligne pleine désigne la transition Auger KL_1L_{23} du sodium)	178
B.II.3	Spectre XPS du niveau C 1s d'un échantillon $NaPO_3$ non traité	178
B.II.4	Représentation schématique des modes de vibration entre atomes d'une molécule triatomique non linéaire (ex : H_2O)	181
B.II.5	Schéma de principe de l'ATR	182
B.II.6	Evolution du spectre ATR d'un échantillon de $NaPO_3$ sous atmosphère contrôlée à 30 % d'humidité : (a) $t = 0$, (b) $t = 15$ min, (c) $t = 35$ min (le pic noté «*» correspond aux elongations symétrique de PO_2^- et antisymétrique de PO_3^{2-})	184
B.III.1	Dispositif expérimental de traitement de surface des échantillons $NaPO_3$	188
B.III.2	Spectre expérimental d'émission dans une post-décharge dans le mélange $N_2 - 0,05$ % H_2 ($L = 0,17$ m, $P_T = 440$ Pa, $P_u = 300$ W et $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min ⁻¹)	189
B.III.3	Evolution de l'intensité des émissions de $I^+(11,7)$, $2^+(0,2)$, $I^-(0,0)$ et $NH(0,0)$ à l'abscisse $L = 0,04$ m en fonction du pourcentage d'hydrogène ($P_T = 440$ Pa, $P_u = 300$ W et $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min ⁻¹)	190
B.III.4	Evolution de l'intensité des émissions de $I^+(11,7)$, $2^+(0,2)$, $I^-(0,0)$ et $NH(0,0)$ à l'abscisse $L = 0,17$ m en fonction du pourcentage d'hydrogène ($P_T = 440$ Pa, $P_u = 300$ W et $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min ⁻¹)	190

Table des figures

B.III.5	Evolution de $T_r(1^*)$ en fonction du pourcentage d'hydrogène en décharge ($L = 0,04$ m) et en post-décharge ($L = 0,17$ m) ($P_T = 440$ Pa, $P_u = 300$ W et $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min ⁻¹)	193
B.III.6	Evolution temporelle de T_L en post-décharge ($L = 0,17$ m) dans le cas d'un mélange $N_2 - 0,05\%$ H_2 ($L = 0,17$ m, $P_T = 440$ Pa, $P_u = 300$ W et $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min ⁻¹)	194
B.III.7	Schéma du dispositif de création du plasma de décharge	195
B.III.8	Profil axial du champ électrique radial extérieur de la cavité hélicoïdale pour différentes conditions de pression et de puissance ($Q_{N_2} = 0,7$ NL.min ⁻¹) [Dupret 00]	196
B.III.9	Spectre d'émission du deuxième système positif de l'azote à la position $L = 0,23$ m et dans les conditions : $P_{N_2} = 440$ Pa, $P_u = 50$ W et $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min ⁻¹	198
B.III.10	Fonction de Distribution Rotationnelle de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$ à la position $L = 0,23$ m et dans les conditions: $P_{N_2} = 440$ Pa, $P_u = 50$ W et $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min ⁻¹	199
B.III.11	Fonction de Distribution Vibrationnelle de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$ pour la séquence $\Delta v = -2$ de la transition $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ($L = 0,23$ m, $P_{N_2} = 440$ Pa, $P_u = 50$ W et $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min ⁻¹)	200
B.III.12	Spectre d'émission du premier système négatif de l'azote à la position $L = 0,23$ m ($P_{N_2} = 440$ Pa, $P_u = 50$ W et $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min ⁻¹)	201
B.III.13	Profils axiaux des systèmes d'émission (1^*), ($1'$) et (2^*) pour des conditions de décharge : $P_u = 50$ W, $P_{N_2} = 133$ Pa et $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min ⁻¹	202
B.III.14	Profils axiaux des systèmes d'émission (1^*), ($1'$) et (2^*) pour des conditions de décharge : $P_u = 100$ W, $P_{N_2} = 133$ Pa et $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min ⁻¹	203
B.III.15	Profils axiaux des systèmes d'émission (1^*), ($1'$) et (2^*) pour des conditions de décharge : $P_{N_2} = 440$ Pa, $P_u = 50$ W et $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min ⁻¹	204
B.III.16	Profils axiaux des systèmes d'émission (1^*), ($1'$) et (2^*) pour des conditions de décharge : $P_u = 100$ W, $P_{N_2} = 440$ Pa et $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min ⁻¹	204
B.III.17	Profils axiaux de $T_r(1^*)$ et $T_r(2^*)$ à la pression de 133 Pa et à la puissance de 50 W (La courbe en ligne continue désigne le profil moyen des deux températures, $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min ⁻¹)	205
B.III.18	Profils axiaux de $T_r(1^*)$ et $T_r(2^*)$ à la pression de 133 Pa et à la puissance de 100 W (la courbe en ligne continue désigne le profil moyen des deux températures, $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min ⁻¹)	206
B.III.19	Profils axiaux de $T_r(1^*)$ et $T_r(2^*)$ à la pression de 440 Pa et à la puissance de 50 W (la courbe en ligne continue désigne le profil moyen des deux températures, $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min ⁻¹)	207

Table des figures

B.III.20	Profils axiaux de $T_r(1^+)$ et $T_r(2^+)$ à la pression de 440 Pa et à la puissance de 100 W (la courbe en ligne continue désignent le profil moyen des deux températures, $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$)	208
B.III.21	Profils axiaux de $T_v(2^+)$ pour des puissances de 50 et 100 W ($P_{N_2} = 133 \text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$)	209
B.III.22	Profils axiaux de $T_v(2^+)$ pour des puissances de 50 et 100 W ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$)	210
B.III.23	Schéma du montage permettant la détermination de T_L par la méthode Optique Calorimétrique dans le plasma de décharge	211
B.III.24	Evolution temporelle de la température de la lame pour un cycle de température à la position $L = 0,3 \text{ m}$ pour différentes compositions du mélange gazeux et conditions de pression ($P_u = 50 \text{ W}$ et $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$)	212
B.IV.1	Photopics O 1s d'échantillons NaPO_3 non traité et traités par plasma de post-décharge d'azote pendant 0,5, 2 et 25 h ($P_u = 300 \text{ W}$, $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$; les lignes continues représentent la décomposition du photopic O 1s obtenue pour l'échantillon non traité)	217
B.IV.2	Décomposition des photopics N 1s d'échantillons NaPO_3 traités par plasma de post-décharge d'azote pendant 2 et 25 h ($P_u = 300 \text{ W}$, $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$; les lignes en pointillées représentent les deux composantes gaussiennes)	218
B.IV.3	Evolution des rapports n_N/n_P et BO / NBO obtenus par analyses XPS en émergence normale d'échantillons traités pendant 2 h en fonction du pourcentage d'hydrogène ($P_u = 300 \text{ W}$, P_{N_2} ou $P_T = 440 \text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$)	221
B.IV.4	Evolution des rapports n_N/n_P et BO / NBO obtenus par analyses XPS en émergence à $\Theta = 10^\circ$ d'échantillons traités pendant 2 h en fonction du pourcentage d'hydrogène ($P_u = 300 \text{ W}$, P_{N_2} ou $P_T = 440 \text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$)	221
B.IV.5	Photopics N 1s d'un échantillon traité par plasma d'azote ($P_u = 300 \text{ W}$, $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$) obtenus par analyse XPS en émergence normale et à $\Theta = 10^\circ$ (les lignes en pointillées représentent les trois composantes gaussiennes attribuées aux atomes d'azote de la forme $>N-(N_2)$, $-NH-(N_3)$ et $-NH_x$ et/ou $NO(N_4$ et/ou $N_5)$)	223
B.IV.6	Pourcentage relatif des états de liaisons de l'azote $>N-(N_2)$, $-NH-(N_3)$ et $-NH_x$ et/ou $NO(N_4$ et/ou $N_5)$ déduits des photopics N 1s obtenus en émergence normale en fonction du pourcentage d'hydrogène ($P_u = 300 \text{ W}$, P_{N_2} ou $P_T = 440 \text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$)	224

Table des figures

B.IV.7	Pourcentage relatif des états de liaison de l'azote $> N - (N_2)$, $- NH - (N_3)$ et $- NH_x$ et/ou $NO (N_4)$ et/ou N_3 déduits des photopics $N 1s$ obtenus en émergence à 10° en fonction du pourcentage d'hydrogène ($P_u = 300 W$, P_{N_2} ou $P_T = 440 Pa$ et $Q_{N_2} = 1,5 NL.min^{-1}$)	224
B.IV.8	Photopics $N 1s$ d'un échantillon de $NaPO_3$ traité par plasma $N_2 - 0,05 \% H_2$ ($P_u = 300 W$, $P_T = 440 Pa$ et $Q_{N_2} = 1,5 NL.min^{-1}$) analysé par XPS en émergence normale avant (a) et après décapage par bombardement ionique Ar^+ pendant 2 min 30 s (b)	225
B.IV.9	Evolution des rapports n_N/n_P et BO/NBO au cours du temps de vieillissement d'un échantillon traité par plasma $N_2 - 0,034 \% H_2$ obtenus en émergence normale ($P_u = 300 W$, $P_T = 440 Pa$ et $Q_{N_2} = 1,5 NL.min^{-1}$)	227
B.IV.10	Evolution des rapports n_N/n_P et BO/NBO au cours du temps de vieillissement d'un échantillon traité par plasma $N_2 - 0,034 \% H_2$ obtenus en émergence à $\Theta = 10^\circ$ ($P_u = 300 W$, $P_T = 440 Pa$ et $Q_{N_2} = 1,5 NL.min^{-1}$)	228
B.IV.11	Evolution du pourcentage des atomes d'azote du type $> N - (N_2)$, $- NH - (N_3)$, $- NH_x (N_4)$ et/ou $NO (N_5)$ au cours du temps de vieillissement d'un échantillon traité par plasma $N_2 - 0,034 \% H_2$ ($P_u = 300 W$, $P_T = 440 Pa$ et $Q_{N_2} = 1,5 NL.min^{-1}$)	228
B.IV.12	Spectres ATR d'un échantillon $NaPO_3$ avant (a) et juste après traitement par plasma radio-fréquence d'azote pendant deux heures (b) (le pic noté « * » peut être attribué à des ions NO_3^- ou CO_3^{2-} ; $P_u = 100 W$, $P_{N_2} = 133 Pa$ et $Q_{N_2} = 0,7 NL.min^{-1}$)	230
B.IV.13	Spectres ATR d'un échantillon $NaPO_3$ avant traitement (a), immédiatement après traitement (b) ($P_u = 50 W$, $P_{N_2} = 440 Pa$ et $Q_{N_2} = 0,7 NL.min^{-1}$) et trois jours après traitement en étant conservé dans un dessiccateur (c)	231
B.IV.14	Spectres ATR d'un échantillon $NaPO_3$ avant traitement (a), immédiatement après traitement (b) et 50 min après traitement (c) ($P_u = 50 W$, $P_{N_2} = 440 Pa$ et $Q_{N_2} = 0,7 NL.min^{-1}$)	232
B.IV.15	Spectres ATR d'un échantillon $NaPO_3$ avant traitement (a), immédiatement après traitement (b) et 45 min après traitement (c) (les pics notés « * » correspondent à des nouvelles bandes de vibration non identifiées; $P_u = 50 W$, $P_T = 133 Pa$ et $Q_{N_2} = 0,7 NL.min^{-1}$ et $Q_{H_2} = 2 \times 10^{-4} NL.min^{-1}$)	233

3. Figures des Annexes

- B.1 Schéma des mécanismes de transferts thermiques pour le système (gaz – lame – embase – tube) 266
- B.2 Comparaison de l'évolution temporelle des températures de surface de la lame et de rotation de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ avec celles de la lame et du gaz calculées par le modèle thermique au cours de la période de chauffage ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$) 269
- B.3 Comparaison de l'évolution temporelle des températures de surface de la lame et de la paroi du tube avec celle de la lame calculée par le modèle thermique au cours de la période de refroidissement ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$) 269

Liste des tableaux

1. Tableaux de la Partie A

A.I.1	<i>Densités électroniques mesurées dans l'IS par différentes techniques et pour différentes conditions expérimentales</i>	18
A.II.1	<i>Poids statistique nucléaire en fonction du nombre quantique associé au spin nucléaire et de la parité du niveau rotationnel</i>	45
A.II.2	<i>Descriptions de l'organisation de l'énergie dans les cas (a) et (b) de Hund</i>	49
A.II.3	<i>Expressions de l'équilibre des populations relatives à chaque niveau d'énergie pour le cas (a) de Hund d'après [Tatum 67]</i>	51
A.II.4	<i>Expressions de l'équilibre des populations relatives à chaque niveau d'énergie pour le cas (b) de Hund d'après [Tatum 67]</i>	52
A.II.5	<i>Règles de sélection appliquées aux différents nombres quantiques définissant les cas (a) et (b) de Hund</i>	59
A.IV.1	<i>Paramètres de décharge étudiés ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$)</i>	104
A.IV.2	<i>Paramètres intervenant dans l'équation (A.IV.11) décrivant l'évolution de ($\Delta T_{L,max} - \Delta T_L$) pour la période de chauffage et pour différentes conditions</i>	107
A.IV.3	<i>Paramètres intervenant dans l'équation (A.IV.11) décrivant l'évolution de ΔT_L pour la période de refroidissement et pour différentes conditions</i>	107
A.V.1	<i>Valeurs stationnaires de $T_r(I^+)$ pour différentes conditions de décharge</i>	127
A.V.2	<i>Valeurs stationnaires de T_L et $T_r(I^+)$ dans l'IS pour différentes conditions de décharge</i>	132
A.VI.1	<i>Valeurs des constantes de réaction intervenant dans l'équation (A.VI.18) relative à la cinétique de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$</i>	148

2. Tableaux de la Partie B

B.I.1	<i>Comparaison des propriétés du verre de métaphosphate de sodium et un verre nitruré par un flux d'ammoniac d'après [Peng 87, Reidmeyer 95]</i>	168
B.II.1	<i>Energie de liaison correspondant au photopic P 2p</i>	176
B.II.2	<i>Energie de liaison correspondant au photopic O 1s</i>	176
B.II.3	<i>Energie de liaison correspondant au photopic N 1s</i>	177
B.II.4	<i>Résultats XPS pour des échantillons de $NaPO_3$: (A) poli avec du papier SiC et passé au bac à ultrason avec de l'acétone et (B) non poli et non lavé</i>	179
B.II.5	<i>Positions en nombre d'onde des bandes de vibration caractéristiques de $NaPO_3$</i>	183
B.III.1	<i>Valeurs des paramètres de décharge utilisés dans le cas d'un plasma d'azote pur ($Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$)</i>	197

Liste des tableaux

B.III.2	Valeurs des paramètres de décharge utilisés dans le cas d'un plasma d'azote - hydrogène ($Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 50 \text{ W}$)	197
B.III.3	Valeurs de T_g et de $T_v(2^*)$ pour les positions relatives aux maxima et minima pour des conditions de décharge : $P_{N_2} = 133 \text{ Pa}$, $P_u = 50 \text{ W}$ et $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$	206
B.III.4	Valeurs de T_g et de $T_v(2^*)$ pour les positions relatives aux maxima et minima pour des conditions de décharge : $P_{N_2} = 133 \text{ Pa}$, $P_u = 100 \text{ W}$ et $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$	207
B.III.5	Valeurs estimées de T_g pour les positions relatives aux maxima et minima pour des puissances de 50 W et 100 W ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$)	209
B.III.6	Valeurs stationnaires de T_L à la position $L = 0,3 \text{ m}$ pour différentes compositions du mélange gazeux et conditions de pression ($P_u = 50 \text{ W}$ et $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$)	212
B.IV.1	Résultats XPS pour des échantillons de NaPO_3 non traité et traités par plasma de post-décharge d'azote pur pendant $0,5$, 2 et 25 h ($P_u = 300 \text{ W}$, $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$; $\Theta = 90^\circ$)	216
B.IV.2	Compositions chimiques et rapports $n_{\text{Na}1s}/n_{\text{Na}2s}$ déduits des photopics XPS obtenus en analyse à $\Theta = 90^\circ$ et 10° pour des échantillons de NaPO_3 traités par plasmas de post-décharge dans le cas de différents mélanges azote - hydrogène ($P_u = 300 \text{ W}$, P_{N_2} ou $P_T = 440 \text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$)	219
B.IV.3	Compositions chimiques et rapports $n_{\text{Na}1s}/n_{\text{Na}2s}$ d'un échantillon de NaPO_3 traité par plasma de post-décharge $\text{N}_2 - 0,034 \text{ \% H}_2$ ($P_u = 300 \text{ W}$, $P_T = 440 \text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$) déduits des photopics XPS obtenus en analyse à $\Theta = 90^\circ$ et 10° juste après traitement ($J = 0$) et après vieillissement sous atmosphère à 30 \% d'humidité	226
B.IV.4	Temps d'apparition des bandes caractéristiques de l'eau pour des échantillons non traité et traités par plasma radio-fréquence d'azote et d'azote - hydrogène ($Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 50 \text{ W}$)	234

3. Tableau des Annexes

B.I	Valeurs de Q , h_c et R_c intervenant dans le modèle décrivant le bilan thermique de la lame pendant les périodes de chauffage et de refroidissement pour différentes conditions plasmas ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$)	268
-----	--	-----

Principales notations

Avertissement :

- ★ Les notations et symboles sont donnés par ordre alphabétique.
- ★ Par souci de clarté, seuls sont listés les notations et symboles intervenant de manière répétitive tout au long de ce mémoire, ainsi, il a été volontairement omis les notations et symboles spécifiques à un paragraphe donné.

1. Notations latines

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>
A	Aire d'une raie d'absorption
A, B	Constantes préexponentielles dans la loi de variation de ΔT_L
A_{ji}	Coefficient d'Einstein d'émission spontanée
ATR	Spectroscopie infrarouge par Réflexion Totale Atténuée (<i>Attenuated Total Reflection</i> en anglais)
B_{ij}	Coefficient d'Einstein d'absorption
B_{ji}	Coefficient d'Einstein d'émission stimulée
BO	Oxygène lié à deux groupements PO_4 adjacents ou oxygène pontant (<i>'Bridging Oxygen'</i> en anglais)
D	Décharge
DC	Décharge Continue
d_c	Epaisseur de la couche de contamination à la surface du verre
$E_{cin}(X, nlj)$	Energie cinétique d'un électron photoémis de l'élément X
$E_l(X, nlj)$	Energie de liaison de l'orbitale atomique, décrite par les nombres quantiques n, l et j , de l'élément X (<i>'Binding Energy'</i> en anglais)
ES	Espace Sombre
$F(N$ ou $J)$	Terme d'énergie rotationnelle en fonction du nombre quantique de rotation N ou J
FDEE	Fonction de Distribution en Energie des Electrons
FDR	Fonction de Distribution Rotationnelle
FDV	Fonction de Distribution Vibrationnelle
FIL	Fluorescence Induite par Laser
$G(\nu)$	Terme d'énergie vibrationnelle
$I(1)$	Intensité des émissions du système (1)

Principales Notations

$I(1^+)$	Intensité des émissions du système (1^+)
$I(2^+)$	Intensité des émissions du système (2^+)
$I_0(\bar{\nu})$	Intensité lumineuse
ICLAS	Spectroscopie d'Absorption IntraCavité Laser (' <i>IntraCavity Laser Absorption Spectroscopy</i> ' en anglais)
I_{\max} [I_{\min}]	Maximum [minimum] d'intensité lumineuse
IR	Spectroscopie InfraRouge
IS	Ionisation Secondaire
J	Nombre quantique de rotation dans le cas (b) de Hund
$k(\bar{\nu}_0)$	Intensité d'une raie d'absorption centrée sur $\bar{\nu}_0$
k_X	Constante de la réaction X
L	Coordonnée longitudinale permettant de situer les différentes zones de la post-décharge
L_1 [L_2]	Positions correspondant à la zone de décharge et juste au commencement de l'ionisation Secondaire (numériquement : $L_1 = 0,03 \text{ m}$ et $L_2 = 0,21 \text{ m}$)
L_{diff}	Longueur caractéristique de diffusion
L_f	Position longitudinale relative à la fin de la cavité hélicoïdale
L_{\max} [L_{\min}]	Valeur de L où l'intensité des émissions est maximale [minimale]
L_T	Longueur du tube à décharge
m	Masse d'une espèce considérée
m_L	Masse de la lame
M	Miroir
M_{N_2}	Masse atomique de l'azote
N	Nombre quantique de rotation dans le cas (a) de Hund
$[N(^4S^0)]$	Densité des atomes d'azote dans l'état fondamental
$[N_2(A^3\Sigma_u^+, v''=0)]$	Densité de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans le niveau vibrationnel $v''=0$
N_1	Etat de liaison de l'atome d'azote : - N = (azote dipontant)
N_2	Etat de liaison de l'atome d'azote : > N - (azote tripontant)
N_3	Etat de liaison de l'atome d'azote : - NH -
N_4	Etat de liaison de l'atome d'azote : - NH _x avec $x > 1$ (fonction amine)
N_5	Etat de liaison de l'atome d'azote : NO
NBO	Oxygène lié à un seul phosphore ou non pontant (' <i>NonBridging Oxygen</i> ' en anglais)
n_e	Densité électronique
n_X	Concentration atomique de l'élément X
PDL	Post-Décharge Lointaine
PM	Photomultiplicateur

Principales Notations

P_0	Pression atmosphérique
P_{N_2}	Pression d'azote
P_T	Pression totale du mélange gazeux
P_u	Puissance utile fournie au plasma
Q_{N_2}	Débit d'azote
Q^0	Orthophosphate ou monophosphate (PO_4^{3-})
Q^1	Pyrophosphate ou diphosphate ($P_2O_7^{4-}$) ou extrémité de chaîne dans un verre de phosphate
Q^2	Métaphosphate ou milieu de chaîne (PO_3)
Q^3	Site de branchement dans les ultraphosphates
R	Réflectance (proportionnelle au signal réfléchi)
RF	Radio-Fréquence
R_{max} [R_{min}]	Valeur maximale [minimale] de la réflectance
RMN- ^{31}P	Résonance Magnétique Nucléaire du phosphore 31
$S_{J'J''}$ [$S_{N'N''}$]	Facteur de Höln-London exprimé en fonction du nombre quantique rotationnel J [N]
SOE	Spectroscopie Optique d'Emission
t	Temps
t_g	Temps de génération
t_T	Temps de traitement du verre
TALIF	Fluorescence Induite par Laser à deux photons (' <i>Two-photon Absorption Laser-Induced Fluorescence</i> ' en anglais)
T_0	Température correspondant à la valeur de référence de l'indice de réfraction de la lame (équivalent à la température ambiante)
T_{elec}	Température électronique
T_{cmb}	Température de l'embase de la lame
T_g	Température du gaz
T_g	Température de transition vitreuse
T_L	Température de la lame
T_p	Température de surface de la paroi extérieure du tube à décharge
$T_r(1)$	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_{rot}	Température rotationnelle
$T_{rot}(N_2A)$	Température de rotation de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$
T_T	Température de traitement du verre
T_{Tr}	Température translationnelle

$T_{Tr}(N)$	Température de translation de l'espèce $N(^4S^o)$
$T_{Tr}(N_2A)$	Température de translation de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$
$T_v(2^+)$	Température de vibration de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$
T_{vib}	Température vibrationnelle
u	Vitesse du gaz
v	Nombre quantique de vibration
XPS	Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X ('X-ray Photoelectron Sepctroscopy' en anglais)
ZI	Zone Intermédiaire

2. Notations grecques et chiffres

Symbole	Définition
$\alpha(\bar{\nu})$	Coefficient d'absorption
ΔT_L	Variation de la température de la lame
$\Delta T_{L,max}$	Valeur maximale de la variation de la température de la lame
$\Delta \bar{\nu}$	Largeur à mi hauteur du profil observé
$\Delta \bar{\nu}_{app}$	Largeur à mi hauteur de la fonction d'appareil
$\Delta \bar{\nu}_D$	Largeur à mi hauteur du profil Doppler
ϕ_i [ϕ_e]	Diamètre interne [externe]
λ	Longueur d'onde
λ_L	Longueur d'onde du laser He-Ne ($\lambda_L = 632,8 \text{ nm}$)
$\bar{\nu}$	Nombre d'onde
$\bar{\nu}_0$	Nombre d'onde central d'une raie d'absorption
ν	Fréquence
θ	Phase de la réflectance
θ_{max}	Valeur maximale de la phase de la réflectance
θ_0	Valeur initiale de la phase de la réflectance
Θ	Angle entre le plan de surface du solide et le flux d'électrons dirigé vers l'analyseur, cette angle est désigné sous le terme d'angle d' 'émergence'
τ	Durée de vie d'un état électronique
$\tau_{rad}(1^+)$	Temps de vie radiatif de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$
$\tau_{rad}(2^+)$	Temps de vie radiatif de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$
$\tau_{rad}(1^-)$	Temps de vie radiatif de l'espèce $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$
τ_1 et τ_2	Constantes de temps rendant compte de la cinétique de la lame

Principales Notations

(1 ⁺)	Premier système positif d'émission de la molécule N ₂
(2 ⁺)	Deuxième système positif d'émission de la molécule N ₂
(1 ⁻)	Premier système négatif d'émission de l'ion N ₂ ⁺

3. Constantes

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>	<i>Valeur approchée</i>
c	Vitesse de la lumière	$3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
h	Constante de Planck	$6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
k	Constante de Boltzmann	$1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
ϵ_0	Permittivité du vide	$8,85 \times 10^{-12} \text{ J}^1.\text{C}^2.\text{m}^{-1}$
σ_{st}	Constante de Stephan-Boltzmann	$5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$

Introduction générale

Les plasmas générés dans l'azote ou les mélanges azotés à des pressions modérées (100 – 4000 Pa) sont qualifiés de plasmas *froids*. Ces milieux se composent d' 'électrons chauds' ($15 - 20 \times 10^3$ K) et de particules lourdes, ioniques ou neutres, considérées comme 'froides' (< 1000 K). Ce sont donc, par définition, des milieux hors d'équilibre thermodynamique. Ils se caractérisent par la présence d'azote atomique en quantité importante et d'espèces vibrationnellement excitées à longue durée de vie permettant de véhiculer l'énergie sur de longues distances [Supiot 95]. Ces caractéristiques font de ces plasmas des milieux très réactifs et particulièrement attractifs d'un point de vue industriel. A ce titre, ils constituent un axe actuel de recherche important. Notamment, ils permettent de réaliser diverses réactions de dépôts (Si_3N_4 [Baclez 97], CN_x [Jama 98], organo-silicés [Callebert 95]) et des traitements de surface (nitruration des métaux [Bockel-Macal 97], amélioration de l'adhésion des polymères [Mutel 95, Quensierre 97]).

La réactivité relativement importante de ces milieux plasmas nous a permis d'envisager leur utilisation pour nitrurer des verres de phosphate. Ces derniers présentent des propriétés particulièrement intéressantes, notamment de faibles températures caractéristiques ainsi qu'un coefficient d'expansion thermique élevé [Van Wazer 58]. Par ailleurs, leur mauvaise durabilité chimique est un frein essentiel à leur développement industriel. L'incorporation d'atome d'azote au sein du réseau vitreux a permis une augmentation significative de leur durabilité chimique [Bunker 89]. L'optimisation d'un procédé passant par le contrôle, autrement dit, la connaissance, du milieu réactif qu'il met en jeu, ce travail présente deux axes principaux :

- ★ le diagnostic du milieu plasma au travers de la détermination de la température du gaz et des densités des espèces,
- ★ l'étude de la faisabilité du traitement des verres assisté par plasma.

Des plasmas micro-onde et radio-fréquence dans l'azote et le mélange azote - hydrogène ont été employés. En particulier, dans le cas d'un plasma micro-onde d'azote pur, une zone de réionisation hors champ électrique, nommée Ionisation Secondaire (IS) est observée quelques dizaines de milliseconde en aval de la Décharge (D) [Beale 59, Supiot 93]. D'un point de vue spectroscopique, ce plasma secondaire est caractérisé par les émissions conjointes des premier et deuxième systèmes positifs de l'azote et du premier système négatif de l'ion N_2^+ . Ce milieu, bien qu'ayant fait l'objet de nombreux travaux [Normand-Chave 91, Supiot 93, Blois 99] reste encore méconnu par bien des aspects.

La Partie A de ce mémoire est consacrée au « *Diagnostic de la post-décharge d'azote en écoulement* ».

Le plasma est généré à l'aide d'une cavité micro-onde à 433 MHz. Nous nous intéressons principalement à l'IS. Les objectifs expérimentaux de cette étude sont multiples :

- ★ déterminer de manière fiable la température du gaz dont le profil axial est perturbé par l'apparition de l'ionisation secondaire et qui, au regard des travaux contradictoires recensés dans la littérature [Normand-Chave 91, Supiot 93], demeure une question d'actualité,
- ★ accéder à une mesure de la densité absolue de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ qui, par sa longue durée de vie, constitue un vecteur d'énergie important au sein du milieu,
- ★ mesurer la densité absolue de l'espèce $N(^4S^0)$ en tout point du milieu.

La connaissance de ces paramètres devrait permettre de mieux comprendre les mécanismes responsables de l'ionisation secondaire.

Le Chapitre I présente l'IS dans son ensemble. Le dispositif de création du plasma est, tout d'abord, exposé. Après un bref rappel des notions fondamentales d'équilibre thermodynamique, un bilan synthétique des espèces constituant cette zone est dressé. Les méthodes permettant d'accéder à une mesure de la température du gaz sont finalement rappelées et leur validité discutée.

Les nombreuses techniques spectroscopiques mises en œuvre dans ce mémoire imposent un rappel des principales notions de spectroscopies atomique et moléculaire. Le Chapitre II y est consacré, les diagnostics spectroscopiques faisant l'objet du Chapitre III. Ce chapitre regroupe l'aspect pratique des techniques de *Spectroscopie Optique d'Emission*, d'*Absorption IntraCavité Laser* et de *Fluorescence Induite par Laser* à deux photons. La conception des montages ainsi que les méthodologies d'interprétations des résultats obtenus sont détaillées. Les informations fournies sont nombreuses :

- ★ températures rotationnelles des espèces $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$,
- ★ températures translationnelles des espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N(^4S^0)$,
- ★ densités absolues des espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N(^4S^0)$.

Dans le but original de déterminer la température du gaz de manière indépendante d'une technique spectroscopique, une méthode *Optique Calorimétrique* est développée en milieu plasma. Les aspects pratiques de la mise en œuvre de la technique sont décrits au Chapitre IV.

Le Chapitre V rassemble les résultats relatifs à la détermination de la température du gaz à l'aide des méthodes exposées dans les deux chapitres précédents. Il se compose de deux parties :

- ★ La première partie expose les profils de températures rotationnelles et translationnelles obtenus. La validité de ces mesures à rendre compte de la température du gaz est discutée. Un profil estimé de la température du gaz est alors déduit de ces résultats.

- ★ La détermination de l'évolution temporelle de la température du gaz fait l'objet de la seconde partie. La validité de la méthode Optique Calorimétrique est également établie. Un bilan thermique appliqué au système constitué par la lame et le gaz est présenté dans l'Annexe B.

Le Chapitre VI clos l'étude de ce milieu, en présentant les mesures de densités absolues des espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N(^4S^0)$. Le rôle joué dans la cinétique de l'ionisation Secondaire par chacune de ces espèces est discuté. Plus particulièrement, la cinétique de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ est détaillée. Ainsi, la connaissance de la température du gaz estimée au Chapitre V et les profils de densité permettent de modéliser l'IS.

La Partie B de ce mémoire présente l'« *Etude de la faisabilité d'un procédé original de nitruration de verre de phosphate par plasmas d'azote et d'azote - hydrogène* ».

Le Chapitre I présente les verres de phosphate dans leur ensemble. Leur structure, leurs propriétés et les causes de leur faible durabilité chimique sont rappelées. Les procédés permettant de limiter l'hydratation des verres de phosphate sont exposés. L'accent est mis sur la nitruration de ces derniers comme voie d'amélioration de la durabilité chimique. La méthode de nitruration conventionnelle en volume et en surface, c'est-à-dire par chauffage sous un flux d'ammoniac, est présentée.

Le Chapitre II expose la méthode d'élaboration des échantillons de verre de métaphosphate de sodium ainsi que les spectroscopies d'*Absorption Infrarouge* (IR) et de *Photoélectrons induits par rayons X* (XPS). Ces techniques d'analyse de surface sont utilisées pour étudier l'influence possible d'un traitement par plasma. Après un bref rappel théorique de chaque technique, les spectres d'un échantillon de référence sont analysés.

Le Chapitre III relate le diagnostic par Spectroscopie Optique d'Emission et par la méthode Optique Calorimétrique du milieu plasma. Les plasmas micro-onde et radio-fréquence dans l'azote et le mélange azote - hydrogène sont étudiés. Notamment, un plasma de décharge radio-fréquence généré à l'aide d'une cavité hélicoïdale est employé. Cette source originale, mise au point au *Laboratoire GéPIFRÉM* [Dupret 97], est utilisée dans l'optique de confiner l'énergie électromagnétique et ainsi de créer une zone réactive plus homogène dans un tube de diamètre plus important. Pour chacun des milieux, l'accent est mis sur la détermination de la température du gaz, paramètre essentiel dans le traitement des verres imposant de ne pas dépasser leur température de transition vitreuse.

Le dernier chapitre regroupe les résultats des différents traitements du verre de métaphosphate de sodium assistés par plasmas. L'analyse de la surface des échantillons traités, effectuée par IR et XPS, permet d'évaluer l'efficacité de chaque traitement.

Enfin, la conclusion générale reporte les principaux résultats acquis, d'une part, sur le diagnostic de la post-décharge d'azote en écoulement et, d'autre part, sur l'étude de la faisabilité d'un traitement de verre de métaphosphate de sodium assisté par plasmas. Les perspectives envisageables sont abordées.

L'Annexe A, donne la liste exhaustive des nombres d'onde des raies rotationnelles de la transition $N_2(B^3\Pi_g, v' = 1 \leftarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ observées par spectroscopie d'Absorption IntraCavité Laser comparés aux valeurs expérimentales fournies par Roux [Roux].

Les résultats présentés dans ce mémoire ont fait l'objet des publications suivantes :

Revue scientifique à comité de lecture

- *Méthode originale de détermination de la température dans une proche post-décharge d'azote* ; D. Blois, C. Foissac, P. Supiot, A. Chapput, M. Barj, O. Dessaux et P. Goudmand (1998) *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1326**, Série IIb, 441-448
- *Microwave source influence on the Vibrational Energy carried by $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ in a nitrogen afterglow* ; D. Blois, P. Supiot, M. Barj, A. Chapput, C. Foissac, O. Dessaux and P. Goudmand (1998) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 2521-2531
- *Comparison of Pyrex plate and spectroscopic temperature measurements for gas temperature monitoring in a nitrogen afterglow* ; C. Foissac, P. Supiot, O. Dessaux and P. Goudmand (1999) *Plasma Sources Sci. Technol.*, **8**, 603-610
- *Intracavity Laser Absorption Spectroscopy applied to measure the absolute density and temperature of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ metastable molecules in a flowing N_2 microwave discharge* ; C. Foissac, A. Campargue, A. Kachanov, P. Supiot, G. Weirauch and N. Sadeghi (2000) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, 2434-2441

Conférences internationales avec actes à comité de lecture

- *Analysis of $N_2(B^3\Pi_g)$ emissions and Pyrex plate reflectance for gas temperature monitoring in a nitrogen afterglow* ; C. Foissac, P. Supiot, O. Dessaux and P. Goudmand (1999) *24th ICPIG*, Warsaw, Poland, July 11 - 16
- *Treatment of a sodium metaphosphate glass by N_2 and N_2/H_2 microwave post-discharge* ; C. Foissac, P. Supiot, L. Montagne, G. Palavit, L. Gengembre, J. Grimblot, O. Dessaux and P. Goudmand (1999) *III Int. Symp. on Inorganic Phosphate Materials*, Villeneuve d'Ascq, France, September 14 - 16
- *Detection of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ metastable molecules in a N_2 plasma by Intracavity Laser Absorption Spectroscopy* ; C. Foissac, A. Campargue, A. Kachanov, P. Supiot, G. Weirauch and N. Sadeghi (2000) *15th ESCAMPIG*, Miskolc-Lillafüred, Hungary, Aug 26 - 30, Vol 24F, 54
- *Electrical and spectroscopic characterisations of a helical resonator for plasma : development of a new plasma source* ; C. Dupret, C. Foissac, P. Supiot, O. Dessaux and P. Goudmand (2000) *IV Int. Workshop, 'Microwave Discharges: Fundamentals and Applications'*, Moscou, Russia, September 18 - 22

Chapitre I

Post-décharge d'azote en écoulement : Définitions et caractéristiques

Ce premier chapitre vise à présenter le milieu étudié. Dans ce but, nous décrivons, tout d'abord, le dispositif permettant la création du plasma. Dans nos conditions expérimentales de pression de l'ordre de quelques centaines de Pascal, une zone de réionisation du gaz hors champ électrique, appelée Ionisation Secondaire (IS), apparaît en aval de la décharge. Les différentes caractéristiques de ce milieu hors d'équilibre thermodynamique sont rappelées.

La deuxième partie de ce chapitre dresse au travers des travaux recensés dans la littérature un bilan des espèces présentes dans l'IS. La cinétique de ces espèces moléculaires et ioniques est décrite dans le but de dégager les principaux mécanismes connus relatifs à la formation de l'IS

Enfin, la température du gaz, paramètre essentiel dans l'optique d'un diagnostic du milieu, fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre. Les différentes méthodes permettant d'accéder à une mesure de cette température sont inventoriées et discutées.

1. Description du milieu

1. 1. Dispositif de création du plasma

Avant d'aborder la description de la post-décharge d'azote en écoulement, il est nécessaire de présenter le dispositif expérimental permettant sa création. Le montage type est constitué d'un tube à décharge, d'une cavité micro-onde résonante et d'un système de pompage (figure A.I.1).

1. 1. 1. Tubes à décharge

Pour les besoins des différentes techniques mises en œuvre au cours de notre travail, nous avons utilisé deux tubes à décharge en pyrex présentant, bien évidemment, des caractéristiques géométriques les plus similaires possibles. Ces tubes de diamètre intérieur, ϕ , de 38 mm, sont de longueur droite totale, L_T , de 1,5 m et 1,7 m. Dans chaque cas, 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 et ainsi de stabiliser l'écoulement du gaz sur tout le domaine de pression étudié [Supiot 93]. Une cellule de mesure propre à chaque tube que nous détaillerons par la suite est soudée à l'extrémité du tube en conservant une longueur suffisante ($\sim 0,15$ m) de manière à minimiser les perturbations de l'écoulement. La température de la paroi extérieure du tube, T_p , dans certaines études, a été contrôlée à l'aide d'un thermomètre à fibre optique (ASEA 1010).

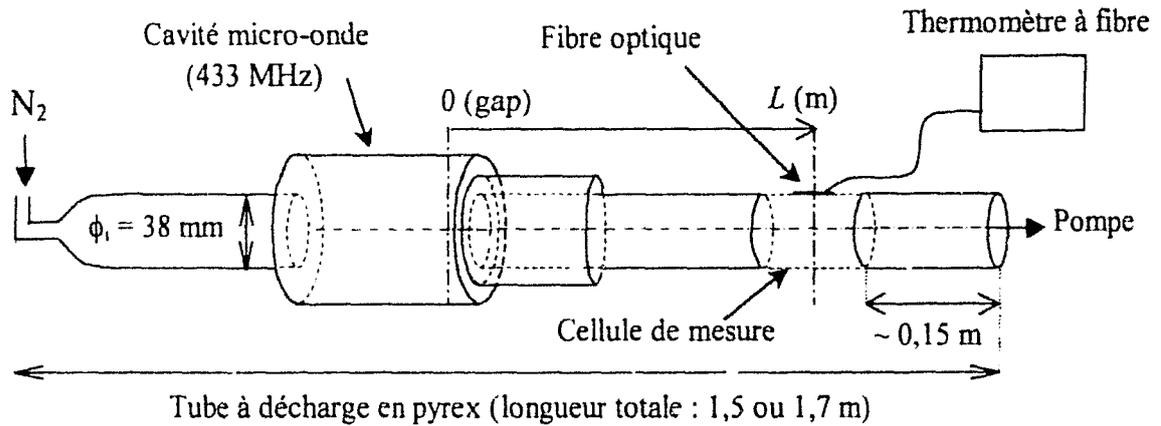


Figure A.I.1 : Schéma du dispositif de création du plasma

1. 1. 2. Gaz et dispositif de pompage

L'azote gazeux (Air Liquide, qualité 'U', pureté : 99,995 %) est injecté dans le tube à décharge par l'extrémité réduite en amont de la cavité. Il est évacué à l'aide de différents types de pompage suivant l'étude et le vide initial de l'installation est de 0,3 Pa. La pression du gaz, notée P_{N_2} , contrôlée par une jauge de type Pirani PRL-10-Edwards, est comprise entre 440 et 1330 Pa. Le débit du gaz, Q_{N_2} , est maintenu à 1,5 NL.min⁻¹ grâce à un régulateur de débit massique RDM 280-Tylan.

Le nombre de Reynolds, Re , permettant de caractériser le type d'écoulement, se calcule par l'équation [Ouziaux 78] :

$$Re = \frac{\rho_g u \phi_1}{\eta} \quad (A.I.1)$$

avec ρ_g , u et η , respectivement, la masse volumique, la vitesse et la viscosité dynamique du gaz.

La vitesse du gaz, rapportée à 300 K, u_{300} , est reliée aux paramètres P_{N_2} et Q_{N_2} par l'expression :

$$u_{300} = \frac{Q_{N_2}}{S_c} = \frac{Q_0 P_0}{P_{N_2} S_c} \quad (A.I.2)$$

avec Q_0 le débit du gaz ramené à la pression atmosphérique, P_0 , et S_c la section du tube à décharge.

La vitesse effective à une température du gaz, T_g , donnée, u_{T_g} est reliée à u_{300} par l'équation :

$$u_{T_g} = u_{300} \left(\frac{T_g}{300} \right) \quad (A.I.3)$$

La viscosité dynamique du gaz est une fonction de la température du gaz et se calcule d'après les données de [Torine 95].

Dans nos conditions de débit et de pression et pour une température du gaz variant de 300 à 1500 K, R_e est inférieur à 50. Le régime de l'écoulement est donc *laminaire*.

1. 1. 3. Cavité micro-onde

Le plasma est généré à l'aide d'une cavité micro-onde coaxiale résonant à la fréquence de 433 MHz et mise au point au sein du laboratoire par C. Dupret [Dupret 93]. Cette cavité, représentée par la figure A.I.2, est excitée par couplage capacitif permettant d'obtenir un champ électromagnétique TEM intense au niveau du volume compris entre la paroi de la cavité et le conducteur central. Cet espace de 25 mm de long est appelé 'gap' et constitue la région où est transférée la puissance micro-onde au plasma. L'accord de la cavité est réalisé principalement par réglage du condensateur C_0 et grâce à un boîtier interne au générateur. La mesure de la puissance incidente, P_i , et de la puissance réfléchie, P_r , permet de déterminer la puissance utile, P_u , employée à la création du plasma. Cette puissance, pouvant atteindre 400 W, est amenée à la cavité par un câble coaxial. Enfin, la cavité est montée sur roulettes afin de réaliser une description du milieu le long de l'axe du tube à décharge. Les positions de mesures sont repérées par l'abscisse L (en mètre), distance entre le milieu du gap ($L = 0$) et le point de mesure (figure A.I.1).

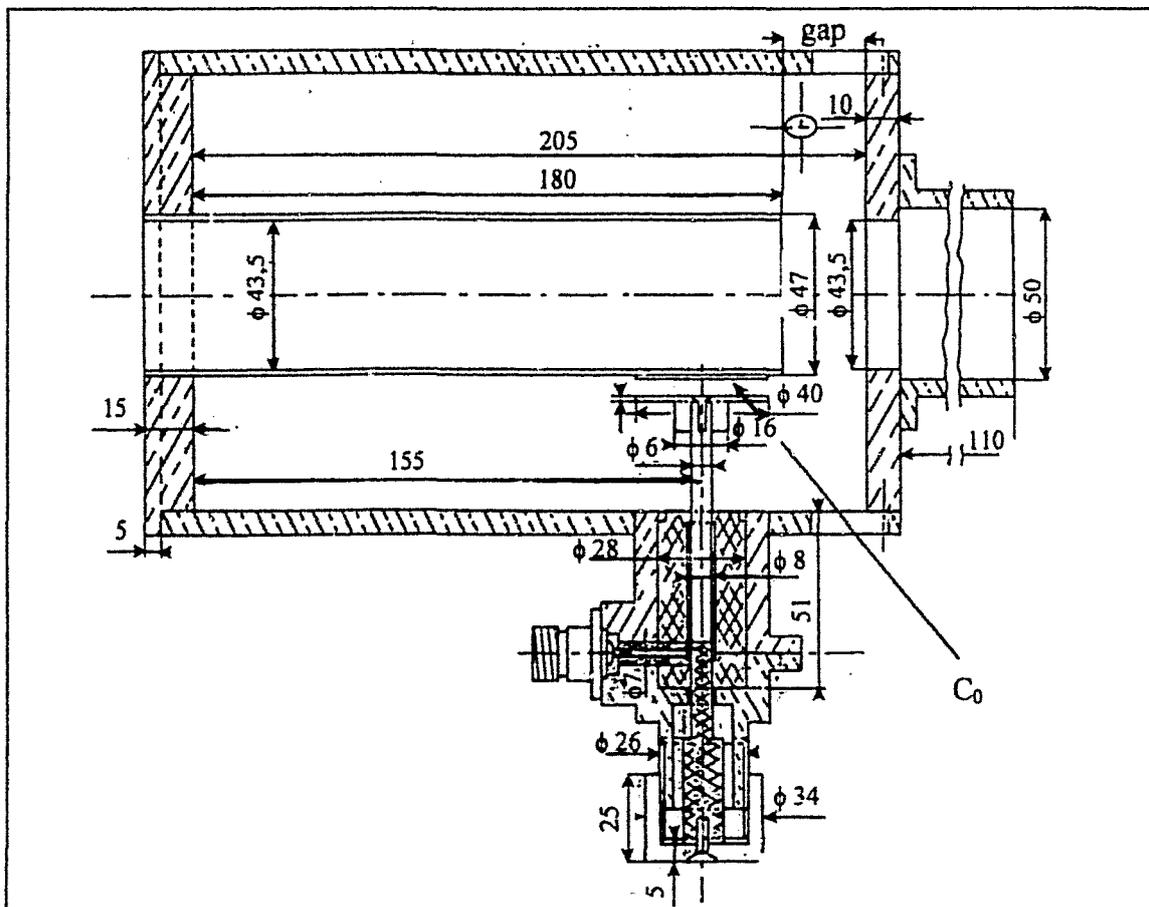


Figure A.I.2 : Schéma de la cavité micro-onde d'après [Dupret 93]

1. 2. Caractérisations spectroscopiques

L'observation spectroscopique résolue spatialement d'une post-décharge d'azote en écoulement met en évidence le caractère non homogène de la répartition des émissions que nous allons décrire.

1. 2. 1. Description spatiale

On distingue principalement cinq zones situées en fonction du paramètre L et visualisées sur la figure A.1.3 [Supiot 93].

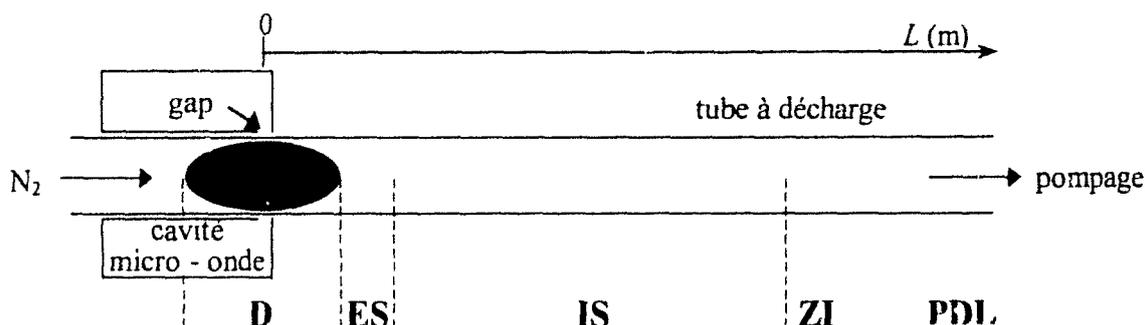


Figure A.1.3 : Représentation schématique de l'inhomogénéité axiale des émissions

Ces cinq zones sont :

- le plasma de Décharge (D) : source lumineuse de forte intensité
- l'Espace Sombre (ES) : zone à faible niveau de signal
- zone d'Ionisation Secondaire (IS) : émission de couleur rose
- Zone Intermédiaire (ZI) : mélange d'émissions rose plus ténue et jaune
- zone de Post-Décharge Lointaine (PDL) : émission jaune

La répartition des émissions dans notre type de plasma fait apparaître une zone d'Ionisation Secondaire séparée de la Décharge par un Espace Sombre. Cette zone témoigne tout particulièrement de la complexité des mécanismes régissant notre milieu et constitue notre principal centre d'intérêt.

L'IS est étudiée de manière systématique dans les années 60 par Beale et Broida [Beale 59]. Ces auteurs, du fait de sa couleur rose, la qualifient de '*Pink afterglow*', et montrent qu'elle apparaît de façon reproductible environ à 5 millisecondes après une décharge micro-onde pour des pressions d'azote en écoulement comprises entre 533 et 2000 Pa. Depuis, l'IS a été observée dans le cas de décharges DC [Benferhat 91], RF [Brömer 69] et micro-onde aux fréquences de 433 MHz [Supiot 93, Supiot 95] et 2450 MHz [Normand-Chave 91, Supiot 97, Diamy 98] et pour des pressions comprises entre 100 et 5000 Pa. Dans tous ces systèmes, elle se caractérise par des temps correspondant à l'écoulement depuis la fin de la décharge supérieurs à la milliseconde, ce qui lui vaut la dénomination de '*Short-duration-afterglow*' ou '*Short-lived-afterglow*'.

1. 2. 2. Emissions caractéristiques

Sur le plan spectroscopique, l'IS est caractérisée par les émissions conjointes de différentes transitions électroniques [Beale 59, Supiot 93, Diarmy 98] :

- ★ le 1^{er} système négatif d'émission de l'ion N_2^+ , noté (1^-), correspondant à la transition $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ et visible dans le domaine spectral compris entre 325 et 585 nm,
- ★ le 1^{er} système positif d'émission de la molécule N_2 , noté (1^+), correspondant à la transition $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$ et visible dans le domaine spectral compris entre 530 et 1050 nm,
- ★ le 2^{ème} système positif d'émission de la molécule N_2 , noté (2^+), correspondant à la transition domaine $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ et visible dans le domaine spectral compris entre 280 et 500 nm.

Supiot a tracé le profil des intensités de ces trois systèmes d'émission, notées $I(1^-)$, $I(1^+)$ et $I(2^+)$ et mesurées respectivement sur les transitions vibrationnelles $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v'' = 0)$ ($\lambda = 391,4$ nm), $N_2(B^3\Pi_g, v' = 11 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 7)$ ($\lambda = 580,4$ nm) et $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, v'' = 0)$ ($\lambda = 337,1$ nm) avec v' et v'' , désignant respectivement, les nombres quantiques de vibration de l'état supérieur et inférieur en énergie [Supiot 93]. Cet auteur a ainsi mis en évidence le comportement globalement semblable de ces trois profils. La figure A.I.4 présente l'évolution spatiale des intensités de ces systèmes dans une décharge micro-onde à 433 MHz et pour un diamètre interne du tube à décharge identique au nôtre ($\phi_i = 38$ mm).

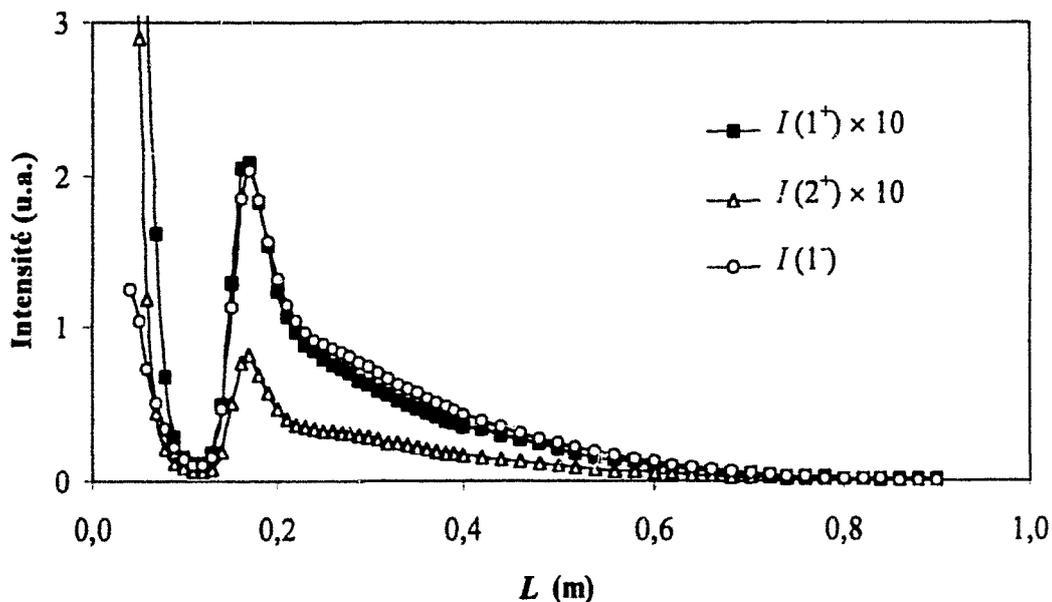


Figure A.I.4 : Profils d'intensité des émissions des systèmes (1^-) de N_2^+ , (1^+) et (2^+) de N_2 ($P_{N_2} = 350$ Pa, $P_u = 300$ W, $Q_{N_2} = 1,4$ NL.min⁻¹) [Supiot 93]

L'évolution longitudinale de ces intensités présente un minimum d'intensité, I_{\min} , en fin de décharge repéré par la position L_{\min} et un maximum principal d'intensité, I_{\max} , à la position L_{\max} caractérisant l'ionisation Secondaire. Dans cette zone et pour les conditions d'étude considérées, les intensités des trois systèmes sont telles que : $I(1^-) > I(1^+) > I(2^+)$. Pour les grandes valeurs de L , ces intensités deviennent très faibles avec néanmoins la prédominance du premier système positif de N_2 du fait de la recombinaison atomique. Ainsi, la Post-Décharge Lointaine se caractérise par une émission de couleur jaune dite luminescence de Lewis Rayleigh et dénommée dans la littérature anglo-saxonne '*Lewis-Rayleigh afterglow*' [Beale 59].

Les rapports d'intensités des trois systèmes d'émission à une position L donnée, $\Gamma_1(L)$ et $\Gamma_2(L)$, définis par :

$$\Gamma_1(L) = \frac{I(1^+)}{I(1^-)} \quad (\text{A.I.4})$$

$$\Gamma_2(L) = \frac{I(1^+)}{I(2^+)} \quad (\text{A.I.5})$$

sont globalement constants dans tout le corps de l'IS et augmentent au-delà de cette zone du fait de la prédominance du système (1^+) en PDL [Supiot 93]. Cet auteur a ainsi établi, à partir de $\Gamma_1(L)$, un critère permettant d'estimer grossièrement la longueur de l'IS :

$$\frac{\Delta\Gamma_1(L)}{\langle \Gamma_1(L) \rangle} = 0,5 \quad (\text{A.I.6})$$

avec $\Delta\Gamma_1(L) = \Gamma_{1\max}(L) - \Gamma_{1\min}(L)$ et $\langle \Gamma_1(L) \rangle = \frac{\Gamma_{1\max}(L) + \Gamma_{1\min}(L)}{2}$ où $\Gamma_{1\max}(L)$ et $\Gamma_{1\min}(L)$ représentent, respectivement les valeurs maximale et minimale de la quantité $\Gamma_1(L)$.

Ainsi, la dimension de l'IS dans le cas d'une décharge micro-onde (433 MHz, $\phi_i = 38$ mm) et pour les mêmes conditions expérimentales que pour la figure A.I.4 a été estimée à environ 0,9 m [Supiot 95].

1. 2. 3. Paramètres influençant l'ionisation Secondaire

L'IS, au travers des émissions la caractérisant, est sensible à de nombreux paramètres. Les intensités des émissions et plus particulièrement la position L_{\max} sont très dépendantes des conditions expérimentales (pression et débit du gaz, puissance micro-onde, ...) rendant difficile l'analyse comparative des phénomènes observés d'un système à l'autre.

La présence d'impuretés réactives telles que O_2 , H_2 , CN , C_2H_2 , ... la fait disparaître [Beale 59, Broida 62, Normand-Chave 91]. Par contre, l'IS est observée dans le cas de mélanges gazeux contenant jusqu'à 50 % d'argon dans de l'azote [Normand-Chave 91]. Notons que Roncin *et al* mentionnent l'existence de l'IS dans une décharge micro-onde d'hélium contenant des traces d'azote pur et à basse pression (54 Pa) [Roncin 99]. D'autre part, l'IS est également sensible à l'état de désorption des parois du tube à décharge [Prag 63].

L'IS est fonction de la pression et du débit du gaz. En effet, comme nous l'avons déjà signalé, elle n'apparaît que dans un domaine de pression particulier (100 – 5000 Pa) et lorsque le diamètre du tube à décharge diminue, la pression permettant d'obtenir les intensités maximales augmente [Bass 64]. Le débit du gaz, autrement dit la vitesse du gaz, influe sur les intensités des émissions et notamment la position correspondant au maximum de ces intensités [Supiot 93 et 99a]. Cet auteur a montré, qu'à pression constante, de faibles variations du débit affectent la position L_{\max} de l'IS et lorsque le débit devient très faible, l'IS n'est plus séparée de la décharge, dans ce cas I_{\max} devient faible.

Les variations de la température de surface extérieure du tube à décharge (T_p) influent sur la luminosité de l'IS. Beale et Broida [Beale 59] constatent qu'un refroidissement par air au niveau de la décharge augmente l'intensité des émissions de l'IS alors que refroidir ou chauffer le tube après la décharge n'a aucun effet sur la luminosité de cette zone. En revanche, d'après Blois *et al* [Blois 96], l'intensité des émissions de (1) est plus importante en décharge et dans l'IS en l'absence de refroidissement par air au niveau de la décharge. Dans une décharge micro-onde (433 MHz, $\phi_i = 38$ mm) et pour des conditions identiques à celles de la figure A.I.4, la stabilité de la température de la paroi extérieure du tube à décharge à une abscisse L peut permettre d'apprécier l'état stationnaire du milieu et d'assurer la bonne reproductibilité des phénomènes observés [Blois 99].

Notons que l'application d'un champ électrique alternatif au niveau de l'IS la détruit pour ne laisser apparaître que la luminescence de Lewis-Rayleigh [Prag 63] alors que l'application d'un champ micro-onde est sans effet [Young 62]. D'après Beale et Broida, un champ magnétique n'affecte pas l'IS [Beale 59]. Par contre, Anketell et Dugan constatent que l'application d'un champ magnétique au niveau de la décharge fait croître l'intensité des trois systèmes d'émission au niveau de la post-décharge [Anketell 69].

L'IS est donc un milieu très sensible aux conditions expérimentales et plus particulièrement de la pression et du débit du gaz et de la température de surface extérieure du tube à décharge.

De par l'existence des émissions que nous venons de décrire et les pressions de travail, le plasma de décharge et la post-décharge d'azote en écoulement sont des milieux hors d'équilibre thermodynamique. Ainsi, la notion de température est difficile à apprécier dans ce type de milieu. Il convient de rappeler ces quelques notions.

1. 3. Milieu hors d'équilibre thermodynamique

Pour expliciter la notion de non équilibre thermodynamique nécessaire à l'étude de notre milieu, rappelons tout d'abord les critères d'équilibre thermodynamique. Ces remarques concerneront essentiellement les milieux plasmas [Pecker-Wimel 67].

1. 3. 1. Equilibre thermodynamique

Les différentes particules (atomes, ions, molécules, électrons, ...) présentes dans le plasma peuvent être excitées, désexcitées, perdre un électron (ionisation) ou en gagner un. S'il y a microréversibilité des processus dus aux collisions et au rayonnement, autrement dit si chaque processus est compensé par son inverse, le milieu est en équilibre thermodynamique et se caractérise par une température unique.

Les fonctions de distribution microscopiques sont donc déterminées à partir des paramètres macroscopiques : la température et la pression du milieu. Les fonctions de distributions relatives aux différents degrés de liberté des particules sont données par les lois de Maxwell et de Boltzmann. Nous les explicitons dans le cas général en introduisant une température propre à chaque degré de liberté.

- **Loi de Maxwell**

Cette loi, déduite de la théorie cinétique des gaz, définit la température de translation, T_{Tr} , d'une espèce chimique donnée à travers la distribution des vitesses. En effet le nombre de particules, dN , dont la vitesse est comprise entre u et $u + du$ est donné par la relation

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi k T_{Tr}} \right)^{3/2} e^{-\frac{mu^2}{2kT_{Tr}}} 4\pi u^2 du \quad (A.I.7)$$

où N est le nombre total de particules de l'espèce considérée, m leur masse et k la constante de Boltzmann.

- **Loi de Boltzmann**

Cette loi permet de connaître la population des niveaux excités d'une espèce chimique donnée et de définir sa température d'excitation, T_{ex} . Si on considère deux niveaux i et j , de poids statistiques g_i et g_j et d'énergies internes E_i et E_j , le rapport des populations de chaque niveau est :

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} e^{-(E_j - E_i) / kT_{ex}} \quad (A.I.8)$$

avec : N_i et N_j les populations des niveaux i et j ,

T_{ex} la température d'excitation de l'atome ou de la molécule relative aux niveaux d'énergie i et j .

Ainsi, pour chaque degré de liberté des constituants du milieu est définie une température caractéristique. Plus particulièrement, pour chaque espèce moléculaire, ionique ou non, il est défini une température caractéristique électronique, T_{elec} , vibrationnelle, T_{vib} , et rotationnelle, T_{rot} .

D'autres lois pourraient être introduites permettant de définir d'autres températures mais ces notions dépassent le cadre de notre étude. On peut citer notamment :

- ★ la **loi de Planck** qui définit la distribution spectrale du rayonnement et la température de rayonnement, T_{rad} ,

- ★ la *loi d'action des masses* qui définit la température de réaction, $T_{\text{réact}}$
- ★ la *loi de Saha* qui détermine le degré d'ionisation d'un milieu et introduit la température d'ionisation, $T_{\text{ionisation}}$.

Lorsque le milieu est en équilibre thermodynamique, toutes les températures précédemment introduites sont égales. Dans ce cas, tout photon émis est immédiatement réabsorbé, ce qui n'est jamais vérifié dans notre milieu puisque tout photon émis s'échappe du plasma. On parle d'un milieu *optiquement mince*. Néanmoins il peut encore y avoir microréversibilité des processus dus aux collisions, mais dans ce cas, la loi de Planck n'est pas vérifiée. Le plasma est alors dit en *équilibre thermodynamique local complet* et, en plus de T_{rad} , une température locale unique est définie.

1. 3. 2. Non équilibre thermodynamique

Dans le domaine de pression de 10^2 à 10^3 Pa correspondant à l'existence de l'IS, le milieu est composé d' 'électrons chauds' dont la température cinétique, T_E , définie ici en première approximation, est de l'ordre de 15 000 à 20 000 K, et d'autres particules lourdes (ions, neutres) considérées comme 'froides' (300 à 1000 K). Le degré d'ionisation ($\frac{n_e}{n_e + n_c} < 10^{-3}$,

avec n_e et n_c , respectivement, la densité électronique et la densité des espèces neutres majoritaires) est faible ce qui implique une forte concentration des neutres devant celle des électrons. Ce type de plasma de laboratoire est qualifié de '*plasma froid*' en opposition aux '*plasmas thermiques*', obtenus pour des pressions de l'ordre de 10^5 Pa (torches), dans lesquels, du fait de l'accroissement des collisions, la température de translation du gaz, T_g , est proche de celle des particules chargées. Par définition, un plasma froid est hors d'équilibre thermodynamique. Dans ce cas, la répartition de l'énergie est différente suivant les degrés de liberté des constituants du milieu. Il convient donc de déterminer $T_{\text{élec}}$, T_{vib} et T_{rot} . Comme pour les espèces moléculaires ioniques ou non, les modes rotationnels et translationnels 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 [Prévot 93] :

$$T_{\text{élec}} > T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}} \sim T_g$$

Cette organisation implique que la statistique de Boltzmann soit vérifiée pour tous les degrés de liberté de l'espèce moléculaire considérée. Lorsque cela n'est pas le cas, la notion de température devient plus délicate. En particulier, l'équilibre de vibration dans le cas d'un plasma d'azote n'est que peu fréquemment obtenu [Anketell 74].

La notion de température n'ayant de sens que relativement à une espèce et un degré de liberté dans notre milieu, il est nécessaire pour le décrire de répertorier les différentes espèces qui le composent. Nous allons effectuer un bilan synthétique des connaissances actuelles sur la densité, la température et la mécanistique de ces espèces, plus centré sur l'IS que sur la décharge elle-même.

2. Espèces caractéristiques de l'ionisation Secondaire

Dans ce paragraphe, un bilan des espèces présentes dans l'ionisation Secondaire est proposé ainsi que leurs mécanismes de création et de destruction. Outre les espèces émettrices caractérisées précédemment, les espèces suivantes ont été identifiées dans l'IS :

- ★ électrons
- ★ ions : $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, N_3^+ , N_4^+ , N^+
- ★ molécules : $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ (état électronique fondamental), $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(a^1\Pi_g)$, $N_2(b^1\Pi_u)$, $N_2(b^1\Sigma_u^+)$
- ★ atomes : $N(^4S^0)$ (état fondamental), $N(^2D^0)$, $N(^2P^0)$, $N(3s^2P)$

A cette liste, il convient de mentionner l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$, étudiée en émission VUV dans une post-décharge dans le mélange He - N_2 [Piper 87], qui de ce fait est pressentie pour jouer un rôle en post-décharge comme nous le verrons par la suite.

Les courbes d'énergie potentielle de quelques niveaux électroniques de la molécule N_2 et de l'ion N_2^+ sont montrées sur la figure A.I.5. L'organisation énergétique des différents états électroniques des espèces identifiées dans l'IS est représentée schématiquement sur la figure A.I.6 où sont également indiquées les transitions radiatives exposées précédemment relatives aux trois systèmes (1⁺), (2⁺) et (1⁻).

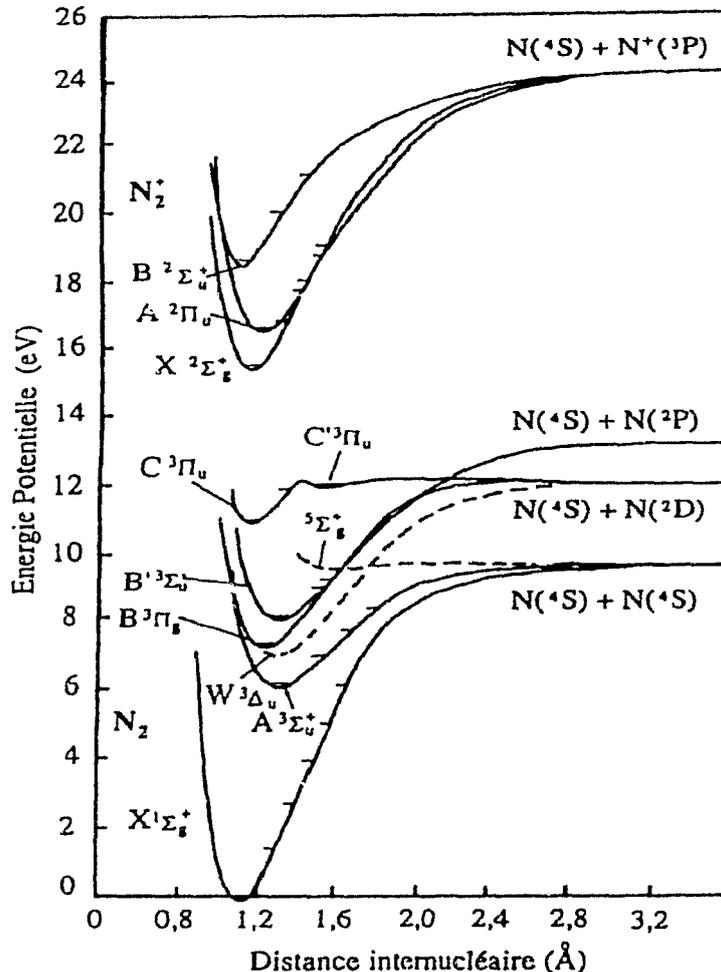


Figure A.I.5 : Courbes d'énergie potentielle de la molécule N_2 et de l'ion N_2^+ [Supiot 93]

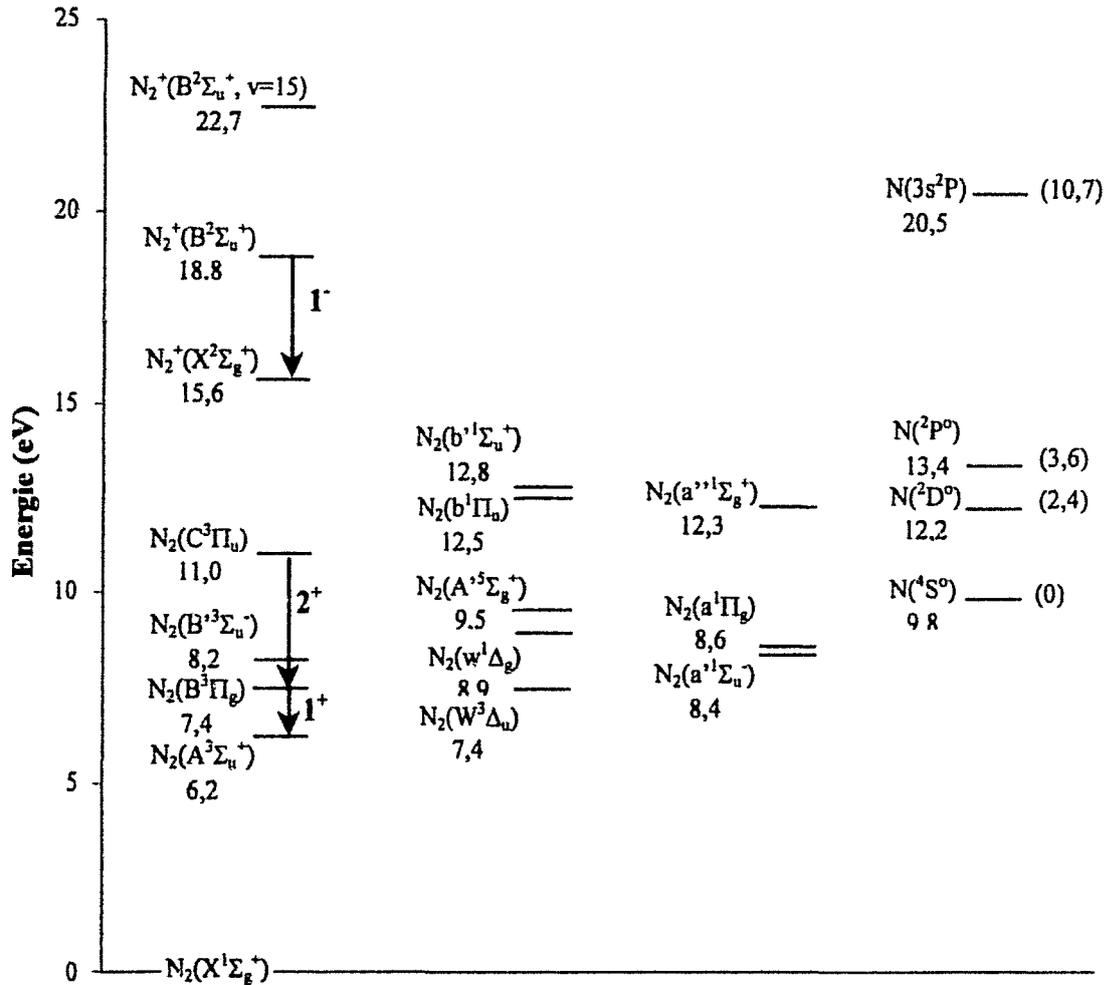


Figure A.I.6 : Diagramme énergétique des différents états électroniques des espèces principales identifiées dans l'IS d'après [Supiot 93]

Sans effectuer un bilan global, forcément incomplet, de toutes les réactions impliquées entre les diverses espèces citées, nous allons essayer de dégager les principaux mécanismes connus relatifs à la formation de l'IS en inventoriant la cinétique des espèces. Pour chacune d'entre elles, nous citerons les différentes méthodes expérimentales qui ont permis de les mettre en évidence.

2. 1. Espèces chargées et ionisation

Comme nous l'avons vu, l'IS constitue une nouvelle zone d'ionisation du gaz en écoulement quelques millisecondes après la décharge. Nous allons détailler les espèces chargées (électrons et ions) qui la composent.

2. 1. 1. Electrons

Différentes techniques ont été utilisées pour déterminer la densité électronique, n_e , dans l'IS. Toutes aboutissent à des résultats comparables. Le tableau A.I.1 résume les résultats obtenus par différents auteurs suivant le type de technique de mesure. Notons que toutes ces mesures ont été réalisées dans des tubes à décharge de diamètre interne de l'ordre de 10 mm.

Technique	Conditions expérimentales		n_e (électrons par m^3)	Référence
	fréquence (MHz)	P_{N_2} (Pa)		
Electrodes à sondes flottantes	2450	1200	10^{14} à 2×10^{16}	[Broida 62]
Sonde triple	2450	1200	8×10^{14} à 3×10^{15}	[Chen 69]
Cavité résonante	13,6	170 à 800	$\sim 7 \times 10^{15}$	[Brömer 65]
	2450	265 à 1330	10^{13} à 7×10^{15}	[Janca 77]
	2450	600 à 667	$\sim 3 \times 10^{14}$ à $\sim 10^{16}$	[Normand-Chave 91]

Tableau A.1.1 : Densités électroniques mesurées dans l'IS par différentes techniques et pour différentes conditions expérimentales

L'énergie cinétique moyenne des électrons a été déterminée par Chen et Goodings en différents points d'une post-décharge d'azote à la pression de 1330 Pa et à la fréquence de 2450 MHz [Chen 69]. Ces auteurs indiquent une distribution à deux composantes, l'une minoritaire à basse énergie ($< 1,5$ eV) et l'autre majoritaire à plus haute énergie (4 eV). Ces résultats, qui n'ont jamais été confirmés, sont en désaccord avec les valeurs de l'énergie cinétique moyenne des électrons comprise entre 0,5 et 0,7 eV mesurées par Broida et Tanaka [Broida 62]. Ces auteurs indiquent que la *Fonction de Distribution en Energie des Electrons* (FDEE) est très probablement limitée dans les hautes énergies, le rôle des électrons dans l'ionisation serait donc négligeable. Ainsi les processus d'excitation par impact électronique sont hautement improbables car ils nécessitent des électrons ayant des énergies cinétiques supérieures à 10 eV pour certaines espèces (figure A.I.6). Or cette classe d'électrons ne peut exister qu'en de faibles proportions dans l'IS.

Du fait du domaine de pression élevée d'existence de l'IS, les collisions avec les neutres déterminent la forme de la FDEE dans le cadre de collisions inélastiques et superélastiques nombreuses. Ces types de collisions impliquent des transferts d'énergies interne et cinétique. Lors d'une collision inélastique, l'énergie cinétique de l'électron est transférée en énergie potentielle de la particule (atome ou molécule), pouvant induire une transformation physico-chimique. Au cours d'une collision superélastique, l'énergie interne de la particule est transformée en énergie cinétique au profit de l'électron. Plus particulièrement, ce type de collisions électroniques avec la molécule d'azote dans l'état électronique fondamental vibrationnellement excité, $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$, et dans le premier état électronique excité, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, modifie la forme de la FDEE [Capitelli 81, Loureiro 86, Gorbunov 88]. Ainsi, il existe un couplage important entre la FDEE et les vecteurs d'énergie moléculaire.

2. 1. 2. Espèces ioniques

L'IS semble présenter une grande variété d'espèces ioniques. En effet, les ions N^+ , N_2^+ , N_3^+ et N_4^+ ont été mis en évidence par spectrométrie de masse [Lund 69]. Brömer et Hesse donnent la répartition en proportion des ions moléculaires dépendante de la pression du gaz mesurée dans le cas d'une décharge RF (13,6 MHz) [Brömer 69] :

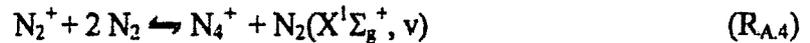
$$\begin{aligned} (N_2^+) : (N_3^+) : (N_4^+) = & \quad 1 : 1,31 : 0,17 & \text{à 400 Pa} \\ & \quad 1 : 1,9 : 0,64 & \text{à 600 Pa} \\ & \quad 1 : 1,29 : 2,26 & \text{à 880 Pa} \end{aligned}$$

En dehors de ces mesures relativement anciennes, aucun autre résultat n'est disponible concernant la nature des ions présents dans l'IS. L'absence de données s'explique aisément au regard de la difficulté à réaliser ce type de mesure pour des pressions aussi élevées. En effet l'influence de la gaine collisionnelle perturbe considérablement les résultats. Bien que l'on puisse considérer que pour des pressions inférieures à 400 Pa, N_2^+ devient l'ion majoritaire et sa concentration voisine de celle des électrons [Supiot 93], il est nécessaire d'obtenir des contre mesures. Les mécanismes d'ionisation compatibles avec ces répartitions sont les suivants [Brocklehurst 69] :



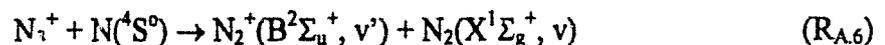
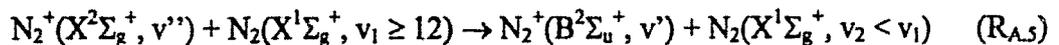
où N^* et N_2^* désignent une espèce électronique métastable atomique ou moléculaire.

Notons que la réaction ($R_{A.1}$) du fait de la faible valeur de sa constante, $k_{A.1} = 5 \times 10^{-18} \text{ m}^{-3}$ [Brömer 69], ne semble pas suffisante pour assurer un terme d'ionisation important. Les deux processus ($R_{A.2}$) et ($R_{A.3}$) paraissent les plus probables et sont sensiblement équivalents car les deux ions N_2^+ et N_4^+ sont intimement liés par l'équilibre [Supiot 93] :



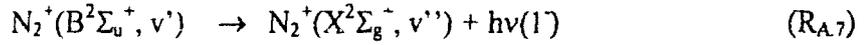
Il est important de considérer plus particulièrement la cinétique de l'état électronique $B^2\Sigma_u^+$ de l'ion N_2^+ responsable, comme nous l'avons vu à la section 1.2.2, des émissions du système (1) caractéristiques de l'IS, et témoin de l'ionisation de cette zone.

Les principaux mécanismes de production de l'espèce $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ sont les suivants [Brömer 69, Anketell 77] :

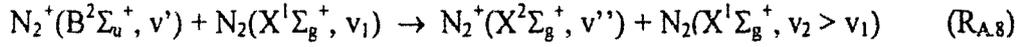


Mais comme l'ion N_2^+ est majoritaire dans nos domaines de pression, sur la base des seules données disponibles, la contribution de la réaction ($R_{A.6}$) à l'excitation de l'espèce $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ ne doit pas excéder 20 % [Supiot 99a]. Cependant, aucune conclusion n'est définitive sur ce point.

Les mécanismes de destruction de cette espèce sont essentiellement radiatifs :



et collisionnels :



Dans des conditions de pressions supérieures à 100 Pa ces deux types de processus doivent être pris en compte.

L'espèce $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, responsable d'une des émissions caractéristiques de l'IS, peut donc être considérée, en première approximation, comme principalement produite par collisions avec l'état électronique fondamental de la molécule d'azote vibrationnellement excitée, $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$. Cette dernière espèce est un vecteur d'énergie important comme nous allons à présent le montrer.

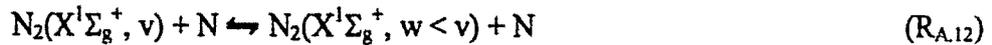
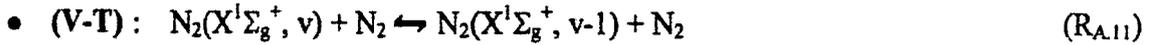
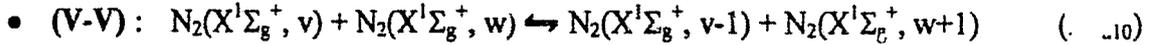
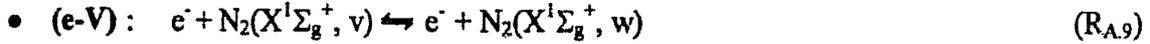
2. 2. Etat électronique fondamental : $N_2(X^1\Sigma_g^+)$

L'état électronique fondamental de la molécule d'azote présente environ 45 niveaux de vibration. Tous ces niveaux vibrationnels, hormis $v = 0$, sont métastables d'une durée de vie d'environ 10 ms [Massabieaux 87]. De par cette longue durée de vie et différents mécanismes de transferts d'énergie interne, l'espèce $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ peut transporter de l'énergie sur des distances correspondant à des temps de post-décharge de l'ordre de la centaine de millisecondes ce qui fait d'elle un des principaux vecteurs d'énergie dans les post-décharges d'azote en écoulement.

Peu de travaux expérimentaux sont relatifs à cette espèce. Des expériences d'absorption dans l'UV lointain ont permis de détecter des niveaux vibrationnels jusque $v = 27$ [Tanaka 65]. En utilisant la même technique, Bass a montré que dans l'IS 10 % de la population totale de $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ se trouvaient dans des niveaux supérieurs à $v = 8$ et 1 à 2 % dans des niveaux vibrationnels très élevés [Bass 64]. L'inconvénient majeur de cette technique est qu'elle ne permet aucune résolution spatiale. On peut également citer les travaux récents de Roncin *et al* reprenant des expériences du même type dans une décharge micro-onde d'hélium contenant des traces d'azote pur [Roncin 99].

Parmi les moyens de diagnostics envisageables en milieu plasma, la spectroscopie de diffusion Raman est la plus adaptée pour caractériser l'espèce $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$. La *Diffusion Raman Anti Stokes Cohérente* (DRASC ou CARS en anglais), fondée sur les principes de l'optique non linéaire, a été la première technique permettant, dans des conditions plasma à basse pression (~ 270 Pa), de mesurer la densité des niveaux de vibration jusqu'à $v = 14$ [Massabieaux 87]. Plus récemment, une étude par *Diffusion Raman Spontanée*, beaucoup plus aisée de mise en œuvre que la DRASC, a été menée dans des décharges micro-onde aux fréquences de 433 et 2450 MHz et pour une pression d'azote de 330 Pa [Supiot 96, Blois 99]. Ces auteurs ont pu détecter la molécule $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ jusqu'à $v = 8$ et déduire la densité relative des différents niveaux de vibration.

Les trois principaux types de mécanismes contrôlant la cinétique de l'espèce $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ sont l'excitation électronique (e-V), les échanges vibrationnels (V-V) et les échanges vibration - translation (V-T). Ce dernier processus peut avoir lieu avec un atome ou une molécule. Les réactions réversibles sont les suivantes [Lagana 96, Tatarova 97] :



L'espèce $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ se caractérise par un peuplement important des niveaux vibrationnels élevés suivant une cinétique hors d'équilibre [Treanor 68]. Sa *Fonction de Distribution Vibrationnelle* (FDV) s'écarte d'une loi de Boltzmann pour les niveaux $v > 5$. Ce n'est que très récemment que cette fonction de distribution pour les premiers niveaux ($v \leq 8$) a été déduite de spectres Raman dans une post-décharge d'azote à la pression de 330 Pa et à la fréquence de 433 MHz [Supiot 99b]. Ces auteurs ont montré l'existence d'un plateau pour $v \geq 6$ confirmant ainsi l'efficacité du pompage V-V dès la sortie de la décharge et dans tout le corps de l'IS. De plus, le rapport θ_1/T_g avec θ_1 la température d'excitation vibrationnelle, dite de *Treanor*, sur la base des niveaux $v^* = 0$ et 1 [Treanor 68] présente un maximum autour de L_{max} , position caractéristique de l'IS [Blois 99]. Cette évolution montre la forte dépendance de l'IS par rapport à l'excitation vibrationnelle de l'espèce $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$.

Les molécules $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ semblent jouer un rôle primordial dans l'apparition de l'IS, qui reste cependant encore à définir avec certitude. De nombreux auteurs suggèrent une forte prédominance des échanges vibrationnels (V-V) favorisés par une diminution des processus de désexcitation collisionnelle (ou '*quenching*' en anglais) entre $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ et les neutres (V-T) lorsque la température du gaz décroît [Polak 77, Gorse 97]. Cette hypothèse est renforcée expérimentalement par la décroissance du rapport θ_1/T_g avec la diminution de T_g [Blois 99]. D'après ces constatations, les réactions d'ionisations ($R_{A.2}$) et ($R_{A.3}$) exposées à la section 2.1.2 mettraient en jeu soit deux molécules d'azote très vibrationnellement excitées, soit une seule et dans ce cas l'autre partenaire est l'état moléculaire électroniquement excité $A^3\Sigma_u^+$ [Bol'shakova 90] ou $a^1\Sigma_u^-$ [Polak 77]. Néanmoins, tous ces processus restent à confirmer et sont largement controversés.

2. 3. Etats électroniques excités de l'azote

Des états électroniques excités de la molécule d'azote ont été mis en évidence dans l'IS. Ces états sont visualisés sur le diagramme énergétique de la figure A.I.5. En particulier les espèces majoritaires sont : $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$. Nous allons essayer de dégager au travers de leur cinétique leur possible contribution à la formation de l'IS.

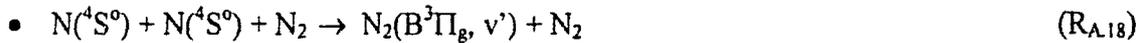
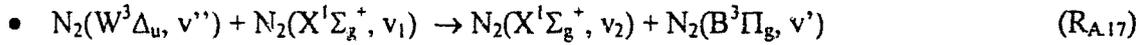
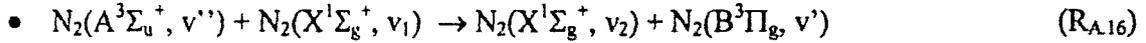
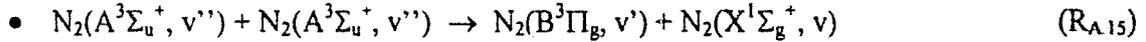
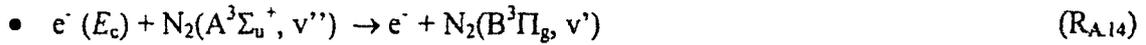
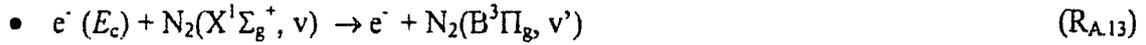
2. 3. 1. Etats radiatifs

Comme nous l'avons vu à la section 1.2.2, les états électroniques $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$ sont respectivement responsables des émissions du premier et du deuxième système positif de l'azote. Ainsi, leur caractérisation est primordiale dans le cadre d'un diagnostic de l'IS.

2. 3. 1. a Etat électronique : $N_2(B^3\Pi_g)$

Cet état est observé en émission depuis la décharge jusqu'à la PDL (figure A.I.4). Les niveaux vibrationnels jusque $v' = 21$ ont été détectés dans la décharge et l'IS [Beale 59]. Cette dernière zone se caractérise par une augmentation relative des émissions provenant des niveaux prédissociatifs ($v' > 12$), en particulier des niveaux $v' = 17$ et 18 [Beale 59, Anketell 74], par rapport à celles observées en décharge.

Les mécanismes d'excitation de cette espèce proposés dans la littérature sont nombreux. Les principaux sont les suivants [Supiot 93, Coitout 93] :

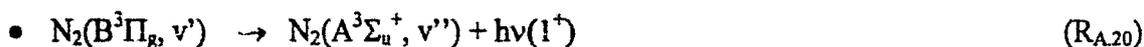


Le processus ($R_{A.19}$), compte tenu de la faiblesse des émissions du système (2^+), est négligeable. Le processus d'excitation par impact électronique ($R_{A.13}$) nécessite, au regard du diagramme énergétique présenté par la figure A.I.6, une énergie des électrons, E_c , élevée (7,4 eV pour la transition $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, v' = 0)$). Or, cette classe d'électrons n'existe dans l'IS qu'en faibles proportions (section 2.2.1), aussi ce mécanisme ne peut jouer un rôle majeur. L'excitation de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ par impact électronique suivant le processus ($R_{A.14}$), nécessitant une énergie des électrons moindre (1,2 eV pour la transition $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, v' = 0)$) et du fait des fortes sections efficaces [De Benedictis 99], est plus favorable et dépend de la densité de l'état $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.

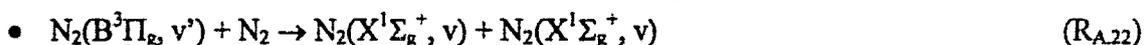
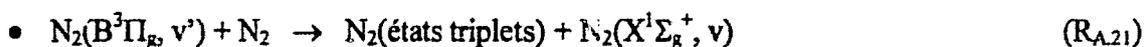
La réaction ($R_{A.18}$) traduisant la recombinaison atomique en PDL, est, de ce fait, exclue comme voie majeure d'excitation de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ dans l'IS. Ce mécanisme permet de déduire la densité des espèces à partir des émissions du système (1^+) et après un calibrage de la densité des atomes d'azote $N(^4S^0)$ par NO [Supiot 95, Diamy 98]. Ainsi, Supiot a estimé la valeur de la densité de $N_2(B^3\Pi_g, v' = 11)$ dans l'IS (433 MHz, $P_u = 300$ W, $P_{N_2} = 340$ Pa, $\phi_1 = 38$ mm) à environ 10^{14} molécules par m^3 [Supiot 93].

La réaction (R_{A.15}), nommée 'energy pooling' dans la littérature anglo-saxonne, est efficace dans les milieux présentant une forte densité de métastables N₂(A³Σ_u⁺) [Supiot 93]. Dans ce cas, la FDV de l'espèce N₂(B³Π_g) présente un surpeuplement du niveau v' = 10 [Piper 88a]. Au regard des travaux de cet auteur, seuls les niveaux v' = 0 à 11 peuvent être atteints au cours de ce processus. La réaction (R_{A.16}), d'excitation associative [De Benedictis 99], qui peut expliquer la valeur de v' = 18 observée dans l'IS, apparaît dès lors comme le processus dominant d'excitation de l'espèce N₂(B³Π_g) [Polak 77, Supiot 93 et 99b].

La désexcitation de l'état N₂(B³Π_g) se fait principalement suivant des processus radiatifs :



et collisionnels :



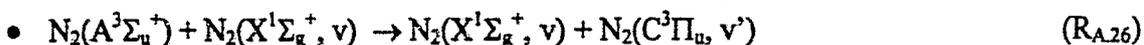
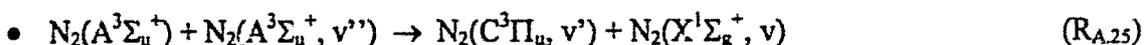
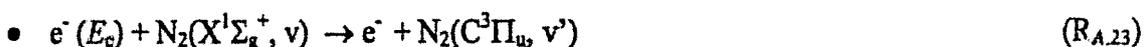
La réaction de transfert collisionnel (R_{A.21}) est possible car, comme le montre la figure A.I.6, les états triplets, A³Σ_u⁺, B³Π_g, B³Σ_u⁻ et W³Δ_u sont relativement proches énergétiquement et aux pressions considérées (> 100 Pa) les collisions nombreuses. Le couplage entre les états les plus proches en énergie B³Π_g et W³Δ_u est plus particulièrement marqué tant en excitation (réaction (R_{A.17})) qu'en désexcitation (réaction (R_{A.21})) [Heidner 76, Rotem 81, Sadeghi 83].

Ainsi, aux travers des réactions (R_{A.16}) et (R_{A.18}), ce sont essentiellement les espèces N₂(X¹Σ_g⁺, v) et N₂(A³Σ_u⁺, v'') qui contrôlent la cinétique de l'état N₂(B³Π_g) dans l'IS. Cette conclusion repose sur certaines hypothèses concernant la densité et la cinétique de l'espèce N₂(A³Σ_u⁺, v'') qui n'ont toujours pas été vérifiées expérimentalement [Supiot 99b].

2. 3. 1. b Etat électronique : N₂(C³Π_u)

Cette espèce est à l'origine des émissions du système (2⁺) qui sont intenses en décharge et minoritaires au regard des deux autres systèmes d'émission dans l'IS (figure A.I.4). Sa densité a été estimée dans l'IS à environ 2 × 10¹³ molécules par m³ (2450 MHz et P_{N₂} = 1250 Pa) [Diamy 98] et ~ 10¹¹ molécules par m³ (433 MHz et P_{N₂} = 340 Pa) [Supiot 93].

Les mécanismes de production de l'espèce N₂(C³Π_u) sont les suivants [Supiot 93, Coitout 93] :

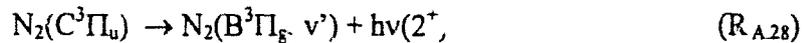


Ces réactions, hormis (R_{A.27}), sont similaires à celles évoquées dans la section précédente pour les mécanismes d'excitation de la molécule N₂(B³Π_g).

Le processus électronique (R_{A.23}) nécessitant des électrons très énergétiques (11 eV pour la transition N₂(X¹Σ_g⁺, v = 0 → C³Π_u, v' = 0)) est peu probable dans l'IS. Comme pour la réaction (R_{A.14}) dans le cas de l'état N₂(B³Π_g), le mécanisme (R_{A.24}) est plus probable énergétiquement (4,8 eV pour la transition N₂(A³Σ_u⁺, v = 0 → C³Π_u, v' = 0)) et dépend de la population de l'état N₂(A³Σ_u⁺). De plus, comme nous l'avons vu à la section 2.1.2, l'ion N₂⁺ est majoritaire dans le domaine de pression correspondant à l'existence de l'IS [Supiot 93] et donc le processus (R_{A.27}) est négligeable devant les autres.

Trop peu de données fiables sont disponibles dans la littérature pour permettre d'établir de façon irréfutable les mécanismes d'excitation de cet état dans l'IS. Néanmoins, les réactions (R_{A.25}) et (R_{A.26}) semblent les plus probables [Supiot 99a].

L'état électronique N₂(C³Π_u) se caractérise par une faible durée de vie radiative, τ_{rad}(2⁺) ~ 37 ns [Gilmore 92]. Ainsi, pour des pressions de quelques centaines de Pascal, la désexcitation radiative est largement majoritaire. La réaction, donnant les émissions du système (2⁺), est la suivante :



Actuellement, aucun schéma réactionnel n'est clairement établi pour cette espèce. Néanmoins, il ressort des mécanismes proposés dans la littérature l'importance de l'espèce non radiative N₂(A³Σ_u⁺) dans l'excitation de l'état N₂(C³Π_u) comme dans le cas de l'espèce N₂(B³Π_g).

2. 3. 2. Etat électronique métastable : N₂(A³Σ_u⁺)

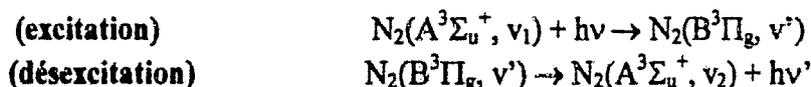
Le premier état électronique excité de la molécule d'azote N₂(A³Σ_u⁺) a une place importante dans la formation de l'IS puisqu'elle est en partie responsable de l'excitation des émetteurs N₂(B³Π_g) et N₂(C³Π_u). Cette molécule se caractérise par une grande durée de vie radiative de l'ordre de 2 s [Gilmore 92] qui en fait un vecteur d'énergie essentiel tant en décharge qu'en post-décharge. De plus, les nombreux processus collisionnels avec l'état fondamental N₂(X¹Σ_g⁺), notamment la réaction (R_{A.16}) conduisant à la formation de l'espèce N₂(B³Π_g), masquent toute émission émanant directement de l'état N₂(A³Σ_u⁺). Le système d'émission de Vegard-Kaplan, correspondant à la transition de N₂(A³Σ_u⁺ → X¹Σ_g⁺), noté V-K, est peu intense car la transition d'un état électronique triplet vers un état électronique singulet est interdite [Shemansky 76]. Notons que très récemment, Akishev *et al* ont étudié l'évolution des émissions du système V-K dans le cas d'une décharge pulsée dans l'azote pur et à haute pression (P_{N₂} = 6666 Pa) [Akishev 99]. Ainsi, l'étude de l'état électronique N₂(A³Σ_u⁺) est peu aisée et les travaux recensés, peu nombreux, concernent essentiellement des milieux où cette espèce est générée sélectivement.

Peu de moyen de diagnostics permettant de caractériser cette espèce sont envisageables en milieu plasma, on rencontre cependant : la *Fluorescence Induite par Laser* (FIL ou '*Laser Induced Fluorescence*' en anglais) et la spectroscopie d'absorption.

La FIL est l'une des techniques de base de mesure des concentrations des espèces non radiatives pouvant être en faible quantité. Cette technique est largement décrite tant de manière théorique que pratique dans les références [Gottscho 84, Freearde 97]. Il s'agit d'un processus qui s'effectue en deux étapes :

- une étape d'excitation : une source monochromatique (laser) excite un niveau d'énergie donné,
- une étape de désexcitation : le niveau en se relaxant provoque un rayonnement de fluorescence qui est alors détecté.

Sadeghi et Setser ont étudié par cette technique l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ produite sélectivement par des processus de transferts d'excitation entre les métastables générés par une décharge DC dans un gaz rare et l'espèce $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$ introduite en aval [Sadeghi 81]. La FIL a également été appliquée à la détection de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans une décharge RF à basse pression (< 100 Pa) [Simek 95a, De Benedictis 93 et 97]. Dans ce cas, les deux transitions sont :



L'inconvénient majeur de cette technique est la difficulté de réaliser des mesures de concentration absolue nécessitant la calibration du signal de fluorescence [Cunge 96].

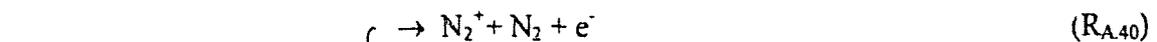
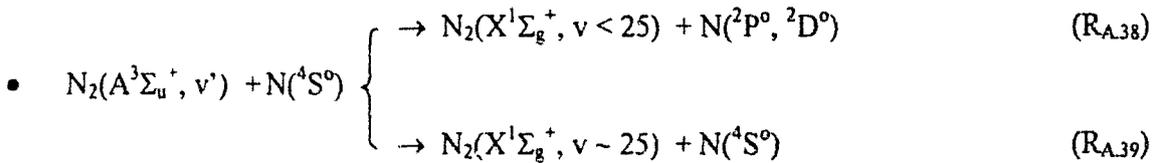
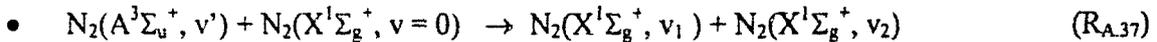
La spectroscopie d'absorption à partir de différentes bandes de la transition $N_2(B^3\Pi_g \leftarrow A^3\Sigma_u^+)$ a permis la détection de cette espèce en décharges lumineuses [Cernogora 81 et 84]. Néanmoins, cette technique appliquée à la détection d'espèces en faibles concentrations nécessite l'utilisation de cellules d'absorption de grandes longueurs (0,5 à 1 m) ne permettant pas d'obtenir des spectres résolus spatialement. Notons également les travaux plus récents portant sur la même transition étudiée en décharges pulsées par une technique d'absorption utilisant une diode laser accordable [Augustyniak 94 et 95].

Outre le processus radiatif (R_{A20}) conduisant aux émissions du système (1^+), l'excitation de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ s'opère suivant de nombreux mécanismes collisionnels [Supiot 93] :

- $e^- + N_2(X^1\Sigma_g^+, v) \rightarrow e^- + N_2(A^3\Sigma_u^+, v')$ (R_{A29})
- $N_2(X^1\Sigma_g^+, v_1 \geq 12) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v_2 \geq 12) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$ (R_{A30})
- $N_2(B^3\Pi_g, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v_1) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v') + N_2(\bar{X}^1\Sigma_g^+, v_2 \geq 6)$ (R_{A31})
- $N_2(C^3\Pi_u, v) + N_2 \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v') + N_2$ (R_{A32})
- $N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v') + N$ (R_{A33})
- $N_2(\text{états triplets}) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v_1) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v' > 7) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v_2)$ (R_{A34})
- $N(^4S^0) + N(^4S^0) + N_2 \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v') + N_2$ (R_{A35})

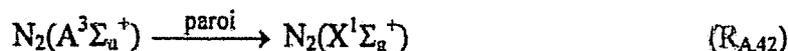
Notons que le processus (R_{A.31}) n'est qu'un cas particulier de la réaction (R_{A.21}) introduite à la section 2.3.1.a impliquée dans le schéma réactionnel de l'émetteur N₂(B³Π_g). Compte tenu du peu de travaux expérimentaux portant sur la molécule N₂(A³Σ_u⁺) dans l'IS, il est pour l'heure hasardeux de privilégier un chemin d'excitation plutôt qu'un autre. En revanche, en décharge, où la densité électronique est importante, le peuplement de l'espèce N₂(A³Σ_u⁺) s'effectue principalement par le processus (R_{A.29}). Par ailleurs, cette réaction est réversible par collision superélastique et affecte considérablement la FDEE. Dans l'IS, la durée de vie radiative de N₂(A³Σ_u⁺) et la présence de niveaux vibrationnels élevés de l'état N₂(X¹Σ_g⁺) favorisent l'existence de la réaction inverse.

Les termes de destruction de l'état électronique N₂(A³Σ_u⁺) sont multiples [Supiot 93, Coitout 93]. Nous en avons déjà évoqué un certain nombre au travers des mécanismes régissant les espèces émettrices N₂(B³Π_g) et N₂(C³Π_u) dans lesquels l'espèce N₂(A³Σ_u⁺) joue un rôle primordial. La consommation de cette dernière espèce peut s'effectuer par des réactions d' 'energy pooling' données par les équations (R_{A.15}) et (R_{A.25}) conduisant respectivement à la formation des espèces N₂(B³Π_g) et N₂(C³Π_g). Ce mécanisme peut également former de nombreux autres produits comme par exemple N₂(B³Σ_u⁻) ou N₂(C³Π_u) [Augustyniak 94]. Nous avons également vu comme mécanisme de formation des émetteurs, les processus collisionnels entre les molécules N₂(X¹Σ_g⁺) et N₂(A³Σ_u⁺) (réactions (R_{A.16}) et (R_{A.26})) qui sont une source de destruction pour cette dernière espèce. Les autres processus collisionnels pouvant contribuer à la désexcitation de cet état sont :

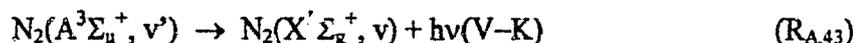


La réaction (R_{A.36}), rendant compte des collisions électroniques superélastiques, est très probable dans l'IS. A l'inverse, le processus (R_{A.37}), compte tenu de sa très faible constante de réaction ($k_{A.37} = 3 \times 10^{-24} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Gorse 87]), est négligeable. La destruction de l'espèce N₂(A³Σ_u⁺) par les atomes N(^4S⁰) suivant les réactions (R_{A.38}) et (R_{A.39}) est très efficace [Supiot 93]. De plus, à l'heure actuelle, les mécanismes (R_{A.40}) et (R_{A.41}) couplés à des mécanismes collisionnels similaires mettant en jeu deux molécules N₂(a¹Σ_u⁻) sont envisagés pour rendre compte de l'IS [Brunet 85, Sá 97, Tatarova 97, Guerra 00]. Ceci montre l'importance de l'espèce N₂(A³Σ_u⁺) dans les mécanismes d'ionisation.

Les deux autres termes de destructions à ajouter aux mécanismes collisionnels sont la désexcitation aux parois contrôlée par la diffusion :



et les pertes radiatives :



Ce dernier processus responsable du système d'émission de Vegard-Kaplan est, comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, négligeable car il s'agit d'une transition interdite par les règles de sélection.

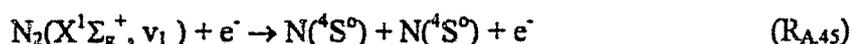
Des mesures par absorption de la densité de l'état électronique $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+, v = 0)$ en décharges luminescentes (DC) pour des pressions comprises entre 13 et 266 Pa font état de valeurs voisines de 10^{17} à 10^{18} molécules par m³ [Cernogora 81]. Plus récemment, l'évolution temporelle de l'espèce $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ a été étudiée en aval d'une décharge micro-onde à la fréquence de 2450 MHz dans l'azote pur et un mélange d'azote et de méthane (0,01 % en volume) dans le domaine de pression de 1250 à 4000 Pa [Diamy 97]. Ces auteurs déduisent la densité de l'espèce $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ à partir des émissions du système (2⁺) et dans l'hypothèse où l'état électronique $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ est produit par la réaction d' 'energy pooling' (R_{A.25}). La densité obtenue dans le cas d'une post-décharge d'azote en écoulement et pour l'intervalle de pression considéré, est comprise entre 10^{18} et 5×10^{18} molécules par m³. De plus, cette valeur diminue d'un facteur 3 à 6 pour une post-décharge dans le mélange $\text{N}_2 - 0,01\% \text{CH}_4$ et dans ce cas l'IS disparaît. Cette dernière estimation, effectuée pour des conditions similaires aux nôtres, présente l'inconvénient de ne pas être une mesure directe et nécessite la prise en compte de certaines hypothèses sur le plan mécanistique.

L'absence d'études expérimentales directes portant sur l'espèce métastable $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ dans l'IS est manifeste. Ainsi, malgré de nombreuses présomptions, les mécanismes d'excitation de cette espèce ne peuvent encore à l'heure actuelle être établis avec certitude et sa densité connue. Aussi, nous avons réalisé l'étude de cette espèce par une technique d'absorption à sensibilité et résolution élevées. Cette étude fera l'objet de la section 2 du Chapitre III.

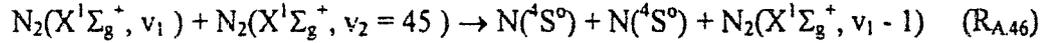
2. 4. Les atomes d'azote

L'état fondamental de l'atome d'azote, donc énergétiquement le plus stable, est l'état $^4\text{S}^0$. Dans l'IS, d'autres états de l'atome ont été mis en évidence : $\text{N}(^2\text{D}^0)$ et $\text{N}(^2\text{P}^0)$ par absorption photonique [Fairchild 63] et $\text{N}(3s^2\text{P}^0)$ par émission VUV [Young 62, Bass 64].

La plupart des travaux recensés portent sur l'état fondamental dont les deux principaux processus de production dans l'IS sont [Coitout 93] :



Notons qu'en décharge, les atomes $N(^4S^0)$ peuvent être créés par dissociation à partir de molécules $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ vibrationnellement excitées suivant la réaction [Loureiro 91] :



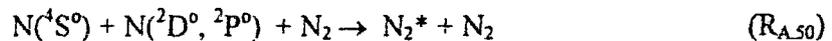
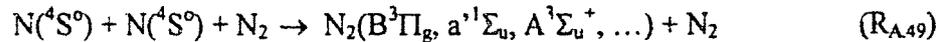
Cette réaction ($R_{A.46}$) est favorisée lorsque la température du gaz est plus faible donc en fin de décharge.

La destruction des atomes $N(^4S^0)$ s'effectue suivant [Coitout 93] :

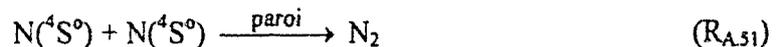
- des mécanismes collisionnels avec la molécule $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ suivant les réactions ($R_{A.38}$) et ($R_{A.39}$) ou avec les électrons :



- la recombinaison atomique à 3 corps, dont la réaction ($R_{A.18}$) traduisant la recombinaison atomique en PDL est un cas particulier :



- les pertes aux parois :



Plusieurs méthodes de diagnostic des atomes d'azote peuvent être considérées, en particulier : la chimiluminescence, la SOE et la FIL.

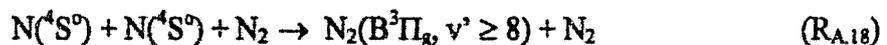
- **La chimiluminescence**

La chimiluminescence est la technique la plus largement utilisée en post-décharge. Dans cette zone, les atomes d'azote peuvent ainsi être titrés par adjonction de NO [Wright 68]. Les atomes $N(^4S^0)$ en réagissant avec la molécule NO produisent l'état excité $NO(B^2\Pi)$ qui en se relaxant conduit à une émission caractéristique de couleur bleu. Lorsque la totalité des atomes d'azote sont détruits, les molécules NO et les atomes d'oxygène réagissent produisant la molécule excitée $N^+O_2^*$. La relaxation de celle-ci conduit à une émission de couleur verte. Lorsque les molécules NO et les atomes $N(^4S^0)$ sont en quantités égales intervient le changement de couleur.

La densité des atomes $N(^4S^0)$ a été estimée par chimiluminescence dans la PDL en aval d'une décharge micro-onde et pour une pression d'azote de 340 Pa, à quelques 10^{20} atomes par m^3 [Supiot 95]. Cernogora *et al* obtiennent des valeurs comprises entre $3 \times 10^{20} : 10^{21}$ atomes par m^3 en aval d'une décharge lumineuse pour des pressions comprises entre 80 et 300 Pa [Cernogora 81]. Boisse-Laporte *et al* ont mesuré la densité atomique en fin d'IS et dans la PDL dans un plasma micro-onde Ar - 90 % N_2 pour une pression totale du gaz de 1330 Pa [Boisse-Laporte 97]. Ces auteurs obtiennent des valeurs d'environ 7×10^{20} atome. m^{-3} en queue d'IS. Cette densité décroît lentement pour atteindre une valeur de 3×10^{20} atome. m^{-3} dans la PDL. Cette méthode n'est pas applicable dans l'IS. En effet, Bockel-Macal mentionne le fait que la molécule NO peut réagir avec d'autres espèces que les atomes $N(^4S^0)$ dans cette zone, notamment les molécules $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, faussant ainsi les mesures réalisées par titrage par NO [Bockel-Macal 97]. De plus, cette méthode présente l'inconvénient, d'une part d'être intrusive perturbant l'écoulement et, d'autre part d'être fondée sur un mécanisme simplifié. Néanmoins, elle est souvent utilisée en complément d'autres méthodes afin, généralement, d'effectuer leur calibration.

- **Spectroscopie Optique d'Emission**

La SOE permet également d'accéder à la densité atomique. Cette technique est basée sur la mesure des intensités des émissions radiatives de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$. En PDL, la concentration de cette espèce est proportionnelle au carré de la densité atomique au regard de la réaction (R_{A.18}) que nous rappelons :



Après étalonnage par titrage par NO, il est possible de déterminer la densité absolue des atomes d'azote dans l'état fondamental [Wright 68, Supiot 93, Bockel-Macal 97]. Cette technique, bien que très simple de mise en œuvre et, comme la plupart des méthodes de diagnostic spectroscopique, non perturbatrice, n'est valable que dans un milieu où la production de l'état émetteur est dominée par la recombinaison atomique ce qui n'est pas le cas dans l'IS comme nous l'avons vu à la section 2.3.1.a.

- **Fluorescence Induite par Laser**

La FIL, décrite à la section 2.3.2, permet également de déterminer la densité atomique des atomes d'azote [Bischel 81, Bockel-Macal 97, Adams 98]. Dans ce cas, compte tenu des énergies seuil d'excitation élevées (> 6 eV), l'étape d'excitation s'effectue par absorption de deux photons. Pour accéder à une mesure de concentration absolue, il est également nécessaire de calibrer le signal de fluorescence obtenu. Cette technique, non perturbatrice, présente également l'avantage d'être peu dépendante des conditions expérimentales permettant ainsi une mesure en tout point du milieu. A la vue de ces atouts, cette technique a été utilisée dans le cadre de nos travaux et est décrite de manière exhaustive au Chapitre III de ce mémoire.

A notre connaissance, aucune mesure directe de la densité atomique n'a été réalisée dans l'IS. Ainsi, la participation des atomes d'azote $N(^4S^o)$ dans ce milieu reste encore à établir. Ils jouent, a priori, un rôle important dans la désexcitation de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ aux travers des processus collisionnels ($R_{A,38}$) et ($R_{A,39}$) qui sont très efficaces (section 2.3.2).

3. Température du gaz dans la post-décharge d'azote

La température cinétique du gaz est un paramètre fondamental pour le diagnostic du plasma. En particulier, dans le cas d'un système en écoulement, le gaz subit une forte chute de température lorsqu'il quitte la décharge. Plus spécialement, dans notre cas, l'apparition d'une zone de réionisation hors champ électrique perturbe le profil longitudinal de température du gaz [Normand-Chave 91, Supiot 93]. De nombreuses méthodes de diagnostic ont été mises en œuvre pour déterminer ce paramètre en tout point du milieu. Dans le plasma, deux approches pour accéder à une mesure de T_g sont principalement considérées :

- déterminer la température rotationnelle des espèces moléculaires supposées en équilibre avec la température de translation du gaz (section 1.3.2),
- mesurer la température d'un corps plongé dans le milieu, un modèle convectif permet alors de remonter à la mesure de T_g .

En plus de ces deux approches, nous pouvons également citer les méthodes permettant d'accéder directement à la température du gaz ou à la température de translation d'une espèce le constituant. Néanmoins, quelle que soit l'approche choisie la détermination de T_g de manière fiable, simple et rapide d'exécution reste une question d'actualité.

3. 1. Mesures de températures rotationnelles

Comme nous l'avons vu à la section 1.3.2, dans le cas d'un plasma basse pression, les modes rotationnels et translationnels sont rapidement en équilibre. Ainsi, la température rotationnelle d'une espèce moléculaire ionique ou non peut être assimilée à la température cinétique du gaz. Les principales techniques de diagnostic dans le cas des décharges et des post-décharges sont la Spectroscopie Optique d'Emission pour les états électroniques excités et la spectroscopie laser (FIL et DRACS) pour les niveaux fondamentaux.

3. 1. 1. Mesures par Spectroscopie Optique d'Emission

La SOE est une technique dont la mise en œuvre est beaucoup plus aisée que les techniques laser comme, par exemple, la FIL ou la DRASC. Les émissions du milieu sont prélevées à l'aide d'un système optique et amenées jusqu'à un spectromètre muni d'un dispositif d'enregistrement. La prise du signal est relativement rapide mais, étant intégrée suivant le diamètre du tube, ne permet pas une mesure locale radiale de la température rotationnelle, donc de T_g , sans une approche tomographique [Ingesson 96].

Dans les décharges et post-décharges d'azote en écoulement, les températures rotationnelles des principales espèces émettrices $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(C^3\Pi_u)$ et $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, notées respectivement $T_r(1^+)$, $T_r(2^+)$ et $T_r(1^-)$ sont très souvent assimilées à la température du gaz. Nous aurons l'occasion de discuter plus avant de ce point au Chapitre V.

- **Espèce ionique $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$**

La température de rotation de l'ion $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ est déterminée par comparaison entre les spectres expérimentaux et calculés de la bande la plus intense du système correspondant à la transition $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v''=0)$. Cette méthode a été utilisée dans le cas d'une décharge DC pour des pressions d'azote de l'ordre de 13 Pa [Chelouad 93]. Supiot assimile $T_r(1^-)$ à T_g dans le cas d'une décharge micro-onde à la fréquence de 433 MHz et pour une pression d'azote d'environ 350 Pa avec une incertitude de l'ordre de ± 50 K et établit ainsi le profil longitudinal de la température cinétique du gaz présenté par la figure A.I.7 [Supiot 93].

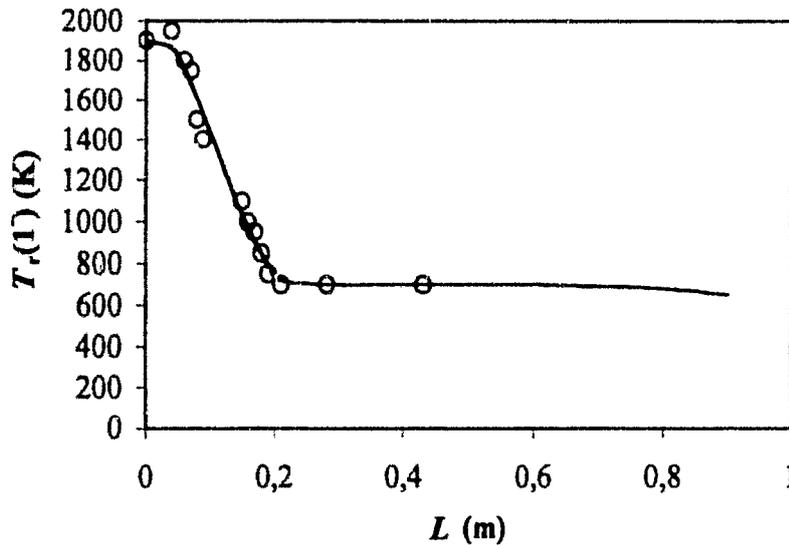


Figure A.I.7 : Profil longitudinal de la température du gaz, déduit de $T_r(1^-)$ (433 MHz, $P_{N_2} = 350$ Pa, $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹, $P_u = 300$ W) [Supiot 93]

D'après ce profil, la température du gaz apparaît constante dans la zone de décharge ($T_g \sim 1900$ K) et dans tout le corps de l'IS ($T_g \sim 700$ K). Enfin, en post-décharge lointaine, la faiblesse des émissions du système (1⁻) (figure A.I.4) limite l'utilisation de cette espèce.

- **Espèce moléculaire $N_2(C^3\Pi_u)$**

De manière analogue à l'ion, il est également possible d'accéder à la température rotationnelle de la molécule $N_2(C^3\Pi_u)$. Le système d'émission (2⁺) a été utilisé pour déterminer T_g dans des décharges DC à basse pression (~ 13 Pa) [Chelouah 93] et à pression modérée (133 à 266 Pa) [Plain 83]. Compte tenu du profil d'émission de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$ dans notre système, visualisé sur la figure A.I.4, son utilisation est limitée à la zone de décharge. Ainsi, Normand-Chave a estimé la température du gaz dans une décharge micro-onde (2450 MHz et $P_{N_2} \sim 600$ à 1330 Pa) à partir de $T_r(2^+)$ en utilisant la transition $N_2(C^3\Pi_u, v'=0 \rightarrow B^3\Pi_g, v''=0)$ avec une incertitude de l'ordre de 15 % [Normand-Chave 91].

- **Espèce moléculaire $N_2(B^3\Pi_g)$**

Au regard du profil longitudinal d'émission du premier système positif (figure A.I.4), l'émetteur $N_2(B^3\Pi_g)$ est de loin le plus intéressant puisqu'il permet d'estimer T_g de la décharge à la post-décharge lointaine. Normand-Chave a employé la transition $N_2(B^3\Pi_g, v' \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'')$, sur les séquences $\Delta v = (v' - v'') = 3$, pour estimer la température du gaz dans l'IS et dans la post-décharge de Lewis-Rayleigh [Normand-Chave 91]. Cette technique spectroscopique a également été validée dans le cas d'une décharge pulsée (P_{N_2} variant de 13 à 532 Pa) [Hochard 94] et d'une décharge RF [Simek 92 et 95b]. Ces auteurs montrent les limites de la méthode pour les températures élevées de l'ordre de 1200 K. L'incertitude typique sur l'estimation de T_g est de l'ordre de ± 50 K.

3. 1. 2. Mesures par spectroscopie laser

La FIL et la DRASC constituent les deux principales techniques laser employées en thermométrie dans les plasmas. Ces techniques sont beaucoup plus délicates de mise en œuvre que la SOE mais apportent une information sur les états moléculaires fondamentaux pour lesquels l'équilibre des modes rotationnels et translationnels est plus achevé. De plus, ces méthodes sont relativement indépendantes des conditions expérimentales.

- **FIL**

La FIL a été appliquée à l'étude de l'ion N_2^+ dans l'état fondamental, $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v)$, dans des décharges RF (fréquence : 13,56 MHz) et DC [Jolly 95]. La température rotationnelle de cet ion a ainsi été déduite à partir de la structure rotationnelle du spectre d'excitation.

- **DRASC**

Cette technique, délicate de mise en œuvre, est un outil thermométrique très puissant permettant une bonne résolution spatiale. Ainsi, la température rotationnelle de l'état fondamental de l'azote $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$, assimilée à T_g , a été déduite à partir de la structure rotationnelle du spectre sur les bandes des premiers niveaux dans une décharge DC à des pressions d'azote variant de 460 à 1260 Pa [Massabieaux 87, Bodronosov 94].

Ces méthodes permettant d'estimer T_g , en l'assimilant à la température rotationnelle d'une espèce excitée ou non, sont basées sur l'hypothèse qu'un équilibre thermique est achevé entre les modes rotationnels et translationnels. Les espèces dans leur état fondamental satisfont généralement cette supposition. En revanche, pour les états moléculaires ou ioniques excités cette hypothèse mérite, comme nous le verrons ultérieurement à la section 3.4, d'être discutée en fonction du milieu étudié.

3. 2. Mesures calorimétriques

La température du gaz peut également être déduite de manière indirecte par la mesure de la température d'un corps plongé dans le plasma. La mesure de la température de ce dernier permet de remonter à la température du gaz en supposant l'équilibre thermique atteint entre le corps et le gaz.

3. 2. 1. Thermocouple

Ce type de méthode est difficilement utilisable en milieu plasma. En effet, dans le cas des décharges micro-onde, le thermocouple se comporte comme une antenne et une sonde électrostatique rendant la mesure de T_g relativement délicate. Notons que Plain et Ricard sont parvenus à résoudre le problème d'interaction électrique en plaçant un thermocouple dans un capillaire en Pyrex [Plain 83].

3. 2. 2. Méthode Optique Calorimétrique

A travers la mesure de la température de surface d'une lame optiquement polie plongée dans le plasma, il est possible de remonter à la température du gaz. Le principe est fondé sur la mesure à l'aide d'un faisceau laser de la réflectance de la lame variant avec la température.

Cette méthode *Optique Calorimétrique* a d'abord été développée pour un contrôle de procédé en phase vapeur (CVD) [Sankur 90]. Magunov l'a transposée dans les milieux plasmas [Magunov 92a] et l'essentiel des travaux vise à développer cette technique dans l'optique d'un contrôle de procédé. En effet, cette méthode permet de connaître à tout instant la température d'un substrat à faces parallèles et transparent au rayonnement utilisé en interaction avec le plasma [Lukin 93, Magunov 95, Booth 96].

Une autre application à cette méthode, beaucoup moins largement utilisée, consiste à déduire la température du gaz en supposant l'équilibre thermique atteint entre la lame et le gaz. Ainsi, Magunov *et al* ont mesuré la température du gaz dans le cas de décharges RF pour des pressions comprises entre 10 et 120 Pa dans le cas de gaz inertes (Ar et He) ou moléculaires (N_2 , O_2 et CH_4) et pour un grand diamètre du tube à décharge $\phi_1 = 0,19$ m [Magunov 92b et 99]. Bien qu'étant intrusive, cette technique présente l'avantage d'être très sensible puisqu'elle permet de détecter des variations de la température de surface de la lame inférieure à 1 K pour un coût d'installation modeste [Magunov 92b]. De plus, cette méthode est quasiment indépendante des conditions expérimentales.

A notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée dans des décharges micro-onde et pour des petits diamètres du tube à décharge ($\phi_1 \sim 4 \times 10^{-3}$ m). Nous avons appliqué cette méthode à notre système, cette étude fait l'objet du Chapitre IV.

3. 3. Autres méthodes de mesures de la température du gaz

Parmi les méthodes de diagnostics envisageables en milieu plasma pour mesurer T_g , la mesure de la température de translation d'une molécule ou d'un atome à partir de l'effet Doppler et la Spectroscopie Raman Spontanée, seule mesure 'directe' de T_g , à notre connaissance, méritent d'être détaillées.

3. 3. 1. Mesure par effet Doppler

La température du gaz peut être déterminée à partir de la largeur spectrale d'une raie d'émission [Tommasini 96], d'absorption [Augustyniak 93] ou de FIL [Jolly 95]. La principale cause d'élargissement des raies spectrales dans le milieu plasma peu dense à basse pression où la largeur naturelle des raies peut être considérée comme négligeable, est l'élargissement Doppler dû à l'agitation thermique de l'espèce. Ainsi, la largeur Doppler, exprimée en unité de nombre d'onde (cm^{-1}), $\Delta \bar{\nu}_D$, est directement reliée à la température de translation de l'espèce considérée, T_{Tr} , par l'équation [Hollas 82].

$$\Delta \bar{\nu}_D = \frac{2 \bar{\nu}_0}{c} \left(\frac{2 \ln 2 k T_{Tr}}{m} \right)^{1/2} \quad (\text{A.I.9})$$

où $\bar{\nu}_0$ est le nombre d'onde central de la raie, c la vitesse de la lumière et m la masse de l'espèce considérée.

Cette méthode présente l'avantage n'être non perturbatrice, applicable en décharge comme en post-décharge et peu dépendante des conditions expérimentales. Néanmoins, elle nécessite de travailler sur des spectres résolus. De plus, les raies spectrales doivent pouvoir être isolées et la fonction d'appareil de l'instrument, induisant un élargissement, doit être connue et inférieure à la largeur Doppler.

Wolinska-Szatkowska a utilisé cette méthode dans une décharge micro-onde d'argon [Wolinska-Szatkowska 88]. Les raies atomiques émises sont isolées et analysées par un interféromètre de Perot-Fabry permettant l'obtention d'une très haute résolution spectrale. Plus récemment, la température du gaz d'une décharge d'azote pulsée à des pressions variant de 33 à 167 Pa a été déduite des spectres d'absorption de la transition $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 \leftarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ [Augustyniak 94]. Ces auteurs utilisent une technique d'absorption laser à haute résolution permettant d'obtenir des raies rovibroniques isolées. L'incertitude sur la mesure de T_g est inférieure à 10 %.

3. 3. 2. Spectroscopie Raman Spontanée

Cette méthode très récemment mise en œuvre, a permis à partir de l'analyse des spectres de Diffusion Raman Spontanée sur l'espèce $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ de mesurer la température cinétique du gaz dans une post-décharge micro-onde pour une pression d'azote de 340 Pa [Blois 99]. En l'absence de décharge, toutes les molécules sont dans le niveau vibrationnel $v = 0$. Le spectre

Raman permet donc de déduire la population de l'espèce $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$ à la température ambiante. La comparaison des spectres obtenus en présence et en l'absence de décharge permet de déterminer la température du gaz au travers de la loi des gaz parfaits en supposant que la pression varie peu. Dans tout le corps de l'IS la température du gaz ainsi obtenue est relativement constante et vaut 400 ± 30 K, et tend vers 300 K en PDL. Ces valeurs sont nettement inférieures à celles déduites de $T_r(1)$ par SOE pour des conditions expérimentales similaires où dans ce cas T_g avoisine 700 ± 50 K dans l'IS (figure A.I.7). Cet écart, montrant la difficulté de déterminer de manière fiable T_g , sera discuté au Chapitre V.

L'inconvénient majeur de cette technique est sa lourdeur de mise en œuvre pour cette seule information. De plus, elle n'a pas permis d'effectuer le diagnostic de la décharge du fait de la forte luminosité de celle-ci.

3. 4. Validité des mesures de température du gaz

De nombreuses méthodes expérimentales permettent d'accéder de manière directe ou indirecte à une mesure de la température du gaz dans un plasma d'azote. Toutes ces techniques doivent néanmoins être utilisées avec précaution compte tenu de la difficulté de mise en œuvre ou des hypothèses considérées. Ainsi, il est nécessaire d'effectuer des études comparatives simultanées pour valider mutuellement les différentes mesures de T_g dans un système particulier.

De par sa simplicité de mise en œuvre et sa rapidité d'exécution, la SOE est la méthode la plus utilisée pour déterminer T_g . Il est donc communément admis, sans jamais avoir été prouvé de manière irréfutable, que les températures rotationnelles des espèces excitées sont représentatives de la température cinétique du gaz. Dans de nombreux cas, cette hypothèse paraît douteuse compte tenu de la cinétique du milieu émetteur et l'essentiel des travaux rencontrés dans la littérature vise à valider cette hypothèse par recoupement de plusieurs méthodes.

Dans une décharge DC et pour des pressions d'azote de 133 et 266 Pa, Plain et Ricard comparent la température rotationnelle de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$ obtenue par SOE à la température d'un thermocouple (Cr-Al) placé dans un capillaire en Pyrex permettant ainsi d'éviter toute interaction électrique avec le plasma [Plain 83]. L'écart entre les deux mesures obtenues est inférieur à 20 K pour les deux pressions. De manière similaire, Rapakoulias *et al* comparent les températures de surface de plusieurs corps plongés dans le plasma (Pyrex recouvrant un thermocouple, pastilles métalliques : Fe, W, Mo) à la température rotationnelle de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$ [Rapakoulias 95]. Il en résulte que l'écart entre $T_r(2^+)$ et les températures de surface est de l'ordre de 100 K pour des pressions inférieures à 133 Pa. En revanche, lorsque la pression augmente ($133 < P_{N_2}$ (Pa) < 400), l'écart entre les températures augmente également, montrant une limite possible de la validité de la SOE à partir du deuxième système positif à forte pression.

La comparaison des températures rotationnelles des états excités $N_2(C^3\Pi_u)$ et $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ déterminées par SOE et de l'ion dans l'état fondamental, $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, par FIL a été réalisée dans le cas de décharges basse fréquence (55 kHz) [Davis 83] et DC [Jolly 95] pour une pression d'azote, dans les deux cas, de 133 Pa. Dans leurs conditions expérimentales, ces auteurs obtiennent des résultats identiques aux incertitudes expérimentales près.

Nous avons vu que dans l'IS, en aval d'une décharge micro-onde à 433 MHz et pour une pression d'azote de 350 Pa, la valeur de T_g obtenue à l'aide du système (1') diffère notablement de celle déduite par Spectroscopie Raman Spontanée sur l'espèce $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ (section 3.2.1). Normand-Chave mentionne la difficulté de réaliser une mesure précise de $T_r(1')$ dans le cas d'une décharge micro-onde à la fréquence de 2450 MHz et pour des pressions d'azote plus élevées (600 à 1330 Pa), le spectre rotationnel résultant d'un mélange de différentes contributions [Normand-Chave 91]. La température de surface d'un substrat immergé dans un plasma d'azote pur diffère notablement de celle de $T_r(1')$ pour des pressions supérieures à 133 Pa, l'écart augmentant avec la pression [Brand 90]. Cette différence proviendrait du fait que, pour des pressions supérieures à 133 Pa, l'excitation de l'espèce $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ ne se fait plus uniquement par impact électronique direct. En revanche, Boisse-Laporte *et al* obtiennent des résultats proches pour les températures $T_r(1')$ et $T_r(1)$ (600 à 700 K) dans l'IS pour une pression de 400 Pa [Boisse-Laporte 97]. De même, dans le cas d'une décharge DC, Bodronosov *et al* donnent des valeurs comparables entre $T_r(1)$ et la température rotationnelle de la molécule $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$, obtenue par DRACS, pour des pressions allant jusqu'à 1260 Pa [Bodronosov 94].

La validité des mesures de la température du gaz déduite des différentes températures rotationnelles par SOE est à considérer avec précaution suivant les conditions expérimentales. Plus particulièrement, cette méthode est tributaire des conditions de pression, qui jouent un rôle déterminant sur la cinétique des émetteurs dans les décharges et post-décharges d'azote. Pour déterminer de façon fiable la température du gaz dans nos systèmes, il est donc crucial de mettre en œuvre simultanément plusieurs techniques se validant mutuellement. Cette étude fera l'objet du Chapitre V.

4. Conclusion

Ce chapitre présente un bilan des caractéristiques de notre milieu d'étude. Le dispositif expérimental permettant la création d'une post-décharge d'azote en écoulement est présenté. Dans notre domaine de pression, quelques centaines de Pascal, l'étude spectroscopique du plasma met en évidence une zone de réionisation hors champ électrique, appelée Ionisation Secondaire, apparaissant pour des temps supérieurs à la milliseconde en aval de la décharge. Cette zone se caractérise par les émissions conjointes résultant de la relaxation des espèces moléculaires $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$.

L'IS présente une densité électronique élevée ($n_e \sim 10^{16}$ électrons par m^3) mais les électrons ne semblent pas posséder une énergie suffisante pour provoquer la réionisation du gaz par impact électronique direct. Ce phénomène doit donc être attribué aux mécanismes collisionnels entre les différentes espèces atomiques ou moléculaires présentes dans le milieu. Actuellement, trop d'inconnues subsistent encore, concernant la densité et le schéma réactionnel des espèces présentes dans ce milieu, pour établir définitivement un mécanisme d'ionisation. Plus particulièrement, ce bilan bibliographique des espèces constituant l'ionisation Secondaire fait état de l'absence remarquable d'études expérimentales concernant :

- l'espèce électronique excitée $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ qui est un des principaux vecteurs d'énergie du plasma du fait de sa longue durée de vie ($\sim 2s$),
- les atomes d'azote dans l'état fondamental, $N(^4S^0)$, dont le rôle dans l'ionisation Secondaire reste à découvrir.

La troisième partie de ce chapitre porte sur la détermination de la température du gaz. L'existence de l'ionisation Secondaire perturbe le profil longitudinal de température. Bien que de nombreuses études portent sur la mesure de ce paramètre essentiel, la détermination de la température cinétique du gaz en tout point n'a toujours pas été établie de manière définitive.

Chapitre II

Spectroscopies atomique et moléculaire : Rappels théoriques

Les diagnostics dans les milieux plasma s'effectuent souvent au moyen de techniques spectroscopiques car elles présentent l'avantage de ne pas perturber le milieu et permettent de l'étudier à la fois dans l'espace et dans le temps. Mais de telles techniques requièrent au préalable de bonnes notions de spectroscopies atomique et moléculaire. Le but de ce chapitre est d'introduire aussi simplement et clairement que possible les connaissances théoriques nécessaires à l'interprétation et l'exploitation d'un spectre d'émission ou d'absorption.

Toutes les notions introduites dans ce chapitre ont fait l'objet de nombreux ouvrages. Nous pouvons notamment citer comme références les ouvrages de G. Herzberg [Herzberg 44 et 50], de I. Kovacs [Kovacs 69] et de J. M. Hollas [Hollas 82 et 87].

1. Description des niveaux d'énergie atomique et moléculaire

1.1. Niveaux d'énergie atomique

D'après le *modèle de l'atome de Bohr*, un atome est constitué d'un noyau positif formé par les protons et les neutrons, et d'un nuage électronique de charge négative sur des orbites spécifiques autour du noyau. Toutes ces trajectoires permises des électrons correspondent à des énergies discrètes. Ces niveaux d'énergie atomique sont définis à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger dont les fonctions propres sont des fonctions d'onde et les valeurs propres les énergies des niveaux.

• *Atome à un électron*

Les fonctions d'onde, dans le cas d'un atome à un électron, sont caractérisées par cinq nombres quantiques :

→ n le nombre quantique principal

→ ℓ le nombre quantique associé au moment angulaire orbital, $\bar{\ell}$: $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$

→ m_ℓ le nombre quantique associé au moment magnétique de $\bar{\ell}$: $m_\ell = +\ell, (\ell - 1), \dots, -\ell$

→ s le spin de l'électron associé au moment cinétique angulaire de spin, \bar{s} : $s = +\frac{1}{2}$

→ m_s le nombre quantique associé au moment magnétique de \bar{s} : $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Pour une valeur de n donnée, chacune des valeurs de ℓ représente une orbitale de géométrie caractéristique :

$\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ correspond respectivement aux orbitales s, p, d, f, ...

- **Atomes à plusieurs électrons**

Pour chaque électron i de l'atome, les vecteurs et nombres quantiques introduits précédemment sont définis et notés de la même manière en ajoutant l'indice i .

Pour les atomes à plusieurs électrons, les moments cinétiques angulaires de spin \vec{s}_i se couplent pour donner un spin résultant, noté \vec{S} , auquel est associé un nombre quantique S . Ce nombre définit la multiplicité des niveaux. En effet, chaque vecteur \vec{s}_i se projette le long du champ magnétique créé par le moment orbital \vec{l}_i , et ces projections peuvent prendre les valeurs : $S, S - 1, \dots, 0, \dots, -S$. Il y a donc $2S + 1$ niveaux d'énergie ce qui correspond à la multiplicité de l'état.

De même, les moments orbitaux \vec{l}_i des électrons se couplent pour donner le moment angulaire orbital résultant \vec{L} auquel est associé le nombre quantique L . De manière analogue au cas de l'atome à un électron, les valeurs $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ correspondent aux orbitales couplées S, P, D, F, ...

Les moments magnétiques orbital, \vec{m}_{l_i} , et de spin, \vec{m}_{s_i} , se couplent également pour former les résultantes \vec{m}_L et \vec{m}_S .

Enfin, dans le cas des atomes légers comme l'azote, l'interaction spin-orbite est faible par rapport à celle apparaissant entre les électrons. Il en résulte un couplage dit *couplage* (\vec{L}, \vec{S}) ou encore *couplage de Russell-saunders*. Les vecteurs, \vec{L} et \vec{S} se couplent encore pour donner le moment cinétique total des électrons \vec{J} auquel est associé le nombre quantique J :

$$J = (L - S), (L - S + 1), \dots, |L + S| \quad (\text{A.II.1})$$

Ainsi un état est représenté par ses trois nombres quantiques L, S et J . Le terme spectral correspondant est noté de la manière suivante :

$$^{2S+1} L_J$$

Chacun des niveaux d'énergie est dégénéré en un certain nombre de sous-niveaux. Pour un niveau J , le poids statistique ou la dégénérescence, g , qui indique le nombre de façon indépendante que possède l'état d'avoir une même énergie, est égal à $2J + 1$.

Les orbitales atomiques décrites précédemment en se composant forment des orbitales moléculaires. Plus particulièrement, l'arrangement de deux atomes, au travers leurs orbitales atomiques, forment une molécule diatomique. Si les atomes sont identiques, on parle de molécule *homonucléaire*, dans le cas contraire la molécule diatomique est dite *hétéronucléaire*. De manière analogue aux atomes, une molécule diatomique présente des niveaux d'énergie que nous allons à présent détailler.

1. 2. Niveaux d'énergie moléculaire

Une molécule diatomique implique l'existence de degrés de liberté supplémentaires. En effet, dans une molécule, les noyaux peuvent se déplacer soit en bloc, dans des mouvements de rotation, soit les uns par rapport aux autres, dans des mouvements de vibration. Tous ces mouvements apportent une contribution à l'énergie interne totale de la molécule et doivent être pris en compte pour déterminer la fonction d'onde et l'hamiltonien du système.

En raison de leur masse très supérieure, les noyaux ont des mouvements beaucoup plus lents que ceux des électrons. L'*approximation de Born-Oppenheimer*, qui consiste à considérer que les électrons se meuvent dans un champ de noyaux immobiles, permet de traiter séparément chaque degré de liberté. L'énergie interne totale, E_{int} , d'une molécule dans un état donné s'écrit donc comme la somme des énergies électronique, $E_{\text{élec}}$, vibrationnelle, E_{vib} , et rotationnelle, E_{rot} :

$$E_{\text{int}} = E_{\text{élec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (\text{A.II.2})$$

avec $E_{\text{élec}} \gg E_{\text{vib}} \gg E_{\text{rot}}$.

Au même titre que les atomes, les molécules peuvent être excitées sur ces différents niveaux d'énergie.

1. 2. 1. Structure électronique

- **Classification**

La classification des niveaux électroniques est analogue à celle des atomes. Les niveaux électroniques moléculaires sont principalement caractérisés par 3 nombres quantiques, associés à des moments cinétiques.

Dans le cas d'une molécule diatomique le mouvement des électrons est réduit du fait de l'existence d'une symétrie axiale par rapport à l'axe internucléaire. Ainsi, la précession autour de cet axe du moment orbital, \vec{L} , est analogue à celle d'un atome placé dans un champ électromagnétique. Le nombre quantique M_L associé au moment magnétique prend les valeurs :

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, -L \quad (\text{A.II.3})$$

C'est la projection du moment cinétique orbital sur l'axe internucléaire, $\vec{\Lambda}$, lorsqu'elle est définie, qui permet de classer les états électroniques. Le nombre quantique Λ associé à cette projection prend les valeurs :

$$\Lambda = |M_L| = 0, 1, 2, \dots, L \quad (\text{A.II.4})$$

Les valeurs $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ correspondent aux orbitales moléculaires $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$. Les états Π, Δ, Φ, \dots sont doublement dégénérés car il y a deux valeurs possibles de M_L : $+\Lambda$ et $-\Lambda$. Les états Σ sont des états non dégénérés.

Comme pour les atomes à plusieurs électrons, les spins de chaque électron se couplent pour donner la résultante \vec{S} à laquelle est associée le nombre quantique S . La projection de \vec{S} sur l'axe internucléaire Σ est quantifiée :

$$\Sigma = M_S = S, S - 1, S - 2, \dots, -S \quad (\text{A.II.5})$$

Les $2S + 1$ projections du spin (pour $\Lambda \geq 0$) désignent la multiplicité de l'état. Pour les états Σ ($\Lambda = 0$), la projection de \vec{S} sur l'axe internucléaire n'est pas définie car il n'y a pas d'influence du champ électrostatique sur le spin. Nous discuterons de ce cas particulier dans la section 2.1.2.

Les vecteurs \vec{L} et \vec{S} se couplent pour former le moment électronique total $\vec{\Omega}$ (analogue au vecteur \vec{J} de la section 1.1 pour les atomes) auquel est associé le nombre quantique Ω :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (\text{A.II.6})$$

Un état électronique moléculaire est ainsi représenté par ses trois nombres quantiques, Λ , S et Ω . Le terme spectral correspondant est noté de la manière suivante :

$$2S + 1 \Lambda_{\Omega}$$

Dans le cas où $S = 0$ (état singulet) la multiplicité vaut 1 et $\Omega = \Lambda$, le niveau électronique est uniquement décrit par Λ . On trouve également des symboles relatifs aux symétries des états qui seront explicités dans la section 3.2.1.

Une lettre symbolise l'état électronique : X pour l'état fondamental, A , B et C pour les états généralement de même multiplicité que le fondamental et a , b et c pour des états de multiplicité différente. L'ordre alphabétique correspond généralement à des énergies croissantes. Cette règle souffre cependant quelques exceptions : ainsi le premier métastable de N_2 est désigné par 'A' alors qu'il devrait l'être par 'a'.

- **Energie et poids statistique électroniques**

L'énergie électronique d'un niveau moléculaire, T_e (exprimée en nombre d'onde), est donnée par :

$$T_e = T_0 + A \Lambda \Sigma \quad (\text{A.II.7})$$

où T_0 rassemble tous les termes ne dépendant pas du spin et le second terme rend compte de l'interaction spin-orbite avec A une constante inhérente à chaque niveau (section 2).

Le poids statistique d'un niveau électronique, g_{elec} , est donc le produit de la multiplicité de spin ($2S + 1$) et de la dégénérescence du moment cinétique orbital, ce qui peut s'exprimer en utilisant le symbole de Kronecker, δ , de la façon suivante :

$$g_{\text{elec}} = (2 - \delta_{0,\Lambda}) (2S + 1) \quad (\text{A.II.8})$$

1. 2. 2. Structure vibrationnelle

La molécule a la possibilité de vibrer à la manière d'un ressort en faisant varier sa distance internucléaire, r . On peut donc associer à la vibration une courbe d'énergie potentielle, $V(r)$, qui rend compte de l'énergie de liaison. Cette courbe prend en compte le caractère anharmonique de ce mouvement. En effet, les deux noyaux peuvent s'éloigner suffisamment pour finalement se dissocier. Autrement dit, lorsque la distance internucléaire devient grande l'énergie potentielle est asymptotique à l'énergie de dissociation. Cette courbe, nommée *courbe de Morse*, a pour expression :

$$V(r) = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2 \quad (\text{A.II.9})$$

où D_e est l'écart énergétique entre le minimum d'énergie potentielle et l'asymptote, r_e la distance internucléaire à l'équilibre et β une constante.

Ce modèle conduit à des niveaux d'énergie quantifiés en fonction du nombre quantique de vibration, v ($v = 0, 1, 2, \dots$) :

$$E_{\text{vib}}(v) = hc \omega_e (v + \frac{1}{2}) - hc \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 + \dots \quad (\text{A.II.10})$$

avec $\omega_e \gg \omega_e x_e \gg \dots$

Le terme spectral vibrationnel qui permet de travailler en nombre d'onde plutôt qu'en fréquence est défini par :

$$G(v) = \frac{E_{\text{vib}}(v)}{hc} = \omega_e (v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 + \dots \quad (\text{A.II.11})$$

avec ω_e : le nombre d'onde de vibration (en cm^{-1}) associé à l'oscillateur harmonique,
 $\omega_e x_e$: facteur lié à l'anharmonicité de la vibration.

Nous pouvons remarquer que l'état vibrationnel le plus bas, $v = 0$, n'a pas une énergie nulle. Cette énergie correspond à l'énergie de vibration d'une molécule à 0 K. De plus, pour une molécule diatomique, les niveaux vibrationnels ne sont jamais dégénérés ($g_{\text{vib}} = 1$).

1. 2. 3. Structure rotationnelle

Le calcul du rotateur rigide en mécanique sert de point de départ au calcul des énergies rotationnelles. De façon analogue à la vibration, ce calcul conduit à des niveaux d'énergie quantifiée en fonction du nombre quantique de rotation, J ($J = 0, 1, 2, \dots$) :

$$E_{\text{rot}}(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (\text{A.II.12})$$

où I est le moment d'inertie de la molécule : $I = \mu r^2$ avec μ la masse réduite de la molécule.

Le terme spectral rotationnel s'écrit donc :

$$F(J) = \frac{E_{\text{rot}}(J)}{hc} = B J(J+1) \quad (\text{A.II.13})$$

B est appelée constante rotationnelle et vaut : $B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2}$

Ce modèle est limité par le fait que la molécule est étirée par sa rotation, ce qui est appelé la distorsion centrifuge. Il en résulte une correction sur le terme d'énergie qui s'exprime sous la forme d'un développement en $J(J+1)$:

$$F(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots \quad (\text{A.II.14})$$

De manière similaire aux constantes vibrationnelles, nous avons $B_v \gg D_v \gg H_v \gg \dots$. Comme il existe une interaction entre la rotation et la vibration, ces constantes rotationnelles sont fonctions du nombre quantique v :

$$\begin{aligned} B_v &= B_e - \alpha_B(v + 1/2) + \beta_B(v + 1/2)^2 + \dots \\ D_v &= D_e + \alpha_D(v + 1/2) + \beta_D(v + 1/2)^2 + \dots \end{aligned}$$

où $B_e \gg \alpha_B \gg \beta_B \gg \dots$ et $D_e \gg \alpha_D \gg \beta_D \gg \dots$.

Dans le cas de l'azote, ces constantes sont données par Roux [Roux 83].

Le poids statistique d'un niveau rotationnel est d'une manière générale :

$$g_{\text{rot}} = 2J + 1 \quad (\text{A.II.15})$$

Nous verrons dans la section 2.1, l'influence des phénomènes de couplage sur la dégénérescence des niveaux rotationnels.

1. 2. 4. Structure liée au spin électronique

Comme nous l'avons vu dans la section 1.2.1 à un nombre quantique S correspondent $2S + 1$ niveaux d'énergie. La prise en compte du moment cinétique de spin et le calcul des énergies de chacun des $2S + 1$ niveaux ne sont pas aussi simples que pour la vibration ou la rotation. En effet, le traitement va dépendre des couplages possibles du moment cinétique de spin que nous décrirons dans la section 2.1. Globalement, pour chaque type d'interaction du spin, il existe une constante caractéristique :

- Interaction spin-orbite : A_v
- Interaction spin-rotation : γ
- Interaction spin-spin : λ

Ces constantes sont prises en compte suivant le cas de couplage. Nous reviendrons sur ce sujet à la section 2.1.

1. 2. 5. Structure liée au spin nucléaire

Les noyaux atomiques, comme les électrons, ont un moment angulaire intrinsèque, autrement dit, il existe également un spin nucléaire, noté \bar{I} , auquel est associé un nombre quantique I . De manière analogue au spin électronique, dans une molécule diatomique, les spins nucléaires des deux noyaux se couplent pour donner le spin nucléaire total, \bar{I} .

D'un point de vue énergétique, le spin nucléaire n'induit pas de terme potentiel significatif dans l'hamiltonien de la molécule et peut être totalement négligé dans le calcul des fonctions d'onde et des niveaux d'énergie de la molécule.

Pour une molécule diatomique hétéronucléaire, où les deux noyaux sont nommés A et B, le poids statistique nucléaire, g_n , vaut :

$$g_n = (2I_A + 1) (2I_B + 1) \quad (\text{A.II.16})$$

Dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire, comme les noyaux sont indiscernables, la valeur du spin nucléaire impose la symétrie de la fonction d'onde totale du mouvement nucléaire, ψ_T , vis-à-vis de la permutation des noyaux :

- ★ si I est entier (boson), ψ_T est symétrique,
- ★ si I est demi-entier (fermion), ψ_T est antisymétrique.

De plus, la symétrie de ψ_T dépend uniquement du produit de la fonction d'onde de spin et de rotation qui sont, elles aussi, soit symétriques soit antisymétriques. Ainsi, le caractère symétrie ou antisymétrie d'une de ces deux dernières fonctions impose celui de l'autre. Et comme le nombre d'états symétriques du spin diffère du nombre d'états antisymétriques, le poids statistique dû au noyau sera différent suivant la symétrie de la fonction d'onde de rotation.

Le tableau A.II.1 résume les valeurs du poids statistique nucléaire suivant les valeurs de I et du caractère symétrique ou antisymétrique d'un niveau de rotation.

	Niveau rotationnel symétrique (s)	Niveau rotationnel antisymétrique (a)
I entier	$(2I + 1) (I + 1)$	$(2I + 1) I$
I demi-entier	$(2I + 1) I$	$(2I + 1) (I + 1)$

Tableau A.II.1 : Poids statistique nucléaire en fonction du nombre quantique associé au spin nucléaire et de la parité du niveau rotationnel

2. Structure fine des états électroniques moléculaires

Nous allons aborder les phénomènes de couplage propres à la spectroscopie moléculaire et permettant de décrire la structure fine des états électroniques moléculaires. De plus, l'expression de la population d'un niveau rovibronique, dépendant des phénomènes de couplage, sera également établie.

2. 1. Phénomènes de couplage

Les différents moments cinétiques (le moment cinétique de spin électronique, le moment cinétique orbital électronique et le moment cinétique de rotation des noyaux) peuvent s'associer de plusieurs façons, en fonction, en particulier de la vitesse de rotation de la molécule, pour former le moment cinétique total. Ces différents cas de couplage ont été classifiés par Hund. Ils ont une grande importance dans la modélisation des niveaux d'énergie et interviennent dans les règles de sélection des transitions.

2. 1. 1. Cas (a) de Hund

Ce cas est le plus répandu car il convient très bien aux molécules ayant une faible vitesse de rotation. Dans ce cas, le mouvement des noyaux et le mouvement des électrons sont très peu liés. De même, le couplage spin-orbite est très faible, mais, en revanche, les moments cinétique orbital électronique (\vec{L}) et de spin (\vec{S}) sont couplés au champ électrostatique créé par les deux noyaux, c'est-à-dire à l'axe internucléaire autour duquel ils sont en précession rapide. Les projections de \vec{L} et \vec{S} sur cet axe, respectivement Λ et Σ , sont définies et le couplage spin-orbite est décrit par le vecteur $\vec{\Omega}$ introduit à la section 1.2.1. Nous rappelons l'expression (A.II.6) du nombre quantique Ω associé à ce moment :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (\text{A.II.6})$$

L'écart entre les $2S + 1$ sous-états, déterminés par les valeurs de Ω , est défini par la constante d'interaction A_v que nous avons introduit dans la section 1.2.4. Le moment cinétique total, \vec{J} , est alors la combinaison de $\vec{\Omega}$ et du moment cinétique de rotation des noyaux \vec{R} . Le vecteur \vec{J} est constant en amplitude et en direction et le vecteur $\vec{\Omega}$ a un mouvement de nutation (le terme précession étant réservé aux moments cinétiques) autour de lui avec une fréquence beaucoup plus faible que \vec{L} et \vec{S} . Le nombre quantique J est caractéristique d'un niveau rotationnel et peut prendre des valeurs supérieures ou égales à Ω :

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (\text{A.II.17})$$

Dans ce cas, la dégénérescence d'un niveau rotationnel est donnée par l'équation (A.II.15), que nous rappelons :

$$g_{\text{rot}} = 2J + 1 \quad (\text{A.II.15})$$

La figure A.II.1 donne la représentation vectorielle du cas décrit précédemment.

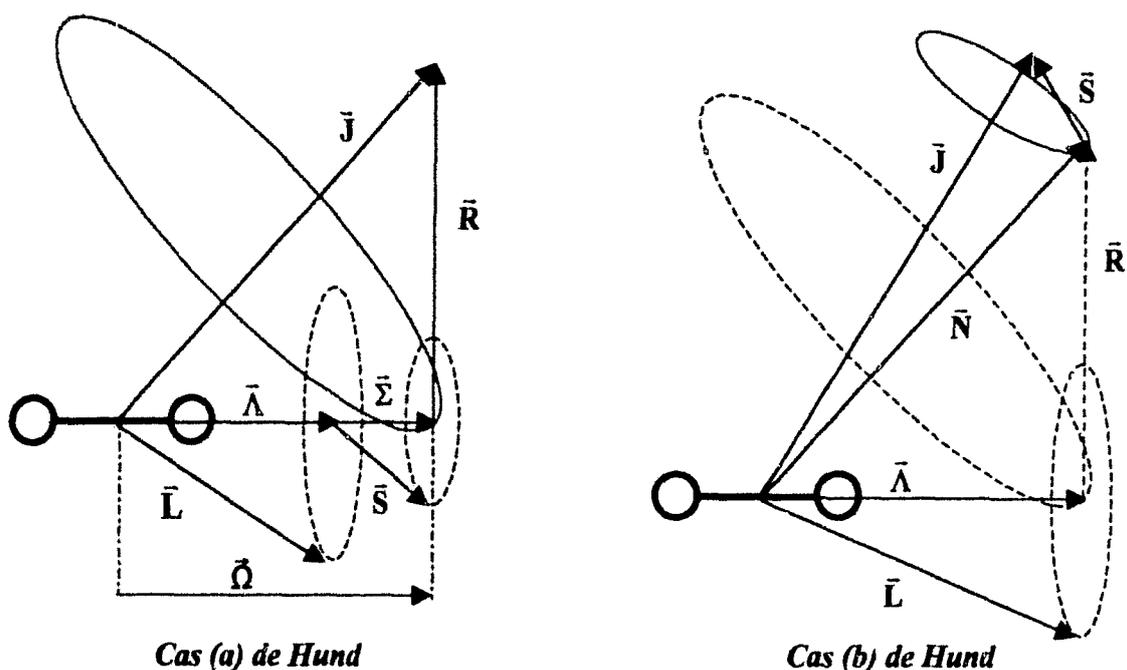


Figure A.II.1 : Représentation vectorielle des cas de couplage (a) et (b) de Hund

2. 1. 2. Cas (b) de Hund

C'est le cas des états Σ ($\Lambda = 0$) et des molécules légères ayant une forte vitesse de rotation. En effet, même si \bar{L} reste en précession rapide autour de l'axe internucléaire, le champ magnétique associé peut être suffisamment faible pour que son action sur le spin devienne négligeable devant l'effet de la rotation. Autrement dit, il n'y a pas de couplage spin-orbite et les vecteurs \bar{S} et $\bar{\Omega}$ ne sont plus définis. Dans ce cas les niveaux rotationnels sont caractérisés :

- ★ en premier lieu par le vecteur \bar{N} qui représente la somme de $\bar{\Lambda}$, projection de \bar{L} sur l'axe internucléaire, et du moment cinétique de rotation des noyaux, \bar{R} :

$$\bar{N} = \bar{\Lambda} + \bar{R} \quad (\text{A.II.18})$$

Le nombre quantique associé N prend les valeurs $0, 1, 2, \dots$, et $\bar{\Lambda}$ a alors un mouvement de nutation autour de \bar{N} .

- ★ en second lieu par le vecteur \bar{J} définissant le moment cinétique total tenant compte du moment cinétique du spin tel que :

$$\bar{J} = \bar{N} + \bar{S} \quad (\text{A.II.19})$$

Le nombre quantique J prend $2S + 1$ valeurs tel que : $J = N - S, \dots, N + S$

Cette dégénérescence de spin est principalement caractérisée par la constante d'interaction spin-rotation γ .

Comme dans le cas (a), c'est le nombre quantique J qui caractérise le mieux les états rotationnels. Néanmoins, les différences d'énergie entre les niveaux N , mais de J différents, sont parfois trop faibles pour être résolues expérimentalement, et c'est le nombre N qui est généralement employé pour décrire les niveaux rotationnels du cas (b) de Hund. La figure A.II.1 donne également la représentation vectorielle de ce cas.

La dégénérescence d'un niveau rotationnel est fonction du nombre quantique N et vaut :

$$g_{\text{rot}} = 2N + 1 \quad (\text{A.II.20})$$

De plus, nous avons des sous-niveaux rotationnels relatifs à J dont le poids statistique correspondant, $g_{s\text{-rot}}$, est :

$$g_{s\text{-rot}} = 2J + 1 \quad (\text{A.II.21})$$

2. 1. 3. Cas intermédiaire (a) – (b)

Les deux cas de Hund que nous venons d'exposer sont des cas extrêmes. En pratique, il est fréquent que les états rotationnels de basse énergie d'une molécule dans un état vibronique donné appartiennent au cas (a) de Hund alors que les états rotationnels d'énergie plus haute sont en accord avec le cas (b). Les états de nombre quantique J moyen ne peuvent alors être décrits ni par l'un ni par l'autre des deux cas. Ils appartiennent au cas intermédiaire (a) – (b).

Une constante, notée Y , quantifie le couplage spin-orbite :

$$Y = \frac{A_v}{B_v} \quad (\text{A.II.22})$$

où A_v est la constante d'interaction spin-orbite et B_v la constante rotationnelle liée au moment d'inertie de la molécule définie à la section 1.2.3.

Si $|Y|$ est grand, l'état en question se rapproche du cas (a) de Hund alors que si $|Y|$ tend vers 0, il appartient plutôt au cas (b) de Hund. De plus, le signe de Y donne lieu à une distinction entre les états dits *normaux* pour lesquels Y est positif ($B^3\Pi_g$ et $C^3\Pi_u$ de N_2) et les états dits *inversés* pour lesquels Y est négatif ($A^3\Pi$ de NH).

Le tableau A.II.2 résume les deux descriptions de l'organisation des niveaux d'énergie dans les cas (a) et (b) de Hund ainsi que le poids statistique de chaque niveau. Ce tableau fait apparaître les différences fondamentales entre les deux descriptions. En conséquence, dans la pratique, les modèles chargés de prédire la position des niveaux d'énergie rovibroniques ne peuvent pas se réclamer des deux cas à la fois. En revanche, les constantes utilisées peuvent prendre en compte le passage d'un cas vers l'autre.

Etat d'énergie	Cas (a) de Hund		Cas (b) de Hund	
	Nombre quantique	Poids statistique	Nombre quantique	Poids statistique
électronique	Λ	$(2 - \delta_{0,\Lambda})(2S + 1)$	Λ	$(2 - \delta_{0,\Lambda})(2S + 1)$
sous-électronique	Ω et Σ	-	non défini	-
vibrationnel	v	1	v	1
rotationnel	J	$2J + 1$	N	$2N + 1$
sous-rotationnel	non défini	-	J	$2J + 1$

Tableau A.II.2 : Descriptions de l'organisation des niveaux d'énergie dans les cas (a) et (b) de Hund

2. 1. 4. Autres cas de couplage

Il existe d'autres cas de couplage plus rares mentionnés par Hund. On peut signaler notamment les cas (c) et (d) de Hund.

- ★ Le cas (c), qui concerne surtout les molécules lourdes, est le cas où le couplage spin-orbite est dominant par rapport au couplage avec l'axe internucléaire. $\bar{\Lambda}$ et $\bar{\Sigma}$ ne sont alors pas reliés à $\bar{\Omega}$.
- ★ Le cas (d) de Hund ne se rencontre que pour des petites molécules ayant une faible distance internucléaire comme H_2 . Dans ce cas, le moment cinétique orbital \bar{L} est découplé de l'axe internucléaire mais fortement couplé au moment cinétique de rotation des noyaux \bar{R} .

2. 1. 5. Dédoublément Λ

En l'absence de rotation, les valeurs du nombre quantique M_L , $+\Lambda$ et $-\Lambda$, correspondent au même nombre quantique Λ si $\Lambda \neq 0$ (section 1.2.1). Cette dégénérescence est levée par la rotation de la molécule et est nommée *dédoublément Λ* . Par conséquent, à chaque état de nombre quantique J correspondent deux niveaux d'énergie souvent notés e et f . Ce dédoublément peut être considéré comme la marque d'un découplage plus marqué du moment cinétique orbital. En effet, plus la molécule tourne vite et plus l'interaction entre la rotation des noyaux et le mouvement orbital des électrons est important.

Le phénomène est particulièrement marqué pour les états Π ($\Lambda = 1$). Néanmoins, ces écarts d'énergie restent faibles (de quelques centièmes à quelques dixièmes de cm^{-1} pour un état rovibrationnel $B^3\Pi_g$ de N_2 [Geisen 87]) et le dédoublément Λ est souvent négligé.

2. 2. Population d'un niveau rovibronique

La loi de Boltzmann applicable dans le cadre d'un équilibre définie au Chapitre I par l'équation (A.I.8) donne le rapport des populations de deux niveaux moléculaires i et j , de poids statistiques g_i et g_j et d'énergies internes E_i et E_j :

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} e^{-(E_j - E_i) / kT_{ex}} \quad (\text{A.I.8})$$

Comme nous l'avons vu à la section 1.3.1 du premier chapitre, cette loi permet, d'une part, de caractériser une distribution des populations en équilibre sur les niveaux énergétiques électroniques, vibrationnels ou rotationnels, et, d'autre part, de définir une température caractéristique électronique, T_{elec} , vibrationnelle, T_{vib} et rotationnelle, T_{rot} .

Bien souvent, on veut connaître N_j en fonction de la population totale, N , sur tous les niveaux d'énergie de la molécule, la loi de Boltzmann se réécrit de la manière suivante :

$$\frac{N_j}{N} = \frac{g_j e^{-E_j / kT_{ex}}}{Q_{trans} Q_{int}} \quad (\text{A.II.23})$$

où Q_{trans} est la fonction de partition de translation et Q_{int} la fonction de partition interne de la molécule qui, conformément à l'approximation de Born-Oppenheimer, peut s'écrire comme le produit des fonctions de partition électronique, Q_{elec} , vibrationnelle, Q_{vib} , et rotationnelle, Q_{rot} .

Ainsi, en supposant que l'équilibre décrit par la loi de Boltzmann soit vérifié pour chacun des modes de stockage de l'énergie, l'équation (A.II.23) permet d'exprimer les populations de chaque niveau d'énergie par rapport à la population totale de l'état de plus haute énergie. La population d'un niveau rovibronique peut alors s'exprimer en fonction de la population totale de la molécule, N . De plus, comme l'indique le tableau A.II.2, l'organisation des niveaux énergétiques diffère entre le cas (a) et (b) de Hund, ce qui conduit à traiter les deux cas séparément.

2. 2. 1. Cas (a) de Hund

Les populations relatives à chacun des niveaux d'énergie sont :

N : nombre total de molécules

$N(e)$: nombre de molécules dans l'état électronique e

$N(e, \Sigma)$: nombre de molécules dans le sous-état électronique Σ

$N(e, \Sigma, v)$: nombre de molécules dans le niveau vibrationnel v

$N(e, \Sigma, v, J)$: nombre de molécules dans le niveau rotationnel J

$N(e, \Sigma, v, J, p)$: nombre de molécules ayant une parité positive ou négative

Pour une molécule diatomique, Tatum a calculé les rapports de ces populations dont les expressions sont données dans le tableau A.II.3 [Tatum 67]. Ces expressions, valables pour des molécules hétéronucléaires et homonucléaires, conduisent à définir le terme Φ qui rend compte de la particularité de ces deux types de molécules. Ainsi, Φ vaut $\frac{1}{2}$ pour une molécule hétéronucléaire mais dépend du spin nucléaire, I (section 1.2.5), et de la symétrie du niveau rotationnel suivant la permutation des deux noyaux pour une molécule homonucléaire. Dans ce cas, les valeurs de Φ sont telles que pour :

- I entier : $\Phi = (I + 1)/(2I + 1)$ pour un niveau symétrique (s) et $\Phi = I / (2I + 1)$ pour un niveau antisymétrique (a)
- I demi-entier : $\Phi = I / (2I + 1)$ pour un niveau (s) et $\Phi = (I + 1)/(2I + 1)$ pour un niveau (a)

Enfin, nous pouvons noter que la température caractéristique des sous-états électroniques Σ est la température de rotation car ce sont les mêmes collisions qui assurent les deux types de peuplement (collisions avec les espèces lourdes).

Rapport des populations	Loi de Boltzmann
$\frac{N(e)}{N}$	$\frac{2(2S + 1) e^{-(hc/kT_{\text{elec}})T_e}}{Q_{\text{elec}}}$
$\frac{N(e, \Sigma)}{N(e)}$	$\frac{e^{-(hc/kT_{\text{rot}})A\Lambda\Sigma}}{\sum_{\Sigma=-S}^S e^{-(hc/kT_{\text{rot}})A\Lambda\Sigma}}$
$\frac{N(e, \Sigma, v)}{N(e, \Sigma)}$	$\frac{e^{-(hc/kT_{\text{vib}})G(v)}}{Q_{\text{vib}}}$
$\frac{N(e, \Sigma, v, J)}{N(e, \Sigma, v)}$	$\frac{(2J + 1) e^{-(hc/kT_{\text{rot}})F(J)}}{Q_{\text{rot}}}$
$\frac{N(e, \Sigma, v, J, p)}{N(e, \Sigma, v, J)}$	Φ

Tableau A.II.3 : Expressions des rapports des populations relatifs à l'équilibre pour chaque niveau d'énergie pour le cas (a) de Hund d'après [Tatum 67]

L'expression de la population d'un niveau rovibronique par rapport à la population totale de l'état électronique est donc :

$$\frac{N(e, \Sigma, v, J, p)}{N} = \frac{2\Phi(2S + 1)(2J + 1) \exp\left\{-\frac{hc}{k} \left[\frac{T_e}{T_{\text{elec}}} + \frac{G(v)}{T_{\text{vib}}} + \frac{(A\Lambda\Sigma + F(J))}{T_{\text{rot}}} \right]\right\}}{Q_{\text{elec}} Q_{\text{vib}} Q_{\text{rot}} \sum_{\Sigma=-S}^S \exp\left[-\frac{hc}{kT_{\text{rot}}} A\Lambda\Sigma\right]} \quad (\text{A.II.24})$$

2. 2. 2. Cas (b) de Hund

De manière analogue au cas précédent, nous définissons les populations suivantes :

N : nombre total de molécules

$N(e)$: nombre de molécules dans l'état électronique e

$N(e, v)$: nombre de molécules dans l'état vibrationnel v

$N(e, v, N)$: nombre de molécules dans le niveau rotationnel N

$N(e, v, N, J)$: nombre de molécules dans le sous-niveau rotationnel J

$N(e, v, N, J, p)$: nombre de molécules ayant une parité positive ou négative

Les rapports des populations dans ce cas de couplage se déduisent également des travaux de Tatum et sont donnés dans le tableau A.II.4 [Tatum 67]. De même que pour le cas (a) de Hund, ces expressions sont valables dans le cas de molécules hétéronucléaires et homonucléaires.

Rapport des populations	Loi de Boltzmann	
	Etat Σ ($\Lambda = 0$)	Autres états ($\Lambda \neq 0$)
$\frac{N(e)}{N}$	$\frac{(2S+1) e^{-(hc/kT_{elec})I_e}}{Q_{elec}}$	$\frac{(2S+1) e^{-(hc/kT_{elec})I_e}}{Q_{elec}}$
$\frac{N(e, v)}{N(e)}$	$\frac{e^{-(hc/kT_{vib})G(v)}}{Q_{vib}}$	$\frac{e^{-(hc/kT_{vib})G(v)}}{Q_{vib}}$
$\frac{N(e, v, N)}{N(e, v)}$	$\frac{2\Phi(2N+1) e^{-(hc/kT_{rot})F(N)}}{Q_{rot}}$	$\frac{(2N+1) e^{-(hc/kT_{rot})F(N)}}{Q_{rot}}$
$\frac{N(e, v, N, J)}{N(e, v, N)}$	$\frac{2J+1}{(2S+1)(2N+1)}$	$\frac{2J+1}{(2S+1)(2N+1)}$
$\frac{N(e, v, N, J, p)}{N(e, v, N, J)}$	1	Φ

Tableau A.II.4 : Expressions des rapports des populations relatifs à l'équilibre pour chaque niveau d'énergie pour le cas (b) de Hund d'après [Tatum 67]

Comme le montre ce tableau, une distinction est faite entre l'état Σ ($\Lambda = 0$) et les autres états. On le comprend aisément en soulignant l'absence de dédoublement Λ pour un état Σ pour le premier et le dernier terme du tableau A.II.4. Pour l'expression du rapport $\frac{N(e, v, N)}{N(e, v)}$, une analyse plus fine est nécessaire. En effet, le terme supplémentaire (2Φ) introduit dans l'expression de ce rapport dans le cas d'un état Σ provient de l'absence de dégénérescence mais aussi de l'influence du spin nucléaire dans le cas d'une molécule homonucléaire. Les niveaux rotationnels N d'un état Σ d'une molécule aux noyaux identiques sont soit

symétriques, soit antisymétriques. Ainsi, si I est entier, le poids statistique sur tous ces niveaux vaut respectivement, $(2I + 1)(I + 1)(2S + 1)(2N + 1)$ et $(2I + 1)I(2S + 1)(2N + 1)$. Cela se généralise par l'expression : $\Phi(2I + 1)^2(2S + 1)(2N + 1)$. Dans ce cas, la fonction de partition rotationnelle s'écrit :

$$Q_{\text{rot}} = (2S + 1)(2I + 1)^2 \left\{ \frac{I}{2I + 1} \sum_{N(a)} \exp\left[-\frac{hc}{kT_{\text{rot}}} F(N)\right] + \frac{I + 1}{2I + 1} \sum_{N(s)} \exp\left[-\frac{hc}{kT_{\text{rot}}} F(N)\right] \right\} \quad (\text{A.II.25})$$

où $N(a)$ et $N(s)$ signifient respectivement que l'on somme sur tous les niveaux rotationnels antisymétriques et symétriques.

Ces deux contributions à Q_{rot} sont approximativement égales à $(kT_{\text{rot}}/2hcB_v)$. Nous retrouvons bien le facteur (2Φ) dans l'expression du rapport $\frac{N(e, v, N)}{N(e, v)}$ pour un état Σ .

L'expression de la population d'un niveau rovibronique par rapport à la population totale de l'état électronique est donc :

$$\frac{N(e, v, N, J, p)}{N} = \frac{2\Phi(2J + 1)\exp\left\{-\frac{hc}{k}\left[T_e/T_{\text{élec}} + G(v)/T_{\text{vib}} + F(N)/T_{\text{rot}}\right]\right\}}{Q_{\text{élec}}Q_{\text{vib}}Q_{\text{rot}}} \quad (\text{A.II.26})$$

3. Transitions radiatives

Les électrons gravitant autour du noyau d'un atome ou d'une molécule peuvent donc occuper différents niveaux d'énergie. L'interaction rayonnement-matière conduit au passage des électrons d'une position à une autre, autrement dit à des transitions. Ces dernières font l'objet de ce paragraphe.

Dans la suite du texte, bien que toutes les transitions aient lieu aussi bien dans le cas d'une molécule que d'un atome, par souci de clarté, nous parlons uniquement de transition atome - photon.

3. 1. Description qualitative

Notre but n'est évidemment pas de donner une description exhaustive des processus d'interaction entre atomes et photons mais d'introduire d'une manière simple les plus fondamentaux ainsi que ceux concernant notre étude. Pour ce faire, nous avons classé ces transitions en fonction du nombre de photons impliqués.

3. 1. 1. Transitions à un photon : Absorption et émission

En présence d'un champ électromagnétique, un atome peut effectuer une transition d'un état stationnaire initial d'énergie E_i à un état final d'énergie E_j . Si la transition se fait vers une énergie plus grande que celle de l'état initial, le processus s'appelle *absorption d'un photon*. Dans le cas réciproque d'une transition vers un état de plus basse énergie, il s'agit du processus d'*émission d'un photon*. Le résultat fondamental de la mécanique quantique est que la fréquence optique ν_{ji} du photon échangé est donnée par :

$$h\nu_{ji} = E_j - E_i \quad (\text{A.II.27})$$

Cette équation se réécrit en fonction du nombre d'onde exprimé en cm^{-1} :

$$hc\bar{\nu}_{ji} = E_j - E_i \quad (\text{A.II.28})$$

Les trois processus 'élémentaires' d'interaction du rayonnement électromagnétique avec un système atomique sont les suivants :

- **Emission spontanée**

Dans ce processus un atome effectue spontanément une transition d'un état excité E_j vers un état de moindre énergie E_i en émettant un quantum d'énergie $h\nu_{ji}$. L'émission spontanée a la propriété d'être isotrope, l'instant de l'émission étant aléatoire. Si de nombreux atomes se trouvent simultanément dans un même état excité, l'émission collective sera donc étalée dans le temps : c'est le phénomène de fluorescence. Le temps caractéristique τ de désexcitation des atomes est appelé durée de vie moyenne de l'état excité et lorsque ce temps est long à l'échelle atomique (quelques millisecondes), on dit que le niveau supérieur est métastable.

- **Absorption**

Si le milieu atomique est soumis à un champ électromagnétique et que des photons d'énergie $h\nu_{ij}$ sont présents, l'atome peut en absorber un et se trouver ainsi porté de l'état E_i vers l'état d'énergie supérieure E_j . Il y a disparition d'un quantum du champ au profit du système atomique.

- **Emission stimulée**

C'est le processus réciproque du précédent. En présence d'un champ électromagnétique, un photon d'énergie précisément égale à $h\nu_{ji}$ induit un atome à effectuer une transition du niveau E_j vers le niveau E_i . Dans ce cas, l'atome émet un second photon dont, non seulement la fréquence mais toutes les autres caractéristiques (direction, phase, polarisation, ...) sont identiques à celles du photon inducteur. Cette création d'un second photon résulte d'un couplage entre l'onde incidente et le système atomique. Ainsi, au lieu d'être atténué comme pour le processus d'absorption, le rayonnement incident est donc amplifié.

Le diagramme de la figure A.II.2 représente schématiquement ces trois phénomènes. En regard de chaque type de transition est porté le coefficient d'Einstein représentant la probabilité de la transition considérée par atome et par unité de temps. $\rho(\nu)$ désigne la densité spectrale d'énergie du rayonnement.

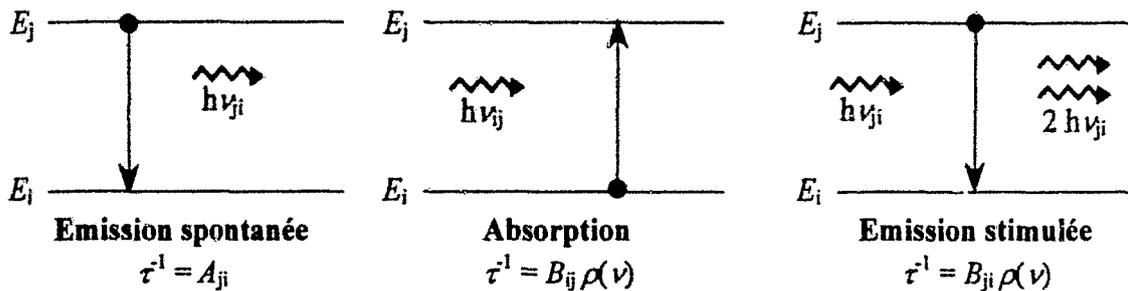


Figure A.II.2 : Transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie impliquant un photon

D'après ces définitions, il apparaît que les processus d'absorption et d'émission stimulée s'effectuent avec une probabilité directement proportionnelle, au coefficient B_{ij} et B_{ji} près, à l'intensité du champ incident, ce qui n'est pas le cas de l'émission spontanée.

Les trois coefficients d'Einstein sont reliés entre eux par les deux équations suivantes :

$$g_i B_{ij} = g_j B_{ji} \quad (\text{A.II.29})$$

$$A_{ji} = 8\pi h \bar{\nu}_{ji}^3 B_{ji} \quad (\text{A.II.30})$$

A_{ji} est exprimé en $[s^{-1}]$ tandis que B_{ij} et B_{ji} en $[J^{-1} \cdot m^3 \cdot Hz \cdot s^{-1}]$. Les poids statistiques g_i et g_j représentent la dégénérescence des états considérés.

3. 1. 2. Transitions à plusieurs photons

Des processus plus complexes peuvent également se produire, dans lesquels le nombre de photons impliqués augmente ou diminue de plusieurs unités en respectant, bien sûr le principe de conservation de l'énergie entre l'état final et initial du système (atomes + photons). De tels processus sont appelés multiphotoniques.

Nous nous sommes limités à la description de processus à plusieurs photons couramment impliqués dans les méthodes spectroscopiques de diagnostics : la *diffusion* et l'*absorption à deux photons*.

- **Processus de diffusion**

Dans ce type de processus, globalement, un photon est absorbé tandis qu'un autre est émis. Plus particulièrement, l'absorption d'un photon par l'atome conduit ce dernier au passage d'un niveau d'énergie E_i à un niveau *virtuel*, c'est-à-dire un niveau qui n'est pas stable, d'énergie E_k . Suivant qu'il y a changement de fréquence entre les deux photons ou non, on distingue deux types de diffusion :

- ★ Lorsqu'il n'y pas de changement de fréquence, autrement dit l'atome ou la molécule ne change pas d'état, la diffusion est élastique et se nomme : *diffusion Rayleigh*.

- ★ Dans le cas contraire, l'atome ou la molécule change d'état et l'on parle de diffusion inélastique, qui est alors appelée *diffusion Raman*. Et, si le niveau atomique ou moléculaire initial d'énergie E_i , est inférieur ou supérieur en énergie au niveau final, on parle respectivement de diffusion Raman Stokes ($E_i < E_j$) ou *anti-Stokes* ($E_i > E_j$). La lumière diffusée a une fréquence ν_j inférieure à la fréquence initiale, ν_k , dans le premier cas, supérieure dans le second.

Ces différents processus de diffusion d'un photon par un système atomique sont schématisés sur la figure A.II.3.

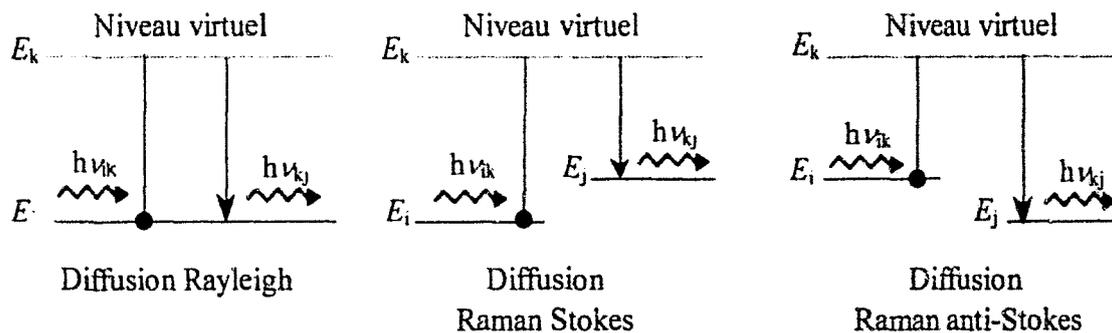


Figure A.II.3 : Représentation schématique des processus de diffusion d'un photon par un atome

- **Absorption à deux photons**

Ce processus est analogue au processus d'absorption décrit à la section 3.1.1. A présent, le rayonnement auquel est soumis l'atome est suffisamment intense pour que celui-ci absorbe deux photons au lieu d'un. Ces photons peuvent avoir des fréquences égales ou différentes. De plus, comme dans un processus de diffusion, l'atome atteint un niveau d'énergie virtuel. Si l'on considère le passage d'un atome d'un état initial d'énergie E_i à un état final d'énergie supérieure E_j , par absorption de deux photons d'énergie $h\nu_k$ et $h\nu_j$, le principe de la conservation de l'énergie donne :

$$E_j - E_i = h(\nu_k + \nu_j) \quad (\text{A.II.31})$$

La figure A.II.4 donne le schéma de ce processus d'absorption à deux photons.

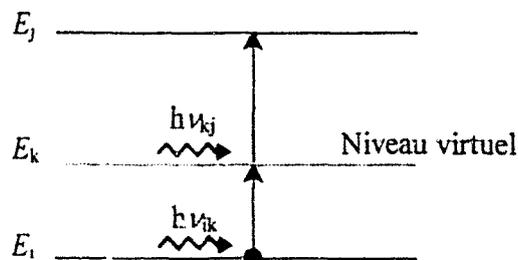


Figure A.II.4 : Représentation schématique de l'absorption à deux photons

Il est à noter que de nombreuses techniques de diagnostic spectroscopique, citées au Chapitre I, utilisent ces phénomènes d'interaction en les couplant dans certains cas (FIL à un et deux photons, DRASC, SOE, ...).

3. 2. Transitions permises et interdites

Les transitions radiatives décrites précédemment entre états sont répertoriées en deux catégories :

- les transitions *permises* à probabilité élevée (durée de vie de la transition $\tau \sim 10^{-8}$ s, notée : \leftrightarrow),
- les transitions *interdites* à très faible probabilité (durée de vie de la transition de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-2} s, notée : \leftrightarrow).

Les transitions ne se produisent pas entre tous les états d'un système atomique ou moléculaire. Ainsi, des transitions quelconques entre n'importe quels états ne sont en général pas permises. Les règles déterminant les possibilités de transition sont appelées *règles de sélection*. Dans le cas des molécules, ces dernières sont en partie régies par les propriétés de symétrie que nous allons d'abord exposer.

3. 2. 1. Propriétés de symétrie

Les molécules vérifient de par leurs configurations géométriques un certain nombre de propriétés de symétrie. Ces propriétés ont des conséquences directes sur les grandeurs physiques attachées à la molécule et sont, comme nous l'avons vu dans le cas du spin nucléaire (section 1.2.5), à l'origine de la dégénérescence des niveaux énergétiques ou encore des transitions radiatives interdites. Pour une molécule diatomique, les deux opérations de symétrie importantes sont :

- ★ la réflexion par rapport à un plan passant par l'axe internucléaire : les signes + ou - sont utilisés pour désigner si une grandeur est respectivement symétrique ou antisymétrique,
- ★ l'inversion par rapport au centre de symétrie pour une molécule homonucléaire (c'est-à-dire la permutation des noyaux) :
 - dans l'espace rotationnel, les symboles *s* et *a* désignent respectivement la symétrie ou l'antisymétrie par rapport à cette transformation,
 - dans l'espace vibrationnel et électronique, les symboles *g* (pour 'gerade' en allemand) et *u* (pour 'ungerade' en allemand) sont utilisés à la place des symboles *s* et *a* définis précédemment.

Notons que dans le cas des atomes, les symboles *o* (pour 'odd' en anglais) et *e* (pour 'even' en anglais) sont employés pour désigner les états pairs et impairs suivant le caractère symétrique ou antisymétrique de la fonction d'onde électronique par rapport à une réflexion.

• Molécules hétéronucléaires

- ★ Cas des états Σ ($\Lambda = 0$) :

- Un état Σ^+ est un état dont les niveaux de rotation pairs sont positifs (+) et les niveaux impairs négatifs (-).
- Un état Σ^- est un état dont les niveaux de rotation pairs sont négatifs (-) et les niveaux impairs positifs (+).

★ Cas des états $\Pi, \Delta, \Phi, \dots (\Lambda \neq 0)$:

Contrairement aux états Σ , les niveaux de rotation de ces états sont doubles (dédoublé Λ). Une des composantes Λ est alors positive et l'autre négative pour un niveau rotationnel donné et la situation est inversée pour le niveau suivant.

- **Molécules homonucléaires**

Les mêmes règles que pour les molécules hétéronucléaires sont applicables mais le caractère symétrique (indice g) ou antisymétrique (indice u) du niveau de rotation complète la notation.

- Un état Σ_g^+ est un état dont les niveaux de rotation pairs sont positifs et symétriques et les niveaux impairs négatifs et antisymétriques.
- Un état Σ_u^+ est un état dont les niveaux de rotation pairs sont positifs et antisymétriques et les niveaux impairs négatifs et symétriques.

3. 2. 2. Règles de sélection

Les règles de sélection fixent les transitions autorisées ainsi que le nombre entier d'unités dont peut varier chaque nombre quantique pour la transition considérée. Les règles de sélection données dans cette section s'appliquent à des transitions dipolaires électriques.

3. 2. 2. a Transitions atomiques

- **Cas des transitions à un photon**

Dans le cas de transitions dipolaires électriques à un photon, les règles générales sont :

- $\Delta J = 0, \pm 1$ avec la restriction : $J = 0 \leftrightarrow J = 0$
- Seules les transitions entre un état symétrique et un état antisymétrique sont permises :
 - $o \leftrightarrow e$
 - $o \leftrightarrow o$
 - $e \leftrightarrow e$
- $\Delta L = 0, \pm 1$ avec la restriction : $L = 0 \leftrightarrow L = 0$
- $\Delta S = 0$

Notons que ces deux dernières conditions peuvent être transgressées lorsque le couplage (\vec{L}, \vec{S}) n'est pas pur.

- **Cas des transitions à deux photons**

Les deux processus impliquant deux photons que nous avons exposés à la section 1.2.2, peuvent schématiquement être décomposés en deux transitions à un photon. En effet, dans les deux cas, l'absorption d'un photon par un atome porte celui-ci sur un niveau virtuel. Cette 'première transition' suit les règles énoncées précédemment. Lors de l'émission ou l'absorption du deuxième photon, les règles sont également les mêmes. Ainsi, il est à présent possible de passer d'un état symétrique à un autre état symétrique par l'intermédiaire d'un

niveau virtuel antisymétrique. Globalement pour les transitions à deux photons, les règles de sélection sont :

- $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$
- $o \leftrightarrow o ; e \leftrightarrow e ; o \leftrightarrow e$
- $\Delta L = 0, \pm 2$
- $\Delta S = 0$

3. 2. 2. b Transitions moléculaires

Les transitions moléculaires à deux photons dépassent le cadre de notre étude, aussi nous nous limitons ici au cas des transitions dipolaires électriques impliquant un seul photon. Le tableau A.II.5 résume les principales règles de sélection pour les cas (a) et (b) de Hund.

	Cas (a) de Hund	Cas (b) de Hund
ΔJ	$0, \pm 1$; restrictions : $J = 0 \leftrightarrow J = 0$ et $\Delta J = 0$ pour $\Delta \Omega = 0$	$0, \pm 1$; restriction : $J = 0 \leftrightarrow J = 0$
$\Delta \Lambda$	$0, \pm 1$; $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$	$0, \pm 1$; $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$
ΔS	0	0
$\Delta \Sigma$	0	non défini
$\Delta \Omega$	$0, \pm 1$	non défini
ΔN	non défini	$0, \pm 1$; $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ interdite pour $\Delta N = 0$

Tableau A.II.5 : Règles de sélection appliquées aux différents nombres quantiques définissant les cas (a) et (b) de Hund

A ces règles générales, il faut ajouter :

→ les règles concernant le dédoublement Λ

- Pour $\Lambda \neq 0$: $+ \leftrightarrow -$
- Pour $\Delta J = 0$: $e \leftrightarrow f$
- Pour $\Delta J = \pm 1$: $e \leftrightarrow e, f \leftrightarrow f$

→ les règles concernant les molécules homonucléaires

Ces molécules ne possédant pas de moments dipolaires permanents, les transitions rotationnelles et rovibrationnelles sont interdites : $s \leftrightarrow s, a \leftrightarrow a$ et $g \leftrightarrow u$

3. 3. Probabilité de transition radiative

Comme nous l'avons vu à la section 3.1.1, les processus d'interaction rayonnement - matière s'effectuent avec une certaine probabilité de transition ou coefficient d'Einstein. Suivant le processus, ces coefficients permettent de rendre compte du peuplement et du dépeuplement des niveaux d'énergie i et j considérés. Les expressions des coefficients d'Einstein, données par les équations (A.II.29) et (A.II.30), peuvent être développées et reliées à certains paramètres de la molécule.

Si l'on considère la transition d'un état d'énergie E_j vers un état d'énergie inférieure E_i , il est possible d'écrire le coefficient d'Einstein d'émission spontanée, A_{ji} , en fonction du moment dipolaire électrique :

$$A_{ji} = \frac{64\pi^4}{3h} \bar{\nu}_{ji}^3 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\bar{R}_{ji}|^2}{g_j} \quad (\text{A.II.32})$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide.

$|\bar{R}_{ji}|$ représente le moment de transition qui s'écrit en mécanique quantique :

$$|\bar{R}_{ji}| = \left| \langle \Psi_j | \bar{\mu} | \Psi_i \rangle \right| \quad (\text{A.II.33})$$

avec $\bar{\mu}$ le moment dipolaire électrique défini par : $\bar{\mu} = \sum_i q_i \bar{r}_i$

q_i et \bar{r}_i sont la charge et le vecteur position des particules de la molécule.

De même, si l'on considère la transition d'un état d'énergie E_i vers un état d'énergie supérieure E_j , le coefficient d'Einstein d'absorption, B_{ij} , s'exprime en fonction du moment dipolaire électrique :

$$B_{ij} = \frac{8\pi^3}{3h^2 c} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\bar{R}_{ij}|^2}{g_i} \quad (\text{A.II.34})$$

La quantité $|\bar{R}_{ji}|^2$ représente la probabilité de transition. En faisant certaines hypothèses (séparation des termes vibrationnels des termes rotationnels), cette probabilité peut se décomposer comme suit :

$$|\bar{R}_{ji}|^2 = |R_{ev}(r)|^2 S_{JJ'} \quad (\text{A.II.35})$$

où $|R_{ev}(r)|^2$ ne dépend que de la transition électronique et des niveaux de vibration impliqués et $S_{JJ'}$ est le *facteur de Höln-London* c'est-à-dire la probabilité de transition purement rotationnelle. J' et J'' sont respectivement les nombres quantiques rotationnels du niveau d'énergie supérieure E_j et de plus basse énergie E_i .

Les termes $S_{JJ'}$ dépendent du nombre quantique de rotation du niveau de départ (J' en émission et J'' en absorption) et, suivant le cas, de la constante de couplage spin - orbite Y . Ces facteurs ont été calculés par de nombreux auteurs et pour de nombreuses transitions électroniques. Les facteurs de Höln-London utilisés dans ce mémoire sont extraits de l'ouvrage de I. Kovacs [Kovacs 69]. Ces termes doivent satisfaire la règle de normalisation suivante :

$$\sum_J S_{JJ'}(J) = (2J + 1) \quad (\text{A.II.36})$$

où $J = J'$ en émission et $J = J''$ en absorption.

L'équation (A.II.35) peut encore se décomposer. Ainsi, suivant le *principe de Franck-Condon*, la distance internucléaire est supposée peu varier durant la transition, le terme électronique devient :

$$|R_{ev}(r)|^2 = q_{v'v''} |R_e(\bar{r}_{v'v''})|^2 \quad (\text{A.II.37})$$

avec v' et v'' , respectivement, les nombres quantiques de vibration de l'état d'énergie supérieure et inférieure et $q_{v'v''}$ le *facteur de Franck-Condon* ou encore appelé intégrale de recouvrement défini par :

$$q_{v'v''} = |\langle v' | v'' \rangle|^2 \quad (\text{A.II.38})$$

Ces intégrales peuvent être déterminées numériquement ou expérimentalement et sont données dans la littérature pour de nombreuses transitions moléculaires. En particulier, dans le cas de la molécule d'azote, ces facteurs sont donnés par [Loftus 77, Gilmore 92].

Le terme $|R_e(\bar{r}_{v'v''})|^2$ représente la probabilité du moment de transition électronique avec $\bar{r}_{v'v''}$ le premier moment r -centroïde représentant la distance internucléaire moyenne associée à la transition $v'-v''$ et défini par :

$$\bar{r}_{v'v''} = \frac{\langle v' | r | v'' \rangle}{\langle v' | v'' \rangle} \quad (\text{A.II.39})$$

On peut montrer que le moment de transition électronique s'exprime en fonction de ce terme [Nicholls 74] :

$$|R_e(\bar{r}_{v'v''})|^2 = \sum_i a_i (\bar{r}_{v'v''})^i \quad (\text{A.II.40})$$

avec a_i un coefficient ajustable empiriquement.

Les r -centroïdes se déterminent numériquement ou expérimentalement, les coefficients a_i sont très souvent le résultat de l'ajustement d'un polynôme de degré plus ou moins élevé sur des données expérimentales obtenues par spectrométrie.

Ainsi, en combinant les équations (A.II.32) et (A.II.35), et en exprimant la dégénérescence g_j de l'état rovibronique, le coefficient d'Einstein d'émission spontanée s'écrit :

$$A_{ji} = \frac{64\pi^4}{3h} \bar{\nu}_{ji}^3 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|R_{ev}(r)|^2}{(2-\delta_{0,\Lambda})(2J+1)} S_{JJ'} \quad (\text{A.II.41})$$

De la même manière, avec les équations (A.II.34) et (A.II.35), nous obtenons l'expression du coefficient d'Einstein d'absorption :

$$B_{ij} = \frac{8\pi^3}{3h^2 c} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|R_{ev}(r)|^2}{(2-\delta_{0,\Lambda})(2J''+1)} S_{JJ''} \quad (\text{A.II.42})$$

En pratique la grandeur donnée dans la littérature est la somme de tous les carrés des moments dipolaires électroniques sur tout les niveaux d'énergie électronique définie par :

$$\sum_{\nu} |R_{\text{ev}}(r)|^2 = (2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''})(2S + 1) |R_{\text{ev}}(r)|^2 \quad (\text{A.II.43})$$

où $\delta_{0, \Lambda' + \Lambda''}$ représente le delta de Kronecker.

Notons que le terme $(2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''})$ est le dédoublement Λ et signifie qu'il y a également doublement du nombre de transitions pour une transition entre deux états Σ . Dans le cas de l'azote ces termes sont donnés [Geisen et al., 1992].

3. 4. Structure des spectres moléculaires : Application à la transition $N_2(B^3\Pi_g, v', J', N' \leftrightarrow A^3\Sigma_u^+, v'', J'', N'')$

Les transitions rovibroniques décrites dans les sections précédentes induisent, compte tenu des règles de sélection, un nombre limité de raies que l'on désigne par des termes bien précis. Nous allons expliciter cette nomenclature pour la transition rovibronique $N_2(B^3\Pi_g, v', J', N' \leftrightarrow A^3\Sigma_u^+, v'', J'', N'')$ qui a une grande importance dans notre travail.

La figure A.II.5 donne une représentation schématique de la structure rotationnelle pour la transition considérée en émission d'après Geisen *et al* [Geisen 87].

L'état électronique inférieur, $A^3\Sigma_u^+$, est décrit par le cas (b) de Hund ($\Lambda = 0$). Les nombres quantiques J'' et N'' (les « '' » désignent toujours l'état de plus basse énergie) sont donc utilisés pour caractériser les niveaux rotationnels.

L'état supérieur, $B^3\Pi_g$, appartient à un cas intermédiaire de Hund mais, comme la constante Y , qui quantifie le couplage spin-orbite, est importante ($Y \sim 26$ pour $v' = 0$), les niveaux rotationnels sont donc décrits par le nombre quantique J' . En pratique, il est judicieux d'appliquer le même formalisme pour désigner les deux états. Pour cela un vecteur fictif \vec{N}' est défini tel que : $\vec{J}' = \vec{N}' + \vec{S}'$, auquel est associé un nombre quantique $N' = J' - 1$ comme le montre la figure A.II.5.

Ainsi, suivant la valeur de $\Delta J = J' - J''$, trois types de branches de rotation sont définies :

- branches P pour lesquelles $\Delta J = -1$,
- branches Q pour lesquelles $\Delta J = 0$,
- branches R pour lesquelles $\Delta J = +1$.

Notons que, comme ΔJ est toujours défini par $J' - J''$, une branche P en émission devient une branche R en absorption.

Toutes les considérations précédentes conduisent à une structure fine composée de 27 branches :

- 9 branches principales telles que $\Delta J = \Delta N$ ($P_{11}, P_{22}, P_{33}, \dots$),
- 18 branches satellites telles que $\Delta J = \Delta N \pm 1$ ($P_{12}, \dots, Q_{12}, \dots, R_{12}, \dots$).

Les indices désignant les différentes branches sont respectivement relatifs aux trois valeurs de Ω et à un des niveaux F_i ($i = 1, 2$ ou 3) se rapportant à une valeur de J'' . Par exemple, la branche P_{12} signifie que $\Omega = 0$ (première valeur de Ω) et J'' correspond à un niveau rotationnel F_2 ($J'' = N''$), de même Q_{23} indique que $\Omega = 1$ (deuxième valeur de Ω) et J'' correspond à un niveau F_3 ($J'' = N'' - 1$). Les 27 branches sont ainsi identifiées.

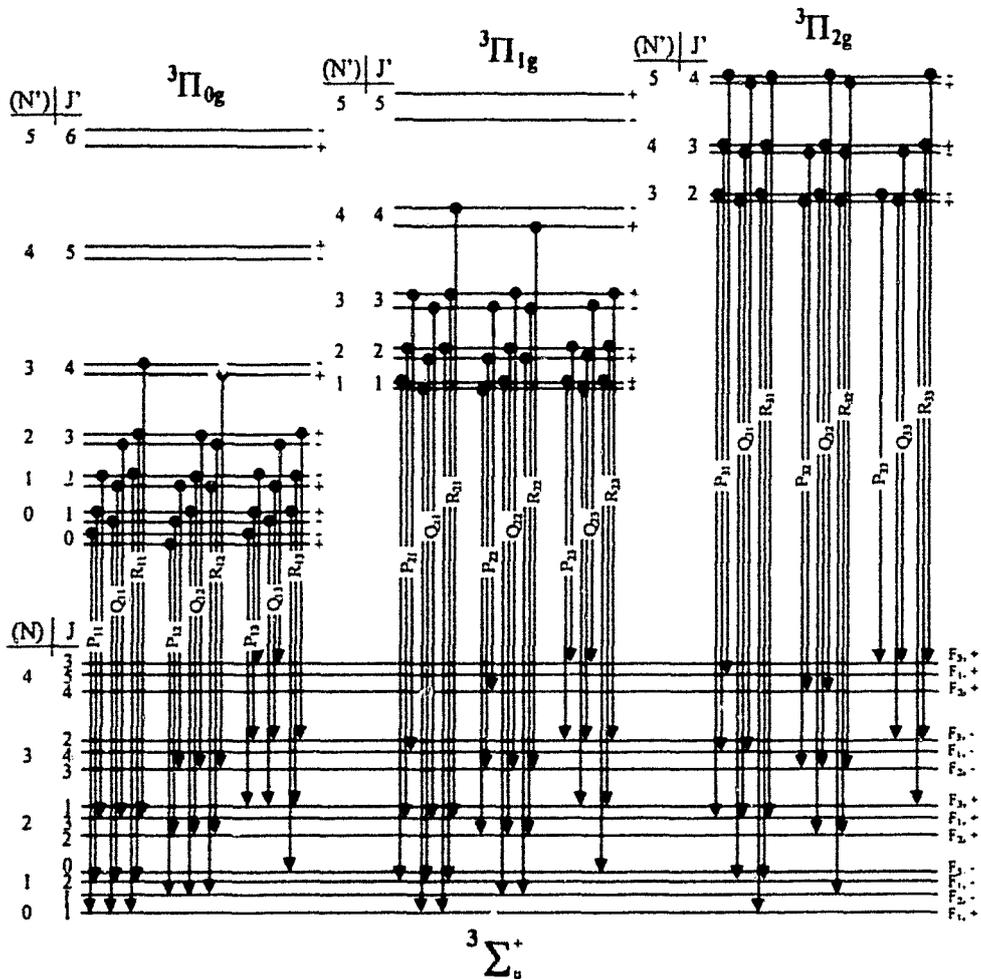


Figure A.II.5 : Représentation schématique de la structure rotationnelle de la transition $N_2(B^3\Pi_g \leftrightarrow A^3\Sigma_u^+)$ d'après [Geisen 87]

Enfin, l'ensemble de ces branches forme une bande vibrationnelle et l'ensemble des bandes de même Δv forme une séquence.

4. Conclusion

Ce chapitre permet de poser les bases de spectroscopies atomique et moléculaire nécessaires à l'interprétation d'un spectre d'absorption ou d'émission.

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à définir des niveaux d'énergie électroniques atomiques et moléculaires caractérisés par des nombres quantiques et dégénérés en sous-niveaux. Dans le cas des molécules, des niveaux vibrationnels et rotationnels s'ajoutent ainsi que des structures liées aux spins électronique et nucléaire. En particulier, le moment cinétique du spin électronique se couple de différentes manières aux moments cinétiques orbital et de rotation des noyaux. Ces différents moments s'associent principalement de deux manières et sont décrit par les cas (a) et (b) de Hund. Ces types de couplage influent particulièrement sur l'expression de la population d'un niveau rovibronique qui se calcule, pour chaque cas de couplage, par rapport à la population totale.

Sous l'action d'un champ électromagnétique, les électrons peuvent passer d'un niveau d'énergie atomique ou moléculaire à un autre. Ces transitions obéissent à des règles de sélection souvent dictées par les propriétés de symétrie. De plus, ces transitions s'effectuent avec une certaine probabilité de transition ou coefficient d'Einstein permettant de rendre compte de la durée de vie de l'état considéré.

Toutes ces considérations théoriques vont nous permettre d'extraire les nombreuses informations fournies par les techniques spectroscopiques que nous avons mises en œuvre et qui font l'objet du Chapitre III.

Chapitre III

Diagnostiques spectroscopiques : Dispositifs et méthodologies d'exploitation des données

Les deux objectifs de notre travail sont :

- d'accéder à la densité absolue des espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N(^4S^0)$ pour lesquelles aucune étude n'a été réalisée dans notre milieu de la zone de décharge à la post-décharge lointaine,
- de déterminer la température du gaz en alliant différentes méthodes de mesure.

Dans cette optique, un diagnostic spectroscopique, adapté à chaque information requise, a été mis en œuvre. Ce chapitre expose les dispositifs expérimentaux ainsi que la méthodologie d'exploitation des données résultantes.

La première partie présente la mise en œuvre d'un diagnostic par Spectroscopie Optique d'Emission permettant d'étudier le premier système positif de l'azote en régime stationnaire et non stationnaire.

La Spectroscopie d'Absorption IntraCavité Laser, permettant un diagnostic de l'espèce métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, fait l'objet de la deuxième partie. Cette étude a été menée au *Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble*. Après avoir détaillé le principe de la technique, les méthodes permettant de déduire des spectres d'absorption la densité absolue et les températures rotationnelle et translationnelle de l'espèce considérée sont présentées.

La dernière partie de ce chapitre présente une étude par Fluorescence Induite par Laser menée au *Département de Physique Appliquée de l'Université Technologique d'Eindhoven* (Pays – Bas) portant sur l'espèce $N(^4S^0)$. Le dispositif mis en œuvre est exposé. La densité absolue et la température de translation de l'atome d'azote dans l'état fondamental sont alors déduites du spectre obtenu.

1. Spectroscopie Optique d'Emission

La Spectroscopie Optique d'Emission est tout indiquée pour étudier les émissions caractéristiques de l'IS introduites à la section 1.2.2 du Chapitre I (page 11). Simple de mise en œuvre et non perturbatrice pour le milieu, cette technique va nous permettre :

- d'apprécier la position L_{\max} de l'IS en régime stationnaire au travers des émissions du système (1^+) et ainsi d'obtenir une référence quant à nos conditions expérimentales,
- de déterminer la température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$, assimilée à T_g comme cela sera montré au Chapitre V de ce mémoire, au travers des émissions du système (1^+).

et, dans le cadre de l'étude temporelle du milieu plasma :

- de suivre l'évolution temporelle de $I(1^+)$ et $T_r(1^+)$.

1. 1. Dispositifs d'enregistrement optique

Des contraintes matérielles liées aux disponibilités locales ont imposé l'utilisation de trois types de dispositifs d'enregistrement optique que nous allons décrire.

1. 1. 1. Dispositif (1)

Ce dispositif composé d'une fibre optique, d'un monochromateur à réseau relié à un détecteur CCD a été utilisé pour toutes les études effectuées au *Laboratoire GéPIFRÉM à Lille*. Ce dispositif permet de travailler dans un large domaine spectral (300 – 900 nm) couvrant l'intégralité du domaine des émissions du premier système positif de l'azote et de réaliser des enregistrements rapides dans le temps tout en gardant un rapport signal sur bruit suffisant des spectres.

Les émissions lumineuses sont collectées par une ou deux fibres optiques suivant l'étude. L'utilisation de deux fibres nous permet de suivre l'évolution temporelle des émissions du système (1^+) simultanément dans la zone de décharge et dans l'IS.

Afin de réaliser le diagnostic de la décharge depuis la position $L = 0,03$ m jusqu'à $L = 0,115$ m, des trous distants de 0,005 m ont été percés dans le piège à onde situé en aval de la cavité micro-onde (figure A.I.I, page 8). De plus, de manière à collecter un volume émetteur intégré identique depuis la décharge jusqu'à la PDL, deux pièces en laiton permettant de positionner la fibre optique à une égale distance de la surface du tube à décharge ont été utilisées. Le volume d'intégration des émissions recueillies par la fibre, visualisé sur la figure A.III.1, peut donc être décrit comme un cône tronqué. La résolution spatiale moyenne obtenue est celle définie par un cône tronqué de 2 mm et 10 mm de diamètres et 38 mm de hauteur.

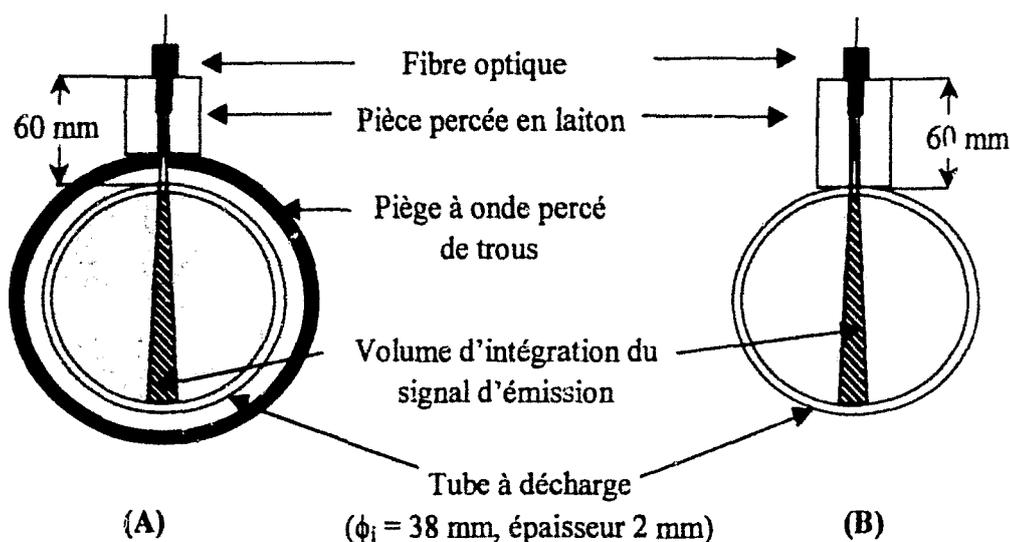


Figure A.III.1 : Schéma du dispositif de prélèvement du signal optique au moyen de la fibre optique dans la zone de décharge (A) et au niveau de la cellule de mesure (B)

La figure A.III.2 présente le schéma du dispositif (1). Le monochromateur utilisé est un Jobin Yvon HR 460 de focale 460 mm et équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. Il est doté de deux réseaux blasés à 500 nm (600 traits/mm) et 250 nm (2400 traits/mm) permettant d'obtenir des résolutions spectrales limites respectivement de 0,2 nm et 0,06 nm.

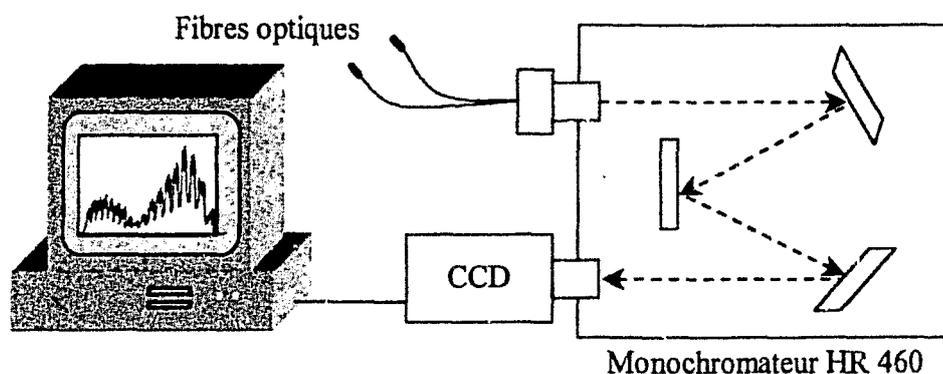


Figure A.III.2 : Schéma du dispositif spectroscopique (1) utilisant le monochromateur HR 460 (deux réseaux de 600 et 2400 traits/mm avec une résolution spectrale limite, respectivement, de 0,2 et 0,06 nm)

1. 1. 2. Dispositif (2)

Les mesures spectroscopiques réalisées au *Laboratoire de Spectrométrie Physique à Grenoble* ont été effectuées avec l'aide de ce dispositif (2) présenté schématiquement par la figure A.III.3. Ce dispositif spectroscopique est constitué d'un monochromateur relié à un photomultiplicateur (PM). Le monochromateur utilisé est un Jobin Yvon HRS 600 de focale 600 mm équipé d'un réseau blasé à 500 nm (1200 traits/mm) permettant de travailler entre 350 et 900 nm. La résolution spectrale, $\Delta\lambda$, obtenue est de 0,03 nm à $\lambda = 770$ nm.

Les émissions lumineuses sont collectées par une fibre optique collimatée positionnée de manière analogue au dispositif (1) (figure A.III.1) à une distance de 12 mm de la surface extérieure du tube à décharge. Le volume d'intégration des émissions recueillies par la fibre peut également être décrit comme un cône tronqué et la résolution spatiale moyenne obtenue est d'environ 4 mm.

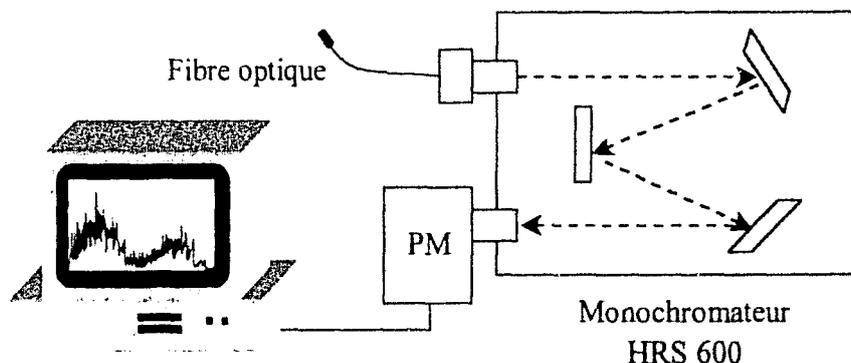


Figure A.III.3 : Schéma du dispositif spectroscopique (2) utilisant le monochromateur HRS 600 (réseau 1200 trait/mm, résolution spectrale 0,03 nm à $\lambda = 770$ nm)

1. 1. 3. Dispositif (3)

Ce dispositif a été mis au point dans le cadre de l'étude réalisée au *Département de Physique Appliquée de l'Université Technologique d'Eindhoven* (Pays – Bas) sur la détection des atomes $N(^4S^0)$ par FIL présentée à la section 3 de ce chapitre. Dans ce cas, nous avons juste réalisé un contrôle de l'intensité des émissions du système (1^+) de manière à apprécier la position de l'IS. La figure A.III.4 représente le dispositif (3) permettant le suivi de l'intensité des émissions du système (1^+).

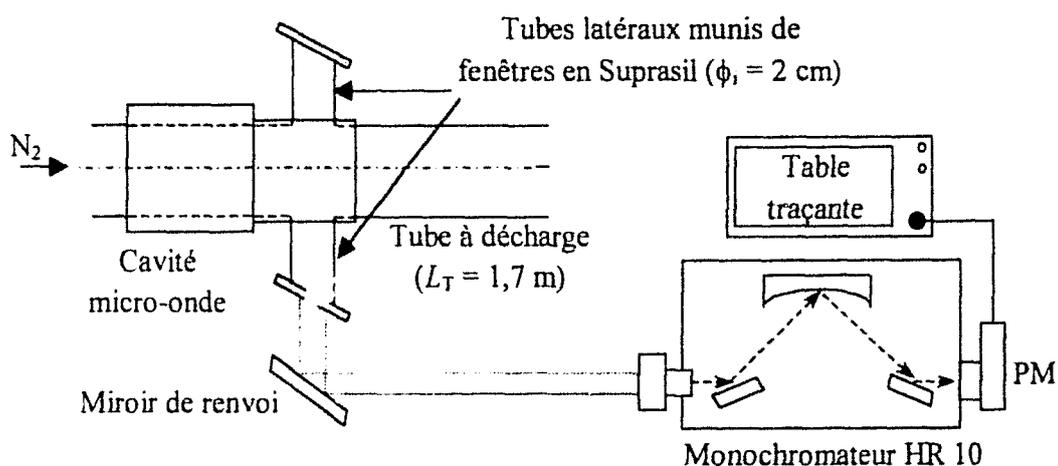


Figure A.III.4 : Schéma du dispositif spectroscopique (3) utilisant le monochromateur HR 10 (réseau 1200 traits/mm, résolution spectrale maximale de 1 nm)

Le spectromètre HR 10 de Jobin Yvon, de distance focale 100 mm et équipé d'un réseau holographique concave de 1200 traits/mm, permet de travailler entre 200 et 750 nm. La résolution spectrale maximale est de 1 nm (largeur des fentes 500 μm) et l'enregistrement se fait à l'aide d'une table traçante. Le prélèvement du signal optique n'a pas pu être effectué à l'aide d'une fibre optique. Un miroir est utilisé pour renvoyer l'image du volume émetteur sur le détecteur.

1. 2. Spectres d'émission du premier système positif de l'azote

La SOE a été mise au point pour étudier les émissions du premier système positif de l'azote en régime stationnaire et non stationnaire. Il convient de préciser le sens que nous donnons à ces deux termes.

La décharge est considérée comme étant stationnaire, c'est-à-dire stable, lorsque la température extérieure de surface du tube ne varie plus à un degré près [Blois 99]. Avant d'atteindre cette stabilisation, la décharge est dite 'non stationnaire'.

1. 2. 1. Spectres d'émission en régime stationnaire

La figure A.III.5 montre le spectre expérimental du système (1^+) obtenu dans le domaine spectral 700 à 800 nm à l'aide du dispositif (1) pour des conditions typiques de décharge ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$, $P_u = 300 \text{ W}$ et $L_T = 1,7 \text{ m}$) à la position $L = 0,03 \text{ m}$.

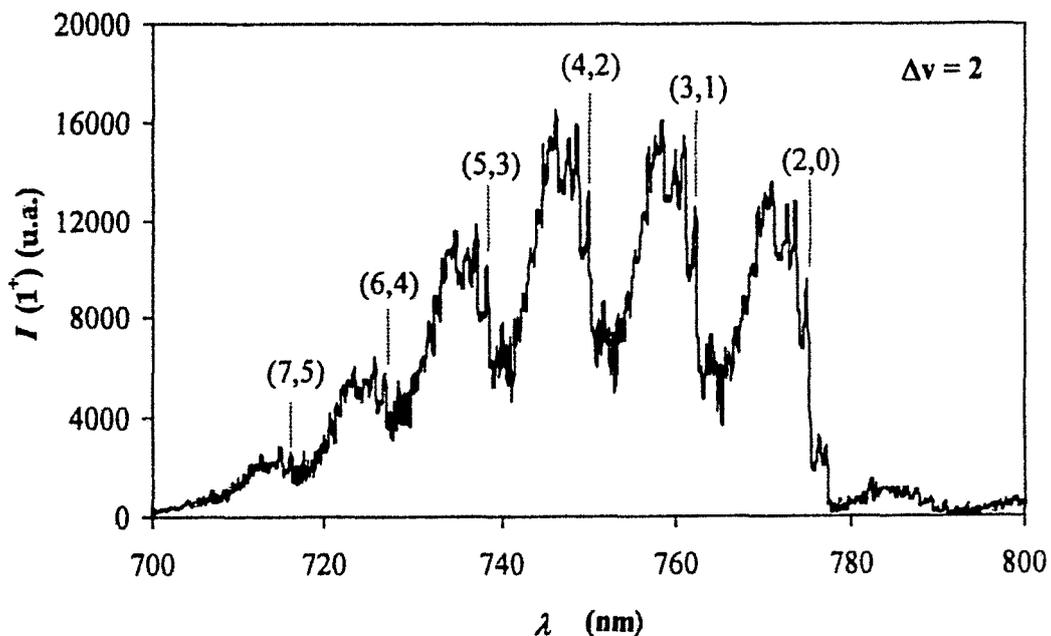


Figure A.III.5 : Spectre expérimental du système (1^+) à la position $L = 0,03 \text{ m}$ et pour les conditions de décharge : $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$, $P_u = 300 \text{ W}$ et $L_T = 1,7$

m

Les différentes têtes de bandes correspondant aux transitions $\Delta v = 2$ sont annotées. En particulier, la transition rovibronique $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ présente l'intérêt d'être peu déformée par le recouvrement des bandes voisines (notamment au niveau des grandes longueurs d'onde). Comme nous le verrons à la section 1.3 de ce chapitre, cette transition va nous permettre de déterminer la température de rotation de l'émetteur $N_2(B^3\Pi_g)$.

La figure A.III.6 montre les spectres d'émission enregistrés dans le domaine spectral 770 – 780 nm visualisant les trois principales têtes des sous-bandes de la transition rovibronique (2,0) du système (1^+) obtenus à l'aide des dispositifs (1) et (2). L'influence de la résolution spectrale du dispositif spectroscopique utilisé est significative, en particulier, pour les rapports des intensités des têtes des sous-bandes notées I_1 , I_2 et I_3 .

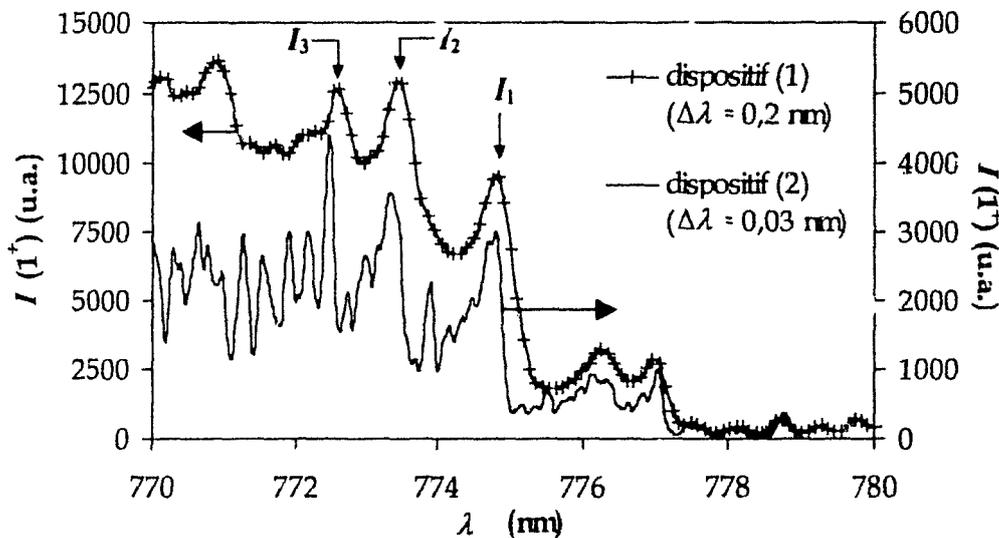


Figure A.III.6 : Spectres expérimentaux du système (1^+) à la position $L = 0,03$ m obtenus à l'aide des dispositifs (1) et (2) ($P_{N_2} = 440$ Pa, $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹, $P_u = 300$ W et $L_T = 1,7$ m)

L'intensité des émissions du système (1^+) est mesurée à partir de la sommation de toutes les contributions dans le domaine spectral 770 – 780 nm de manière à avoir une meilleure précision par rapport à l'amplitude d'une seule tête de sous bande.

1. 2. 2. Spectres d'émission en régime non stationnaire

La SOE a également été mise en œuvre dans le but d'effectuer une analyse temporelle de l'IS au travers des émissions du système (1^+). Cette étude fera en partie l'objet du Chapitre V. Aussi, il est tout d'abord nécessaire de s'assurer de la qualité des spectres d'émission obtenus à l'aide du dispositif (1) au bout d'un temps très court de fonctionnement de la décharge. La figure A.III.7 montre les spectres expérimentaux enregistrés à la position $L = 0,17$ m, c'est-à-dire dans l'IS, aux temps $t = 2$ s et 15 min après l'allumage de la décharge. Les conditions de fonctionnement sont identiques à celles de la figure A.III.6.

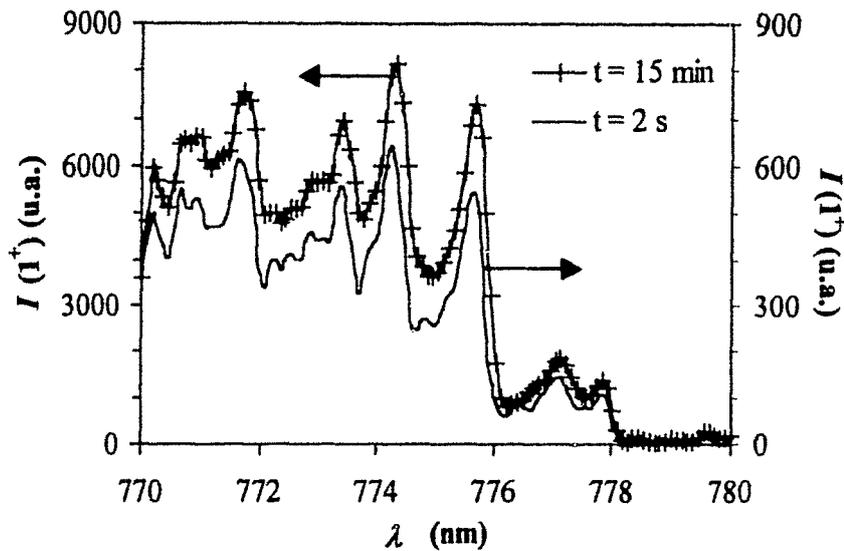


Figure A.III.7 : Spectres expérimentaux du système (I^+) à la position $L = 0,17\text{ m}$,
 2 s et 15 min après l'allumage de la décharge
 ($P_{N_2} = 440\text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5\text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_u = 300\text{ W}$ et $L_T = 1,7\text{ m}$)

Les spectres obtenus à l'aide du dispositif (1) sont donc suffisamment intenses pour permettre une analyse quantitative dès les premières secondes de fonctionnement malgré une diminution importante du signal par rapport à celui obtenu pour un temps plus long. En effet, $I(I^+)$ augmente d'un facteur 10 au bout d'un quart d'heure de fonctionnement.

1. 3. Température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$

La température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ peut être déduite des spectres d'émission. En effet, la forme spectrale du signal évolue en fonction de la température de rotation des molécules. En particulier, cette évolution est plus marquée pour les deux têtes des sous-bandes, I_1 et I_2 . La figure A.III.8 montre ce comportement.

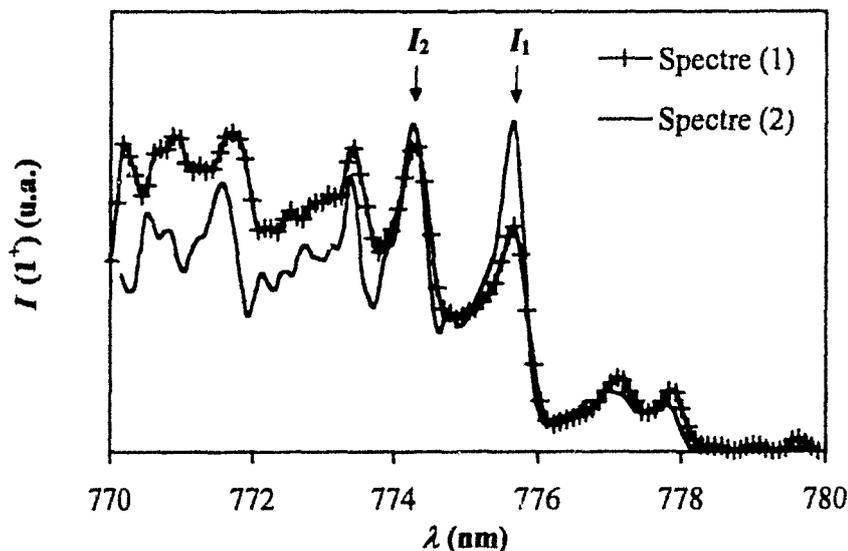


Figure A.III.8 : Influence de $T_r(I^+)$ sur l'intensité des bandes de la transition rovibronique
 $N_2(B^3\Pi_g, v'=2 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v''=0)$ (Spectre 1, Température T_1 , Spectre 2, Température $T_2 < T_1$)

Ainsi, un calcul des spectres pour différentes températures rotationnelles permet de tracer l'évolution du rapport d'intensité des têtes des sous-bandes, I_1/I_2 , en fonction de $T_r(1^+)$. Cette méthode a été développée par Hochard *et al* dans le cas d'une décharge DC et pour un domaine de pression de 13 à 530 Pa [Hochard 94]. La figure A.III.9 présente l'évolution de $T_r(1^+)$ en fonction du rapport I_1/I_2 pour une résolution spectrale de 0,17 nm [Hochard 94].

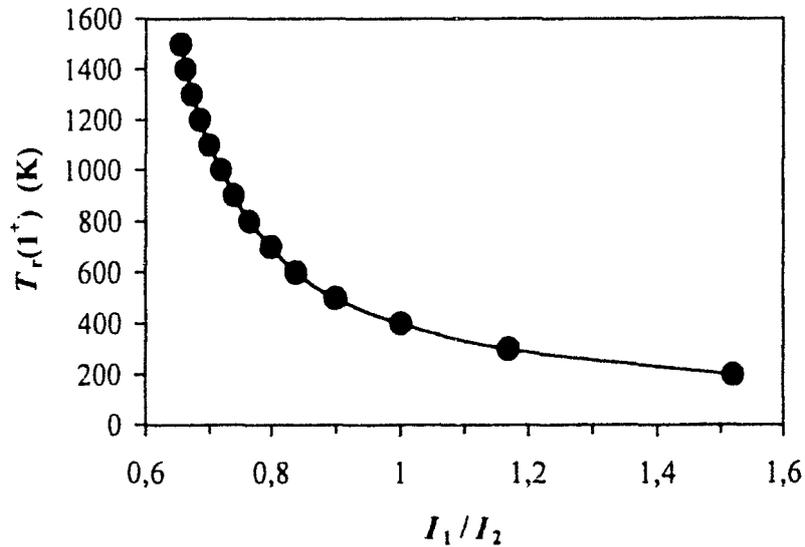


Figure A.III.9 : Rapport I_1/I_2 en fonction de $T_r(1^+)$ pour une résolution du monochromateur de 0,17 nm [Hochard 94]

Cette courbe montre la limite de la méthode à des températures inférieures à 1200 K pour lesquelles la précision sur la valeur du rapport est faible. Comme l'indique la figure A.III.6, le rapport I_1/I_2 évolue suivant la résolution spectrale utilisée, aussi cette courbe éalou est spécifique à une résolution donnée. Notons que la résolution du dispositif (1) est légèrement différente de celle utilisée par Hochard *et al*, respectivement 0,20 nm et 0,17 nm, induisant ainsi une incertitude.

2. Spectroscopie d'Absorption IntraCavité Laser

La spectroscopie d'absorption présente de nombreux avantages permettant une mesure absolue de la concentration de l'espèce considérée, une analyse du profil de raie et de sonder des molécules à longue durée de vie. Ainsi, cette méthode de mesure optique est tout indiquée au diagnostic de l'espèce non émettrice $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ pour laquelle, à ce jour, aucune étude directe dans l'IS n'a été menée à bien. Au regard du manque d'information concernant la molécule $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans notre système et de la difficulté de mettre en œuvre une technique de Fluorescence Induite par Laser, une technique à très hautes sensibilité et résolution spectrale s'imposait. La *Spectroscopie d'Absorption IntraCavité Laser* (ICLAS pour '*IntraCavity Laser Absorption Spectroscopy*' en anglais), développée au début des années 70 [Pakhomycheva 70, Peterson 71], est une technique particulièrement adaptée au diagnostic d'espèces en faible concentration. L'ICLAS a notamment permis de détecter des radicaux tels que H [Vetterhöffer 93], SiH₂ [Campargue 98] et GeH₂ [Campargue 99] dans des décharges DC. Ainsi, une étude par ICLAS a été décidée et concrétisée au *Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble*.

Toute l'étude expérimentale a été effectuée dans les conditions de décharge suivantes : $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $P_e = 300 \text{ W}$. Le tube à décharge d'une longueur totale de 1,7 m est employé.

2. 1. Principe

Avant d'aborder l'étude du phénomène d'absorption IntraCavité Laser, rappelons tout d'abord quelques notions sur les méthodes d'absorption.

2. 1. 1. Absorption classique et multipassage [Hollas 82]

Le principe d'une expérience d'absorption classique est schématisé par la figure A.III.10.

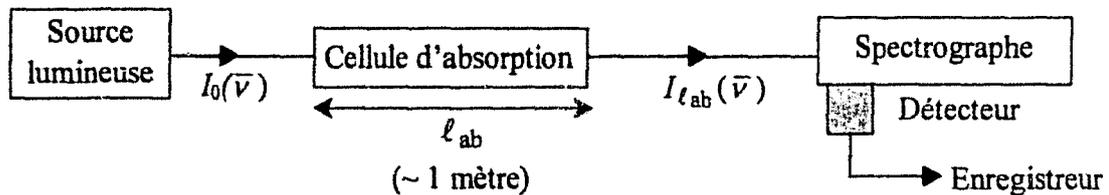


Figure A.III.10 : Schéma de principe d'une expérience d'absorption.

Une radiation d'intensité lumineuse à un nombre d'onde $\bar{\nu}$ donné, $I_0(\bar{\nu})$, pénètre dans une cellule d'absorption de longueur, ℓ_{ab} , généralement limitée à quelques mètres pour des raisons d'encombrement, contenant une substance absorbante. La radiation ressort avec une intensité, $I_{t_{ab}}(\bar{\nu})$. En appliquant la loi de Beer – Lambert, on définit le coefficient d'absorption pour le nombre d'onde $\bar{\nu}$, $\alpha(\bar{\nu})$, tel que :

$$\alpha(\bar{\nu}) \ell_{ab} = \text{Ln} \left(\frac{I_0(\bar{\nu})}{I_{t_{ab}}(\bar{\nu})} \right) \quad (\text{A.III.1})$$

$\alpha(\bar{\nu})$ est également le produit de $\sigma(\bar{\nu})$, la section efficace de la transition de la molécule (exprimée en cm^2 par atomes ou molécules) et de la densité volumique $[N]$ de l'espèce présente dans la cellule (exprimée en atomes ou molécules par cm^3). Ainsi, la connaissance de la section efficace permet d'avoir immédiatement accès à la densité et réciproquement.

On voit donc que pour avoir une grande sensibilité ou pour détecter de très faibles concentrations de molécules, il faut :

- choisir un domaine spectral où la molécule possède une section efficace d'absorption la plus grande possible,
- utiliser une longueur d'absorption ℓ_{ab} la plus grande possible,
- être capable de mesurer la plus faible variation d'intensité lumineuse possible (minimiser le bruit).

La plage spectrale utilisable est déterminée par le choix de la source lumineuse, qui peut être, pour l'étude des gaz, une décharge dans un gaz (Xe, Ar, H₂, ...) ou un laser accordable ou non. Cette source fixe généralement la limite de variation d'intensité lumineuse ou 'limite de détection' qui est difficile à maîtriser. Ainsi, la donnée la plus accessible pour augmenter la sensibilité de la technique d'absorption est la longueur d'absorption. Dans ce cas, l'approche traditionnelle consiste à utiliser une cellule d'absorption multipassage, visualisée par la figure A.III.11, dans laquelle le faisceau lumineux est renvoyé à l'aide de deux miroirs concaves (M) [Herriott 64].

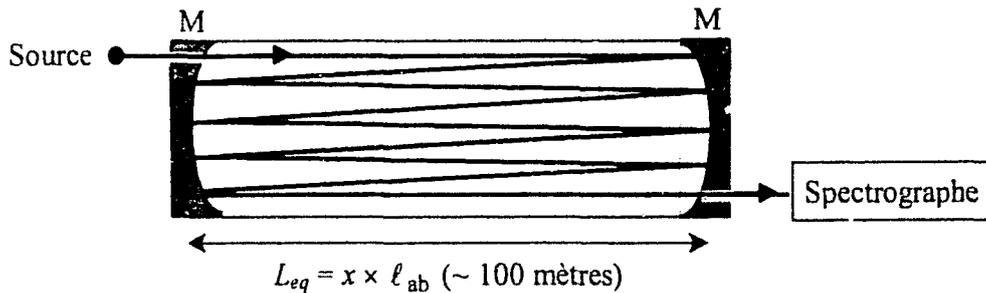


Figure A.III.11 : Spectroscopie d'absorption multipassage utilisant deux miroirs (avec ℓ_{ab} la distance entre les deux miroirs)

Ce type de technique permet d'obtenir des longueurs d'absorption maximales de l'ordre d'une centaine de mètres. Au delà, l'augmentation des réflexions sur les miroirs induit une perte optique causant une diminution de l'intensité lumineuse détectée et une diminution du rapport signal sur bruit.

La technique de Spectroscopie d'Absorption IntraCavité Laser constitue une approche plus efficace permettant, comme nous allons le voir, d'obtenir des longueurs d'absorption beaucoup plus importantes.

2. 1. 2. Principe de l'Absorption IntraCavité Laser

La spectroscopie ICLAS est une technique d'absorption multipassage basée sur la grande sensibilité d'un laser multimode large bande vis-à-vis des pertes sélectives d'une cavité optique (ou cavité laser) [Campargue 90]. Des photons sont présents à l'intérieur d'une cavité laser pendant un long intervalle de temps appelé '*temps de génération*' et noté t_g et, durant ce temps, vont interagir avec un échantillon absorbant occupant la cavité laser modifiant ainsi le spectre du laser. Les pertes variant rapidement avec la longueur d'onde (raies d'absorption étroites) ne sont pas compensées par le gain du milieu amplificateur. Le laser se comporte alors comme une cellule multipassage ayant des miroirs sans pertes par réflexion permettant ainsi d'obtenir des longueurs équivalentes d'absorption pouvant atteindre plusieurs dizaines de kilomètres.

L'évolution spectro-temporelle du laser est décrite par un système d'équations de bilan couplées entre l'inversion de population du milieu amplificateur et la densité de photons dans chaque mode de la cavité [Baev 78]. Cette dynamique du laser, si l'on s'affranchit du bruit dû à l'émission spontanée, est exprimée au travers de l'intensité dans la cavité à un nombre d'onde donné par l'équation :

$$I(\bar{\nu}, t_g) = \frac{I(\bar{\nu}_0)}{\Delta\bar{\nu}} \sqrt{\frac{\Gamma t_g}{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\Delta\bar{\nu}}\right)^2 \Gamma t_g\right] \quad (\text{A.III.2})$$

avec : Γ , l'inverse de la durée de vie d'un photon dans la cavité
 $\bar{\nu}_0$, le nombre d'onde central du profil de gain
 $\Delta\bar{\nu}$, la largeur spectrale du profil du signal amplifié

La figure A.III.12 décrit l'évolution spectro-temporelle du laser.

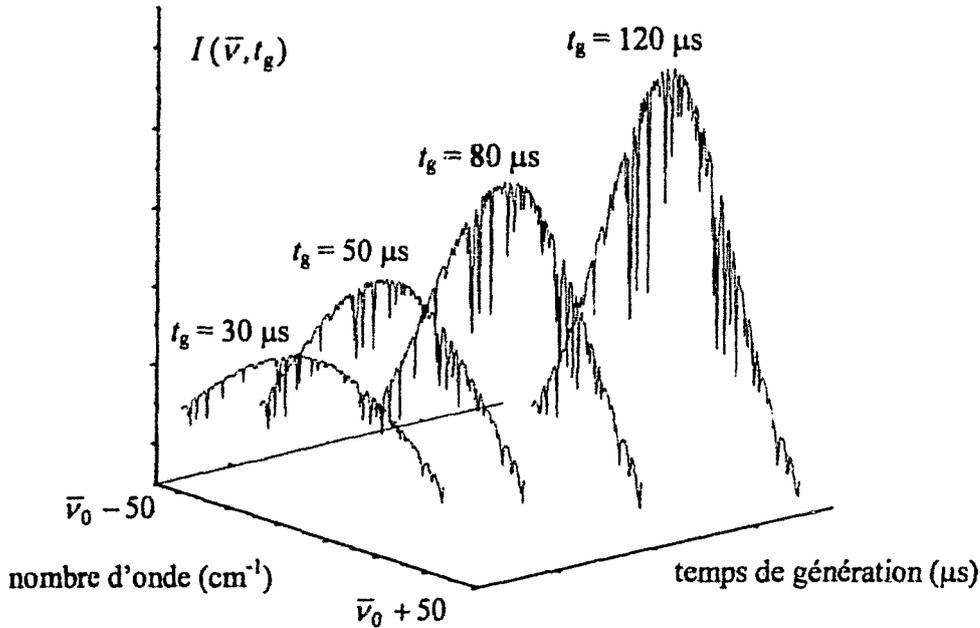


Figure A.III.12 : Evolution spectro-temporelle du laser en présence de vapeur d'eau d'après Stoeckel et Kachubski [Stoeckel 96]

L'équation exponentielle (A.III.2) décrit l'évolution temporelle de la ligne de base gaussienne du spectre laser dont l'amplitude évolue en $\sqrt{t_g}$ et la largeur en $1/\sqrt{t_g}$ (figure A.III.12). L'introduction d'un échantillon absorbant modifie l'intensité lumineuse des modes de la cavité laser en coïncidence avec les transitions d'absorption de l'échantillon. Ces dernières creusent le spectre laser comme le montre la figure A.III.12 dans le cas de vapeur d'eau. L'équation globale du spectre détecté est :

$$I(\bar{\nu}, t_g) = \frac{I(\bar{\nu}_0)}{\Delta\bar{\nu}} \sqrt{\frac{\Gamma t_g}{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\Delta\bar{\nu}}\right)^2 \Gamma t_g\right] \exp\left(-\alpha(\bar{\nu}) \frac{L_{\text{abs}}}{L_{\text{cav}}} c t_g\right) \quad (\text{A.III.3})$$

où L_{abs} est la longueur du milieu absorbant et L_{cav} la longueur optique de la cavité.

Notons que, comme le caractère aléatoire de l'émission initiale dû à l'émission spontanée n'a pas été pris en compte, cette équation traduit l'évolution spectro-temporelle du spectre moyenné.

Le second terme exponentiel de cette équation décrit l'absorption du milieu, analogue à la loi classique de Beer-Lambert (équation (A.III.1)), qui croît avec le temps de génération t_g . L'absorption du milieu intracavité est donc équivalente à l'absorption classique d'un milieu de longueur L_{eq} tel que :

$$L_{eq} = \frac{L_{abs}}{L_{cav}} c t_g \quad (\text{A.III.4})$$

Ainsi, en prenant un taux d'occupation de la cavité laser caractéristique, L_{abs}/L_{cav} , de 50 % et un temps de génération habituel de 100 μs , le parcours équivalent à travers le milieu absorbant obtenu est de 15 km.

2. 2. Dispositif expérimental

La figure A.III.13 représente le montage expérimental utilisé pour détecter la molécule $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ dans notre plasma. Ce dispositif a été mis au point au sein du *Laboratoire de Spectrométrie Physique* de Grenoble et a fait l'objet de nombreuses publications [Campargue 90, Charvat 93, Garnache 99, Herman 99]. Aussi, nous contentons nous de le décrire brièvement.

Le dispositif ICLAS se compose de deux parties : la cavité laser dans laquelle est insérée la cellule d'absorption (tube à décharge dans notre cas) et la partie détection constituée par un spectrographe à haute résolution relié à une matrice CCD permettant d'acquérir un grand nombre d'éléments spectraux dans un temps réduit.

2. 2. 1. Cavité Laser

Le milieu amplificateur utilisé est un laser Titane:Saphir pompé par intermittence par un laser à Argon ionisé (SpectraPhysics 2000, 5 W de puissance maximale) à l'aide d'un miroir de grand rayon de courbure permettant de travailler dans le domaine spectral 10100 – 12800 cm^{-1} . La fréquence centrale d'émission du laser est modifiée à l'aide d'une lame de 7 μm d'épaisseur insérée à l'intérieur de la cavité et agissant comme un étalon de basse finesse. La cavité en forme de « Z » est composée de quatre miroirs (2 courbes et 2 plans). Cette configuration permet de compenser l'astigmatisme introduit par le pompage. Tous ces éléments comportent des fenêtres épaisses inclinées à l'angle de Brewster afin de minimiser les pertes. L'instant de démarrage du laser large bande est fixé par un Modulateur Acousto-Optique (MAO_1) placé sur le trajet du laser de pompe. Un autre modulateur acousto-optique (MAO_2), synchronisé avec le premier, est employé pour envoyer pendant un court intervalle de temps et après une durée t_g , l'intensité lumineuse vers le détecteur. La figure A.III.14 représente le chronogramme des cycles de mesures.

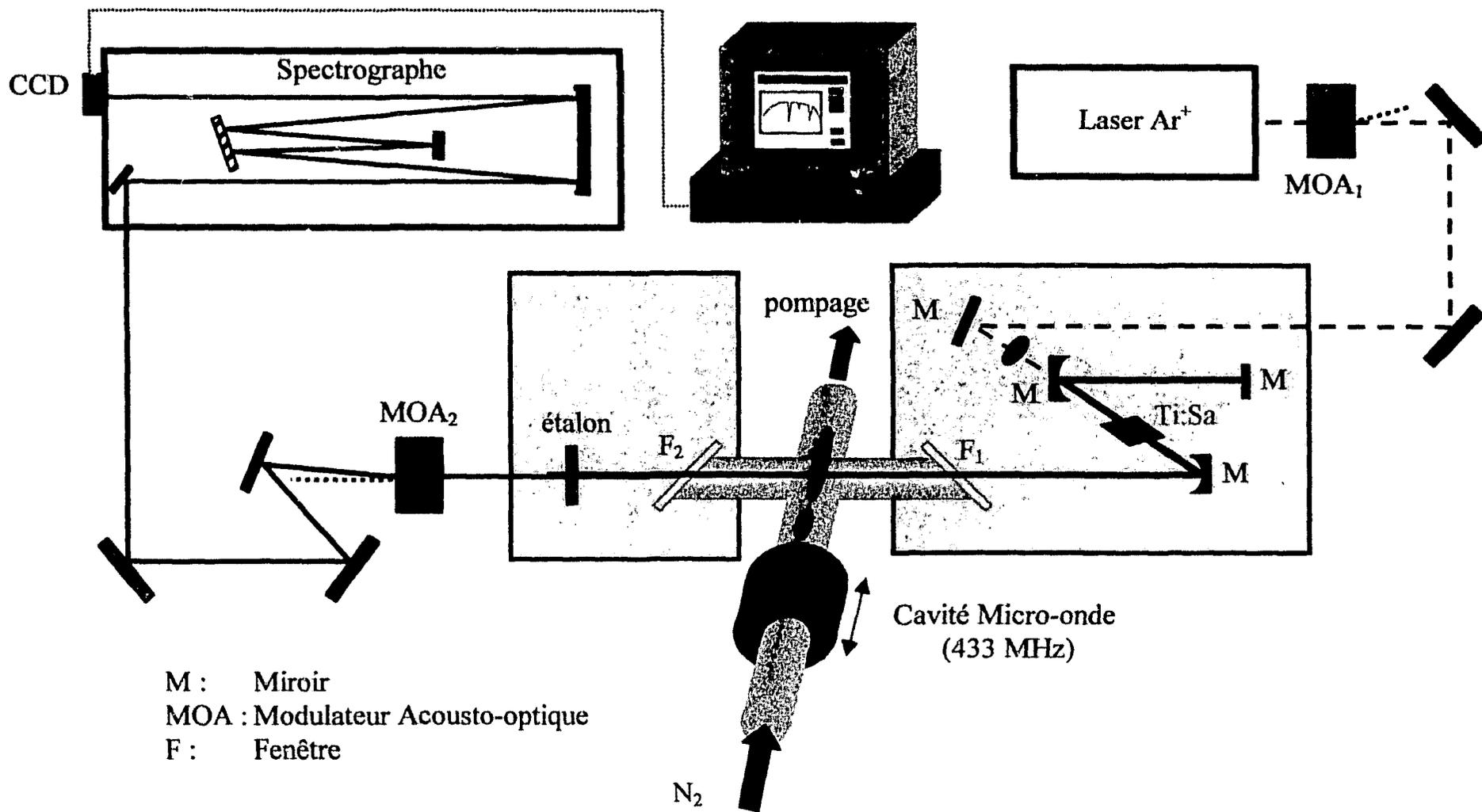


Figure A.III.13 : Dispositif expérimental d'Absorption IntraCavité Laser

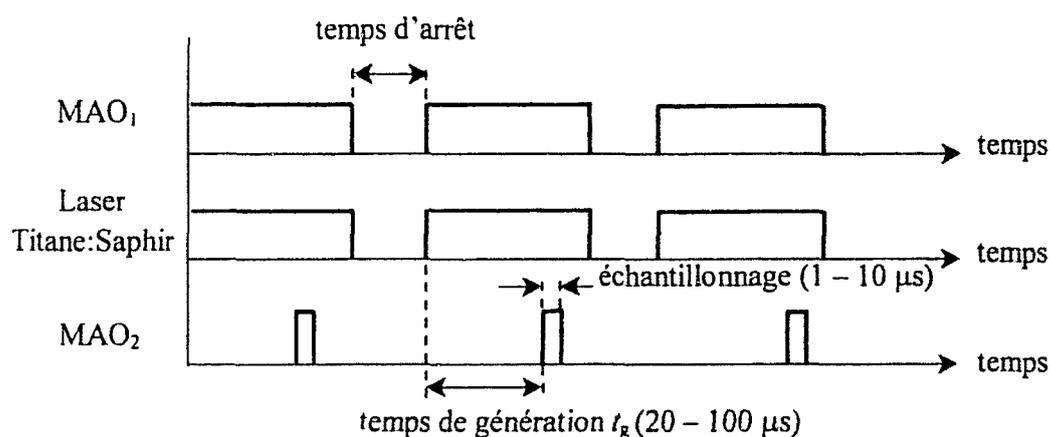


Figure A.III.14 : Chronogramme des cycles de mesures

2. 2. 2. Cellule d'absorption

Deux bras en Pyrex ($\phi_i = 2$ cm) fermés par des fenêtres d'un centimètre d'épaisseur inclinées à l'angle de Brewster pour diminuer les pertes en transmission (figure A.III.13) ont été soudés à l'extrémité du tube à décharge. La longueur totale entre les deux fenêtres est de 0,42 m ce qui correspond à un taux d'occupation, $L_{\text{abs}} / L_{\text{cav}}$ ($L_{\text{abs}} = 0,038$ m et $L_{\text{cav}} = 1,75$ m), de 2,2 % en supposant que la densité de l'espèce étudiée est négligeable dans les bras du tube à décharge. Les longueurs équivalentes d'absorption obtenues, calculées par l'équation (A.III.4), sont comprises entre 130 et 650 m pour des temps de génération variant de 20 à 100 μs . Le volume analysé reste inchangé, aussi l'étude des différentes zones (de la décharge à la post-décharge lointaine) est-elle permise par le déplacement de la cavité micro-onde.

2. 2. 3. Dispositif de détection

Le spectre du laser est dispersé par un spectrographe à haute résolution à double passage et enregistré à l'aide d'une CCD composée de 3754 éléments. Le spectrographe est construit autour d'un réseau de 79 traits/mm [Campargue 90]. Le faisceau est réfléchi par un miroir sphérique vers le réseau. Un des ordres est alors diffracté une première fois vers un miroir plan qui le renvoie à nouveau vers le réseau. Le faisceau diffracté du même ordre est alors dirigé vers le miroir parabolique qui le focalise sur la fente de sortie. La plage spectrale enregistrée par la CCD est d'environ 18 cm^{-1} . La résolution spectrale, déterminée par la fonction d'appareil (voir figure A.III.18, page 83), est $\bar{\nu} / \Delta\bar{\nu} \sim 5 \times 10^5$.

2. 3. Méthodologie d'étude d'un spectre d'absorption

Dans ce paragraphe, nous allons décrire la méthodologie d'étude d'un spectre d'absorption. Les différentes informations fournies par cette technique à haute sensibilité sont également détaillées.

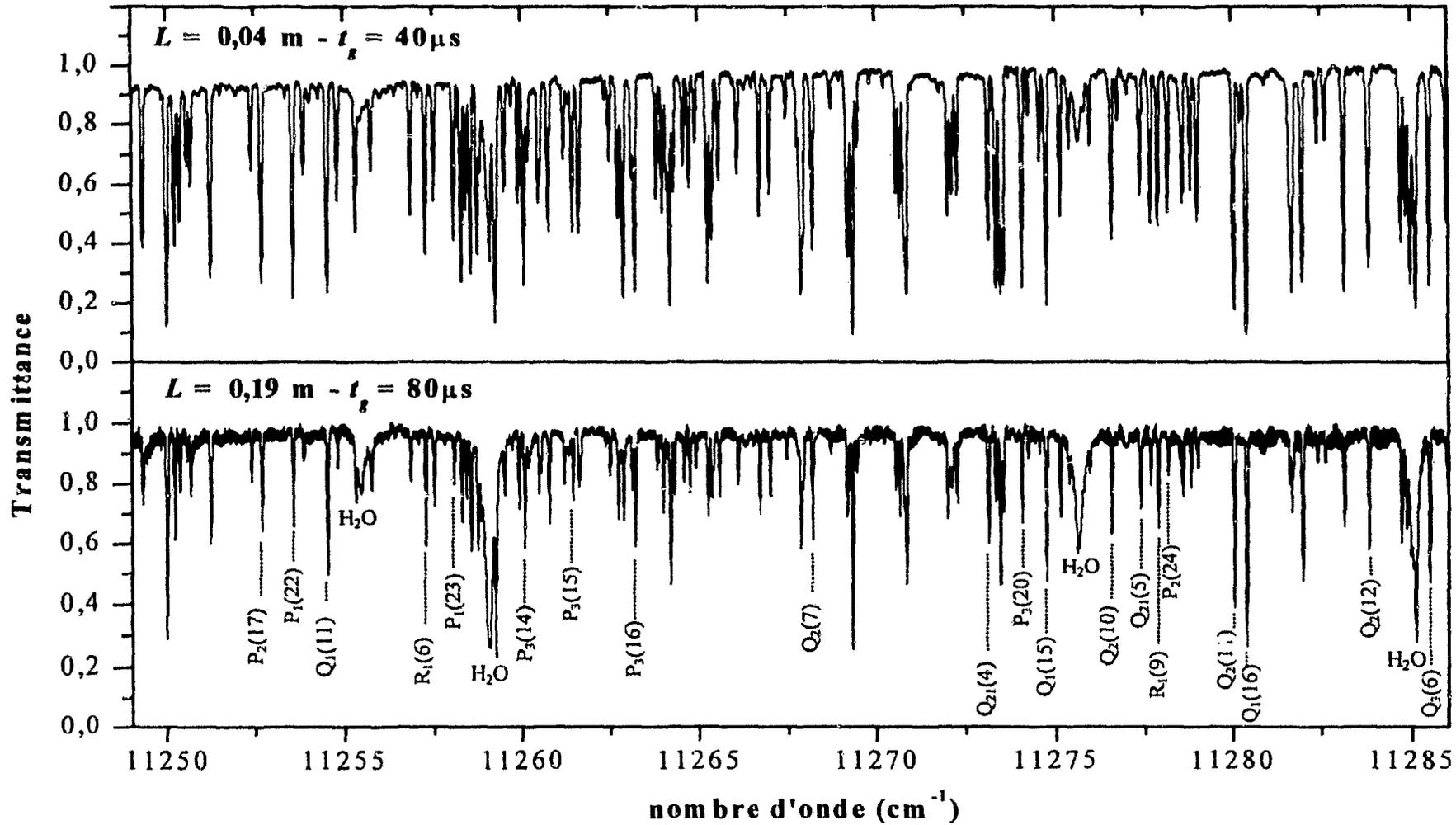


Figure A.III.15 : Spectres ICLAS de la transition $N_2(B^3\Pi_g, v' = 1 \leftarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ obtenus en décharge ($L = 0,04$ m) et dans l'IS ($L = 0,19$ m) ; les principales raies isolées de rotation de la branche 1-0 du premier système positif de l'azote sont indiquées ainsi que les raies correspondant à la vapeur d'eau atmosphérique

2. 3. 1. Analyse spectrale

Pour différentes positions, nous avons enregistré le spectre ICLAS de la transition $N_2(B^3\Pi_g, v' = 1 \leftarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ dans le domaine spectral 11249 – 11286 cm^{-1} . La figure A.III.15 représente les spectres d'absorption obtenus pour la décharge ($L = 0,04$ m) et l'IS ($L = 0,19$ m). Les spectres enregistrés avec le spectrographe à réseau ne sont pas automatiquement étalonnés en nombre d'onde avec une précision suffisante. Ainsi, les raies de vapeur d'eau atmosphérique superposées au spectre et tabulées avec une précision de l'ordre de $10^{-3} cm^{-1}$ [Rothman 98] sont utilisées pour étalonner l'échelle en nombre d'onde. Les raies rotationnelles de la bande (1,0) du système (1^+) de l'azote ont été attribuées sur la base des données expérimentales fournies par Roux [Roux]. Les raies observées sont listées de manière exhaustive dans l'Annexe A (page 257) et leurs positions, c'est-à-dire leur nombre d'onde, sont comparées aux données de Roux. A titre d'exemple, quelques raies isolées sont indiquées sur la figure A.III.15.

2. 3. 2. Mesure de densité absolue

Le coefficient d'absorption, défini par la loi de Beer-Lambert (équation (A.III.1)), s'exprime en fonction de l'intensité d'une raie rovibrationnelle centrée sur $\bar{\nu}_0$:

$$\alpha(\bar{\nu}) = k(\bar{\nu}_0)P(\bar{\nu}) \quad (A.III.6)$$

où $k(\bar{\nu}_0)$ est l'intensité de la raie, exprimée en cm^{-2} , proportionnelle à la densité volumique de l'espèce absorbante et $P(\bar{\nu})$ représente le profil de raie normalisé exprimé en cm.

Expérimentalement, l'intensité de la raie est obtenue, indépendamment de $P(\bar{\nu})$, à partir de l'aire de la raie d'absorption considérée, A :

$$A = \int \alpha(\bar{\nu}) L_{eq} d\bar{\nu} \quad (A.III.7)$$

En combinant les équations (A.III.4), (A.III.6) et (A.III.7), A est directement reliée à l'intensité de la raie :

$$A = k(\bar{\nu}_0) \frac{L_{abs}}{L_{cav}} c l_g \quad (A.III.8)$$

L'intensité d'une transition rovibronique s'exprime en fonction de la population du niveau rovibrationnel considéré de l'espèce absorbante $N(e, v'', N'', J'', p)$ (section 2.2.2 du Chapitre II, page 52) et du coefficient d'Einstein d'absorption B_{01} entre les niveaux $v'' = 0$ et $v' = 1$ (section 3.3 du Chapitre II, page 59) [Kovacs 69] :

$$k(\bar{\nu}_0) = h \bar{\nu}_0 B_{01} N(e, v'', N'', J'', p) \quad (A.III.9)$$

En considérant, en première approximation, que toutes les molécules sont dans leur état vibrationnel fondamental et qu'un équilibre des populations des niveaux de rotation existe, le remplacement de $N(e, v'', N'', J'', p)$ et de B_{01} par leur expression, respectivement donnée par les équations A.II.26 et A.II.42 (respectivement page 53 et 61), conduit après simplification à l'expression :

$$k(\bar{\nu}_0) = \frac{4\pi^2}{3k\epsilon_0} \Phi B_{v''\bar{\nu}_0} |R_{ev}(r)|^2 S_{J'J''} \frac{\exp(-[hc/kT_{rot}(N_2A)]^{J''N''})}{T_{rot}(N_2A)} N \quad (\text{A.III.10})$$

Dans cette dernière expression, toutes les grandeurs spectroscopiques sont connues et ont été introduites au Chapitre II. $T_{rot}(N_2A)$ désigne la température de rotation de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dont la détermination fera l'objet du paragraphe suivant. Le terme N désigne la densité absolue de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans le niveau $v'' = 0$ notée $[N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)]$ par la suite. Ainsi, en combinant les équations (A.III.8) et (A.III.10), la quantité $[N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)]$ peut être déduite de l'aire de différentes raies rotationnelles.

En pratique, comme l'absorption dépend linéairement de t_g , il est possible de réduire l'incertitude sur la valeur de L_{eq} en enregistrant trois spectres à différents temps de génération. La valeur de $k(\bar{\nu}_0)$ est alors déduite expérimentalement de la pente de la droite obtenue (figure A.III.16).

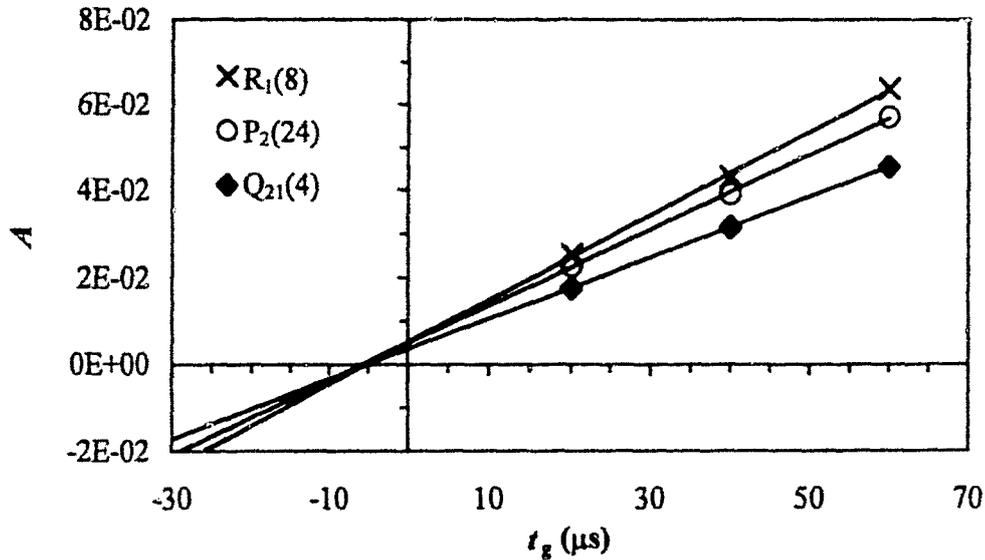


Figure A.III.16 : A en fonction de t_g pour les transitions rovibroniques $R_1(8)$, $Q_{21}(4)$ et $P_2(24)$ ($L = 0,04$ m)

Les trois droites obtenues pour les transitions rovibroniques $R_1(8)$, $P_2(24)$ et $Q_{21}(4)$, présentées sur la figure A.III.16, se coupent à l'abscisse $-5 \mu\text{s}$ témoignant d'un décalage de l'origine des temps de $5 \mu\text{s}$. L'utilisation de la pente de la droite permet de déterminer précisément la valeur de $k(\bar{\nu}_0)$.

2. 3. 3. Température rotationnelle de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

La figure A.III.17 montre la dépendance linéaire de $\ln\left(\frac{A}{\Phi S_{J'J''}}\right)$ par rapport à $F(N'')$ dans le cas de la décharge. Ce résultat est à rapprocher de l'équation (A.III.10) fondée sur une distribution des populations des niveaux rotationnels de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ répartie suivant une loi de Boltzmann. Dans ce cas, la quantité $\left(\frac{A}{\Phi S_{J'J''}}\right)$ est proportionnelle à $\exp\left(-\frac{hc}{kT_{\text{rot}}(N_2A)}F(N'')\right)$. Cette comparaison nous indique que les populations des niveaux de rotation de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ sont en équilibre. La température rotationnelle est alors déduite de la pente de cette droite.

Nous avons, pour chaque position, choisi un nombre significatif de raies isolées correspondant à des valeurs de N'' comprises entre 3 et 26. Notons que suivant les positions, les raies choisies diffèrent en raison des problèmes de saturation en décharge et d'un niveau de signal faible dans l'ES et la PDL. De plus de manière à limiter l'incertitude sur la valeur de $T_{\text{rot}}(N_2A)$, nous avons, pour chaque position, déterminé la valeur de $T_{\text{rot}}(N_2A)$ pour trois temps de génération et effectué la moyenne de ces trois valeurs.

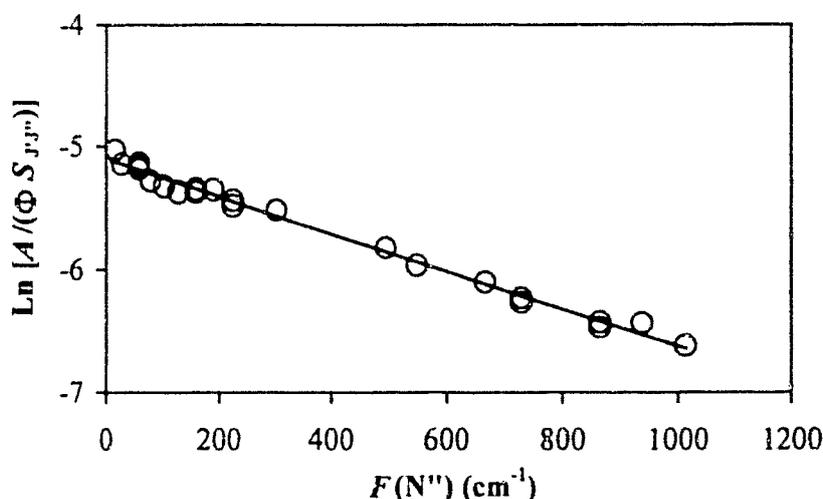


Figure A.III.17 : $\ln\left(\frac{A}{\Phi S_{J'J''}}\right)$ en fonction de $F(N'')$ pour la position $L = 0,04 \text{ m}$;
la valeur de $T_{\text{rot}}(N_2A)$ obtenue est de $945 \pm 50 \text{ K}$

2. 3. 4. Température de translation de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

La résolution spectrale du spectrographe est suffisante pour donner accès à la largeur Doppler qui, compte tenu de la faible pression de travail ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$), est la seule cause d'élargissement du profil de raie. La fonction d'appareil du spectrographe, variant peu sur la plage spectrale considérée, est approximée avec une bonne précision par une gaussienne ayant

une largeur à mi-hauteur, $\Delta\bar{\nu}_{app}$, de $0,0206 \text{ cm}^{-1}$. Le profil expérimental de raie est approximé par une gaussienne de largeur à mi-hauteur $\Delta\bar{\nu}$ et relié à la largeur Doppler, $\Delta\bar{\nu}_D$, par l'équation :

$$\Delta\bar{\nu}^2 = \Delta\bar{\nu}_{app}^2 + \Delta\bar{\nu}_D^2 \quad (\text{A.III.11})$$

Cette relation décrit la déconvolution du profil de raie observé avec la fonction d'appareil. La température translationnelle de l'espèce $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$, $T_{Tr}(\text{N}_2\text{A})$, est alors déduite de la largeur Doppler suivant la relation (A.I.9) (page 34) appliquée à notre cas :

$$\Delta\bar{\nu}_D = \frac{2\bar{\nu}_0}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 k T_{Tr}(\text{N}_2\text{A})}{M_{\text{N}_2}}} \quad (\text{A.III.12})$$

où M_{N_2} est la masse de la molécule d'azote.

La valeur de $T_{Tr}(\text{N}_2\text{A})$ pour chaque position est ainsi déterminée en utilisant plusieurs raies d'absorption isolées. Comme exemple, la figure A.III.18 représente le profil de la raie $\text{P}_2(24)$ obtenu en décharge et comparé à la fonction d'appareil ainsi que leurs profils gaussiens. Dans ce cas, $\Delta\bar{\nu} = 0,0575 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\bar{\nu}_D = 0,0536 \text{ cm}^{-1}$ ce qui correspond à une température du gaz de 1235 K. L'incertitude sur la mesure est déterminée suivant la déviation standard des valeurs de $T_{Tr}(\text{N}_2\text{A})$ déduite des différents profils de raie. Cette incertitude augmente lorsque la largeur à mi-hauteur du profil observée devient comparable à celle de la fonction d'appareil autrement dit lorsque le gaz devient plus froid.

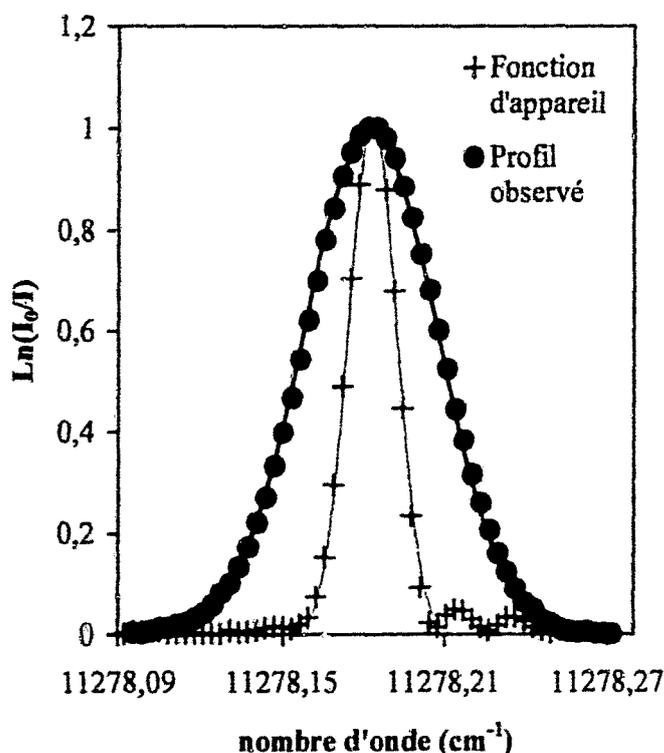


Figure A.III.18 : Profil de la raie $\text{P}_2(24)$ obtenu en décharge ($L = 0,04 \text{ m}$) et comparé à la fonction d'appareil du spectrographe

3. Fluorescence Induite par Laser

Dans le but d'accéder à une mesure absolue de la densité des atomes d'azote dans l'état fondamental une étude par *Fluorescence Induite par Laser à deux photons* (TALIF en anglais pour 'Two-photon Absorption Laser-Induced Fluorescence') a été menée au Département de Physique Appliquée de l'Université Technologique d'Eindhoven (Pays – Bas).

Toute l'étude expérimentale a été effectuée dans les conditions de décharge suivantes : $P_{N_2} = 440 Pa$, $Q_{N_2} = 1,5 NL.min^{-1}$ et $P_u = 300 W$. Le tube à décharge d'une longueur totale 1,7 m est employé.

3. 1. Système optique et détection des atomes d'azote

3. 1. 1. Schéma réactionnel

L'état fondamental de l'atome d'azote est l'état $4S^0$ dont la couche électronique de valence se note $2p^3$. L'étape d'excitation à deux photons peut s'effectuer suivant deux voies schématisées par la figure A.III.19.

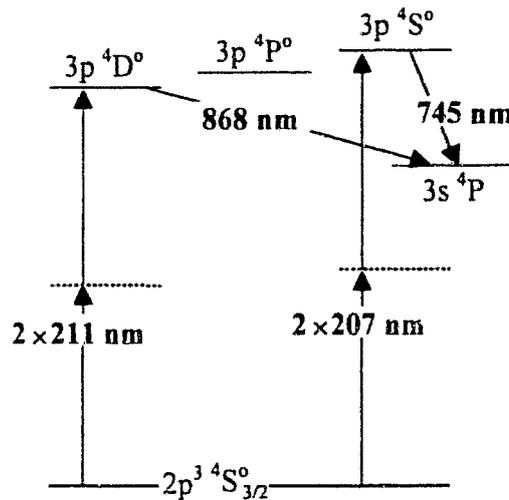


Figure A.III.19 : Schéma d'excitation à deux photons des atomes d'azote en fluorescence induite et longueurs d'onde associées

L'excitation de l'état $4D^0$ par absorption de deux photons laser à 211 nm est essentiellement utilisée [Bischel 81 et 82, Bockel-Macal 97]. A notre connaissance, le deuxième schéma d'excitation a été employé pour la première fois, très récemment, par Boogaarts *et al* [Boogaarts 97]. Adams et Miller ont effectué une analyse comparative de ces deux voies d'excitation [Adams 98]. Ces auteurs relatent les avantages d'une étape d'excitation à 207 nm sans présenter d'inconvénient au regard du chemin plus 'traditionnel'. Tout d'abord, il est plus aisé de détecter à 745 nm qu'à 868 nm en raison d'une meilleure efficacité quantique des détecteurs. De plus, la section efficace d'excitation augmente d'un facteur 3. Enfin, la désexcitation collisionnelle de l'état $4S^0$ est 10 fois plus faible au regard de celle de l'état $4D^0$. Nous avons donc choisi ce schéma d'excitation.

3. 1. 2. Dispositif expérimental

La figure A.III.20 représente le dispositif expérimental mis en œuvre pour détecter les atomes d'azote. En plus de la cellule de mesure, identique à celle utilisée pour le diagnostic de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ par ICLAS, ce dispositif comporte une cavité laser permettant la création d'un rayonnement aux alentours de 207 nm, d'un système optique d'excitation et du dispositif de détection.

- **Système laser**

Le système laser est constitué d'un laser Nd :YAG (Quanta-ray GCR-230) de fréquence 20 Hz servant à pomper un laser accordable à colorant (Quanta-ray PDL-3). Le colorant utilisé est la sulforhodamine 640 permettant d'obtenir un faisceau laser de 620 nm avec une énergie de 100 mJ par impulsion. La fréquence de ce faisceau est triplée de manière à obtenir une émission laser à 207 nm. Le triplement de la fréquence du faisceau en sortie du laser à colorant se réalise de la manière suivante : le faisceau émanant du colorant est d'abord doublé à l'aide d'un cristal KDP générant un rayonnement dans le bleu à 310 nm. Cette opération implique un changement de polarisation du faisceau ainsi obtenu. Une lame $\lambda/4$ est utilisée pour faire tourner la polarisation du faisceau bleu de manière à ce qu'il coïncide avec la polarisation du faisceau rouge. Ces deux faisceaux sont ensuite mélangés dans un cristal BBO permettant d'obtenir un rayonnement aux alentours de 207 nm avec une énergie de 1 mJ par impulsion. L'angle d'accord de phase entre les deux cristaux est ajusté au moyen d'un système de 'feed-back' (réalimentation) permettant ainsi de maintenir une conversion d'énergie maximale lorsque le laser à colorant est balayé. Un prisme de Pellin-Broca est utilisé pour séparer le faisceau UV ainsi formé des faisceaux bleu et rouge résiduels.

- **Système optique d'excitation**

Le faisceau en sortie du système laser émettant aux alentours de 207 nm, de diamètre 2 mm, est dirigé vers la cellule de mesure au moyen de miroirs diélectriques centrés à 205 nm de haute réflectivité (0,90 – 0,95). Une lentille MgF_2 de 1 m de focale permet de focaliser le faisceau UV dans le tube à décharge à travers des fenêtres en Suprasil inclinées à l'angle de Brewster. Le diamètre du faisceau focalisé se situe aux alentours de 0,3 mm, ce qui constitue notre résolution longitudinale par rapport à l'axe du flux gazeux. Afin de limiter la diffusion des atomes dans les bras de la cellule de mesure, deux diaphragmes en verre, visualisés sur la figure A.III.20, sont insérés dans les bras latéraux.

- **Dispositif de détection**

La fluorescence induite par laser est observée perpendiculairement au faisceau laser incident (figure A.III.20). Une lentille de focale 0,1 m focalise l'image de la région de l'interaction rayonnement – matière déterminée par une fente (longueur : 8 mm) sur un photomultiplicateur Hamamatsu R928. Le bruit de fond continu émanant des émissions moléculaires du plasma (système (1^+)) ainsi que la lumière dispersée par le laser est fortement réduite par un filtre interférentiel (10 nm de largeur totale), centré à 745 nm, placé devant le photomultiplicateur. Le signal de fluorescence émanant du PM est relié à l'entrée d'un oscilloscope connecté à un PC permettant l'enregistrement des données et le contrôle du laser.

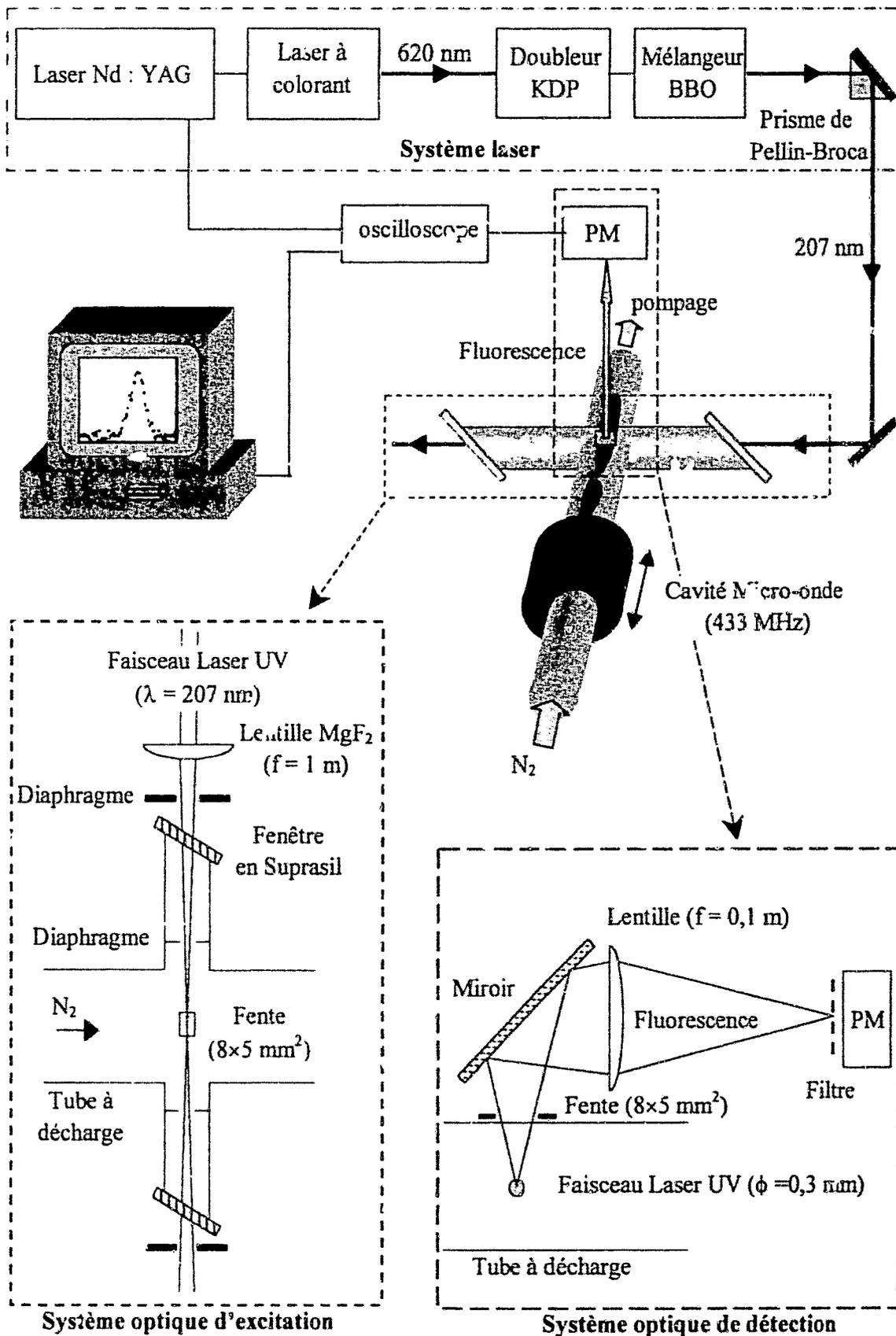


Figure A.III.20 : Schéma du dispositif expérimental de Fluorescence Induite par Laser à deux photons

3. 2. Etude préliminaire

Il est tout d'abord nécessaire de s'assurer qu'aucun phénomène parasite ne perturbe le signal de fluorescence obtenu. Plus particulièrement, la quantité du rayonnement de fluorescence peut être affectée par des phénomènes d'ionisation à trois photons ou d'*Emission Stimulée Amplifiée* (ASE pour '*Amplified Stimulated Emission*' en anglais) [Amorim 94]. Il en résulte une saturation du signal masquant la fluorescence induite par laser. L'apparition de ces phénomènes dépend de l'énergie laser employée.

La génération d'ASE, à énergie laser donnée, augmente lorsque la densité atomique augmente. Aussi, les deux diaphragmes en verre, insérés au niveau des deux bras latéraux constituant la cellule de mesure afin de s'affranchir de la diffusion (figure A.III.20), permettent de limiter ce phénomène parasite. La position des deux fenêtres à l'angle de Brewster, en minimisant les réflexions, limite également la production d'ASE.

A faible énergie laser, c'est-à-dire en dessous du régime de saturation, l'intensité du rayonnement de fluorescence, S_{Fluo} , s'exprime par l'équation suivante [Adams 98] :

$$S_{\text{Fluo}} = \frac{\sigma^{(2)}}{(h\nu_{\text{Laser}})^2} [N(^4S^0)] E_{\text{Laser}}^2 A \tau F T \zeta G \quad (\text{A.III.13})$$

où : $\sigma^{(2)}$ est la section efficace d'absorption à deux photons,
 $[N(^4S^0)]$ la densité des atomes d'azote (exprimée en atome.m³),
 E_{Laser} et ν_{Laser} sont, respectivement, l'énergie et la fréquence du laser,
 A le coefficient d'Einstein d'émission spontanée,
 τ désigne le temps de vie du niveau excité rendant compte de tous les processus de désexcitation radiatif et non radiatif c'est-à-dire le terme de '*quenching*' en littérature anglo-saxonne,
 F est le terme rendant compte de la géométrie du système de détection,
 T représente la transmission du système optique de détection,
 ζ et G sont, respectivement, l'efficacité quantique et le facteur d'amplification du détecteur.

En l'absence de phénomènes perturbateurs, l'intensité du rayonnement de fluorescence suit donc une loi quadratique en fonction de l'énergie du laser : $S_{\text{Fluo}} \propto E_{\text{Laser}}^2$.

La figure A.III.21 montre l'évolution de l'intensité de fluorescence obtenue à la résonance en fonction de l'énergie laser à l'abscisse $L = 0,1$ m.

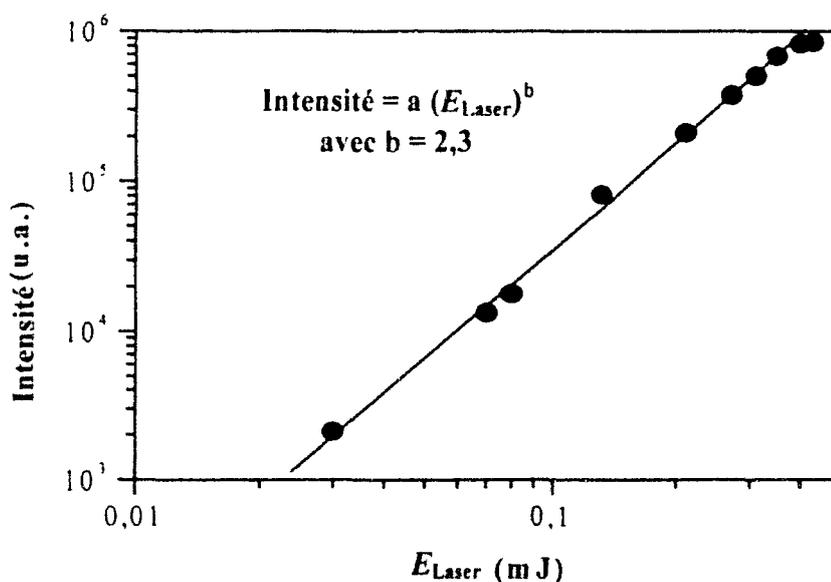


Figure A.III.21 : Signal de fluorescence à la résonance des atomes d'azote à la position $L = 0,1$ m en fonction de l'énergie du faisceau laser à 207 nm

On vérifie ainsi que dans la gamme d'énergie laser considérée, l'intensité du signal de fluorescence à la résonance suit une loi quadratique en fonction de E_{Laser} . Le signal n'est donc pas affecté par des phénomènes parasites. Pour toute l'étude, l'énergie laser est fixée à 0,13 mJ.

3. 3. Température translationnelle des atomes d'azote

La température de translation de l'état fondamental de l'atome d'azote, $T_{\text{Tr}}(\text{N})$, peut être déterminée de manière analogue à celle de l'espèce $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^-)$ à partir de l'élargissement Doppler qui est, dans nos conditions opératoires, la seule cause d'élargissement de la raie atomique. L'influence du profil de la raie laser est non négligeable au regard de la faible température des atomes dans notre système. Le profil de raie observé correspond donc à la convolution du profil gaussien dû à l'effet Doppler et du profil de la raie laser qu'il convient de déterminer.

Le profil spectral du faisceau laser fondamental en sortie du laser à colorant est de type lorentzien au regard de la courte durée de l'impulsion laser. Le processus optique non linéaire conduisant à la génération d'un faisceau laser à 207 nm nécessaire à nos expériences conduit à modifier le profil de la raie laser ainsi créée par rapport au faisceau d'origine. Les effets non linéaires deviennent significatifs à haute énergie. Ainsi, une partie de l'énergie contenue dans les ailes des faisceaux fondamental et doublé est perdue lors de la formation du faisceau UV. En conséquence, le profil de la raie laser impliquée dans le spectre observé peut être considéré comme gaussien. La figure A.III.22 représente le profil observé obtenu à la position $L = 0,1$ m. Ce profil de raie est approximé par une gaussienne confortant ainsi l'hypothèse d'un profil gaussien pour la raie laser.

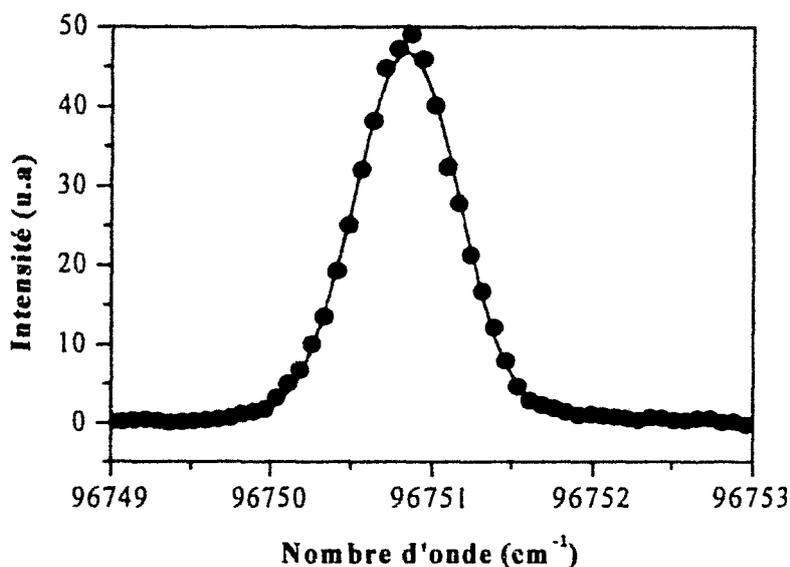


Figure A.III.22 : Profil de la raie atomique de l'azote obtenu avec une énergie laser de 0,13 mJ à la position $L = 0,1$ m

La largeur à mi-hauteur de la raie laser est déduite de la largeur à mi-hauteur du profil de la raie observé, $\Delta\bar{\nu}$, en PDL à l'abscisse $L = 0,75$ m. A cette position, la température de translation des atomes d'azote peut être assimilée à celle de la paroi extérieure du tube égale à 300 K dans nos conditions, comme nous le verrons au Chapitre V. L'équation (A.III.12), dans laquelle on substitue M_{N_2} par la masse atomique de l'azote et avec $\bar{\nu}_0 = 97751$ cm^{-1} comme position centrale de la raie mesurée, permet de calculer $\Delta\bar{\nu}_D$ pour $T_{Tr}(N) = 300$ K. La déconvolution du profil de raie observé avec celui de la raie laser se traduit mathématiquement par l'équation :

$$\Delta\bar{\nu}^2 = \Delta\bar{\nu}_L^2 + \Delta\bar{\nu}_D^2 \quad (\text{A.III.14})$$

où $\Delta\bar{\nu}_L$ représente la largeur à mi-hauteur du profil de la raie laser centrée à 97751 cm^{-1} .

Numériquement, on trouve une valeur de $\Delta\bar{\nu}_L = 0,40 \pm 0,03$ cm^{-1} . L'incertitude sur la détermination de $\Delta\bar{\nu}_L$ implique une incertitude systématique sur la mesure de $T_{Tr}(N)$ estimée à ± 60 K. Pour exemple, dans le cas du profil de raie donné par la figure A.III.22 à la position $L = 0,1$ m, la largeur du profil de raie observé vaut $\Delta\bar{\nu} = 0,705$ cm^{-1} , nous en déduisons donc que $\Delta\bar{\nu}_D = 0,581$ cm^{-1} et $T_{Tr}(N) = 985$ K.

3. 4. Mesure de la densité absolue de l'atome d'azote dans l'état fondamental

Le signal de fluorescence induite par laser ne donne la densité de l'espèce étudiée que de manière relative. Il est donc nécessaire de calibrer le signal mesuré pour obtenir une information absolue.

3. 4. 1. Méthode de calibration du signal de fluorescence

Dans la majorité des travaux relatifs à la détection de l'atome d'azote par TALIF, la calibration du signal de fluorescence s'effectue par titrage par NO [Bockel-Macal 97, Amorim 00]. Cette méthode de calibration a déjà été exposée à la section 2.4 du Chapitre I de ce mémoire (page 28). L'inconvénient majeur de cette technique est sa difficulté de mise en œuvre compte tenu de son aspect intrusif. De plus, l'interprétation des résultats demeure délicate.

Une autre voie permettant de calibrer le signal de fluorescence est d'exprimer le rapport du signal de fluorescence des atomes d'azote et de krypton. L'intérêt de l'atome de krypton réside dans le fait que, d'une part, son schéma d'excitation est très proche de celui de l'atome d'azote (figure A.III.23) et, d'autre part, le rapport des sections efficaces des atomes de krypton et d'azote, $\sigma_{Kr}^{(2)}/\sigma_N^{(2)}$, a été très récemment déterminé et vaut 0,67 [Niemi 00].

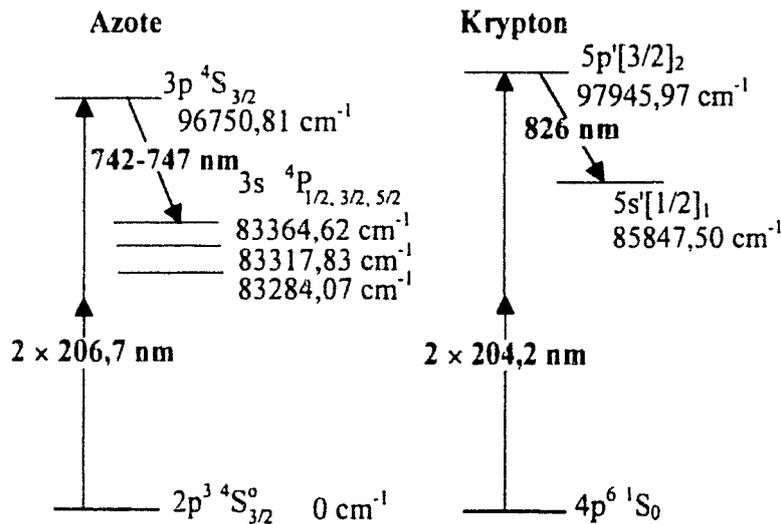


Figure A.III.23 : Représentation schématique des niveaux d'énergie entrant en jeu dans les schémas d'excitation à deux photons et de détection pour les atomes d'azote et de krypton

En dessous du régime de saturation, le rapport des intensités du rayonnement de fluorescence relatif aux atomes d'azote et de krypton s'exprime par :

$$\frac{S_{Fluo(N)}}{S_{Fluo(Kr)}} = \frac{\sigma_N^{(2)}}{\sigma_{Kr}^{(2)}} \left(\frac{\nu_{Laser(Kr)} E_{Laser(N)}}{\nu_{Laser(N)} E_{Laser(Kr)}} \right)^2 \frac{[N(^4S^o)]}{[Kr]} \frac{A_N \tau_N}{A_{Kr} \tau_{Kr}} \frac{F_N T_N \zeta_N G_N}{F_{Kr} T_{Kr} \zeta_{Kr} G_{Kr}} \quad (A.III.15)$$

Dans cette expression, toutes les grandeurs correspondent à celles définies précédemment pour l'équation (A.III.13) avec à présent les indices N et Kr respectivement relatifs à l'atome d'azote et de krypton. [Kr] désigne la densité atomique du krypton. Notons que les quantités S_{Fluo} désignent dans ce cas les aires des pics relatifs aux raies atomiques de l'azote et du krypton.

Ainsi, en se plaçant dans des conditions géométriques expérimentales de détection identiques pour les deux atomes, le rapport F_N/F_{Kr} s'élimine. Les temps de vie des états excités $N(^4S_{3/2})$ et $Kr(5p'[3/2]_2)$ peuvent être mesurés expérimentalement. Il est alors possible de déduire la quantité $[N(^4S^o)]$ du rapport expérimental, $S_{Fluo(N)}/S_{Fluo(Kr)}$, la densité atomique du krypton et toutes les autres grandeurs étant connues.

3. 4. 2. Procédure expérimentale

Du krypton à la pression de 10 Pa et à la température ambiante est introduit dans le tube à décharge. Dans ces conditions, la densité atomique de krypton est de $2,4 \times 10^{21}$ atome.m⁻³. L'énergie laser employée pour la mesure du signal de fluorescence de l'atome de krypton est de 0,13 mJ, ce qui permet de s'affranchir des phénomènes parasites altérant le signal de fluorescence. Le dispositif de détection est identique à celui utilisé dans le cas de l'atome d'azote hormis l'emploi d'un filtre coupant le rayonnement inférieur à 700 nm de manière à s'affranchir de la lumière parasite émanant du laser. L'intensité du rayonnement de fluorescence à la résonance a été enregistrée pour plusieurs positions de la cavité micro-onde (figure A.III.24).

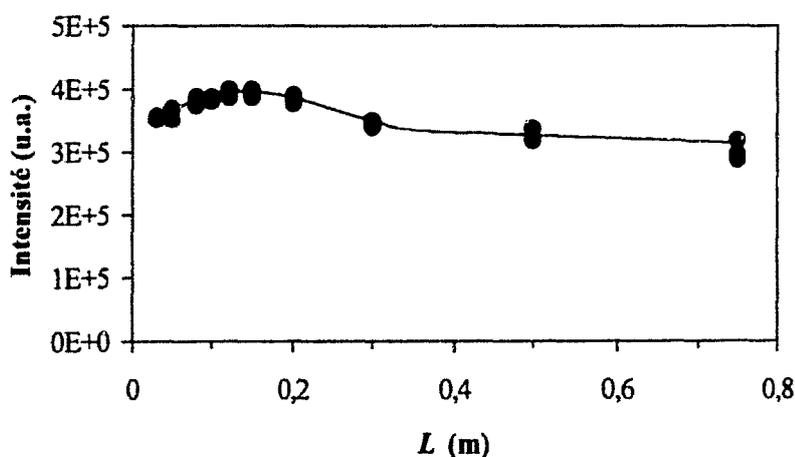


Figure A.III.24 : Evolution de l'intensité du signal de fluorescence de l'atome de krypton à la résonance en fonction de la position longitudinale de la cavité micro-onde

Les variations de l'intensité du signal en fonction de la position sont dues à des petits déplacements du tube à décharge lors du mouvement de la cavité micro-onde du fait du caractère imparfait du centrage du tube. Ces petits changements de position influent sur la qualité de l'image détectée et ainsi sur l'intensité du signal de fluorescence. En supposant la reproductibilité du phénomène (le centrage du tube n'étant jamais modifié), cette courbe va nous permettre de corriger cet effet.

Les temps de vie des états excités des atomes d'azote et de krypton sont mesurés à l'aide d'un photomultiplicateur ultra rapide (Hamamatsu R5600P-01) de réponse 1 ns [Van der Heijden 00]. Le temps de vie de l'état excité $Kr(5p'[3/2]_2)$ déterminé expérimentalement est égal au temps radiatif de cet état et vaut 26,9 ns [Chang 80]. En revanche, le temps de vie de l'état excité $N(4S_{3/2}^o)$, τ_N , est plus court que son temps de vie radiatif, τ_o , (égal à 26,2 ns [Adams 98]) du fait de processus de désexcitation collisionnels que peut subir cet état. La valeur mesurée de τ_N varie peu de la zone de décharge à la PDL et sa valeur moyenne vaut 21,5 ns. La valeur de cette durée de vie effective, τ , peut être calculée par l'équation :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_o} + k_Q \times [N_2] \quad (\text{A.III.16})$$

avec k_Q la constante de désexcitation collisionnelle dans l'azote égale à $6,7 \times 10^{-17} \text{ m.s}^{-1}$ [Adams 98].

Nous obtenons des valeurs de τ égales à 23,5 ns et 21,9 ns respectivement pour une température de 500 K et 300 K. Ces résultats indiquent que le coefficient k_Q peut éventuellement avoir une légère dépendance vis-à-vis de la température ou que la valeur de τ_o a été surestimé, une valeur de 24 ns étant probablement plus réaliste.

La densité atomique de l'azote obtenue dans l'exemple de la figure A.III.23 à la position $L = 0,1 \text{ m}$ est de $1,9 \times 10^{21} \text{ atome.m}^{-3}$.

4. Conclusion

Dans le but d'effectuer un diagnostic des espèces $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N(4S^o)$ dans la post-décharge d'azote en écoulement, différentes techniques spectroscopiques ont été mises en œuvre. Ce chapitre expose leurs principes, leurs dispositifs expérimentaux ainsi que les méthodologies permettant d'extraire les informations telles que les températures de rotation et de translation et la densité absolue des espèces étudiées.

En premier lieu, la Spectroscopie Optique d'Émission, appliquée au premier système positif de l'azote moléculaire, nous permet :

- ★ d'apprécier les différentes zones du plasma,
- ★ de déterminer la température rotationnelle de l'émetteur $N_2(B^3\Pi_g)$ en régime stationnaire et non stationnaire.

Dans un deuxième temps, le diagnostic de l'espèce métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, encore jamais réalisé dans le milieu que nous étudions, est effectué par une technique à très hautes sensibilité et résolution spectrale : la Spectroscopie d'Absorption IntraCavité Laser. Les spectres d'absorption obtenus donnent accès :

- ★ à la température de rotation de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ en considérant la distribution des niveaux rotationnels qui suit une loi de Boltzmann,
- ★ à la température translationnelle de l'espèce métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ au travers de l'effet Doppler, seule cause d'élargissement des raies rotationnelles dans nos conditions de pression,
- ★ à la densité absolue de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans le niveau $v'' = 0$ en appliquant la loi de Beer – Lambert.

Enfin, la technique de Fluorescence Induite par Laser à deux photons, suivant un schéma d'excitation original à 207 nm, est mise en œuvre. Les intensités et les profils des raies atomiques ainsi mesurées permettent de déterminer :

- ★ la température de translation des atomes d'azote dans l'état fondamental de manière analogue à l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, à partir de l'élargissement Doppler de la raie,
- ★ la densité absolue des atomes $N(^4S^0)$ à l'aide d'une nouvelle méthode de calibration utilisant du Krypton dont la densité est connue.

Les résultats relatifs à ces différentes études feront l'objet des Chapitres V et VI. Le Chapitre IV présente une méthode *Optique Calorimétrique* mise en œuvre dans le but original de déterminer la température du gaz de manière indépendante des techniques spectroscopiques présentées en vue d'une validation mutuelle.

Chapitre IV

Méthode Optique Calorimétrique

Outre par l'étude spectroscopique de la phase gazeuse, la température du gaz peut être déduite, de manière indirecte, par la mesure de la température d'une lame optiquement polie plongée dans le plasma. Nous avons mis en œuvre cette technique dans le but de déterminer la température cinétique du gaz dans l'IS par une méthode totalement indépendante de celles exposées au Chapitre III, de manière à valider mutuellement les résultats obtenus.

Ce chapitre expose les aspects pratiques de la mise au point de cette méthode *Optique Calorimétrique* et les principales informations fournies. Ainsi, le principe de la méthode est tout d'abord brièvement rappelé. Une étude préliminaire en l'absence de plasma, nécessaire à la compréhension du phénomène, est présentée. Ensuite, nous décrivons la démarche mathématique permettant d'extraire la température de la lame du signal interférométrique. Enfin, la mise en œuvre de cette méthode interférométrique dans l'IS est détaillée. Les résultats typiques obtenus sont également développés.

1. Principe

Le principe, représenté par la figure A.IV.1, est fondé sur les interférences à ondes multiples induites sur la lame d'une onde monochromatique émise par un laser. L'étude se limite au cas de la réflexion. Les franges d'interférences, localisées à l'infini, sont des anneaux d'égal inclinaison et l'ordre d'interférence est maximum au centre [Pérez 94].

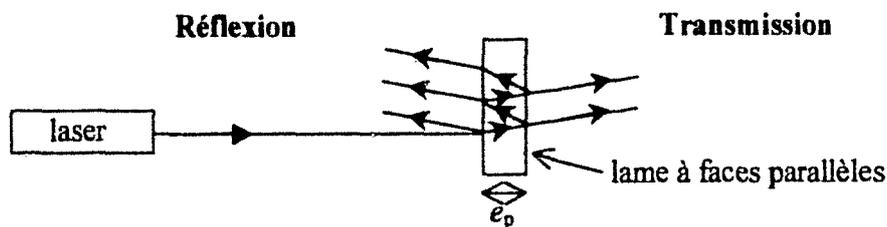


Figure A.IV.1 : Principe de l'interférence à ondes multiples sur une lame à faces parallèles

La réflectance, R , dont rend compte une fraction du signal réfléchi, est fonction de l'épaisseur optique de la lame définie par le produit $(n \times e_p)$ où n est l'indice de réfraction et e_p l'épaisseur. Ces deux derniers paramètres étant dépendants de la température de surface de la lame, T_L , celle-ci peut donc se mesurer au travers de la réflectance. Enfin, un modèle convectif, décrivant les échanges de chaleur entre la lame et le gaz, permet de remonter à la température du gaz. Ce modèle thermique, relativement complexe, est détaillé dans l'Annexe B (page 265).

2. Etude préliminaire

La mise en œuvre de la méthode dans le plasma nécessite au préalable la connaissance de l'allure temporelle de la réflectance. Pour cela, une étude préliminaire en l'absence de plasma a été réalisée, la lame étant uniquement chauffée par convection pure. Cette étude s'effectuant à la pression atmosphérique permet une réalisation moins lourde et l'utilisation d'un mode de chauffage simple et localisé tout en restituant l'intégralité du phénomène d'interférences.

2. 1. Dispositif expérimental

Le schéma du montage réalisé est présenté par la figure A.IV.2. Ce dispositif a été conçu dans le souci de se rapprocher du dispositif plasma envisagé.

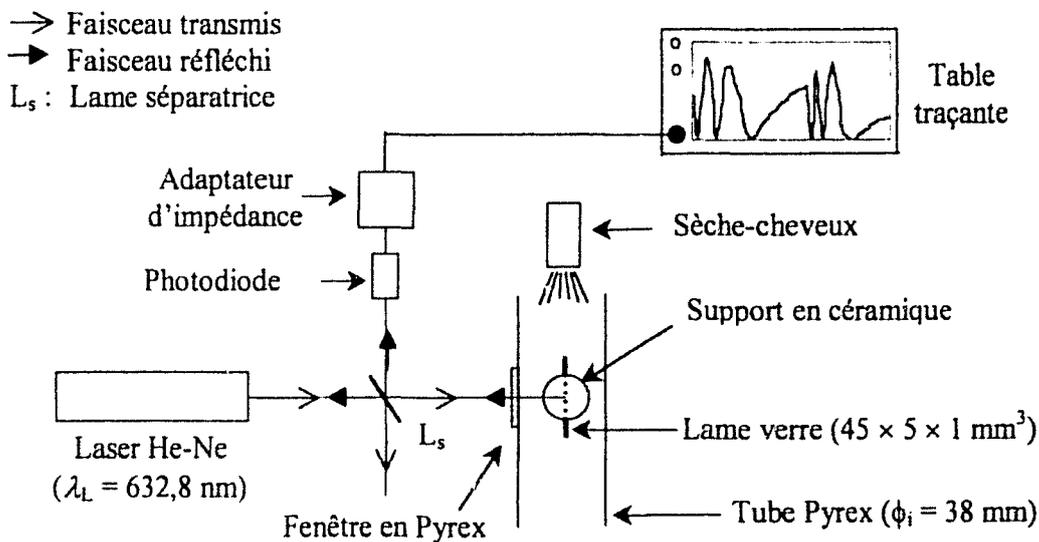


Figure A.IV.2 : Schéma du montage pour l'étude à pression atmosphérique

Le faisceau monochromatique, de longueur d'onde $\lambda_L = 632,8$ nm, émis par le laser est dirigé au travers d'une lame séparatrice (L_s) sur une lame rectangulaire en Pyrex (dimensions : $45 \times 5 \times 1$ mm³) placée dans un tube en Pyrex de 38 mm de diamètre. La séparatrice permet de s'affranchir des problèmes de saturation du détecteur en ne transmettant que 4 % du faisceau laser. Perpendiculairement, le signal réfléchi est détecté par une photodiode reliée à une table traçante. Un boîtier d'adaptateur d'impédance permet de réaliser l'accord entre la sortie de la photodiode et l'entrée de la table traçante. La source de chauffage est un sèche-cheveux, dont le flux d'air est dirigé tangentiellement à la lame au sein du tube de Pyrex. La lame est maintenue à l'aide d'une embase en céramique constituée de deux éléments : un tube creux (diamètre 10 mm et longueur 100 mm) sur lequel se visse un élément permettant le maintien de la lame et dont le schéma est présenté sur la figure A.IV.3. Ce matériau présente une faible conductivité thermique (donnée constructeur : $2,67$ W.m⁻¹.K⁻¹) permettant de limiter les pertes par conduction entre la lame et son support. La forme de l'embase a été étudiée pour minimiser la surface de contact du support avec la lame. Le passage d'une sonde de température ($\phi = 1$ mm) a également été prévu, permettant d'obtenir une indication sur la température du support au voisinage de la lame.

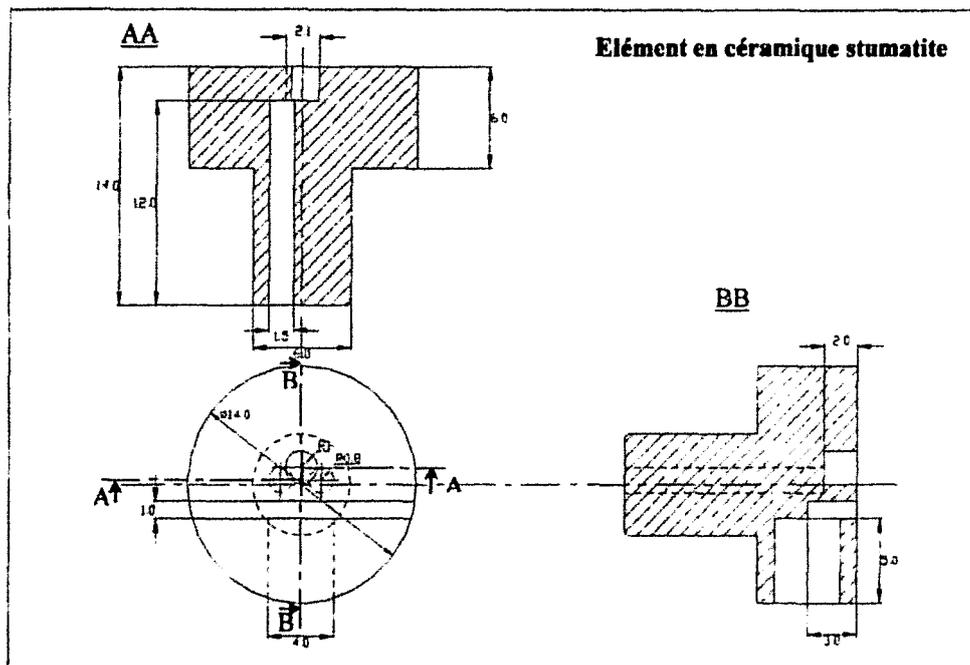


Figure A.IV.3 : Schéma de l'élément supérieur du support céramique de la lame.

2. 2. Interférogramme

Le signal réfléchi est enregistré pendant une période de chauffage et une période de refroidissement jusqu'au moment où la lame ré-atteint la température ambiante après avoir coupé la source de chaleur. Le signal réfléchi, proportionnel à la réflectance, décrit des oscillations au cours du temps, d'amplitudes constantes et de périodes différentes. L'évolution temporelle de l'intensité de ce signal, appelée aussi *interférogramme*, est visualisée par la figure A.IV.4.

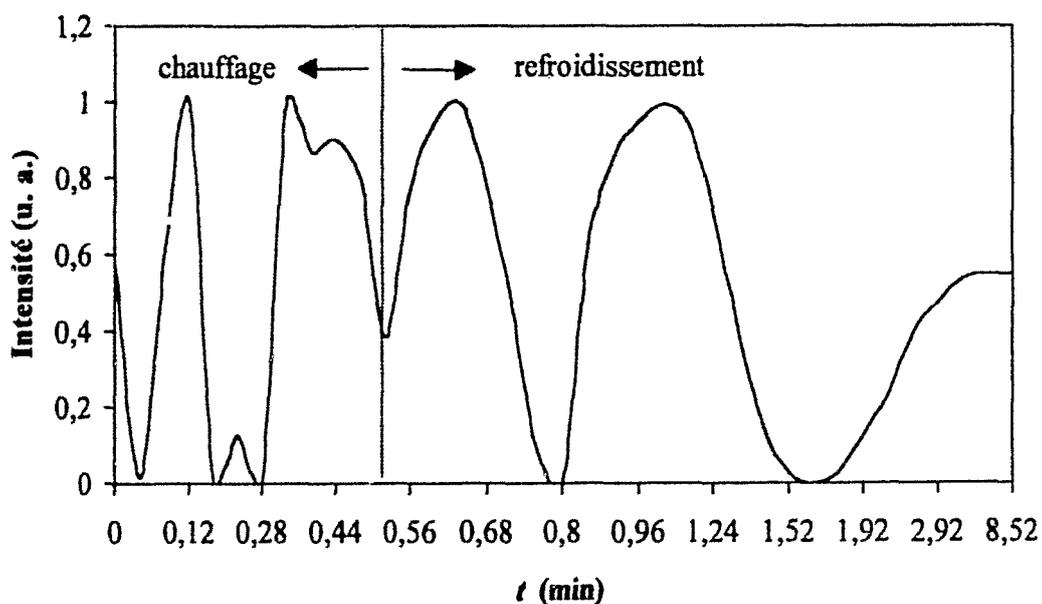


Figure A.IV.4 : Evolution temporelle de l'intensité du signal réfléchi à pression atmosphérique lors d'une période de chauffage suivi du refroidissement de la lame

Cet interférogramme se compose de deux parties : l'une correspondant au chauffage et l'autre au refroidissement jusqu'à la température ambiante. La méthode de chauffage ne permettant pas le maintien d'une température constante, le signal est rendu imprécis et inexploitable durant cette période à l'inverse du refroidissement, où les oscillations sont d'amplitudes constantes. Après trois minutes, le niveau de signal s'est stabilisé laissant supposer que l'état d'équilibre entre la température de la lame et celle de l'air ambiant est atteint.

L'analyse mathématique de l'évolution temporelle de R , qui fera l'objet du paragraphe suivant, permet de remonter à la température de surface de la lame.

3. Méthodologie d'étude d'un interférogramme

La méthode d'étude des différents interférogrammes est exposée dans ce paragraphe. Elle a pour but, connaissant l'évolution temporelle de la réflectance, de déterminer l'évolution temporelle de la température de la lame interférométrique.

3. 1. Détermination de la température de la lame interférométrique

La température de surface de la lame interférométrique se déduit de la quantité ΔT_L définie par la relation suivante :

$$\Delta T_L = T_L - T_0 \quad (\text{A.IV.1})$$

où T_0 est la température correspondant à la valeur de référence de l'indice de réfraction de la lame.

L'expérience nous fournit la courbe analytique de l'intensité du signal réfléchi, proportionnel à la réflectance, R , en fonction du temps (figure A.IV.4). L'évolution de celle-ci s'exprime par la loi suivante [Sankur 90] :

$$R = 2 q^2 \frac{(1 - \cos \theta)}{(1 + q^4 - 2q^2 \cos \theta)} \quad (\text{A.IV.2})$$

avec $q = (1 - n)/(1 + n)$.

Les oscillations du signal sont donc dues aux termes correspondant au cosinus de la phase θ . Celle-ci s'exprime par la relation :

$$\theta = \left(\frac{4\pi}{\lambda_L} \right) n e_p [(\alpha + \beta)\Delta T_L + 1] \quad (\text{A.IV.3})$$

où α et β désignent respectivement les coefficients d'expansion thermique et de variation de l'indice de réfraction et λ_L la longueur d'onde du laser.

D'après l'expression (A.IV.2), la réflectance est maximale pour $\cos\theta = -1$ et chaque maximum sur l'interférogramme correspond donc à la valeur R_{\max} calculée par l'expression :

$$R_{\max} = \left(\frac{2q}{1+q^2} \right)^2 \quad (\text{A.IV.4})$$

L'ensemble du signal est ainsi normalisé par rapport à cette valeur. De plus, l'expression (A.IV.2) permet de calculer le cosinus de θ pour une valeur quelconque de R :

$$\cos\theta = \frac{(2q^2 - Rq^4 - R)}{2q^2(1-R)} \quad (\text{A.IV.5})$$

Du cosinus, on déduit la phase, θ' , dont les valeurs sont comprises dans l'intervalle $[0, +\pi]$. θ' est rattachée à la valeur réelle de la phase, θ , donnée par l'expression (A.IV.3), par la relation suivante :

$$\theta = \pm \theta' + 2k\pi \quad (\text{A.IV.6})$$

avec k un entier.

La figure A.IV.5 montre le passage de θ à θ' . La valeur de k est déterminée par la condition initiale.

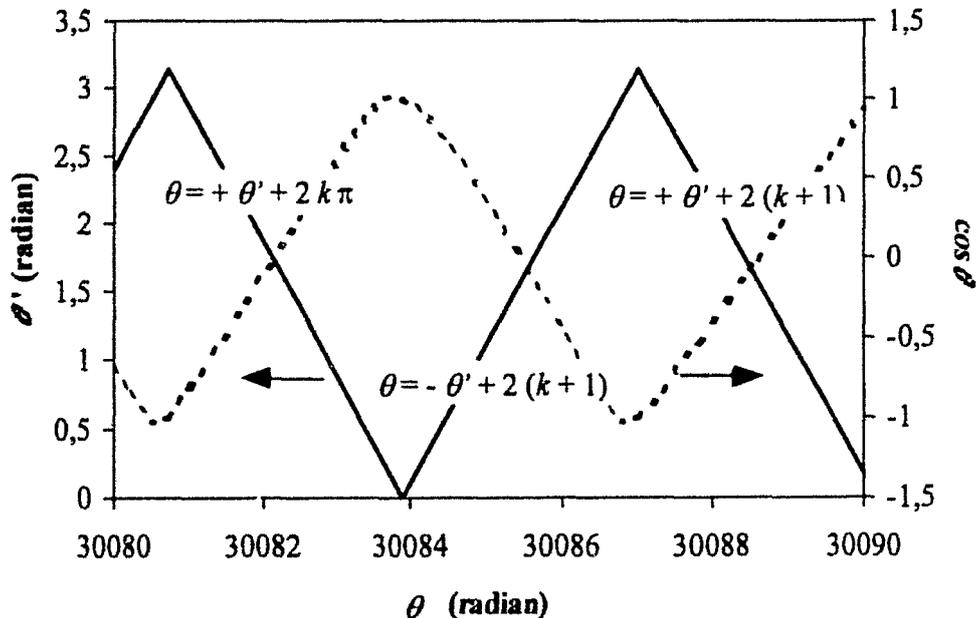


Figure A.IV.5 : Représentation de θ' et $\cos\theta$ en fonction de θ

L'expression de ΔT_L se déduit de celle de θ (équation A.IV.3) :

$$\Delta T_L = \frac{1}{(\alpha + \beta)} \left[\frac{\theta}{(4\pi n e_p \lambda_L^{-1})} - 1 \right] \quad (\text{A.IV.7})$$

A l'instant $t = 0$, la température de la lame est supposée en équilibre avec la température prise pour référence donc $\Delta T_L = 0$ et la phase vaut $\theta_0 = 4 \pi n e_p \lambda_L^{-1}$. La relation (A.IV.7) devient alors :

$$\Delta T_L = \frac{1}{(\alpha + \beta)} \left[\frac{\theta}{\theta_0} - 1 \right] \quad (\text{A.IV.8})$$

Ainsi, la température de la lame est déduite en combinant les équations (A.VI.1) et (A.IV.8). De plus, cette dernière expression montre l'importance de la température de référence sur la validité de la détermination de ΔT_L et donc de T_L .

3. 2. Température de référence

La température de référence est définie comme étant la température à laquelle est calculée l'indice de réfraction de la lame. Si l'on fait l'hypothèse, qu'à l'instant initial, la température de la lame est en équilibre avec cette température, alors $\Delta T_L = 0$ et nous pouvons déterminer la valeur de θ_0 . Pour le faisceau laser de longueur d'onde, $\lambda_L = 632,8$ nm, et la lame en Pyrex d'épaisseur, $e_p = 1$ mm, et d'indice, $n = 1,515$ à $T_0 = 293$ K, θ_0 est de l'ordre de 30083. Il est ensuite possible de déterminer k dans l'expression (A.IV.6), tel que :

$$k = \frac{\theta_0 - \theta_{0\text{exp}}}{2\pi} \quad (\text{A.IV.9})$$

avec $\theta_{0\text{exp}}$ la valeur de la phase calculée d'après la valeur expérimentale de R lorsque la température de la lame est égale à la température ambiante. Pour le traitement du signal en chauffage, il s'agit donc de la valeur de R à $t = 0$.

Cette condition initiale est utilisée pour l'exploitation du signal sur la durée du chauffage de la lame. En revanche, lorsque l'on coupe la source de chaleur, la température initiale pour la période de refroidissement est celle déterminée précédemment et correspond à une valeur de la phase maximale, θ_{max} , qui s'écrit d'après (A.IV.3) :

$$\theta_{\text{max}} = \theta_0 [1 + (\alpha + \beta) \Delta T_{L,\text{max}}] \quad (\text{A.IV.10})$$

avec $\Delta T_{L,\text{max}}$ la valeur maximale de ΔT_L .

La connaissance du couple $(\theta_{\text{max}}, \Delta T_{L,\text{max}})$ permet de recalculer θ_0 et d'accéder à ΔT_L . Cette méthode a l'avantage de se limiter à une seule température de référence pour l'étude globale c'est-à-dire la montée en température et la relaxation.

Le problème principal réside dans la validité de l'hypothèse $T_L = T_0$ à l'instant initial. En effet, cette condition n'est que rarement satisfaite dans la mesure où, à cet instant, la lame se trouve à la température ambiante qui est généralement sensiblement différente de 293 K. Dans ce cas $\Delta T_L \neq 0$, et pour calculer la phase à $t = 0$ il est nécessaire de déterminer ΔT_L , donc de connaître la température de la lame.

La détermination de la phase à l'instant initial est donc la principale source d'incertitude et nécessite une mesure précise de la température initiale de la lame. Néanmoins, la différence entre la température ambiante et celle de la lame à l'instant initial reste toujours relativement faible et est estimée à ± 5 K. Il est judicieux de prendre pour hypothèse $T_L = T_0$ à l'instant initial. L'incertitude sur T_L est donc de ± 5 K, ce qui reste raisonnable.

3. 3. Application à l'étude à la pression atmosphérique

L'étude de la courbe analytique de la réflectance par la méthode exposée précédemment permet donc de calculer l'évolution temporelle de la température de la lame déduite de ΔT_L . De plus, la température de la lame dépend essentiellement des changements de la phase, donc il est inutile de connaître la valeur de R à chaque instant. En conséquence, seules les valeurs extrémales de R , c'est-à-dire pour $\cos\theta = -1$ ($R_{\max} = 1$) et $\cos\theta = +1$ ($R_{\min} = 0$), suffisent pour rendre compte de manière fiable de l'évolution de T_L .

La figure A.IV.6 montre le résultat de cette étude sur l'interférogramme obtenu pour l'étude à la pression atmosphérique (figure A.IV.4). La période de chauffage n'étant pas exploitable, seule la période de refroidissement a été analysée.

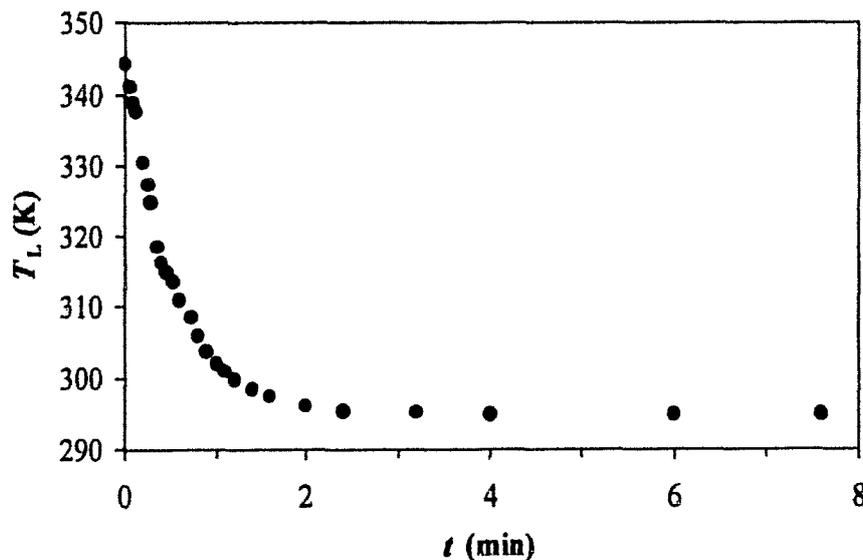


Figure A.IV.6 : Evolution temporelle de T_L pour la période de refroidissement à pression atmosphérique

Pour cet exemple, la lame atteint la température ambiante au bout de 4 minutes environ. De plus, la valeur maximale de T_L calculée par la méthode précédente est de 343 ± 5 K ce qui est en accord avec la température de la sonde et confirme la validité de la méthode dans ces conditions.

3. 4. Analyse préliminaire de l'évolution temporelle de la température de la lame

La figure A.IV.7 donne l'évolution temporelle de ΔT_L dans le cas de l'étude à pression atmosphérique.

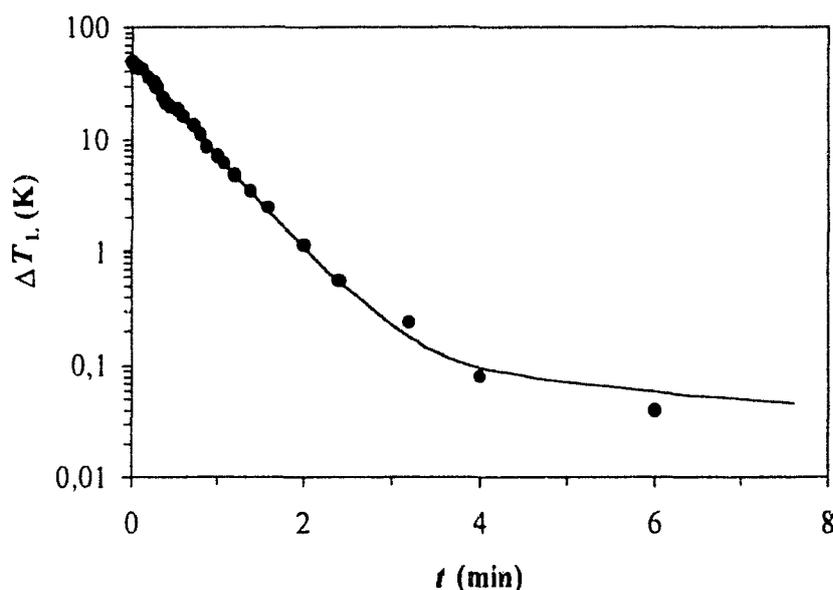


Figure A.IV.7 : Evolution temporelle de ΔT_L pour la période de refroidissement à pression atmosphérique : la ligne représente la loi décrite par l'équation (A.IV.11)

Cette courbe peut être décrite dans un premier temps par une loi du type :

$$\Delta T_L = A \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (\text{A.IV.11})$$

où $(A + B) = \Delta T_{L,\max}$ et τ_1 et τ_2 sont deux constantes de temps.

Dans l'exemple présenté par la figure A.IV.7, les deux constantes de temps obtenues sont $\tau_1 = 0,5$ min et $\tau_2 = 7,3$ min. Comme nous le verrons dans la section suivante, cette évolution se retrouve dans le milieu plasma et pour les périodes de refroidissement et de chauffage.

Ce type d'évolution est en désaccord avec des échanges thermiques gouvernés uniquement par la convection où dans ce cas, la décroissance de ΔT_L serait de type exponentiel [Sacadura 93]. La lente décroissance caractérisée par une grande constante de temps pourrait s'expliquer par l'existence d'autres phénomènes thermiques, se manifestant tardivement et avec une amplitude plus faible, comme notamment la conduction intervenant entre la lame et son support. Nous reviendrons sur ce sujet de manière approfondie dans le cadre d'un bilan thermique appliqué à notre système en milieu plasma présenté dans l'Annexe B (page 265).

4. Etude dans les conditions plasma

4. 1. Dispositif expérimental

Le montage expérimental global mis en œuvre, sensiblement identique à celui de l'étude à la pression atmosphérique pour la détection du signal interférométrique et permettant en simultané une mesure par SOE, est présenté par la figure A.IV.8.

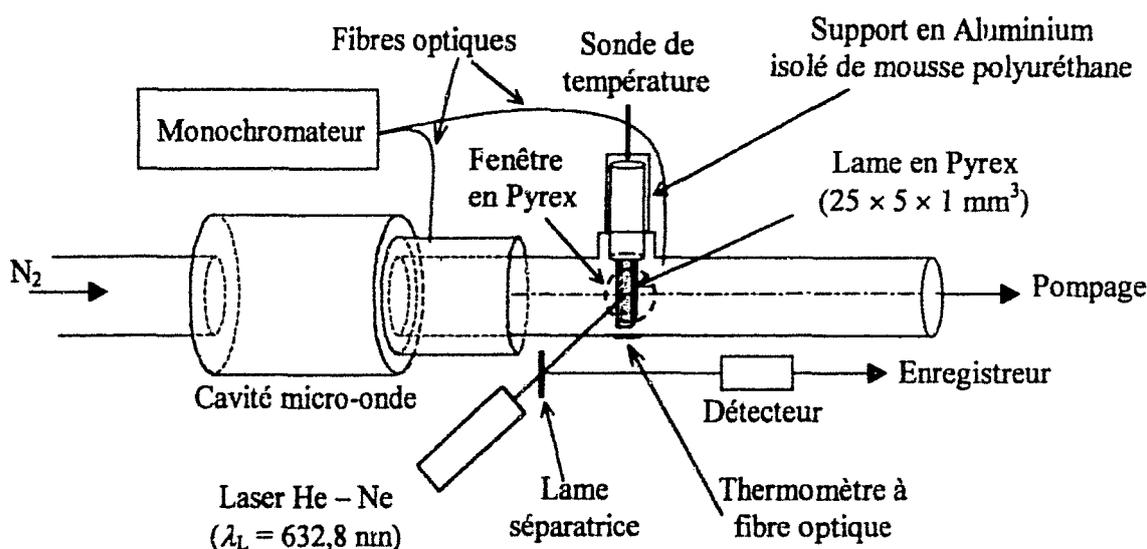


Figure A.IV.8 : Dispositif permettant des mesures Optique Calorimétrique et par SOE

Une cellule permettant la mise en place de la lame et la détection du faisceau réfléchi, a été soudée à l'extrémité du tube à décharge (longueur 1,5 m et $\phi_i = 38$ mm). Le faisceau laser (He – Ne, $\lambda_L = 632,8$ nm) est envoyé à travers une lame séparatrice sur une lame en Pyrex de dimensions $25 \times 5 \times 1$ mm³. Cette dernière est maintenue parallèlement à l'axe d'écoulement par une embase composée de deux vis en céramique fixées sur un tube en aluminium. La partie extérieure du support est isolée par de la mousse de polyuréthane. L'embase de la lame, différente de celle utilisée pour l'étude à pression atmosphérique, permet de réduire la surface de contact entre la lame et son support, augmentant ainsi la résistance thermique de celle-ci. De plus, la céramique trop poreuse ne permettait pas d'assurer un vide suffisant du système. La lame est placée à la distance du gap caractéristique du début de l'ionisation secondaire, $L = 0,2$ m. La détection du faisceau réfléchi s'effectue par une photodiode reliée à une table traçante ce qui permet de contrôler le signal en temps réel. Par ailleurs, la température de l'embase, T_{emb} , et celle de la paroi extérieure du tube, T_p , sont contrôlées à l'aide de sondes thermométriques. Tous les signaux sont enregistrés à l'aide d'une carte d'acquisition numérique par un PC.

Le dispositif spectroscopique (1) décrit à la section 1.1.1 du Chapitre III (page 66) a été utilisé pour réaliser simultanément les deux types de mesure de température du gaz. Les fibres optiques permettant d'enregistrer les spectres de la transition $N_2(B^3\Pi_g, v' = 1 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ sont placées aux positions $L_1 = 0,03$ m pour analyser la décharge et $L_2 \sim 0,21$ m, juste en aval de la lame.

4. 2. Paramètres de décharge et protocole expérimental

Le signal est enregistré pendant la durée d'un « cycle de température » qui correspond à une période d'échauffement débutant à l'allumage de la décharge et se finissant lorsque l'état d'équilibre entre la température de la lame et celle du gaz est atteint, et une période de refroidissement lorsque nous coupons la décharge. La méthode a été testée pour les paramètres de décharge rassemblés dans le tableau A.IV.1. Le débit d'azote est toujours fixé à $1,5$ NL.min⁻¹.

P_u (W)	P_{N_2} (Pa)
150	440
300	440
300	666
300	1330

Tableau A.IV.1 : Paramètres de décharge étudiés ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$)

4. 3. Résultats typiques

Dans ce paragraphe, les résultats obtenus par la méthode Optique Calorimétrique pour les conditions de décharge $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$ sont présentés et commentés à titre d'exemple.

4. 3. 1. Interférogramme

La figure A.IV.9 montre l'évolution de l'intensité du signal réfléchi en fonction du temps pour les périodes d'échauffement et de refroidissement de la lame.

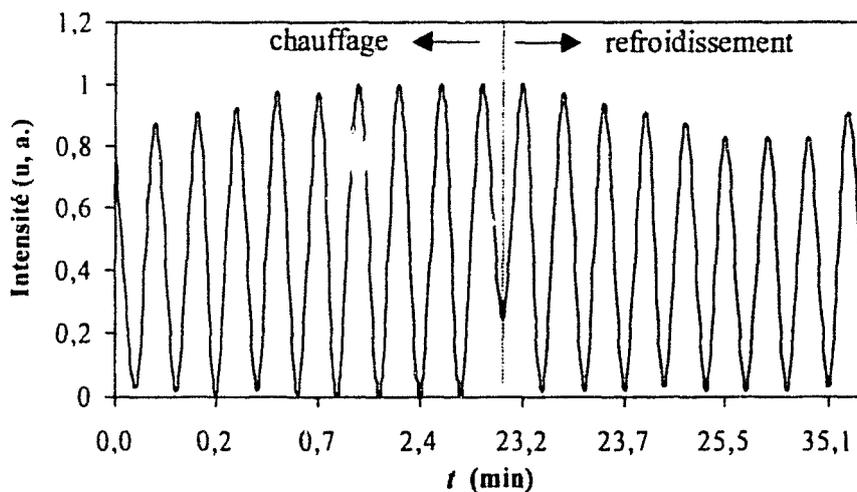


Figure A.IV.9 : Evolution temporelle de l'intensité du signal réfléchi après l'allumage et l'arrêt de la décharge ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)

De même que pour l'interférogramme obtenu à pression atmosphérique avec un mode de chauffage purement convectif (figure A.IV.4), l'évolution temporelle de l'intensité du signal réfléchi présente des extrema successifs correspondant aux changements de phase. Le nombre d'oscillations est nettement plus important attestant d'une température supérieure. Les petites variations de la valeur maximale, lorsque $\cos\theta = -1$, peuvent être attribuées à un léger changement de position de la lame durant le cycle de température. Elles n'affectent en rien la détermination de T_L qui est, comme nous l'avons indiquée à la section 3.3, essentiellement contrôlée par les changements de la phase.

Pour les autres conditions, l'allure de la courbe temporelle de l'intensité du signal réfléchi ne change pas, seul le nombre d'oscillations varie en fonction de la température : augmentant lorsque la température est plus importante et à l'inverse diminuant avec la valeur de T_L .

4. 3. 2. Evolution temporelle de la température de la lame

L'évolution de T_L , déduite des valeurs extrémales de l'intensité du faisceau réfléchi (figure A.IV.9), durant un cycle de température est représentée sur la figure A.IV.10.

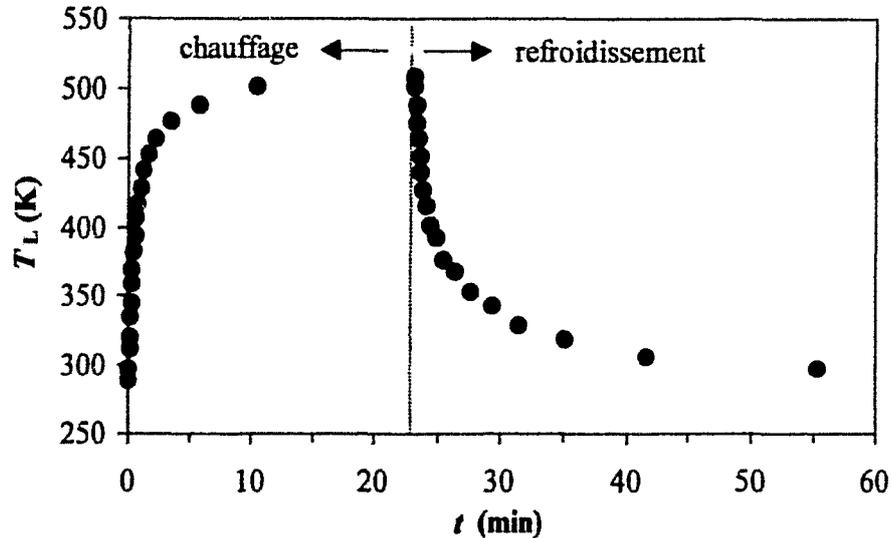


Figure A.IV.10 : Evolution temporelle de la température de la lame pour un cycle de température ($P_{N_2} = 440$ Pa, $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹ et $P_u = 300$ W)

Pour la période de chauffage, la valeur stationnaire de T_L (510 ± 5 K) est atteinte au bout d'un temps relativement long ($t \sim 22$ min) et nous pouvons supposer que l'équilibre entre la température de la lame et celle du gaz est obtenu. Ce point sera discuté ultérieurement au Chapitre V. Lorsque la décharge est éteinte, la température de la lame diminue lentement jusqu'à atteindre la température ambiante.

4. 3. 3. Evolution temporelle des températures de l'embase et de la paroi du tube

Des sondes thermométriques nous permettent de suivre également les variations des températures de l'embase, T_{emb} , et de la paroi extérieure du tube, T_p , durant un cycle de température. Ces variations sont présentées sur la figure A.IV.11.

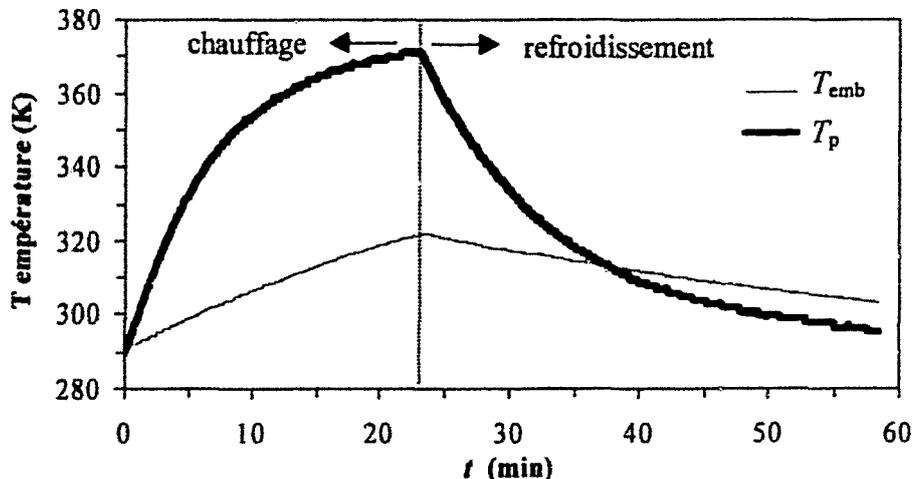


Figure A.IV.11 : Evolution temporelle des températures de l'embase (T_{emb}) et de la paroi extérieure (T_p) pour un cycle de température ($P_{N_2} = 440$ Pa, $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹ et $P_u = 300$ W)

Les variations de T_{emb} sont faibles au cours du cycle (< 30 K). La température de la paroi augmente jusqu'à 370 K à la fin de la période de chauffage. Nous pouvons également noter que ces températures, particulièrement T_{emb} , n'atteignent pas leur état stationnaire à la fin du cycle.

Par ailleurs, l'augmentation significative de la température du tube à décharge n'est pas suffisante pour perturber, au travers l'échauffement de la fenêtre en Pyrex située sur le trajet du faisceau laser (figure A.IV.8), le signal interférométrique de la lame. En effet, un tel phénomène parasite induirait sur l'interférogramme des oscillations de périodes plus grandes que celles correspondant aux variations de T_L et identiques pour les deux périodes. Au regard du signal interférométrique obtenu et présenté par la figure A.IV.9, ce phénomène n'est pas visible.

4. 4. Analyse préliminaire de l'évolution temporelle de la température de la lame

A ce stade de l'exposé, il est nécessaire d'effectuer une analyse préliminaire de l'évolution temporelle de T_L au cours d'un cycle de température. Les quantités $(\Delta T_{L,max} - \Delta T_L)$ pour le chauffage et ΔT_L pour le refroidissement en fonction du temps sont représentées sur la figure A.IV.12.

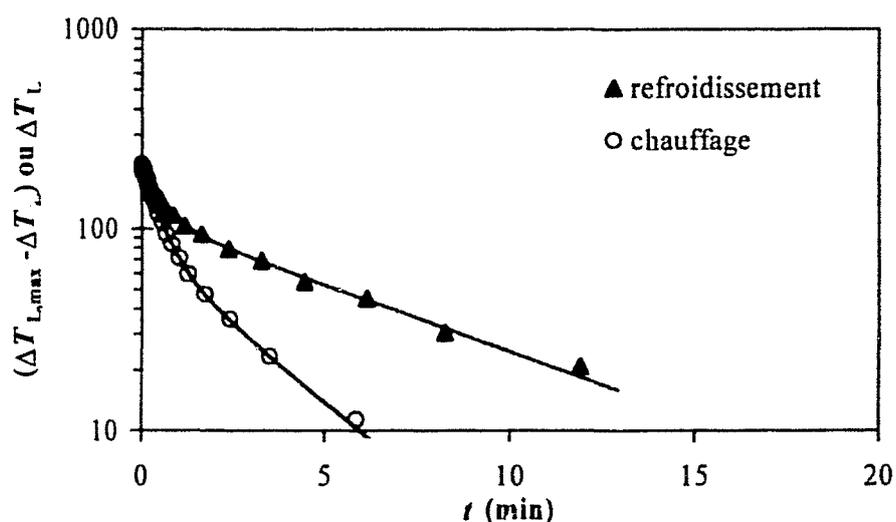


Figure A.IV.12 : Evolution temporelle de $(\Delta T_{L,max} - \Delta T_L)$ et ΔT_L respectivement pour les périodes de chauffage et de refroidissement ($P_{N_2} = 440$ Pa, $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹ et $P_u = 300$ W) ; les lignes représentent la loi décrite par l'équation (A.IV.11).

De manière analogue à l'étude réalisée à la pression atmosphérique, ces courbes peuvent être décrites par l'équation (A.IV.11) que nous rappelons :

$$\Delta T_L = A \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (\text{A.IV.11})$$

où $(A + B) = \Delta T_{L,max}$ et τ_1 et τ_2 sont deux constantes de temps.

Les tableaux A.IV.2 et A.IV.3 donnent les valeurs numériques des différents paramètres intervenant dans l'équation (A.IV.11) et déduits des courbes de $(\Delta T_{L,max} - \Delta T_L)$ et ΔT_L en fonction du temps respectivement pour les périodes de chauffage et de refroidissement. Les coefficients de corrélation sont de l'ordre de 0,998 pour les deux périodes.

P_e (W)	P_{N_2} (Pa)	A (K)	B (K)	τ_1 (min)	τ_2 (min)
150	440	80,0	81,5	0,4	4,4
300	440	101,6	87,6	0,7	5,1
300	665	112,9	85,3	0,5	4,5
300	1330	72,0	77,5	0,5	5,2

Tableau A.IV.2 : Paramètres intervenant dans l'équation (A.IV.11) décrivant l'évolution de $(\Delta T_{L,max} - \Delta T_L)$ pour la période de chauffage et pour différentes conditions.

P_e (W)	P_{N_2} (Pa)	A (K)	B (K)	τ_1 (min)	τ_2 (min)
150	440	63,8	62,8	0,6	8,0
300	440	89,2	96,1	0,5	6,8
300	665	92,0	96,7	0,5	7,3
300	1330	68,7	81,2	0,7	11,5

Tableau A.IV.3 : Paramètres intervenant dans l'équation (A.IV.11) décrivant l'évolution de ΔT_L pour la période de refroidissement et pour différentes conditions.

Quelles que soient les conditions de puissance et de pression, les courbes, décrites par l'équation (A.IV.11) et dont les paramètres sont rassemblés dans les deux tableaux précédents, se caractérisent par une courte constante de temps et une plus longue. Pour les deux périodes, l'influence de la pression et de la puissance sur la courte constante de temps, τ_1 , est peu marquée. Les valeurs de celle-ci sont comprises entre 0,4 et 0,7 min. Pour la période de chauffage, la constante τ_2 évolue peu ($4,4 < \tau_2$ (min) $< 5,2$). En revanche, lors du refroidissement, l'augmentation de pression fait croître de façon significative les valeurs de τ_2 , l'augmentation de puissance ayant un effet contraire.

Ce type d'évolution montre bien la complexité des phénomènes thermiques intervenant dans le chauffage et le refroidissement de la lame qu'il convient d'analyser de manière plus approfondie. Bien que permettant de démontrer de manière théorique, la validité de la méthode Optique Calorimétrique à rendre compte de la température du gaz, cette étude, complexe et lourde de formalisme, par souci de clarté, fait l'objet de l'Annexe B (page 265).

4. Conclusion

Une méthode Optique Calorimétrique, basée sur la mesure de l'intensité du signal réfléchi par une lame, proportionnel à la réflectance de celle-ci, a été mise au point dans le but original de déterminer la température du gaz dans ce type de configuration. Les aspects pratiques de la technique sont étudiés.

Tout d'abord, nous avons validé la méthode par une étude à pression atmosphérique plus aisée à mettre en œuvre. A partir de cette étude, un modèle mathématique permettant de remonter au travers des variations de l'intensité du signal réfléchi aux variations de la température de surface de la lame a pu être développé.

La dernière partie de ce chapitre expose le montage conçu et réalisé pour l'étude de l'ionisation Secondaire. Nous avons ainsi pu suivre l'évolution temporelle de la température de la lame plongée dans le plasma dur . un cycle de température, débutant à l'amorçage de la décharge et se finissant lorsque la lame a ré-atteint la température ambiante après arrêt de la décharge. Les températures de l'embase et de la paroi extérieure du tube à décharge sont également suivies.

Une première analyse des courbes décrivant l'évolution temporelle de la température de surface de la lame révèle la complexité des phénomènes thermiques entrant en jeu dans le système considéré. Néanmoins, en supposant que l'équilibre thermique est atteint entre le gaz et la lame, la température de surface de cette dernière devrait permettre de remonter à celle du gaz. Pour valider cette hypothèse, il est à présent nécessaire d'effectuer une étude comparative avec les méthodes spectroscopiques exposées au Chapitre III. Cette étude fait, en partie, l'objet du Chapitre V.

Chapitre V

Profil axial et évolution temporelle de la température du gaz

Ce chapitre porte sur la détermination de la température du gaz dans la post-décharge d'azote, d'une part, le long de l'axe de l'écoulement et, d'autre part, en régime non stationnaire et pour une position axiale donnée, de manière à décrire son évolution juste après l'allumage de la décharge.

La première partie concerne l'établissement d'un profil axial de la température cinétique du gaz. Dans ce but, les différentes techniques spectroscopiques, exposées au Chapitre III, sont utilisées et permettent d'établir les profils axiaux :

- des températures de rotation des espèces $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$,
- des températures translationnelles de l'état métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et de l'atome d'azote dans l'état fondamental, $N(^4S^o)$.

La validité de ces mesures de température à rendre compte de la température du gaz est discutée. Les profils de température obtenus sont comparés et un profil axial de la température du gaz est établi.

La deuxième partie de ce chapitre porte sur l'analyse de l'évolution temporelle de la température du gaz au travers des mesures de la température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par la méthode Optique Calorimétrique exposée au Chapitre IV permet de valider cette dernière technique et ainsi de disposer d'une méthode indépendante des mesures spectroscopiques pour accéder à la température du gaz. L'influence des paramètres plasmas à travers la pression d'azote et la puissance utile est abordée.

1. Profil axial de la température du gaz

Du fait du grand nombre de techniques employées, nous avons dû limiter le nombre de données à traiter et choisir des conditions de fonctionnement uniques. Au regard des travaux antérieurs portant sur la post-décharge d'azote en écoulement [Supiot 93 et 95], les conditions de décharge étudiées sont les suivantes :

- $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$

1. 1. Profils d'émission de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ et de la température de surface du tube à décharge

Les différentes études de ce mémoire ont été effectuées d'une part, en utilisant deux tubes à décharge de longueurs différentes et, d'autre part, situés dans des lieux géographiques différents. En conséquence, il est tout d'abord nécessaire de s'assurer de la reproductibilité du système étudié. Pour cela, dans chaque configuration, nous avons suivi les profils d'intensité du premier système positif de l'azote à l'aide des différents dispositifs spectroscopiques, décrits à la section 1 du Chapitre III (page 66), et de la température de surface de la paroi extérieure du tube à décharge, T_p . Les séries (a), (b) et (c) sont relatives respectivement à l'étude effectuée au sein du *Laboratoire GéPIFRÉM de Lille* (dispositif spectroscopique (1)), du *Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble* (dispositif spectroscopique (2)) et du *Département de Physique Appliquée de l'Université Technologique d'Eindhoven* (dispositif spectroscopique (3)). Ces différents profils sont présentés sur la figure A.V.1. Les intensités du système (1^+) ont été normalisées par rapport à leur valeur à la position L_{max} . Suivant le dispositif spectroscopique la méthode de détermination de $I(1^+)$ varie. Dans le cas des séries (a) et (b), les valeurs de $I(1^+)$ sont mesurées à partir de la sommation de toutes les contributions de la transition rovibronique $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 \rightarrow A^1\Sigma_u^+, v'' = 0)$ dans le domaine spectral 770 – 780 nm et, pour la série (c), les valeurs de $I(1^+)$ correspondent à l'intensité de la tête de bande de la transition rovibronique $N_2(B^3\Pi_g, v' = 11 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 7)$ positionnée à $\lambda = 580,4$ nm. De plus, pour cette dernière série, T_p est mesurée à l'aide d'un thermocouple à la différence des deux autres séries où un thermomètre à fibre optique est utilisé.

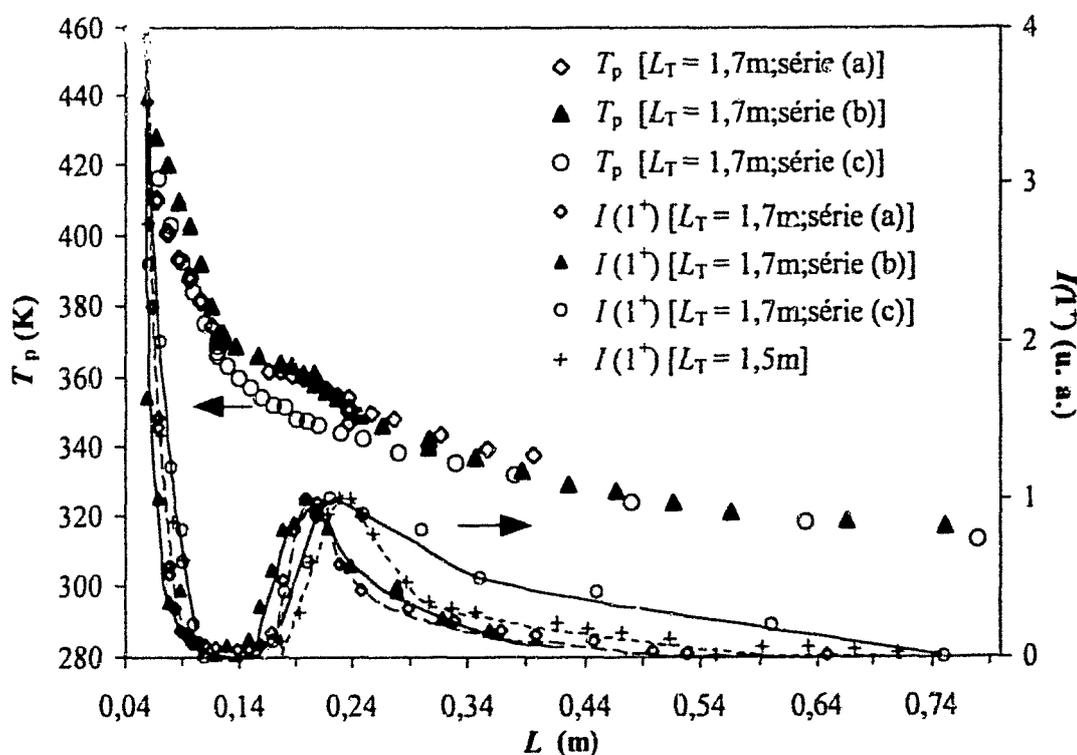


Figure A.V.1 : Profils axiaux de $I(1^+)$ et de T_p réalisés dans les tubes à décharge de longueur de 1,5 m et de 1,7 m à Lille (série (a)), à Grenoble (série (b)) et à Eindhoven (série (c))

Les profils axiaux de $I(1^+)$ présentent un maximum caractéristique de l'IS et sont tout à fait similaires à ceux obtenus par Supiot pour les trois systèmes d'émissions (1^+) , (1^-) et (2^+) présentés par la figure A.I.3 (page 11) [Supiot 93].

Pour les séries (a) et (b) ($L_T = 1,7$ m), les profils de $I(1^+)$ et T_p obtenus sont identiques hormis une légère différence des valeurs de T_p pour $L < 0,1$ m qui n'a pas d'incidence sur la position L_{max} . Le profil axial de T_p présente les caractéristiques suivantes :

- pour L compris entre 0,07 m et 0,13 m, T_p diminue linéairement,
- à $L \sim 0,13$ m, un brusque changement de pente apparaît et entre les positions L_{min} ($\sim 0,13$ m) et L_{max} ($\sim 0,21$ m), les valeurs de T_p diminuent plus lentement que précédemment,
- après L_{max} , T_p décroît de manière exponentielle pour atteindre la température ambiante en PDL.

En revanche, dans le cas de la série (c), la température de surface du tube, après une décroissance linéaire jusqu'à la fin de la décharge, diminue de manière exponentielle. La lente décroissance de T_p entre les positions L_{min} et L_{max} n'est pas observée dans ce cas contrairement aux deux autres séries de mesure. De plus, les valeurs de T_p sont inférieures de ~ 10 K en comparaison aux séries (a) et (b) dans tout le corps de l'IS. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que T_p est mesurée par un thermocouple contrairement aux deux autres séries où un thermomètre à fibre optique est utilisé. Dans ce cas, le contact avec la paroi extérieure du tube à décharge est moins aisé induisant une imprécision sur la mesure de T_p .

L'allure du profil $I(1^+)$ diffère notablement dans le cas de la série (c), la diminution des émissions après la position L_{max} se faisant de manière beaucoup plus lente. L'utilisation du dispositif (3), de très faible résolution spatiale, peut expliquer ce fait. En effet, une image des émissions lumineuses d'environ 1,5 cm de longueur est dans ce cas renvoyée sur le détecteur. Néanmoins, la position L_{max} est bien visible. Par ailleurs, cette position dans le cas de la série (c) et du tube à décharge de longueur 1,5 m, est située à environ 0,02 m en aval de celle observée pour les deux autres séries de mesure.

Les écarts observés entre les différents profils axiaux de $I(1^+)$ et T_p peuvent s'expliquer par la différence de l'état des parois intérieures du tube à décharge liées à des environnements légèrement variables. De plus, dans le cas de la série (b), la présence de tubes latéraux d'une longueur totale de 0,42 m constituant la cellule de mesure, décrite à la section 2.2 du Chapitre III (page 76), peut induire des problèmes de diffusion. Nous reviendrons sur l'influence de cette cellule sur le plasma à la section 1.6. Notons que cette cellule de mesure a été légèrement transformée par l'ajout de diaphragmes en verre pour l'étude TALIF réalisée à l'Université Technologique d'Eindhoven (section 3.1.2 du Chapitre III, page 85) dans le but de limiter ces perturbations.

i. 2. Profils de la température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$

Les figures A.V.2 et A.V.3 représentent les profils de la température de rotation de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ obtenus pour les deux tubes à décharge. Les intensités du système (1^+) sont également représentées de manière à positionner l'IS. Les incertitudes sur les mesures de $T_r(1^+)$ sont estimées, dans le domaine de température 300 K à 1000 K, à environ ± 50 K.

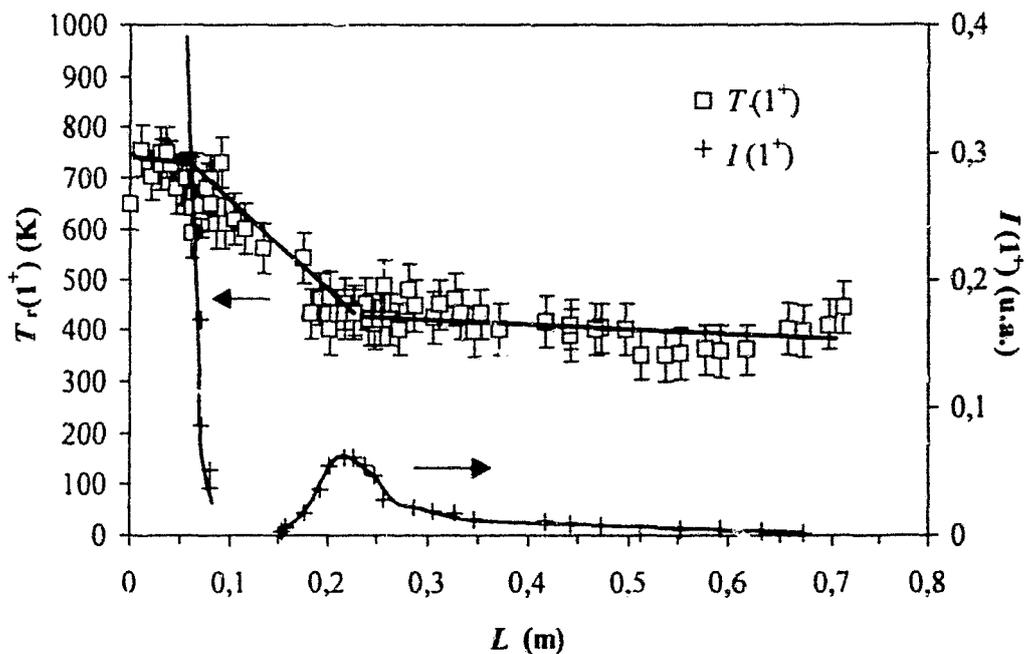


Figure A.V.2 : Profils de $T_r(1^+)$ et de $I(1^+)$ en fonction de L réalisés dans le tube à décharge d'une longueur de 1,5 m

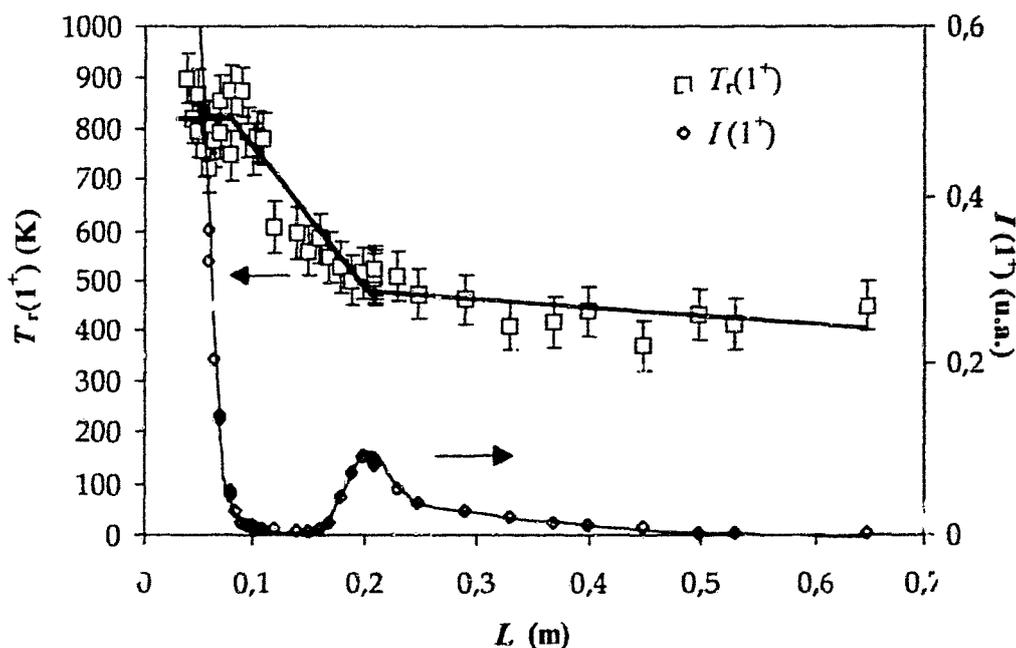


Figure A.V.3 : Profils de $T_r(1^+)$ et de $I(1^+)$ en fonction de L réalisés dans le tube à décharge d'une longueur de 1,7 m (série (a))

Les variations de $T_r(1^+)$ sont parfaitement similaires pour les deux tubes. La température rotationnelle varie peu dans la zone de décharge ($L < 0,1$ m), puis décroît fortement et quasi-linéairement jusqu'à la position L_{\max} . Depuis cette dernière position, $T_r(1^+)$ diminue plus lentement pour atteindre la température ambiante en PDL. Dans la décharge, les valeurs de $T_r(1^+)$ valent 820 ± 50 K et 750 ± 50 K, respectivement pour les tubes de longueur 1,5 et 1,7 m. Par ailleurs, à la position du maximum d'intensité caractéristique de l'IS, les valeurs de cette température sont égales, pour les tubes de longueur 1,5 et 1,7 m, respectivement à 450 ± 50 K et 500 ± 50 K. Pour les deux positions, la légère augmentation de la température observée est à corrélérer avec la légère diminution de la position L_{\max} visualisée sur la figure A.V.1.

Nous pouvons d'ores et déjà remarquer que les allures de ces profils sont comparables au profil axial de $T_r(1)$ établi par Supiot [Supiot 93] et présenté par la figure A.I.7 (page 31), pour des conditions expérimentales similaires aux nôtres ($L_T = 1,5$ m) à l'exception de l'utilisation d'un refroidissement par air comprimé au niveau de la décharge. En revanche, les valeurs obtenues dans les différentes zones diffèrent de près d'un facteur deux. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe 1.6.

Dans les sections suivantes, toutes les mesures ont été effectuées uniquement dans le cas du tube à décharge de longueur totale 1,7 m.

1.3. Profil de la température rotationnelle de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

La figure A.V.4 présente le profil de la température rotationnelle de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ déduite des spectres d'absorption (section 2.3.3 du Chapitre III, page 82). L'incertitude sur les mesures de $T_{rot}(N_2A)$ varie suivant la position et le nombre de raies rotationnelles exploitables. L'incertitude maximale, déduite de l'écart standard \pm , est ± 100 K et est obtenue à la seule position $L = 0,09$ m dans l'ES. Aussi sur la courbe de la figure A.V.4, nous considérons l'incertitude moyenne obtenue pour l'ensemble des autres positions qui est de ± 50 K.

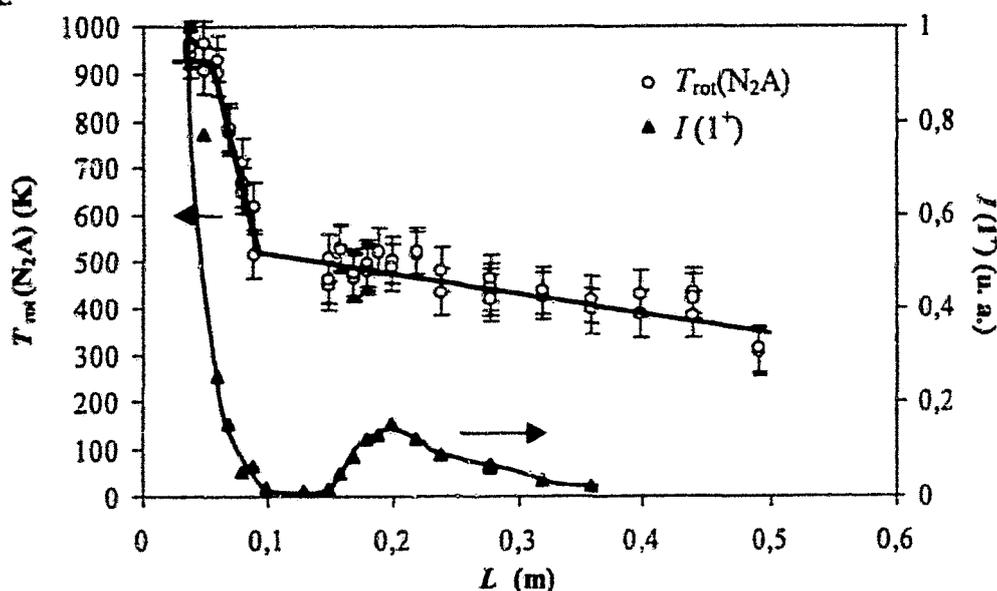


Figure A.V.4 : Profils axiaux de $T_{rot}(N_2A)$ et de $I(1^+)$ ($L_T = 1,7$ m ; série (b))

L'évolution le long de l'axe du tube à décharge de la température rotationnelle de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ est comparable à celle de $T_r(1^+)$ établie précédemment. Notons qu'à la sortie de décharge, la décroissance de $T_{rot}(N_2A)$ s'amorce plus rapidement ($L \sim 0,06$ m) et est plus marquée que dans le cas de $T_r(1^+)$. Le changement de pente entre la queue de D et l'IS s'opère juste en fin de décharge et non à la position L_{max} comme dans le cas du profil de $T_r(1^+)$. Nous reviendrons sur ce point à la section 1.7. Néanmoins, les valeurs obtenues par les deux méthodes sont identiques aux incertitudes expérimentales près et se valident mutuellement.

1. 4. Profil de la température de translation de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

Comme nous l'avons explicité au Chapitre III, la température de translation de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ est directement liée à la largeur Doppler, principale cause d'élargissement des raies rotationnelles. La figure A.V.5 présente le profil de $T_{Tr}(N_2A)$ déduit des spectres ICLAS. L'incertitude sur les mesures de la température translationnelle de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ varie suivant la température du gaz donc suivant L . L'incertitude moyenne déduite de la déviation standard pour les différentes positions est de ± 130 K (incertitude maximale obtenue dans l'ES à $L = 0,09$ m de ± 150 K). Les variations de $I(1^+)$ sont également représentées sur la figure A.V.5.

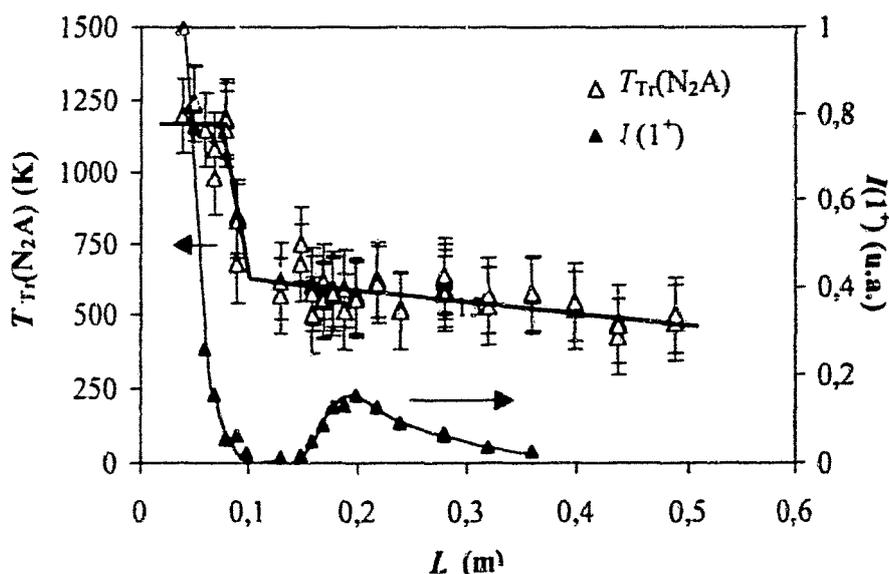


Figure A.V.5 : Profils de $T_{Tr}(N_2A)$ et de $I(1^+)$ en fonction de L ($L_T = 1,7$ m ; série (b))

L'évolution de $T_{Tr}(N_2A)$ en fonction de L est identique à celles obtenues pour les variations de $T_r(1^+)$ et $T_{rot}(N_2A)$. Le changement de pente est observé à la fin de la décharge en accord avec les mesures de $T_{rot}(N_2A)$. En décharge ($L < 0,06$ m), les valeurs obtenues sont supérieures de près de 250 K à celles de $T_{Tr}(N_2A)$. Nous reviendrons sur ce point à la section 1.6. Pour $L > 0,06$ m, les valeurs de $T_{Tr}(N_2A)$ sont, compte tenu des incertitudes expérimentales, en accord, par valeurs supérieures, avec les températures rotationnelles des espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$. La dispersion des mesures pour les valeurs de $L > 0,1$ m peut s'expliquer par le fait que la largeur Doppler devient comparable à la largeur de la fonction d'appareil lorsque le gaz devient plus froid. De plus, l'intensité des raies est nettement plus faible qu'en D.

1. 5. Profil de la température de translation de l'espèce $N(^4S^0)$

Comme nous l'avons explicité à la section 3.3 du Chapitre III (page 88), la température de translation de l'atome d'azote dans l'état $^4S^0$ est, de manière analogue à l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, directement reliée à la largeur Doppler dont résulte un élargissement des raies atomiques. La figure A.V.6 présente le profil de $T_{Tr}(N)$. Comme pour l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, l'incertitude sur les mesures de la température translationnelle de l'espèce atomique $N(^4S^0)$ varie suivant la température du gaz donc suivant L . L'incertitude maximale sur la détermination de $T_{Tr}(N)$ est estimée à ± 150 K. Les variations de $I(1^+)$ sont également représentées sur la figure A.V.6.

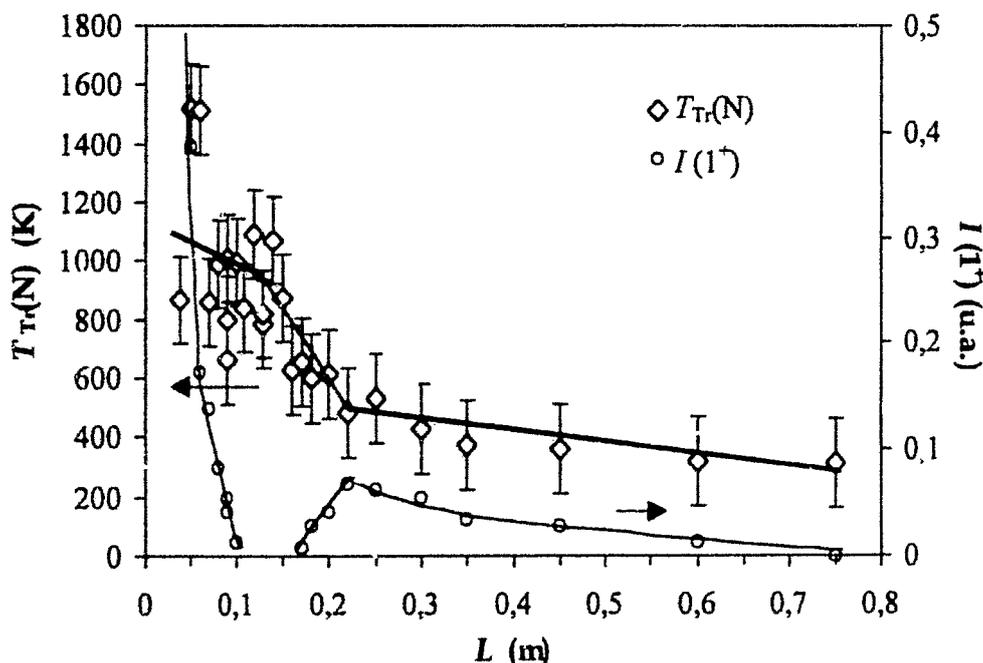


Figure A.V.6 : Profils de $T_{Tr}(N)$ et de $I(1^+)$ en fonction de L ($L_T = 1,7$ m ; série (c))

L'allure du profil de $T_{Tr}(N)$ en fonction de L est identique aux allures des trois profils de températures obtenus précédemment. Dans ce cas, la position du changement de pente entre la fin de la décharge et l'IS est moins aisé à apprécier. Cette position semble apparaître autour de la position L_{max} . Notons que dans la zone de décharge, nous observons une dispersion des mesures particulièrement accentuée. En décharge et dans l'ES ($L < 0,15$ m), les valeurs obtenues sont dispersées et supérieures d'environ 300 K aux valeurs des températures rotationnelles des espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$. Nous reviendrons sur ces points à la section 1.6. Compte tenu des incertitudes expérimentales, les valeurs de $T_{Tr}(N)$ sont en accord avec les valeurs de $T_r(1^+)$ et $T_{rot}(N_2A)$ pour $L > 0,15$ m.

1. 6. Discussion sur la validité des mesures de la température du gaz

1. 6. 1. Profils de températures

La figure A.V.7 présente la superposition des différents profils axiaux de température établis précédemment.

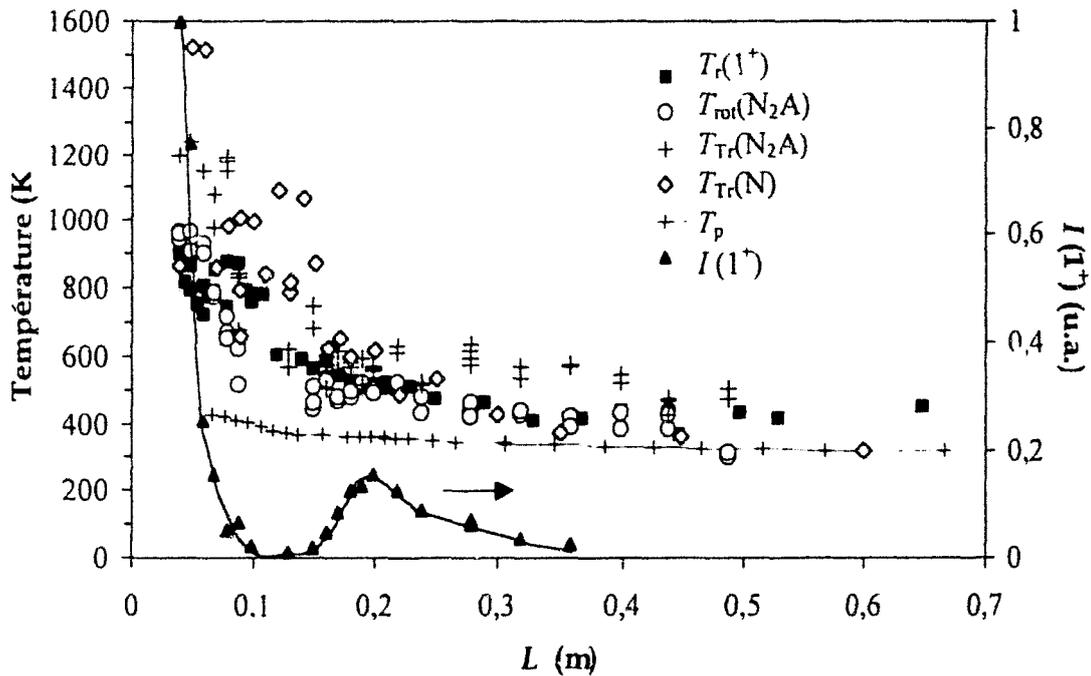


Figure A.V.7 : Comparaison des profils axiaux des températures rotationnelles des espèces $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et translationnelles des espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N(1S^o)$ ($L_T = 1,7$ m ; le profil de $I(1^+)$ correspond à celui de la série (b))

La comparaison des profils axiaux établis précédemment fait apparaître les divergences suivantes :

- les valeurs de $T_r(1^+)$ et $T_{rot}(N_2A)$, quelle que soit la zone considérée, sont deux fois inférieures à celles de $T_r(1)$ données dans la littérature pour un système quasi identique (figure A.I.7, page 31) [Supiot 53] ; notons qu'un écart similaire, voire supérieur, est observé entre les mesures de T_g obtenues par Spectroscopie Raman et celles de $T_r(1)$ en post-décharge [Blois 99],
- les valeurs de la température de translation de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, plus particulièrement dans la zone de décharge, sont notablement supérieures aux températures rotationnelles des espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$,
- dans la décharge et jusque la fin de l'espace sombre, les valeurs de $T_{Tr}(N)$ sont significativement plus élevées que les valeurs de $T_r(1^+)$ et $T_{rot}(N_2A)$.

1. 6. 2. Températures rotationnelles

Au regard des valeurs similaires entre les températures rotationnelles des espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$, quelle que soit l'abscisse L , il apparaît d'emblée que la température de rotation de l'ion $N_2^+(B^3\Sigma_u^+)$ n'est pas en équilibre avec la température cinétique du gaz dans notre système. Ce fait peut être expliqué par les mécanismes d'excitation des différentes espèces et la possibilité qu'elles ont ou non de se thermaliser par des processus collisionnels.

En décharge, comme nous l'avons indiqué au Chapitre I (section 2.3.1.a, page 22), l'excitation de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ se fait principalement par impact électronique (réactions $(R_{A.13})$ et $(R_{A.14})$). En revanche, dans le cas de l'espèce ionique $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, à ce type de mécanismes d'excitation se rajoutent les processus $(R_{A.5})$ et $(R_{A.6})$ (section 2.1.2, page 19). En particulier, la réaction $(R_{A.5})$ qui décrit un processus collisionnel entre espèces neutres fournit aux espèces produites un surplus d'énergie principalement sous forme d'énergie de rotation ($\sim 0,07$ eV pour la transition $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0 \leftarrow X^2\Sigma_g^+, v'' = 0)$). Dans le cas de l'espèce $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, le temps séparant deux collisions déduit de la théorie cinétique des gaz parfaits ($\tau_{\alpha(1000\text{ K})} = 3,8 \times 10^{-7}$ s) est grand devant le temps de vie radiatif de cette espèce ($\tau_{\text{rad}(1^-)} = 8,8 \times 10^{-8}$ s [Gilmore 92]) qui ne dissipe donc pas son excès d'énergie dans des processus collisionnels avant d'émettre.

Dans l'IS, l'excitation de l'ion $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ se fait essentiellement au travers de la réaction $(R_{A.5})$ aussi toutes les considérations énergétiques discutées en D sont toujours valables. En revanche, l'excitation de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ dans cette zone ne s'effectue plus par impact électronique mais, a priori, principalement par la réaction $(R_{A.16})$ (page 22) analogue à la réaction $(R_{A.5})$ conduisant à l'excitation de l'ion. Par contre, la durée de vie radiative de l'espèce neutre ($\tau_{\text{rad}(1^+)} = 2,3 \times 10^{-5}$ s [Gilmore 92]) est suffisamment longue pour lui permettre de dissiper son excès d'énergie ($\sim 0,09$ eV pour la transition $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 \leftarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$) avant d'émettre et ainsi de se thermaliser avec T_g .

Dans le cas de l'espèce métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, de par sa longue durée de vie radiative (~ 2 s [Gilmore 92]), l'équilibre thermique entre les modes rotationnel et translationnel est facilement achevé.

Notons cependant que cet accord entre les températures de rotation de ces deux espèces neutres, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$, peut également résulter de leur fort couplage collisionnel.

1. 6. 3. Températures de translation

1. 6. 3. a Cas de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

En décharge, les valeurs de la température translationnelle de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ sont notablement supérieures aux valeurs de $T_t(1^+)$ et $T_{\text{rot}}(N_2A)$ (~ 250 K). Cette différence est probablement due à la présence des deux tubes latéraux constituant la cellule de mesure (figure A.V.8). En effet, dans la zone de décharge, il existe un important gradient radial de température entre le centre du tube où T_g est supérieure à 900 K et les positions extrêmes ($+x$ et $-x$) où, au regard de T_p , la température du gaz ne doit pas excéder 450 K. La diffusion radiale de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ n'est plus stoppée par les parois du tube à décharge, ce qui conduit à une vitesse moyenne plus importante suivant l'axe x . Etant donné, que le faisceau laser sonde le volume gazeux suivant l'axe des tubes latéraux, celui-ci prend en compte la composante de la vitesse suivant l'axe x , u_x . Il en résulte que le profil Doppler est perturbé par les variations de cette composante due au fort gradient de température. Plus particulièrement, la largeur du profil est sensiblement plus importante faussant la détermination de $T_{Tt}(N_2A)$.

Dans le cas de la post-décharge, cet effet persiste même s'il est probablement atténué par la réduction du gradient de température radiale. En effet, au regard de la figure A.V.7, les valeurs de $T_{Tr}(N_2A)$, dans la zone de post-décharge, sont également supérieures aux valeurs obtenues pour les autres températures.

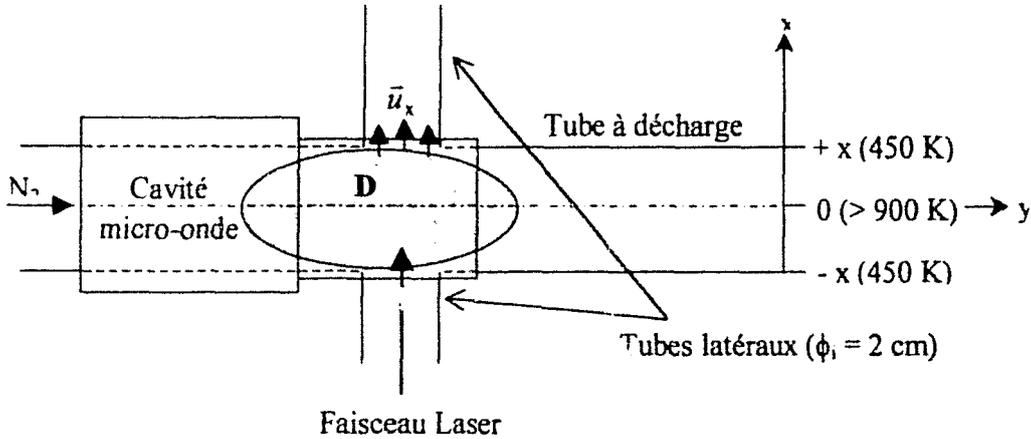


Figure A.V.8 : Représentation schématique des effets induits par les tubes latéraux sur le système plasma

1. 6. 3. b Cas de l'espèce $N(^4S^0)$

Pour les positions variant de 0,04 à 0,15 m, les valeurs obtenues pour $T_{Tr}(N)$ sont du même ordre que celles de $T_{Tr}(N_2A)$, c'est-à-dire significativement supérieures aux valeurs de $T_r(1^+)$ et $T_{rot}(N_2A)$ (figure A.V.7). Dans cette zone, nous observons également une forte dispersion des mesures, particulièrement aux positions 0,04 et 0,07 m.

Afin de limiter la diffusion des atomes dans les bras de la cellule de mesure, le dispositif expérimental utilisé pour déduire $T_{Tr}(N)$ des raies atomiques est pourvu de deux diaphragmes de verre insérés dans les bras latéraux constituant la cellule de mesure (figure A.III.20, page 86). De plus, le faisceau laser est focalisé sur l'axe d'écoulement du gaz sondant ainsi un volume gazeux peu perturbé par les effets dus aux parois. Aussi, il est peu probable que la diffusion des atomes aux parois, contrairement au cas précédent, induise une telle augmentation des valeurs de $T_{Tr}(N)$.

Les fortes valeurs de la température de translation des atomes obtenues peuvent s'expliquer par le fait que la mesure de $T_{Tr}(N)$ rend compte de la température du gaz au centre du tube à décharge contrairement aux mesures des températures rotationnelles. Ces dernières nous donnent une valeur moyenne de T_g sur le diamètre du tube. En effet, il est improbable que la température de translation des atomes d'azote dans l'état fondamental ne soit pas en équilibre avec celle du gaz du fait du nombre important de collisions qu'ils subissent avec $N_2(X^1\Sigma_g^+)$. Notons que les premières mesures, effectuées dans la zone de décharge, sont entachées d'une forte dispersion induite par le bruit de fond continu émanant des émissions de la décharge. Ce bruit de fond conduit probablement à une surestimation des valeurs de $T_{Tr}(N)$ dans cette zone. Dans l'IS, le gradient de température étant notablement plus faible, l'écart entre les valeurs de $T_{Tr}(N)$ et celles de $T_r(1^+)$ et $T_{rot}(N_2A)$ est fortement réduit (figure A.V.7).

Nous avons ainsi déterminé expérimentalement le profil de la température du gaz au centre du tube, ce qui, à notre connaissance, n'a jamais été réalisé.

1. 7. Etablissement d'un profil axial de la température du gaz

Compte tenu des remarques précédentes, le profil axial de la température moyenne du gaz sur l'axe du tube, présenté sur la figure A.V.9, est établi sur la base des températures rotationnelles des espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$. La température de la paroi extérieure du tube à décharge et les intensités du système (1^+) (série (b)) sont également représentées.

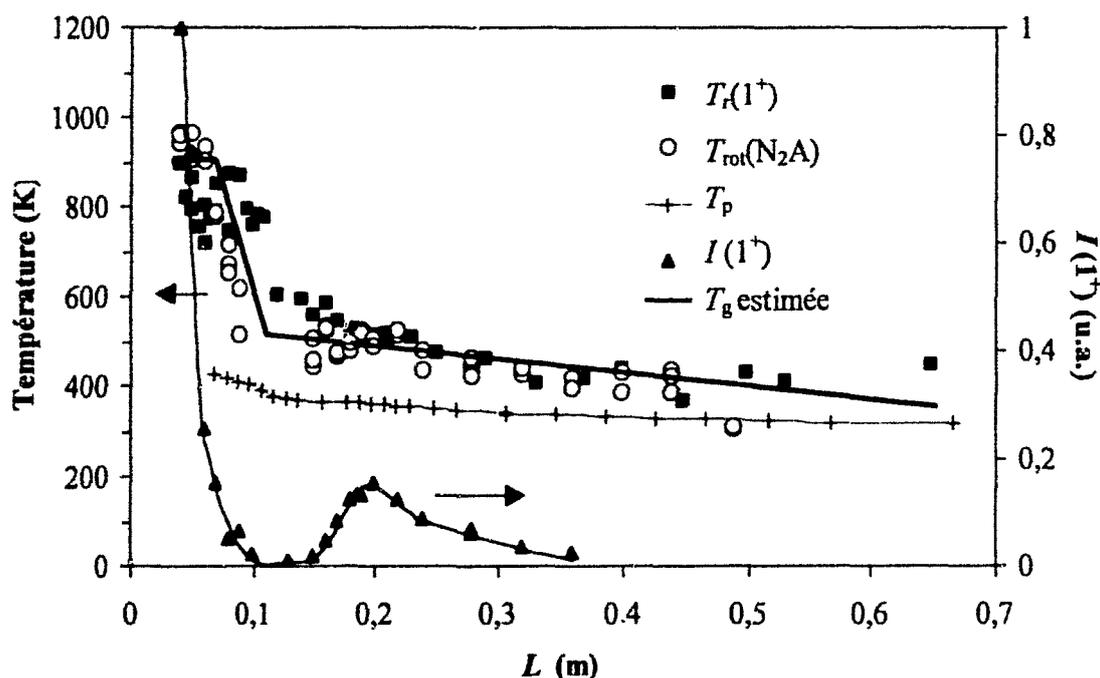


Figure A.V.9 : Profil axial estimé de T_g prenant en compte les températures rotationnelles des espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$ ($L_T = 1,7$ m ; série (b))

Le profil estimé de T_g présente les caractéristiques suivantes :

- la valeur de T_g est quasiment constante dans la zone de décharge ($0,04 \leq L(m) \leq 0,07$) et vaut 900 ± 50 K,
- T_g décroît linéairement de la fin de la décharge à une position comprise entre 0,1 et 0,15 m située dans l'espace sombre,
- T_g vaut 500 ± 50 K à la position L_{max} (~ 0,2 m) caractéristique de l'IS,
- de la position $L \sim 0,15$ m à la PDL, T_g décroît lentement et sa valeur tend vers T_p .

L'allure de ce profil axial est similaire au profil modèle proposé par Normand-Chave dans le cas de post-décharges d'azote en présence et en l'absence de l'IS [Normand-Chave 91]. La valeur de T_g obtenue expérimentalement dans l'IS (500 ± 50 K) est très proche de celle prédite par ce modèle, bien que déterminée dans des conditions différentes. Le changement de pente entre la fin de la zone de décharge et la zone de post-décharge s'effectue probablement dans l'ES corrigeant ainsi le profil de T_g établi par Blois dans des conditions voisines des nôtres ($L_T = 1,5$ m) [Blois 99]. Cet auteur, sur la base des valeurs de $T_r(1^+)$, indique que la rupture de pente apparaît à la position L_{max} . De plus, au regard des figures A.V.1 et A.V.9, les positions de ce changement de pente pour T_g et T_p ($\sim 0,12$ m) sont voisines. Ainsi, l'allure des variations de T_g peut être estimée au travers de celle de la température de surface de la paroi externe du tube.

Le profil de $T_r(1^+)$ obtenu pour le tube à décharge d'une longueur de 1,5 m (figure A.V.2) suffit donc pour rendre compte de la température du gaz avec une précision satisfaisante même si elle semble surestimée dans les zones à faible niveau de signal (ES). Dans ce cas la valeur obtenue à la position L_{max} est de l'ordre de 450 K. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue dans des conditions similaires par spectroscopie de Diffusion Raman Spontanée où la valeur de T_g est de l'ordre de 400 K pour une valeur de $T_p \sim 350$ K [Blois 99]. Il est fort probable que cet auteur sous-estime la valeur de T_g en L_{max} . En effet, au regard de l'écart entre les valeurs de T_g et de T_p obtenues pour le tube à décharge d'une longueur de 1,7 m à cette position (~ 140 K), une différence de 50 K entre les températures de la paroi extérieure du tube à décharge et du gaz paraît relativement faible.

La détermination de T_g à partir de la température de rotation de l'émetteur $N_2(B^3\Pi_g)$ est intéressante d'un point de vue pratique car elle permet de connaître le profil axial de T_g dans son intégralité de la décharge à la PDL lorsque les émissions optiques sont relativement intenses. De plus, il s'agit d'une méthode non perturbatrice, très simple de mise en œuvre et rapide d'exécution. Notons tout de même, qu'elle conduit à une valeur de T_g intégrée sur le rayon du tube et qu'il existe un fort gradient radial.

2. Analyse temporelle de la température du gaz

Nous allons à présent discuter de l'évolution temporelle de T_g au travers de la température de rotation de l'émetteur $N_2(B^3\Pi_g)$. La comparaison avec la méthode Optique Calorimétrique va nous permettre de valider cette méthode.

Le tube à décharge d'une longueur totale de 1,5 m a été employé pour toute l'étude.

2. 1. Evolution temporelle de la température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$

La SOE permet de suivre l'évolution temporelle de la température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ qui est une bonne représentation de T_g en régime stationnaire comme nous l'avons montré à la section 1. Notons que la mesure de $T_r(1^+)$ a déjà été utilisée précédemment pour l'étude de l'évolution de la température du gaz dans une décharge DC pulsée sur une durée de 3500 μ s [Hochard 94].

2. 1. 1. Résultats préliminaires

Etant donné le caractère original de cette étude dans notre système, il est tout d'abord nécessaire de s'assurer de la bonne reproductibilité des résultats obtenus. Les paramètres de décharge sont fixés tels que :

- $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$

2. 1. 1. a Intensité des émissions du premier système positif de N_2

Les intensités du système d'émission (I^+) sont enregistrées à l'aide du dispositif spectroscopique (1) simultanément aux positions $L_1 = 0,03 \text{ m}$ et $L_2 = 0,21 \text{ m}$ correspondant respectivement à la décharge et au début de l'IS (figure A.V.2). Plusieurs séries de mesures ont été effectuées séparées de plusieurs jours, le système étant remis à la pression atmosphérique entre chaque série. De plus, la température de surface extérieure du tube à la position L_2 , $T_p(L_2)$, et à l'instant initial a été notée. Les figures A.V.10 et A.V.11 présentent l'évolution temporelle de I^+ respectivement en D et dans l'IS et pour trois séries de mesures. Les valeurs de $T_p(L_2)$ valent $294 \pm 1 \text{ K}$ pour la série (a) et $290 \pm 1 \text{ K}$ pour les séries (b) et (c). Les valeurs des intensités pour chaque position sont normalisées par rapport à leur maximum respectif. Notons également que l'axe des abscisses est en logarithme de manière à pouvoir couvrir les temps très courts et longs, ce qui génère une discontinuité dans les courbes.

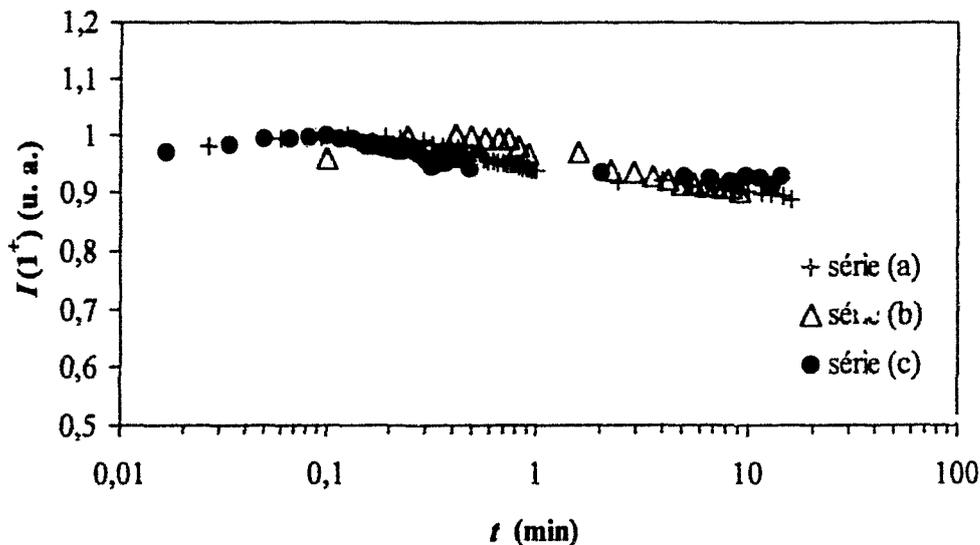


Figure A.V.10 : Evolution temporelle de $I(I^+)$ dans la décharge (position L_1) pour trois séries de mesures ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)

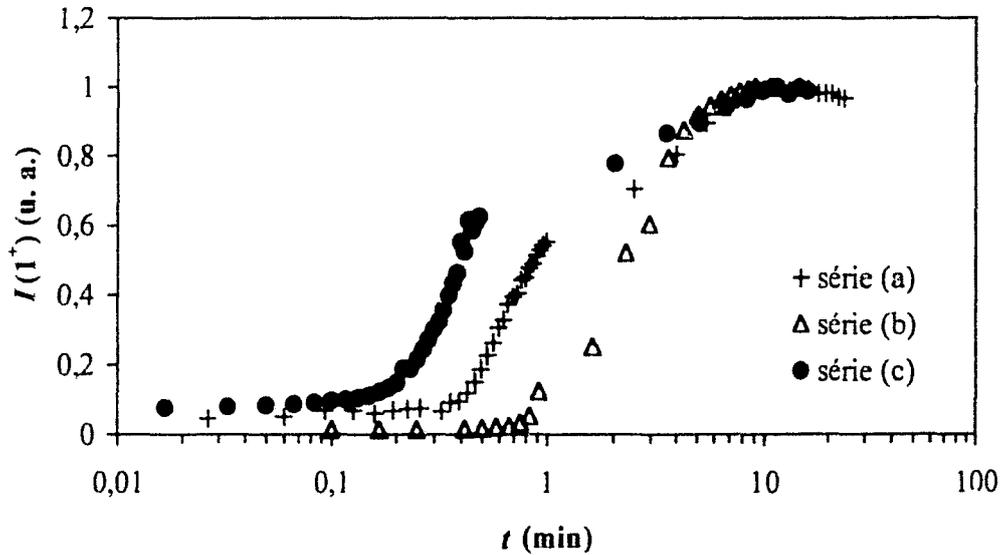


Figure A.V.11 : Evolution temporelle de $I(1^+)$ juste au commencement de l'IS (position L_2) pour trois séries de mesures ($P_{N_2} = 440$ Pa, $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹ et $P_u = 300$ W)

L'allure des courbes est similaire pour les trois séries de mesures en D et dans l'IS. Les émissions de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ dans la décharge atteignent très rapidement leur maximum puis leur intensité décroît légèrement. Notons que dans le cas de la série (b), le temps à partir duquel l'intensité du premier système positif décroît est légèrement plus long (0,4 min au lieu de 0,1 min pour les séries (a) et (c)). Cette différence ne peut s'expliquer par la température de surface du tube qui est identique à celle de la série (c). Néanmoins, les variations de $I(1^+)$ dans D sont relativement faibles et nous pouvons considérer que la reproductibilité du système est satisfaisante.

Par contre, pour la position L_2 , située juste au début de l'IS, l'évolution temporelle de $I(1^+)$ diffère notablement dans les trois cas. Ainsi, le temps correspondant au début de la croissance des intensités varie de 0,1 min à 1 min. Néanmoins, dans les trois cas, les valeurs de $I(1^+)$ augmentent lentement avant de se stabiliser au bout de 10 min. Ce comportement rend compte de l'apparition de l'IS. Notons, qu'il ne nous a jamais été possible de reproduire de manière systématique la courbe temporelle des intensités et qu'en faisant fonctionner au préalable la décharge pendant deux heures puis en la rallumant après un arrêt du système de quelques minutes sans remettre celui-ci à la pression atmosphérique, c'est-à-dire sans modifier la pression, les intensités des émissions du système (1^+) se stabilisent au bout d'une minute. La figure A.V.11 reflète clairement le problème de reproductibilité du système. En plus de T_p , on peut supposer que l'état de surface des parois du tube est la cause des différences observées. En effet, Prag et Clark mentionnent que la présence de l'IS est dépendante de l'état de désorption des parois du tube à décharge [Prag 63]. Pour l'heure, il ne nous a pas été possible de contrôler ce paramètre.

2. 1. 1. b Température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$

La température de rotation de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ est déduite à chaque instant des spectres de la transition $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ à l'aide de la méthode introduite dans la section 1.3 du Chapitre III (page 71). Les figures A.V.12 et A.V.13 représentent l'évolution temporelle de $T_r(1^+)$ pour les trois séries de mesures (a), (b) et (c), respectivement, dans D et juste au début de l'IS. L'incertitude estimée sur les mesures de $T_r(1^+)$ est de ± 50 K pour les deux positions.

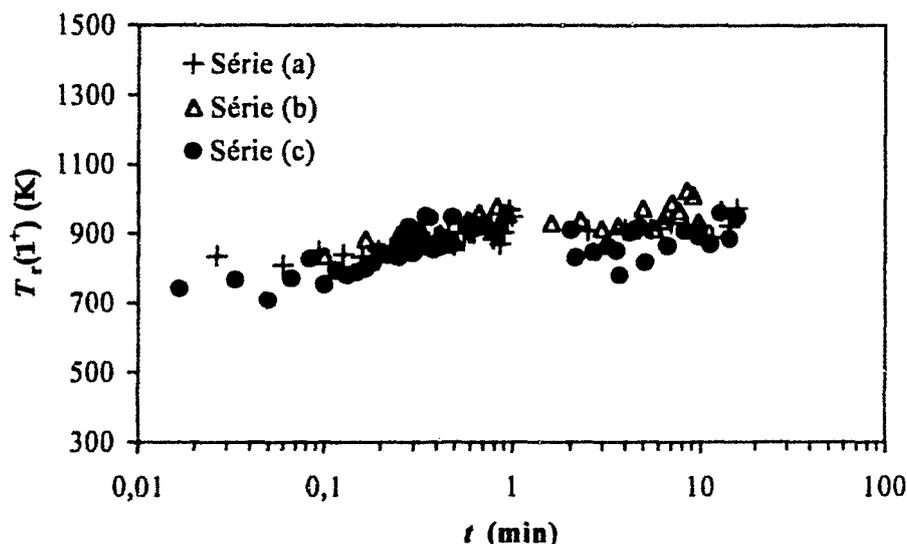


Figure A.V.12 : Evolution temporelle de $T_r(1^+)$ dans D (position L_1) pour trois séries de mesures ($P_{N_2} = 440$ Pa, $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹ et $P_u = 300$ W)

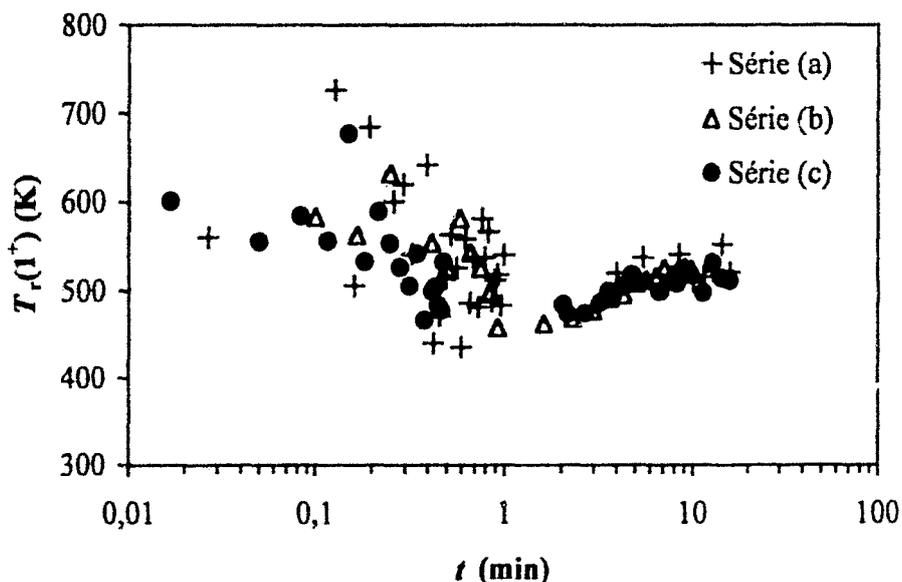


Figure A.V.13 : Evolution temporelle de $T_r(1^+)$ dans l'IS (position L_2) pour trois séries de mesures ($P_{N_2} = 440$ Pa, $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹ et $P_u = 300$ W)

Pour les deux positions, les résultats obtenus pour les différentes séries de mesures sont identiques aux incertitudes expérimentales près et attestent de la bonne reproductibilité des mesures. Ainsi, la température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ semble donc peu affectée par les différences des variations temporelles de $I(1^+)$ constatées dans la section précédente.

Dans D, les valeurs de $T_r(1^+)$ augmentent rapidement pour atteindre une valeur stationnaire autour de 900 ± 50 K ($t \sim 0,3$ min). La courbe de $T_r(1^+)$ obtenue pour la position L_2 , c'est-à-dire dans l'IS, présente deux comportements en fonction du temps. Pour $t < 1$ min, les valeurs de $T_r(1^+)$ se distribuent dans un large intervalle compris entre 450 et 700 K, présentant des valeurs beaucoup plus élevées que celles attendues pour cette région. De plus, l'allure de la courbe de température contraste fortement avec celle obtenue pour la zone de décharge. Notons que la qualité des spectres d'émission enregistrés pour ces temps est tout à fait satisfaisante pour permettre de déterminer la valeur de $T_r(1^+)$ avec l'incertitude habituelle (section 1.2.2 du Chapitre III, page 70). Ces variations surprenantes, mais observées pour toutes les séries de mesures, semblent indiquer que pour des temps très faibles la température de rotation de l'émetteur $N_2(B^3\Pi_g)$ n'est pas représentative de celle du gaz. Nous reviendrons sur ce point à la section 2.3. Après $t \sim 2$ min, les valeurs de $T_r(1^+)$ présentent une évolution parallèle à celles obtenues dans la décharge et se stabilisent autour de 520 ± 50 K au bout de 5 min en dépit de la non stabilisation de l'IS (figure A.V.11).

Dans l'IS, la valeur finale de $T_r(1^+)$ est concordante avec celle obtenue précédemment pour des conditions identiques lors du tracé du profil axial de $T_r(1^+)$ (figure A.V.2). Dans la zone de décharge, la différence de température observée d'environ 50 K par rapport aux mesures présentées à la section 1.2 (figure A.V.2), pour lesquelles en décharge $T_r(1^+) = 750 \pm 50$ K, peut s'expliquer par des environnements légèrement variables.

Il ressort de ces résultats préliminaires dans les conditions mentionnées les points suivants :

- l'IS apparaît plus ou moins lentement suivant des paramètres extérieurs difficilement mesurables comme l'état de désorption des parois du tube à décharge,
- les intensités des émissions du système (1^+) dans l'IS se stabilise au bout d'un temps de l'ordre de 10 min,
- dans l'IS, les valeurs de $T_r(1^+)$ présentent un comportement aléatoire pour des temps courts ($t < 2$ min),
- les valeurs de $T_r(1^+)$ sont reproductibles en D et au bout de 2 minutes dans l'IS.

2. 1. 2. Etude en fonction de la pression d'azote

2. 1. 2. a Intensité des émissions du premier système positif de N_2

Les figures A.V.14 et A.V.15 présentent l'évolution des intensités du système (1^+) enregistrées respectivement aux positions L_1 et L_2 pour des pressions d'azote de 440 (série (c)), 666 et 1330 Pa ($Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹ et $P_u = 300$ W). Notons que pour la zone de décharge, les émissions du système (1^+) ont été atténuées afin d'éviter la saturation du détecteur.

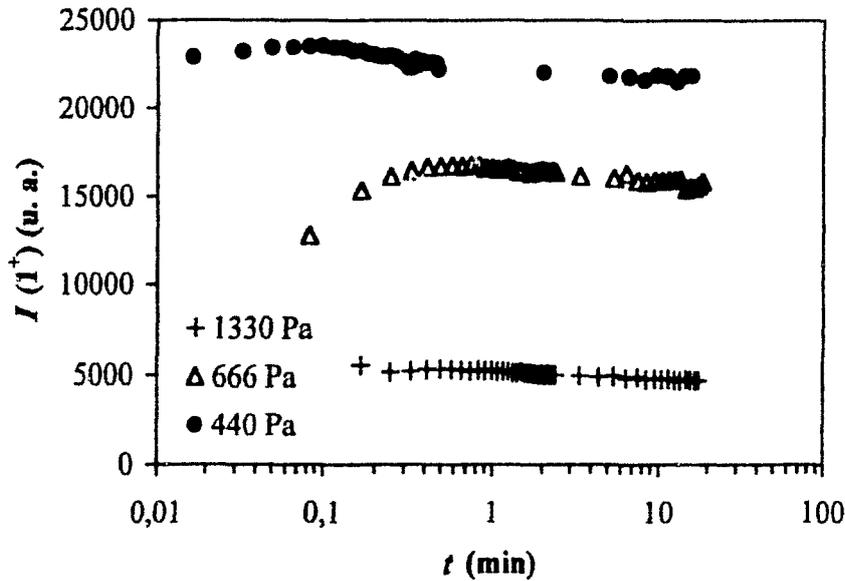


Figure A.V.14 : Evolution temporelle de $I(1^+)$ en D (position L_1) pour des pressions d'azote de 440 (série(c)), 666 et 1330 Pa ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)

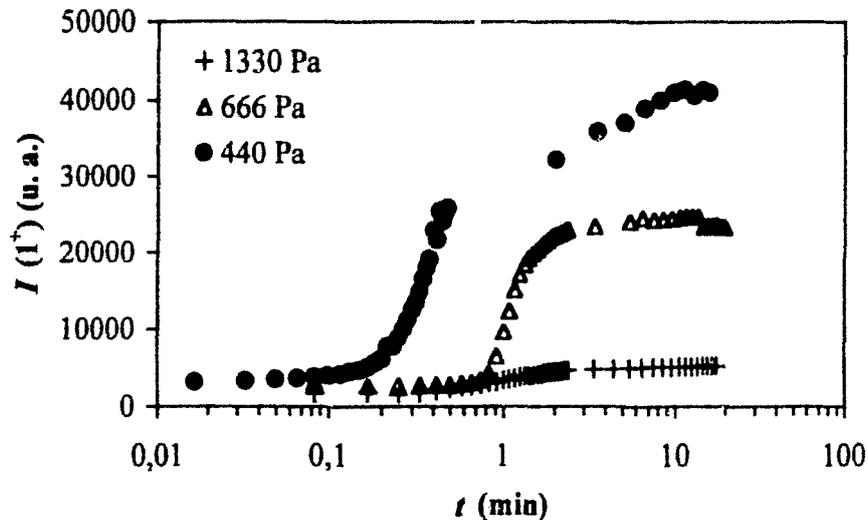


Figure A.V.15 : Evolution temporelle de $I(1^+)$ dans l'IS (position L_2) pour des pressions d'azote de 440 (série (c)), 666 et 1330 Pa ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)

Compte tenu des résultats préliminaires, pour les deux positions, l'allure des évolutions temporelles de $I(1^+)$ reste comparable quelle que soit la pression d'azote. Notons que, dans la décharge, les variations de $I(1^+)$ sont sensiblement plus marquées à la pression de 666 Pa. L'IS se stabilise au bout de 10 min environ pour l'ensemble des conditions de pression. Comme cela a déjà été mentionné par Supiot, $I(1^+)$ diminue lorsque la pression augmente au delà de 300 Pa en D et dans l'IS [Supiot 93]. Cette diminution est plus marquée dans l'IS pour $P_{N_2} = 1330 \text{ Pa}$. L'allure similaire de l'évolution temporelle de $I(1^+)$ à la position L_2 ne nous permet pas de détecter l'incidence de la pression sur la position L_{max} , en particulier sur un décalage de cette position.

2. 1. 2. b Température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$

Les figures A.V.16 et A.V.17 présentent l'évolution temporelle de $T_r(l^*)$ respectivement aux positions L_1 et L_2 pour des pressions d'azote de 440 (série (c)), 660 et 1330 Pa ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$).

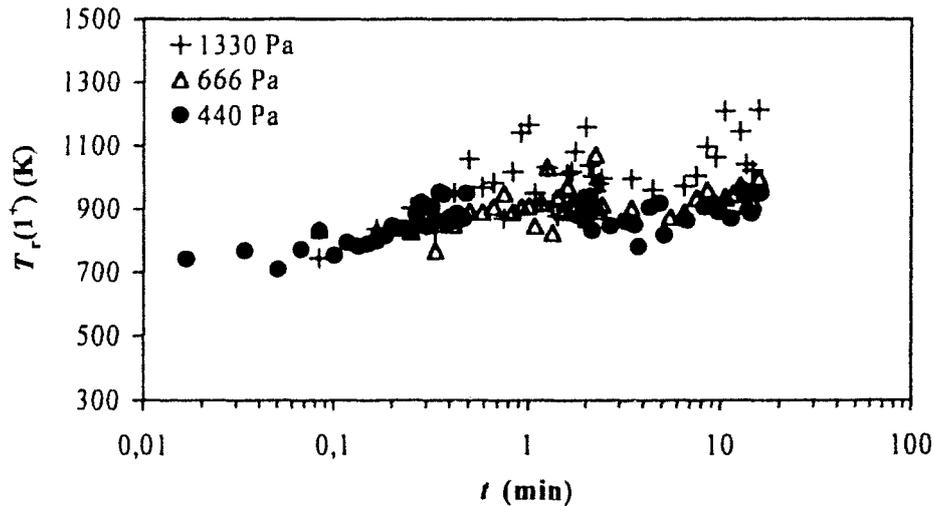


Figure A.V.16 : Evolution temporelle de $T_r(l^*)$ en D (position L_1) pour les pressions d'azote de 440 (série (c)), 660 et 1330 Pa ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)

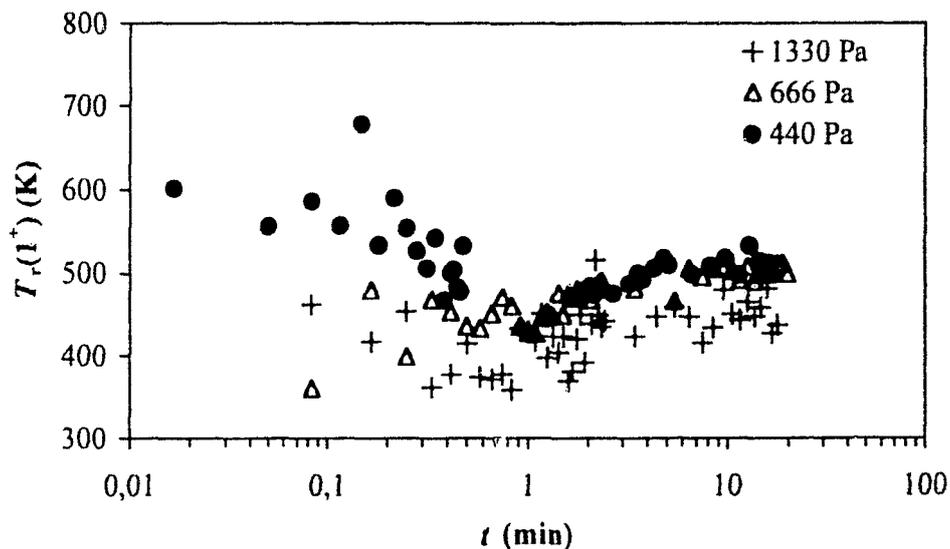


Figure A.V.17 : Evolution temporelle de $T_r(l^*)$ dans l'IS (position L_2) pour les pressions d'azote de 440 (série (c)), 660 et 1330 Pa ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)

Pour les deux positions d'étude, l'allure des évolutions temporelles de la température de rotation est similaire pour les trois pressions. Les valeurs stationnaires de $T_r(1^+)$ obtenues sont résumées dans le tableau A.V.1. En D, les valeurs de $T_r(1^+)$ augmentent rapidement et les valeurs stationnaires sont atteintes pour des temps de l'ordre de la minute. Ces valeurs, pour les deux positions, ne varient pas lorsque la pression d'azote augmente de 440 à 660 Pa. Dans l'IS, le comportement aléatoire des valeurs de $T_r(1^+)$ dans les premiers instants après l'allumage de la décharge est également observé à plus haute pression. Après $t \sim 1$ min, les valeurs de $T_r(1^+)$ présentent une évolution parallèle à celles obtenues dans la décharge et se stabilisent au bout de 5 min quelle que soit la pression d'azote. De plus, on observe, pour une pression d'azote de 1330 Pa, une variation de température entre la décharge et l'IS plus importante que pour les autres conditions.

Notons que, en D, les valeurs de $T_r(1^+)$ déduites des spectres du système (1^+) à forte pression sont entachées d'une plus grande incertitude du fait de la limite de la méthode spectroscopique pour des températures voisines de 1200 K (section 1.3 du Chapitre III, page 71). Aussi, la dispersion des mesures obtenues à cette position et à 1330 Pa est relativement importante. Dans l'IS, le plus faible niveau de signal en comparaison aux deux autres conditions de pression (figure A.V.15) peut expliquer la plus grande dispersion des mesures observées pour cette position et pour cette pression.

P_{N_2} (Pa)	P_e (W)	$T_r(1^+)$ (K)	
		D ($L_1 = 0,03$ m)	IS ($L_2 = 0,21$ m)
440	150	730	430
440	300	900	520
666	300	900	520
1330	300	1100	450

Tableau A.V.1 : Valeurs stationnaires de $T_r(1^+)$ pour différentes conditions de décharge.

2. 1. 3. Etude en fonction de la puissance utile transmise au plasma

2. 1. 3. a Intensité des émissions du premier système positif de N_2

Les figures A.V.18 et A.V.19 présentent l'évolution des intensités du système (1^+) enregistrées respectivement aux positions L_1 et L_2 pour des puissances micro-onde de 150 et 300 W (série (c)) ($Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹ et $P_{N_2} = 440$ Pa). En D, les émissions du système (1^+) ont été également atténuées.

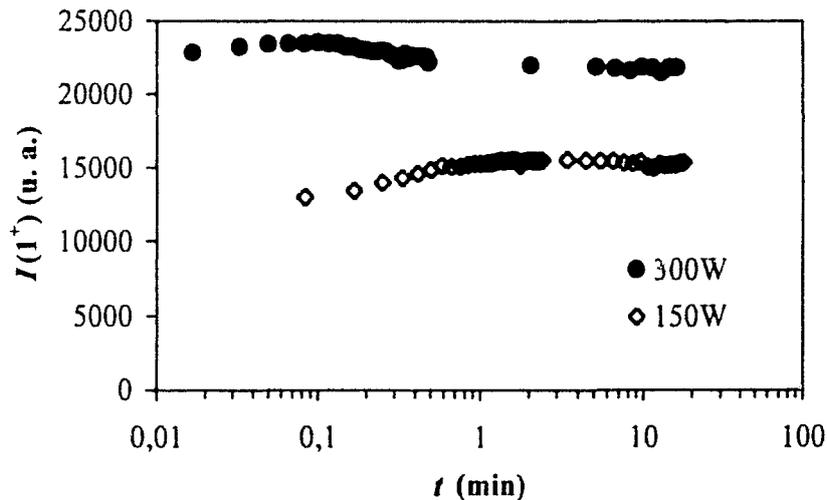


Figure A.V.18 : Evolution temporelle de $I(I^+)$ en D (position L_1) pour les puissances micro-onde de 150 et 300 W - série (c) ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$)

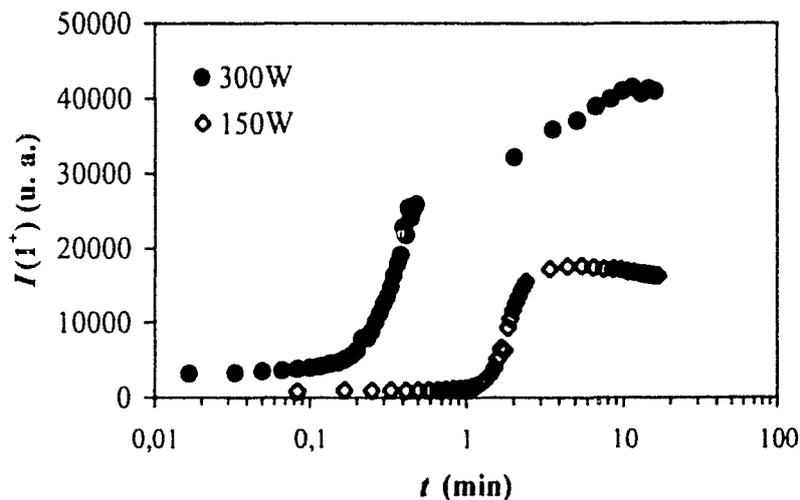


Figure A.V.19 : Evolution temporelle de $I(I^+)$ dans l'IS (position L_2) pour les puissances micro-onde de 150 et 300 W - série (c) ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$)

L'allure des courbes est similaire en D pour les deux puissances micro-onde. Notons que lorsque la puissance est plus faible, le maximum des intensités est atteint plus lentement.

Dans l'IS, la différence notable, pour des temps longs, entre les deux courbes obtenues pour les deux puissances témoigne d'un décalage de la position L_{\max} . La décroissance observée au bout de 5 min pour $P_u = 150 \text{ W}$ indique que l'IS s'est, dans ce cas, décalée du point d'observation L_2 . Bien que cette évolution ne nous permet pas d'affirmer si la valeur de L_{\max} a augmenté ou diminué, en accord avec les travaux de Supiot, cette position s'est probablement décalée en aval [Supiot 93]. Cet auteur mentionne un écart de 0,05 m entre les deux valeurs de L_{\max} obtenues pour $P_u = 150$ et 300 W, la pression d'azote étant de 350 Pa, le débit de $1,46 \text{ NL.min}^{-1}$ et le diamètre du tube identique au nôtre.

2. 1. 3. b Température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$

La figure A.V.20 présente l'évolution temporelle de $T_r(1^+)$ aux positions L_1 et L_2 pour des puissances micro-onde de 150 et 300 W (série (c)).

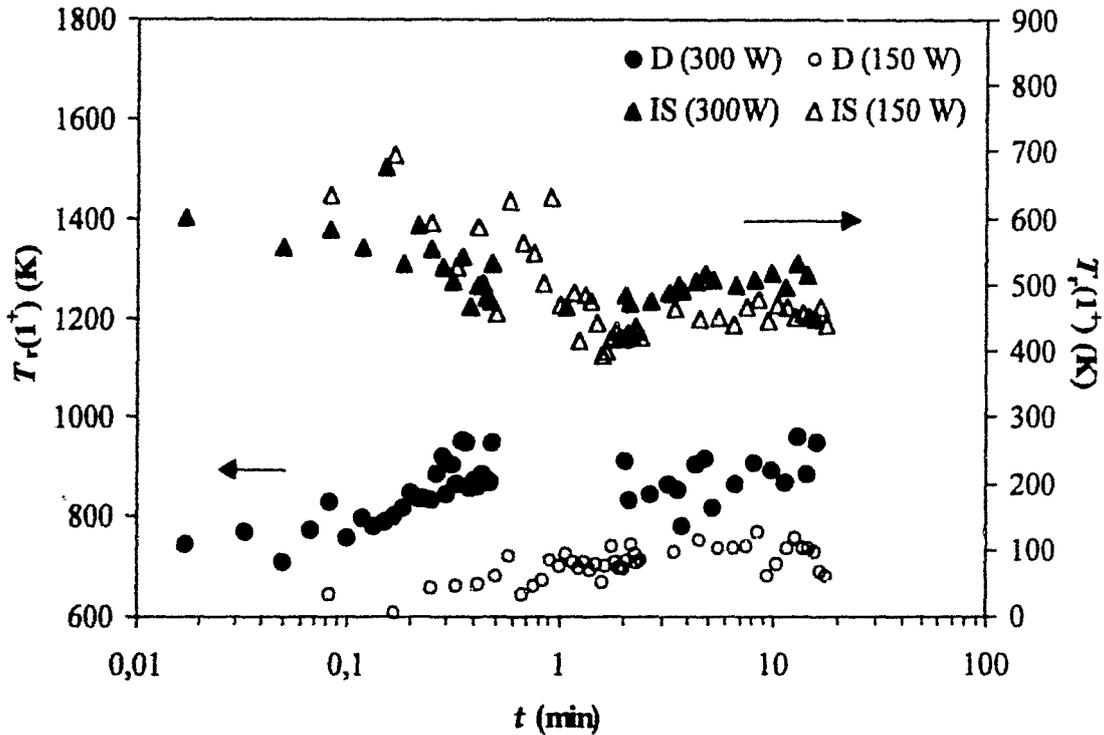


Figure A.V.20 : Evolution temporelle de $T_r(1^+)$ en D (position L_1) et dans l'IS (position L_2) pour les puissances micro-onde de 150 et 300 W – série (c) ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$)

Pour les deux positions, l'allure des évolutions temporelles de la température de rotation est similaire pour les deux conditions de puissance. En D, les valeurs de $T_r(1^+)$ augmentent rapidement et les valeurs stationnaires (tableau A.V.1) sont atteintes pour des temps de l'ordre de la minute. A $P_u = 150 \text{ W}$, les valeurs finales de $T_r(1^+)$ obtenues pour les deux positions sont plus faibles.

2. 1. 4. Discussion sur la validité de la température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ en régime non stationnaire

Quelles que soient les conditions expérimentales, l'évolution temporelle de $T_r(1^+)$ ne présente pas de différences notables dans la décharge comme dans l'IS.

Dans la zone de la décharge, comme d'une part, les mécanismes de chauffage du gaz sont les collisions entre les électrons et les espèces moléculaires et, d'autre part, l'état quasi-stationnaire est très rapidement atteint, les valeurs de $T_r(1^+)$ évoluent peu dans le temps. La température du gaz est en fait contrôlée par la puissance déposée à l'intérieur du plasma à travers les collisions électrons – neutres à basse énergie de translation. L'évolution temporelle de $T_r(1^+)$ dans cette zone semble bien représentative de celle de T_g .

Juste après l'allumage, dans l'IS, les mécanismes de réaction semblent être plus complexes. L'évolution de l'intensité du premier système positif montre que le mécanisme de production de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ est fortement dépendant du temps et que l'état stationnaire n'est atteint qu'après un long moment ($t \sim 10$ min) lorsque l'IS est stabilisée. Ces considérations précédentes et le comportement non monotone des valeurs de $T_r(1^+)$ suggèrent qu'il n'est pas possible de les assimiler à la température du gaz pour des temps inférieurs à deux minutes quelles que soient les conditions de pression et de puissance. En effet, malgré une incertitude relativement importante sur les valeurs de $T_r(1^+)$, des valeurs aussi fortes et dispersées obtenues pour la température de rotation sont surprenantes. Les pressions de travail considérées impliquent, comme nous l'avons discuté à la section 1.6.1, que de nombreuses collisions ont lieu avant que l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ émette et, ainsi, en régime stationnaire sa température de rotation reflète celle du gaz. On peut remarquer qu'un effet non thermique pourrait être induit par des effets catalytiques. En effet, la désorption des parois du tube juste après l'allumage de la décharge pourrait affecter la distribution des niveaux rotationnels de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ à travers des processus fortement exothermiques. Le phénomène de désorption (H_2O , OH , ...) peut aussi entraîner une désexcitation collisionnelle plus efficace que dans l'azote pur et induire une plus faible durée de vie de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ favorisant l'état hors d'équilibre. Cet argument est renforcé au regard de la difficulté rencontrée pour reproduire l'évolution des intensités dans cette zone (section 2.1.1). Notons que ce comportement est également compatible avec une contribution des émissions de la décharge sur le signal. Néanmoins, cette dernière hypothèse paraît peu probable. En effet, la fibre optique étant fixée pour toute la durée de l'expérience, l'influence des émissions de la décharge devrait être également observée pour des temps longs et augmenter significativement $T_r(1^+)$, ce qui n'est pas le cas. Pour $t > 2$ min et pour l'ensemble des conditions étudiées, les valeurs de $T_r(1^+)$ augmentent progressivement jusqu'à atteindre une valeur stationnaire. Pour $P_{N_2} = 440$ Pa, $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹ et $P_u = 300$ W, la valeur moyenne finale obtenue dans l'IS est égale à celle déterminée à la même position en régime stationnaire (figure A.V.2).

De plus, pour les positions L_1 et L_2 , l'incidence de la pression d'azote sur les valeurs stationnaires de la température rotationnelle de l'émetteur $N_2(B^3\Pi_g)$ n'est visible qu'à partir de 1330 Pa. Notons également que cette température diminue lorsque P_u diminue, ce qui est cohérent.

Nous allons à présent considérer simultanément les méthodes Optique Calorimétrique et spectroscopique.

2. 2. Analyse comparative des méthodes Optique Calorimétrique et de Spectroscopie Optique d'Emission

2. 2. 1. Etude en régime stationnaire

La méthode Optique Calorimétrique décrite au Chapitre IV (page 95) permet de suivre l'évolution temporelle de la température de surface de la lame en Pyrex plongée dans le plasma à la position $L = 0,2$ m. La figure A.V.21 présente l'évolution de T_L au cours d'un cycle de température débutant à l'allumage de la décharge et se finissant lorsque la lame a atteint la température ambiante pour les différentes conditions de pression et de puissance étudiées à la section 2.1.2.

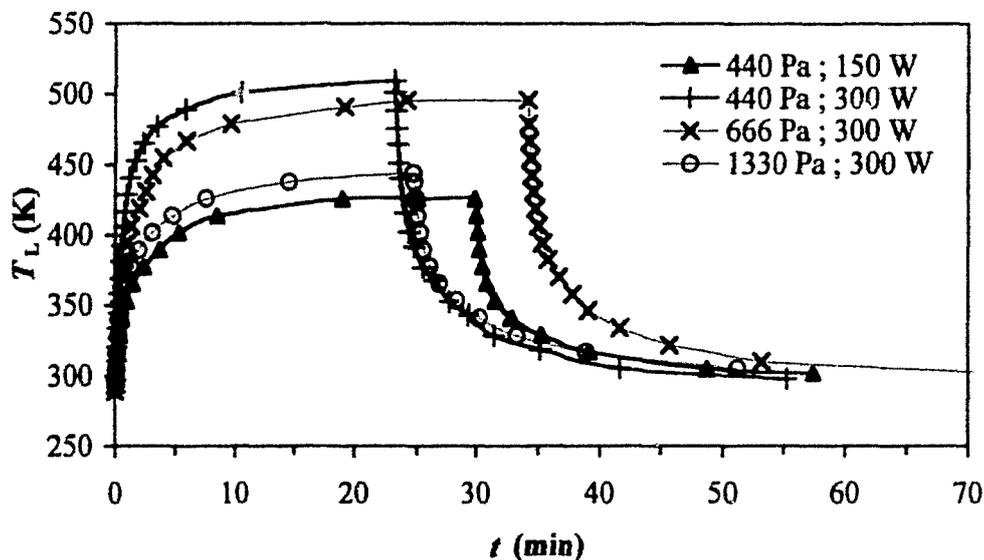


Figure A.V.21 : Evolution temporelle de T_L durant un cycle de température pour différentes conditions de décharge à la position $L = 0,2$ m ($Q_{N_2} = 1,5$ $Nl.min^{-1}$)

L'allure de T_L en fonction du temps est similaire quelles que soient les conditions de fonctionnement de la décharge. Durant la période de chauffage, la température de la lame augmente jusqu'à atteindre une valeur quasi-stationnaire au bout d'un temps long variant de 20 à 30 min suivant les conditions. Lorsqu'on coupe la décharge, la lame refroidit jusqu'à la température ambiante. Les courbes de montée en température et de refroidissement de la lame, comme nous l'avons montré à la section 4.4 du Chapitre IV (page 106) peuvent être interpolées par la somme de deux fonctions exponentielles (équation (A.IV.11)) révélant ainsi des phénomènes thermiques complexes mis en jeu. Un bilan thermique appliqué au système composé du gaz, de la lame, de son support et du tube à décharge et permettant de modéliser l'évolution des différentes températures est explicité dans l'Annexe B (page 265). Néanmoins, il ressort de ce bilan que le phénomène dominant le chauffage de la lame est la conduction – convection tandis que la période de refroidissement est essentiellement contrôlée par les phénomènes radiatifs.

Le tableau A.V.2 résume les différentes valeurs de T_L obtenues en fin de période de chauffage et comparées aux valeurs de $T_r(1^+)$ lorsque l'état stationnaire est atteint (tableau A.V.1).

P_{N_2} (Pa)	P_u (W)	$T_r(1^+)$ (K) ± 50 K	T_L (K) ± 5 K
440	150	430	425
440	300	520	510
666	300	520	495
1330	300	450	445

Tableau A.V.2 : Valeurs stationnaires de T_L et $T_r(1^+)$ dans l'IS pour différentes conditions de décharge

Les deux valeurs de températures sont en très bon accord ce qui valide la méthode Optique Calorimétrique pour déterminer la température de translation du gaz dans les différentes conditions étudiées. De plus, la mesure de T_L est dix fois plus précise avec une incertitude estimée à environ ± 5 K que la mesure de $T_r(1^+)$. Ainsi, cette technique permet de rendre compte plus finement des variations de T_g notamment avec la pression d'azote.

2. 2. 2. Etude en régime non stationnaire

La figure A.V.22 représente les variations de $T_r(1^+)$ déduites des spectres du système (1^+) enregistrés juste en aval de la lame (position L_2) en fonction de T_L pour les différentes conditions de pression et de puissance. Le temps mis pour que la température de la lame atteigne le domaine d'incertitude inférieur de la mesure de $T_r(1^+)$ ($- 50$ K) est indiqué pour chaque condition. Pour les conditions suivantes $P_{N_2} = 440$ Pa, $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹ et $P_u = 300$ W, les données présentées correspondent à la série (c).

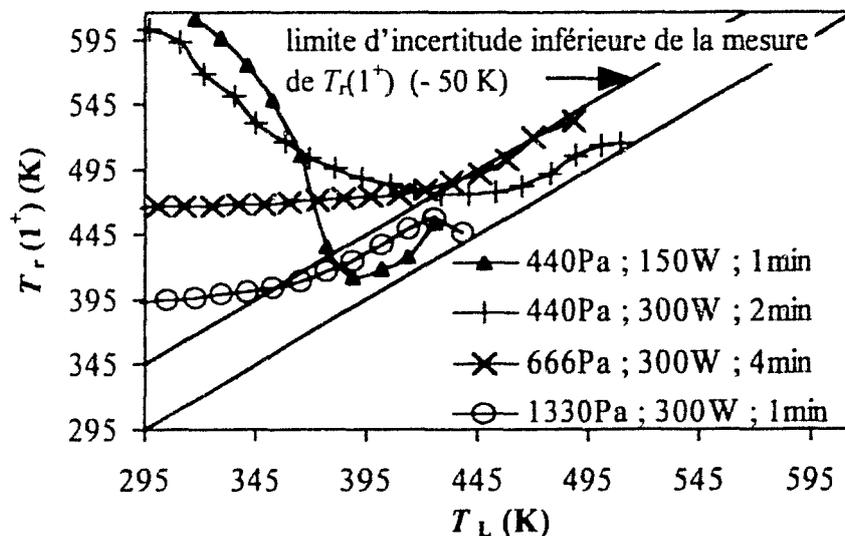


Figure A.V.22 : Evolution de $T_r(1^+)$ en fonction de T_L dans l'IS pour différentes conditions expérimentales ($Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹)

Dans les premiers instants après l'allumage de la décharge ($t < 1$ à 4 min suivant les conditions) une déviation importante est observée entre les valeurs de $T_r(1^+)$ et de T_L . Cet écart est en accord avec le fait que pour ces temps courts, les valeurs de $T_r(1^+)$ ne sont pas représentative de la température du gaz. Pour les temps supérieurs à 1 à 4 minutes suivants les conditions de pression et de puissance, les évolutions des deux températures sont parallèles et un bon accord est obtenu entre les valeurs de température avec une différence maximale comprise dans l'intervalle d'incertitude des mesures. Notons également que $T_r(1^+)$ prend toujours des valeurs supérieures à celle de T_L . Cet écart peut s'expliquer par la légère différence entre notre résolution et celle utilisée par Hochard *et al* [Hochard 94] pour tracer la courbe d'évolution du rapport I_1/I_2 en fonction de $T_r(1^+)$ (section 1.3 du Chapitre III, page 71) ou, plus probablement, par une perte de chaleur par la lame, notamment par des transferts radiatifs (Annexe B, page 265).

La méthode Optique Calorimétrique et la SOE appliquée à l'espèce émettrice $N_2(B^3\Pi_g)$ sont donc compatibles après quelques minutes de fonctionnement de la décharge. La méthode Optique Calorimétrique permet donc de rendre compte de la température du gaz pour des temps très courts variant de 1 à 4 minutes suivant les conditions de fonctionnement. Cette méthode s'avère très intéressante car elle est peu dépendante des conditions expérimentales et ne présente pas a priori de limite de sensibilité pourvu que l'équilibre de température entre les deux corps soit achevé. Simple de mise en œuvre, cette technique peut donc être envisagée en l'absence d'émissions optiques mais également en vue d'un contrôle de procédé. De plus, cette méthode est, au minimum, 10 fois plus précise que l'ensemble des techniques spectroscopiques précédemment exposées permettant de mieux apprécier les faibles variations de température.

3. Conclusion

Ce chapitre a pour objet l'étude de la température du gaz dans notre milieu. Les résultats issus des différentes techniques permettant d'accéder à une estimation de la température du gaz décrites dans les Chapitres III et IV sont rassemblés.

Dans une première partie, les profils axiaux des températures de rotation des espèces $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, obtenus dans le tube à décharge de longueur 1,7 m, sont comparables et aboutissent à l'établissement d'un profil de la température du gaz le long de l'axe de l'écoulement. Ce profil de température du gaz, ainsi estimé, présente les caractéristiques suivantes :

- une valeur constante de l'ordre de 900 ± 50 K dans la zone de décharge,
- une décroissance linéaire de la queue de la décharge jusque dans l'espace sombre ($L \sim 0,1 - 0,15$ m) où s'opère alors une rupture de pente,
- de $L \sim 0,1 - 0,15$ m à la PDL, la température du gaz décroît plus lentement et tend vers la température de la paroi extérieure du tube à décharge,
- la valeur de la température du gaz est estimée à 500 ± 50 K à la position du maximum des intensités d'émission caractéristique de l'IS.

Les variations des températures du gaz et de la paroi externe du tube à décharge sont parallèles. Les positions de la rupture de pente observées entre la queue de décharge et l'espace sombre, pour les deux températures sont voisines. Ce résultat original, met en évidence expérimentalement, la forte dépendance des températures du gaz et de la température de surface du tube à décharge l'une par rapport à l'autre.

Cette étude suivant l'axe d'écoulement du gaz montre l'influence de la géométrie du tube à décharge sur la température de translation de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. La diffusion radiale de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ n'est plus stoppée par les parois du tube à décharge au niveau de la cellule de mesure constituée de deux bras latéraux perpendiculaires au tube. Il en résulte une vitesse moyenne plus importante suivant l'axe de détection. Le profil Doppler est perturbé par les variations de cette composante de vitesse, plus particulièrement dans la zone de décharge, où il existe un gradient radial de température plus important. Ces perturbations conduisent à une surestimation de la température de translation de l'espèce métastable fortement visible en décharge.

Entre la zone de décharge et l'espace sombre, la température de translation des atomes $N(^4S^0)$ est notablement supérieure aux températures de rotation des espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$. La raison de cet écart réside dans le fait que ces dernières températures représentent une valeur moyenne de la température du gaz sur le diamètre du tube. A l'inverse, la mesure de la température translationnelle des atomes rend compte de la valeur de la température du gaz au centre du tube. Dans l'IS, le gradient de température entre le centre et les parois du tube devient faible, réduisant fortement l'écart entre les valeurs des températures rotationnelles et translationnelle. Notons que nous disposons ainsi d'une mesure du profil de la température du gaz au centre du tube, ce qui n'a jamais été déterminé expérimentalement à notre connaissance.

La deuxième partie de ce chapitre expose une étude originale concernant l'évolution temporelle de la température du gaz dans l'IS. Tout d'abord, le suivi temporel de l'intensité des émissions du premier système positif de l'azote pose le problème de la reproductibilité de l'apparition de l'IS. Néanmoins, les intensités des émissions du premier système positif dans cette zone se stabilisent au bout d'environ 10 minutes de fonctionnement et la température de rotation de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ semble peu affectée par ces différences. En revanche, dans les premiers instants après l'amorçage de la décharge, cette température dans l'IS n'est pas représentative de celle du gaz dans des conditions de pression variant de 440 à 1330 Pa et pour des puissances utiles de 150 et 300 W. Des mécanismes liés à la désorption des parois du tube à décharge et une plus forte désexcitation collisionnelle réduisant la durée de vie de l'espèce émettrice pourraient être une explication de ce phénomène. Pour l'heure, il est difficile de contrôler ces paramètres et l'interprétation de ces observations doit être précisée. Dans la décharge, où les mécanismes d'excitation se font essentiellement par impact électronique, les valeurs obtenues après 0,5 min de fonctionnement sont cohérentes avec celles déterminées en régime stationnaire. Cette évolution est valable quelles que soient les conditions de pression et de puissance étudiées.

Dans l'IS, l'étude comparative de l'évolution des températures de rotation de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ et de surface d'une lame plongée dans le plasma est effectuée. Au bout de temps très courts, variant de une à quatre minutes de fonctionnement de la décharge suivant les conditions de pression et de puissance, ces deux mesures de températures sont cohérentes. Nous disposons ainsi d'une mesure supplémentaire de la température du gaz, simple de mise en œuvre et indépendante des méthodes spectroscopiques. Cette technique ne présente, a priori, aucune limite de sensibilité et peut donc être envisagée en l'absence d'émissions optiques. De plus, la méthode Optique Calorimétrique est, au minimum, dix fois plus précise que les techniques spectroscopiques couramment employées, permettant ainsi de rendre compte plus finement de l'évolution de la température du gaz notamment avec la variation de la pression d'azote.

Nous allons à présent nous intéresser à la cinétique des espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N(^4S^o)$ dont le rôle dans les mécanismes de formation de l'IS restent à confirmer ou encore à établir.

Chapitre VI

Profils de densité et cinétique des espèces $N(^4S^0)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

Les différentes méthodes de diagnostic spectroscopique présentées au Chapitre III, nous permettent de déterminer les densités absolues de l'atome d'azote dans l'état fondamental et de l'espèce métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$. Ce chapitre regroupe les résultats relatifs à ces mesures.

Les profils de densités des ces deux espèces sont établis pour les conditions de fonctionnement suivantes : $P_{N_2} = 440$ Pa, $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹ et $P_u = 300$ W et pour le tube à décharge de longueur totale de 1,7 m.

De plus, nous avons établi au cours du chapitre précédent le profil axial de la température du gaz pour les conditions de décharge considérées. La connaissance de cette donnée en tout point permet de déterminer l'évolution de la pression partielle des atomes d'azote et ainsi de déduire leur implication dans les mécanismes d'ionisation de l'IS.

Un bilan des mécanismes gouvernant la cinétique de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ est effectué afin de déterminer les processus dominant la cinétique de cette espèce dans l'IS. Les différents termes de production et de perte sont déduits de nos données expérimentales. De plus, la densité de l'état électronique $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ est calculée à partir de données récentes sur la densité électronique dans ce milieu et d'un modèle décrivant la cinétique de l'ionisation. Ainsi, les modes de production de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans l'IS sont discutés.

1. Densité absolue de l'atome d'azote dans l'état fondamental $N(^4S^0)$

1. 1. Profil axial de densité de l'état fondamental de l'atome d'azote : $N(^4S^0)$

La Fluorescence Induite par Laser à deux photons (section 3.4 du Chapitre III, page 89) permet d'accéder à la densité absolue de l'atome d'azote dans l'état fondamental. Le profil axial obtenu est présenté sur la figure A.VI.1. Les variations de I (i'') correspondant à l'intensité de la tête de bande de la transition rovibronique $N_2(B^3\Pi_g, v' = 11 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 7)$ déterminées simultanément à l'aide du dispositif (3) (section 1.1.3 du Chapitre III, page 68) sont également indiquées.

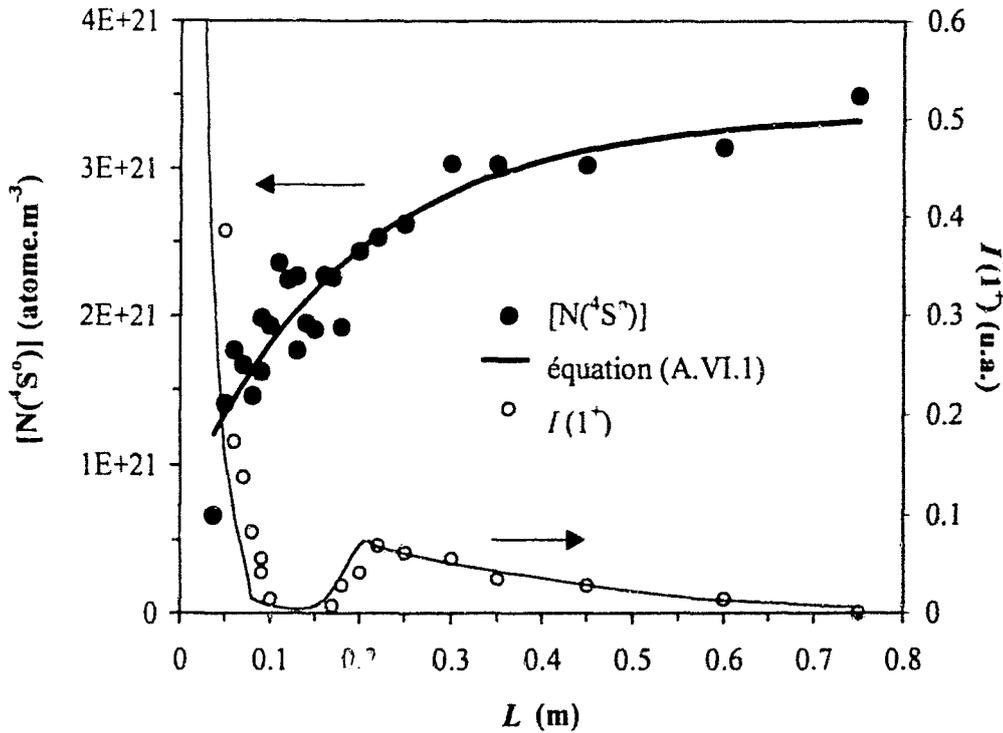


Figure A.VI.1 : Profils axiaux de la densité absolue de l'espèce $N(^4S^o)$ déterminée expérimentalement (ronds pleins) et lissée suivant l'équation (A.VI.1) (courbe continue) et profil de $I(1^+)$ - série (c) ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$, $P_u = 300 \text{ W}$ et $L_T = 1,7 \text{ m}$)

Il ne nous a pas été possible de réaliser de nombreuses mesures afin d'estimer précisément l'incertitude à une position donnée. Uniquement en deux points ($L = 0,09$ et $0,13 \text{ m}$), deux mesures ont été réalisées donnant une erreur de 15 %. Compte tenu du bruit de fond continu émanant du plasma, les mesures effectuées dans la décharge, en particulier pour la première position ($L = 0,04 \text{ m}$), sont entachées d'une erreur plus importante que celles réalisées dans les zones à faible niveau d'émission. Cette incertitude est difficile à apprécier.

L'évolution axiale de la densité des atomes $N(^4S^o)$ peut être approximée par la loi suivante :

$$[N(^4S^o)] (\text{atome.m}^{-3}) = 3,37 \times 10^{21} - 2,65 \times 10^{21} e^{(-L/0,189)} \quad (\text{A.VI.1})$$

La valeur de $3,49 \times 10^{21} \text{ atome.m}^{-3}$ déterminée à l'abscisse $L = 0,75 \text{ m}$ est plus de 10 fois supérieure à celle mentionnée par Supiot dans des conditions voisines ($[N(^4S^o)] = 2,8 \times 10^{20} \text{ atome.m}^{-3}$ à $L = 0,9 \text{ m}$) et calculée sur la base de résultats obtenues par titrage par NO en PDL [Supiot 93]. Ce résultat peut s'expliquer par la forte imprécision liée à la méthode de titrage. Par ailleurs, nous observons une augmentation progressive de la densité des atomes d'azote suivant l'axe d'écoulement depuis la décharge jusqu'à la post-décharge lointaine. Ce comportement est en désaccord avec les mesures réalisées par titrage par NO dans une post-décharge en écoulement dans le mélange Ar - 90 % N_2 pour une pression totale de 1330 Pa et un diamètre du tube à décharge de 16 mm [Boisse-Laporte 97]. Ces auteurs

mentionnent une décroissance de la densité atomique depuis la fin de l'IS jusqu'à la post-décharge lointaine. Nous reviendrons sur ce point à la section suivante. De plus, l'évolution de $I(1^+)$ n'est pas corrélée avec celle de la densité atomique pour les abscisses $L < 0,75$ m, témoignant que l'excitation de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ ne s'effectue pas uniquement par la recombinaison atomique à trois corps (réaction (R_{A.18}) donnée à la section 2.3.1a du Chapitre I, page 22). Ce comportement montre la difficulté à réaliser des mesures de la densité atomique par titrage par NO dans notre milieu.

1. 2. Implication sur les mécanismes d'ionisation

Afin de déterminer le rôle possible des atomes d'azote dans les mécanismes d'apparition de l'IS, il est nécessaire de répondre aux questions suivantes :

- ★ Les atomes d'azote sont-ils produits localement ou non ?
- ★ En quelle quantité et comment sont-ils consommés le long de l'IS ?

Pour apporter des réponses à ces questions, prenons comme hypothèse que les atomes sont produits en décharge et transportés par le flux sans subir de perte. Dans ces conditions, la pression partielle des atomes, P_N , est constante quelle que soit l'abscisse considérée. La loi des gaz parfaits permet de relier P_N à la densité atomique à l'abscisse L , $[N(^4S^o)]_L$, et à la température du gaz à une position L donnée, $T_{g,L}$:

$$P_N = k [N(^4S^o)]_L T_{g,L} \quad (\text{A.VI.2})$$

Si $P_N = \text{constante}$, nous avons l'équilibre suivant :

$$[N(^4S^o)]_{L_1} \times T_{g,L_1} = [N(^4S^o)]_{L_2} \times T_{g,L_2} \quad (\text{A.VI.3})$$

qui devient :

$$[N(^4S^o)]_{L_2} = [N(^4S^o)]_{L_1} \times \frac{T_{g,L_1}}{T_{g,L_2}} \quad (\text{A.VI.4})$$

Ainsi, l'équation (A.VI.4) permet de recalculer la densité atomique en tout point connaissant le couple ($[N(^4S^o)]_{L_1}, T_{g,L_1}$) et le profil axial de T_g . Ce dernier a été établi à partir des données expérimentales de $T_r(1^+)$ et $T_r(N_2A)$ (section 1.7 du Chapitre V, figure A.V.9, page 119). La figure A.VI.2 présente le profil de densité des atomes ainsi calculé avec $L_1 = 0,22$ m ce qui correspond à la position L_{max} caractéristique de l'IS, et comparé au profil expérimental. Le profil de T_g est également représenté.

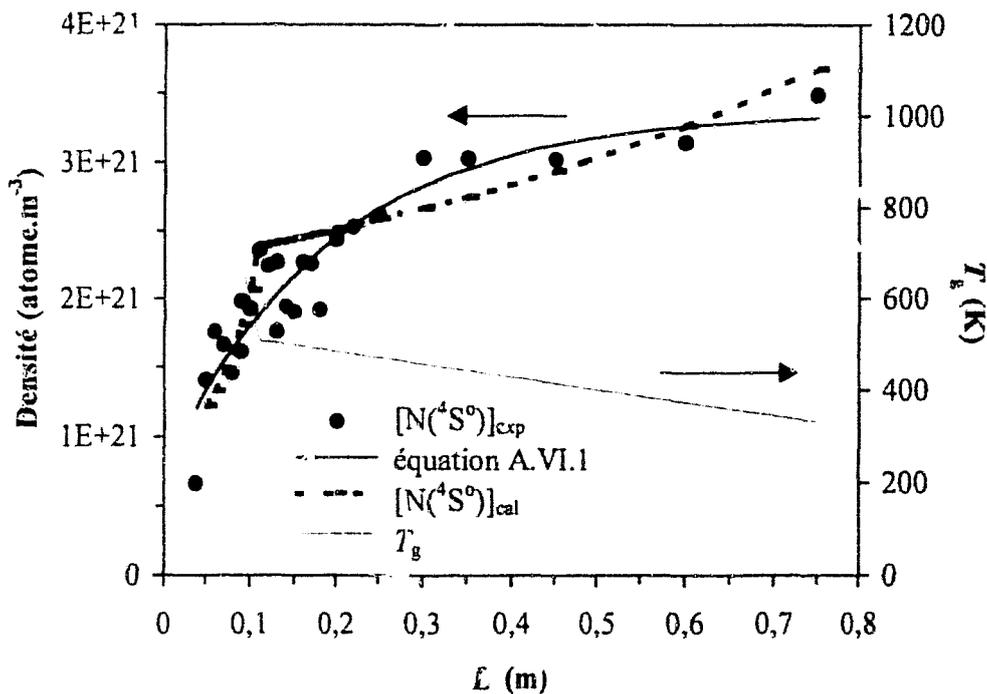


Figure A.VI.2 : Profil de $[N(^4S^o)]$ déterminé expérimentalement (ronds pleins) et comparé au profil calculé par l'équation (A.VI.4) (ligne pointillée) et profil de T_g estimé sur la base des données expérimentales de $T_r(^4S^o)$ et $T_r(N_2A)$ ($P_{N_2} = 440$ Pa, $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min $^{-1}$, $P_u = 300$ W et $L_T = 1,7$ m)

Les profils de $[N(^4S^o)]$ expérimental et calculé par l'équation (A.VI.4) sont en bon accord. Le brusque changement de pente observé à l'abscisse $L = 0,1$ m est à corrélérer au profil modèle de T_g sensiblement différent de la température réelle du gaz. En effet, il est peu probable que le changement de pente des valeurs de T_g entre la queue de la décharge et le début de l'IS soit aussi abrupt. L'allure similaire des profils de $[N(^4S^o)]_{exp}$ et $[N(^4S^o)]_{cal}$ implique que les processus de perte aux parois et en volume sont négligeables dans nos conditions d'étude. Ce résultat est en désaccord avec ceux de Boisse-Laporte *et al* [Boisse-Laporte 97]. Dans notre cas, le diamètre du tube à décharge relativement plus important (rapport 2,37 : i) permet de penser que les processus de perte aux parois sont plus faibles que pour un petit diamètre. De plus, notre pression de travail est notablement plus faible (440 Pa au lieu de 1330 Pa) impliquant une forte diminution des processus collisionnels de perte, telle que la recombinaison atomique à trois corps (réaction (R_{A18}) donnée à la section 2.3.1a du Chapitre I, page 22).

Nous pouvons donc conclure que les atomes d'azote sont produits dans la zone de décharge ($L < 0,04$ m) et transportés jusque dans la post-décharge lointaine sans subir de pertes conséquentes. Ce résultat original implique donc des pertes restreintes des atomes d'azote dans l'état fondamental dans le cadre des mécanismes d'ionisation. Les atomes d'azote sont donc des partenaires collisionnels dont la concentration est gouvernée par les lois des gaz parfaits et de transport.

2. Profil axial de densité absolue de l'espèce métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

La méthodologie permettant de déduire des spectres d'absorption obtenus par la technique ICLAS, la densité absolue de l'espèce métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ est explicitée à la section 2.3.2 du Chapitre III (page 80). Afin de déterminer l'incertitude sur les mesures, pour chaque position axiale, un minimum de 5 raies isolées, correspondant à des valeurs de J'' comprises entre 4 et 27 (c'est-à-dire N'' compris entre 3 et 26), a été dépouillé. Les raies choisies sont une partie de celles utilisées pour extraire les températures rotationnelle et translationnelle de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Compte tenu des problèmes de saturation en décharge et d'un niveau de signal faible dans l'ES et la PDL, les raies d'absorption diffèrent suivant la zone considérée. La figure A.VI.3 présente les valeurs de $[N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)]$ obtenues suivant J'' aux positions $L = 0,04$ m et $L = 0,19$ m, correspondant respectivement à la décharge et l'IS.

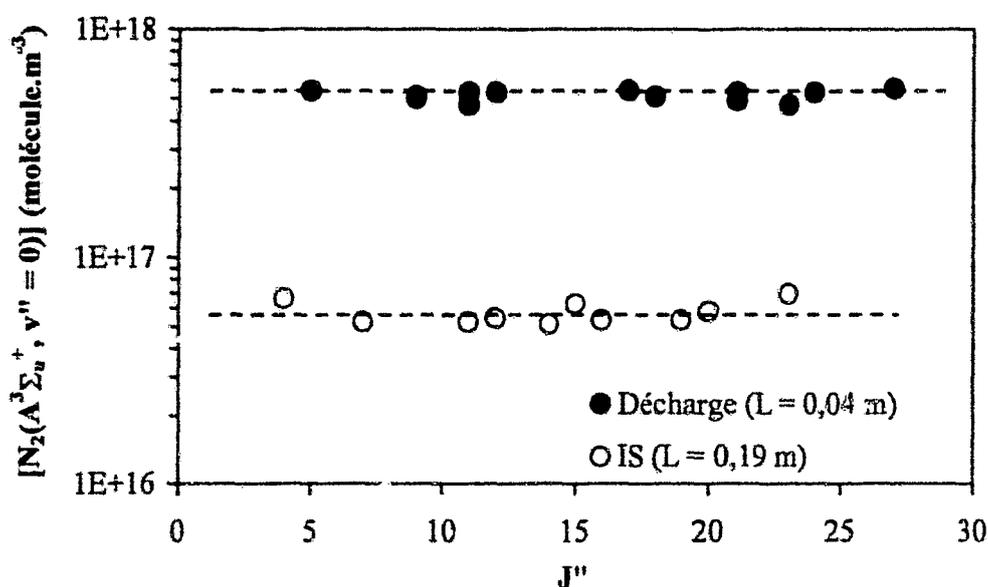


Figure A.VI.3 : Densités absolues de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ obtenues pour différentes valeurs de J'' en décharge ($L = 0,04$ m) et dans l'IS ($L = 0,19$ m) ($P_{N_2} = 440$ Pa, $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min $^{-1}$, $P_u = 300$ W et $L_T = 1,7$ m)

Pour différentes raies d'absorption, les valeurs de densité de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ sont très proches. L'incertitude sur la mesure, à une position donnée, est déduite de la déviation standard. Pour exemple, dans le cas des deux positions considérées sur la figure A.VI.3, les valeurs de $[N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)]$ obtenues sont $5,1 \pm 0,5 \times 10^{17}$ molécule. m^{-3} et $5,7 \pm 1,3 \times 10^{16}$ molécule. m^{-3} respectivement en D et dans l'IS à la position L_{max} . L'incertitude maximale, relevée dans l'Espace Sombre, est de l'ordre de 30 %. Cette valeur maximale a été prise pour l'ensemble du profil axial de densité présenté par la figure A.VI.4. Les variations du système d'émission (1^+) (série (b)) sont également représentées. Notons que l'incertitude minimale, obtenue en décharge, est inférieure à 10 %.

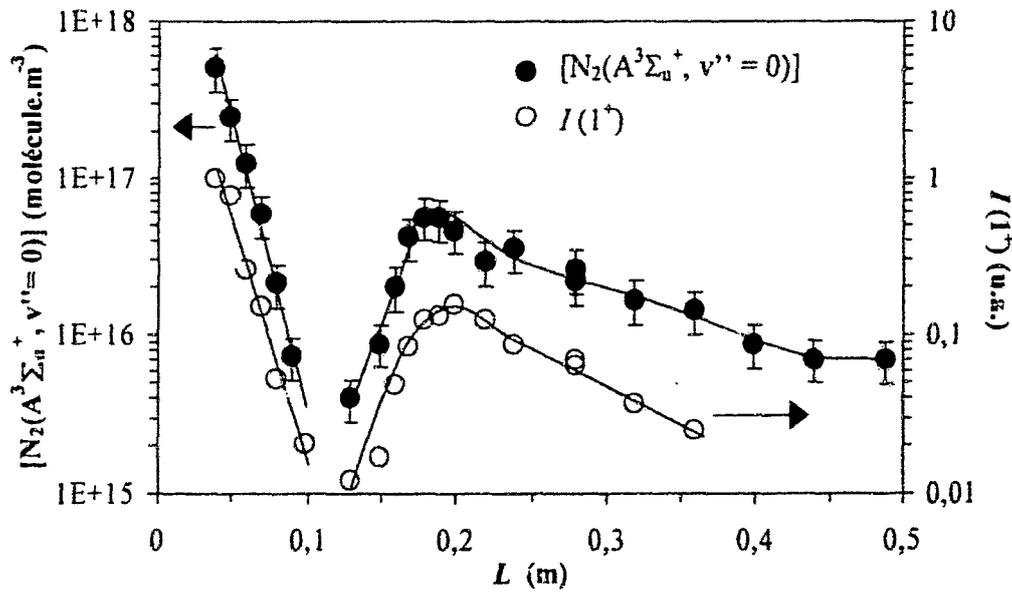


Figure A.VI.4 : Profils axiaux de la densité absolue de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et de $I(1^+)$ – série (b) ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$, $P_u = 300 \text{ W}$ et $L_T = 1,7 \text{ m}$)

Les variations de $[N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)]$ le long de l'axe d'écoulement sont parallèles à celles de $I(1^+)$ et se caractérisent par :

- une forte décroissance exponentielle depuis la décharge jusque dans l'ES, qui se traduit mathématiquement par l'équation :

$$[N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)] = [N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)]_D \times e^{-\alpha(L-L_D)} \quad (\text{A.VI.4})$$

où $[N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)]_D = 5,2 \times 10^{17} \text{ molécule.m}^{-3}$ à $L_D = 0,04 \text{ m}$, ce qui correspond à la valeur initiale de la densité de l'espèce métastable en fin de décharge, et le facteur exponentiel, α , vaut $76,1 \text{ m}^{-1}$; la valeur finale de la densité dans l'espace sombre, inférieure à la limite de sensibilité de la technique ICLAS, n'a pu être déterminée,

- une ré-augmentation de la fin de l'ES jusqu'à la position L_{max} ,
- de l'IS à la PDL, la densité de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ diminue progressivement et semble se stabiliser à une valeur de l'ordre de $7 \times 10^{15} \text{ molécule.m}^{-3}$.

Dans la post-décharge, la valeur maximale de $[N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)]$ coïncide avec celle de l'apparition du maximum d'intensité du système d'émission (1^+) . Notons que, depuis cette position L_{max} , la décroissance de $I(1^+)$ est plus rapide que celle de $[N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)]$.

La décroissance des valeurs de $[N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)]$ suivie d'une croissance suppose que la densité de l'espèce métastable passe par un minimum à une position située entre la fin de la décharge et le début de l'IS, probablement autour de $L = 0,1$ m. Cette évolution implique que les molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ne peuvent être transportées par le gaz depuis la décharge mais sont produites localement. Ce résultat constitue une information majeure et originale qui témoigne de la spécificité de l'IS par rapport à une post-décharge classique dans l'azote caractérisée par la luminescence de Lewis-Rayleigh.

3. Cinétique de l'espèce métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

La variation de la densité de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ par rapport à l'abscisse L est reliée à celle dépendant du temps par la relation suivante :

$$\frac{d[N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)]}{dL} = \frac{1}{u_L} \frac{d[N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)]}{dt} \quad (\text{A.VI.5})$$

avec u_L la vitesse du gaz à l'abscisse L .

La vitesse effective du gaz à l'abscisse L c'est-à-dire la vitesse du gaz à une température donnée, u_{T_g} , est reliée à la vitesse du gaz rapportée à 300 K, u_{300} , par l'équation (A.I.3) que nous rappelons :

$$u_{T_g} = u_{300} \left(\frac{T_g}{300} \right) \quad (\text{A.I.3})$$

avec $u_{300} = \frac{Q_{N_2}}{S_c} = \frac{Q_0 P_0}{f_{N_2} S_c}$ où Q_0 est le débit du gaz ramené à la pression atmosphérique P_0

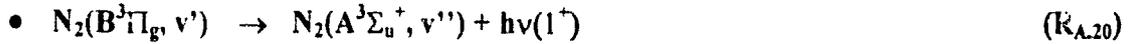
et S_c la section du tube à décharge.

L'équation (A.VI.5) va nous permettre de modéliser l'évolution de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ dans l'IS en considérant les différents processus de production et de destruction de cette espèce. Notons que, par souci de clarté, la densité de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ est notée $[N_2(A^3\Sigma_u^+)]$ dans la suite du texte.

3. 1. Mécanismes considérés

Les différentes équations relatives à la cinétique de l'espèce métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ont, pour la plupart, déjà été introduites à la section 2.3.2 du Chapitre I (page 24). Nous les rappelons dans cette section en donnant le terme cinétique correspondant avec en indice le numéro de l'équation de réaction considérée. De plus, lorsque celle-ci est connue, la constante de réaction associée à chaque processus est précisée. Nous n'avons considéré que les principales réactions de production et de destruction de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, généralement prises en compte dans la littérature.

3. 1. 1. Termes de production



Le terme cinétique correspondant à cette réaction décrivant l'émission du premier système positif de l'azote moléculaire est :

$$\left(\frac{d[N_2(A^3\Sigma_u^+)]}{dt} \right)_{20} = \sum_{v'=0}^{10} A_{v',v''} [N_2(B^3\Pi_g, v')] \quad (\text{A.VI.6})$$

Les coefficients d'Einstein d'émission spontanée, $A_{v',v''}$, sont connus pour toutes les transitions [Gilmore 92]. Seuls les 10 premiers niveaux vibrationnels de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ ont été considérés. Au-delà, la probabilité de transition devient trop faible.

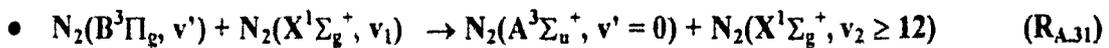


La constante de cette réaction est dépendante de la Fonction de Distribution en Energie des Electrons. Aucune information sur l'énergie des électrons dans l'IS n'est actuellement disponible aussi nous incluons cette contribution dans le terme cinétique de source, noté S, relatif aux mécanismes inconnus.



La constante de cette réaction est connue et vaut $k_{30} = 10^{-22} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Slovetsky 80]. Les différents niveaux de vibration de l'espèce $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, v_1 et v_2 , impliqués dans cette réaction, sont tels que $(E_{v_1} + E_{v_2}) \geq 6,2 \text{ eV}$. Nous avons donc :

$$\left(\frac{d[N_2(A^3\Sigma_u^+)]}{dt} \right)_{30} = k_{30} \sum_{12 \leq v_1 \leq v_2} [N_2(X^1\Sigma_g^+, v_1)] [N_2(X^1\Sigma_g^+, v_2)] \quad (\text{A.VI.7})$$



La constante de cette réaction est $k_{31} = 2 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Gorse 87]. Le terme cinétique s'écrit :

$$\left(\frac{d[N_2(A^3\Sigma_u^+)]}{dt} \right)_{31} = k_{31} \sum_{v'=0}^{10} [N_2(B^3\Pi_g, v')] \sum_{v_1=0}^{30} [N_2(X^1\Sigma_g^+, v_1)] \quad (\text{A.VI.8})$$

A ces termes de source, il faudrait ajouter le terme relatif à la relaxation vibrationnelle de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'')$ peuplant le niveau $v'' = 0$. Aucune information sur les constantes de réaction n'est accessible, à notre connaissance. Aussi, pour l'heure, nous ne considérons pas ce terme de source ce qui justifie notre choix de la constante k_{31} .

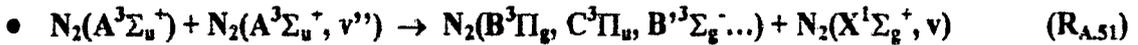
3. 1. 2. Termes de destruction



Le coefficient de cette réaction, k_{16} , dans le cas de $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$, ne dépend que de chaque niveau vibrationnel des espèces $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ mis en jeu [De Benedictis 99]. Le terme cinétique s'écrit :

$$\left(\frac{d[N_2(A^3\Sigma_u^+)]}{dt} \right)_{16} = - [N_2(A^3\Sigma_u^+)] \sum_{v'=0}^{13} \sum_{v_1=0}^{21} k_{16}(v', v_1) [N_2(X^1\Sigma_g^+, v_1)] \quad (\text{A.VI.9})$$

Les constantes $k_{16}(v', v_1)$ ont été calculées pour les différents niveaux considérés par De Benedictis *et al* [De Benedictis 99].



Cette réaction généralise les réactions (R_{A.15}) et (R_{A.25}) impliquées dans la formation des états $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$. Piper a obtenu pour l'excitation des seuls états $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(C^3\Pi_u)$ et $N_2(C'^3\Pi_u)$ la valeur de $3 - 5 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le coefficient k_{51} [Piper 88]. De plus, les états $N_2(B'^3\Sigma_g^-)$, $N_2(W^3\Delta_u)$ et $N_2(a^1\Pi_g)$ apportent probablement une contribution à cette constante du même ordre que celle de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ c'est à dire $\sim 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Piper 88]. Hays et Oskam déterminent une valeur de $1,5 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K compte tenu des nombreux produits de réaction [Hays 73]. La dépendance de ce coefficient vis à vis de T_g , donnée par Golubovskii et Telezhko dans le cas de la réaction (R_{A.25}) [Golubovskii 84], est applicable à la réaction (R_{A.51}) [Supiot 93] et s'exprime par :

$$k_{51} (\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}) = 1,5 \times 10^{-15} \times \left(\frac{T_g}{300} \right)^{-2,64} \quad (\text{A.VI.10})$$

Pour $T_g = 500 \text{ K}$, nous obtenons : $k_{51} = 4 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Notons que cette évaluation constitue une première approche et nécessiterait une vérification expérimentale.

Le terme cinétique correspondant à cette réaction s'écrit :

$$\left(\frac{d[N_2(A^3\Sigma_u^+)]}{dt} \right)_{51} = -k_{51} [N_2(A^3\Sigma_u^+)]^2 \quad (\text{A.VI.11})$$



Cette réaction exprime la désexcitation aux parois contrôlée par la diffusion. La constante de désactivation sur les parois, k_{41} , s'exprime par [Supiot 93] :

$$k_{41} = D \left(\frac{P_0}{P_{N_2}} \right) \frac{1}{L_{\text{diff}}^2} \left(\frac{T_g}{300} \right)^{3/2} \quad (A.VI.12)$$

avec la constante de diffusion, $D \sim 2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [Zipf 63] à 300 K, P_0 la pression atmosphérique et L_{diff} la longueur de diffusion telle que :

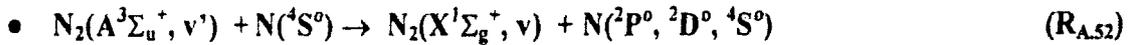
$$\frac{1}{L_{\text{diff}}^2} = \left(\frac{2,4}{r} \right)^2 + \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \quad (A.VI.13)$$

Dans notre cas, $r = 1,9 \times 10^{-2} \text{ m}$ et $L = 1,5 \text{ m}$, ce qui implique $L_{\text{diff}} = 8 \times 10^{-3} \text{ m}$. Ainsi, l'expression du coefficient k_{41} devient :

$$k_{41} (\text{s}^{-1}) = \frac{5,4 \times 10^4}{P_{N_2} (\text{Pa})} \left(\frac{T_g (\text{K})}{300} \right)^{3/2} \quad (A.VI.14)$$

Le terme cinétique correspondant s'écrit :

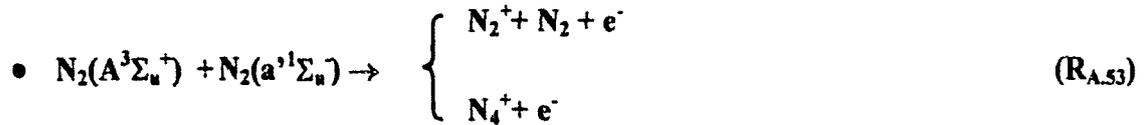
$$\left(\frac{d[N_2(A^3\Sigma_u^+)]}{dt} \right)_{41} = -k_{41} [N_2(A^3\Sigma_u^+)] \quad (A.VI.15)$$



La réaction ($R_{A.52}$) réécrit les expressions ($R_{A.37}$) et ($R_{A.38}$) rendant compte de la destruction de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ par désexcitation collisionnelle avec les atomes $N(^4S^0)$. Le terme cinétique correspondant à l'équation ($R_{A.52}$) s'écrit :

$$\left(\frac{d[N_2(A^3\Sigma_u^+)]}{dt} \right)_{52} = -k_{52} \times [N(^4S^0)] \times [N_2(A^3\Sigma_u^+)] \quad (A.VI.16)$$

La constante k_{52} vaut $4,0 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ d'après les mesures effectuées par Piper [Piper 89].



La réaction (R_{A.53}) reprend les réactions (R_{A.39}) et (R_{A.40}) énoncées précédemment à la section 2.3.2 du Chapitre I (page 26). La constante de cette réaction a été estimée à $k_{53} = 1,5 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Gordiets 95, Tatarova 97].

Le terme cinétique associé à ce processus s'exprime par :

$$\left(\frac{d[N_2(A^3\Sigma_u^+)]}{dt} \right)_{53} = -k_{53} \times [N(^4S^o)] \times [N_2(a^1\Sigma_u^-)] \quad (A.VI.17)$$

3. 1. 3. Expression du terme cinétique général

Les différents termes cinétiques associés aux processus de production et de destruction donnés dans les sections précédentes permettent d'établir l'équation générale gouvernant la cinétique de l'espèce métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Cette équation est :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d[N_2(A^3\Sigma_u^+)]}{dt} \right) = & S + \left\{ \sum_{v'=0}^{10} \left(A_{v'v} + k_{31} \sum_{v_1=0}^{30} [N_2(X^1\Sigma_g^+, v_1)] \right) [N_2(B^3\Pi_g, v')] + k_{30} \sum_{12 \leq v_1 \leq v_2} [N_2(X^1\Sigma_g^+, v_1)] [N_2(X^1\Sigma_g^+, v_2)] \right\} \\ & - [N_2(A^3\Sigma_u^+)] \left(\sum_{v'=0}^{13} \sum_{v_1=0}^{21} k_{16}(v', v_1) [N_2(X^1\Sigma_g^+, v_1)] + k_{51} [N_2(A^3\Sigma_u^+)] + k_{41} + k_{52} [N(^4S^o)] + k_{53} [N_2(a^1\Sigma_u^-)] \right) \end{aligned} \quad (A.VI.18)$$

Dans cette expression le terme de source, noté S , rend compte du processus (R_{A.29}) ainsi que des mécanismes non connus pouvant être impliqués dans la production de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.

Le tableau A.VI.1 résume les différentes constantes de réaction impliquées dans l'expression (A.VI.18) décrivant la cinétique de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Les notations adoptées pour chaque processus sont également indiquées.

Processus	Notation	Conditions	Valeur ($m^3.s^{-1}$ ou s^{-1})	Références
$R_{A.20}$: <i>Déexcitation radiative (I^+)</i>	$S(Rad)$	suivant v', v''	-	[Gilmore 92]
<i>Collisions moléculaires</i>				
$R_{A.30}$: $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$S(X-X)$		10^{-22}	[Slovetsky 80]
$R_{A.31}$: $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$S(QB)$		2×10^{-18}	[Gorse 87]
$R_{A.16}$: <i>Déexcitation collisionnelle</i>	$P(A-X)$	suivant v' et v_1	-	[De Benedictis 99]
$R_{A.51}$: <i>'energy pooling'</i>	$P(A-A)$	suivant T_g	$1,5 \times 10^{-15} \times \left(\frac{T_g}{300}\right)^{-2,64}$	[Hays 73, Supiot 93]
$R_{A.41}$: <i>Déexcitation aux parois</i>	$P(paroi)$	suivant T_g	$\frac{5,4 \times 10^4}{P_{N_2} (Pa)} \left(\frac{T_g}{300}\right)^{3,2}$	[Zipf 63, Supiot 93]
$R_{A.52}$: <i>Déexcitation collisionnelle avec les atomes</i>	$P(QN)$		$4,0 \times 10^{-17}$	[Piper 89b]
$R_{A.53}$: <i>Ionisation de type Penning</i>	$P(A-a')$		$1,5 \times 10^{-17}$	[Gordiets 95, Tatarova 97]

Tableau A.VI.1 : Valeurs des constantes de réaction intervenant dans l'équation (A.VI.18) relative à la cinétique de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

Ainsi en combinant les équations (A.VI.5) et (A.VI.18) et connaissant la densité des différentes espèces impliquées dans cette dernière équation, nous pouvons calculer la valeur de ce terme S dans l'IS.

Les densités des espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N(^4S^0)$ ont été déterminées dans ce mémoire. En particulier, la densité atomique est décrite par l'équation (A.VI.1) et peut donc être connue en tout point. La densité de l'état électronique $N_2(B^3\Pi_g)$ a été déterminée précédemment à la position L_{max} et vaut environ 10^{16} molécule. m^{-3} pour des conditions voisines [Supiot 99b]. Le profil de $I(I^+)$, obtenu simultanément à celui de $[N_2(A^3\Sigma_u^+)]$ (figure A.VI.4), permet de déduire la densité de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ pour la zone considérée. De plus, la FVD de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g, v')$ pour les 11 premiers niveaux vibrationnels a été déterminée par Supiot *et al* [Supiot 99b]. Si nous considérons que l'EDV de cette espèce évolue peu dans le corps de l'IS, nous pouvons déterminer la densité de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g, v')$ avec $v' \leq 10$. Concernant l'espèce $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, la FDV de cette espèce a été précédemment déduite par Diffusion Raman Spontanée jusqu'au niveau $v = 8$ [Supiot 99]. Ces auteurs ont montré que, d'une part, la FDV évoluait lentement dans le corps de l'IS, et, d'autre part, cette fonction pouvait être approximée jusqu'à $v = 21$. Ainsi, pour chaque position, la densité de l'espèce $[N_2(X^1\Sigma_g^+, v)]$ avec $v \leq 21$ peut être connue.

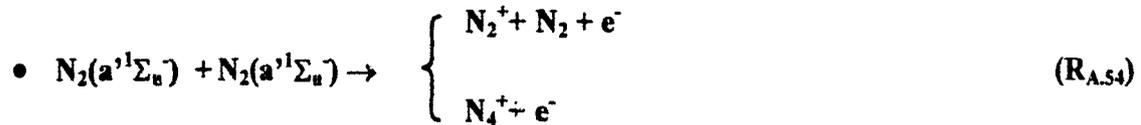
En revanche, aucune étude expérimentale n'est disponible à propos de la densité de l'état électronique $N_2(a^1\Sigma_u^-)$. Néanmoins, au travers de la cinétique des électrons, il est possible de remonter à la densité de cet état. Ce calcul fait l'objet de la section suivante.

3. 2. Estimation de la densité de l'état électronique $N_2(a^1\Sigma_u^-)$

Afin de pouvoir déterminer la concentration de l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$, nous devons, tout d'abord, considérer la cinétique des électrons dans nos conditions.

3. 2. 1. Expression du terme cinétique électronique

Dans la post-décharge, outre la réaction (R_{A.53}) mettant en jeu les espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(a^1\Sigma_u^-)$, un autre mécanisme de production des électrons est envisagé dans la littérature [Tatarova 97] :



Cette réaction décrit l'ionisation de type associative. Le coefficient est donné par Gordiets *et al* [Gordiets 95] et vaut $k_{54} = 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

La destruction des électrons peut s'effectuer par diffusion aux parois. Dans nos conditions de pression, la diffusion des électrons est ambipolaire, c'est-à-dire que les électrons et les ions diffusent solidairement. Les conditions d'obtention de ces phénomènes sont en effet remplies car les densités électroniques données dans la littérature pour des conditions de pressions proches des nôtres (voir section 2.1.1 du Chapitre I, page 17) et, comme nous le verrons à la section 3.2.2, mesurées dans l'IS pour nos conditions, sont suffisantes.

Le coefficient de diffusion ambipolaire, D_A , en considérant uniquement l'ion N_2^+ , se calcule par l'expression :

$$D_A = \mu_i \times \left(\frac{kT_{\text{élec}}}{e} \right) \quad (A.VI.19)$$

Dans cette expression, μ_i est la mobilité ionique de l'ion N_2^+ dépendante de la pression et de la température du gaz telle que :

$$\mu_i = \mu_{i,0} \times \frac{P_0}{P_{N_2}} \cdot \frac{T_g}{273} \quad (A.VI.20)$$

avec $\mu_{i,0} = 1,87 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Moseley 69] et $\left(\frac{kT_{\text{élec}}}{e} \right)$ représente la température des électrons exprimée en volts.

Le coefficient de réaction relatif à la diffusion ambipolaire, k_A , s'exprime par :

$$k_A = \frac{D_A}{L_{\text{diff}}^2} \quad (\text{A.VI.21})$$

avec L_{diff} la longueur caractéristique de diffusion calculée par l'équation (A.VI.13).

L'autre mécanisme de destruction des électrons, généralement pris en compte dans la littérature, est la recombinaison avec les ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ et N_4^+ [Tatarova 97] :



Les constantes de ces réactions, k_{55} et k_{56} , sont fonction de la température électronique et s'expriment par [Tatarova 97] :

$$k_{55} = 4,8 \times 10^{-13} \left(\frac{300}{T_{\text{elec}}} \right)^{1,2} \quad (\text{A.VI.22})$$

$$k_{56} = 2,0 \times 10^{-12} \left(\frac{300}{T_{\text{elec}}} \right)^{1,2} \quad (\text{A.VI.23})$$

avec T_{elec} exprimé en kelvin et les coefficients, k_{55} et k_{56} , en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

La proportion relative de ces deux ions est inconnue dans l'IS. Nous considérons, dans une première approche, que l'ion $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ est majoritaire, sa densité est donc égale à celle des électrons. En prenant cette hypothèse, l'expression générale gouvernant la cinétique des électrons s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \frac{dn_e}{dt} = & k_{53} \times [N_2(A^3\Sigma_u^+)] \times [N_2(a^1\Sigma_u^-)] + k_{54} \times [N_2(a^1\Sigma_u^-)]^2 \\ & - k_A \times n_e - k_{55} \times [N_2^+(X^2\Sigma_g^+)] \times n_e \end{aligned} \quad (\text{A.VI.24})$$

La température électronique, dans nos conditions, bien que peu de données aient été fournies, peut être estimée dans l'IS à $\sim 0,3 - 1$ eV [Supiot 93 et 99b]. Ainsi, en considérant un régime stationnaire, nous pouvons extraire la densité de l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ de cette équation du second degré connaissant la densité électronique, toutes les autres grandeurs étant connues.

3. 2. 2. Calcul de la densité de l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$

Le profil de la densité électronique dans la post-décharge d'azote, pour des conditions de fonctionnement identiques aux nôtres, a très récemment été déterminé par interférométrie micro-onde par N. Sadeghi et P. Supiot au *Laboratoire de Spectrométrie Physique de l'Université de Grenoble* [Foissac 00]. Les aspects pratiques de cette technique sont décrits dans la référence [Nguyen Cao 76]. Cette mesure correspond à une valeur moyenne de n_e , notée $\langle n_e \rangle$, sur le diamètre du tube. La figure A.VI.5 présente le profil de $\langle n_e \rangle$ comparé à celui de $I(1^{\rightarrow})$ déterminé simultanément (série (b)).

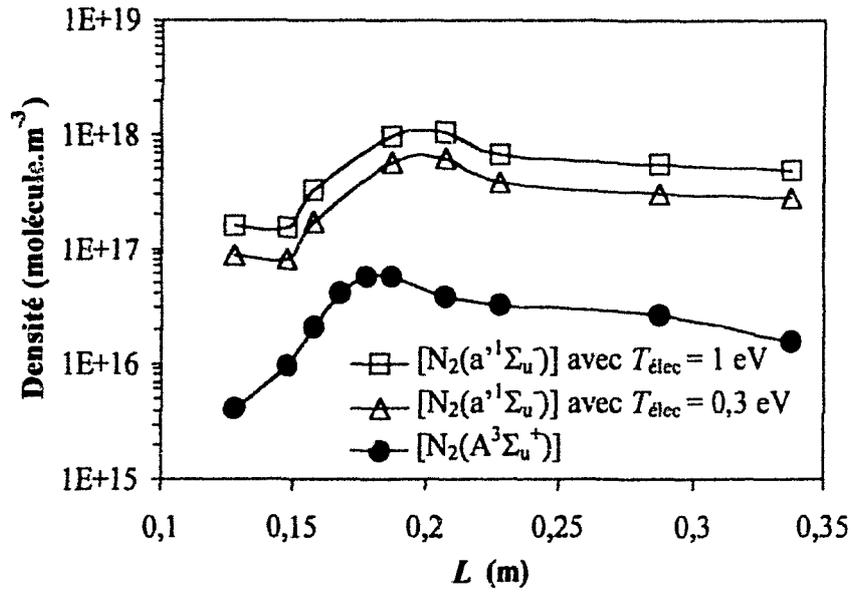


Figure A.VI.5 : Profils axiaux de la densité électronique moyenne [Foissac 00] et de $I(I^+)$ – série (b) ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$, $P_u = 300 \text{ W}$ et $L_T = 1,7 \text{ m}$)

L'allure de ces deux profils est parallèle. La densité électronique moyenne en L_{\max} est de l'ordre de $7 \times 10^{15} \text{ électron.m}^{-3}$ ce qui est très proche de $5 \times 10^{15} \text{ électron.m}^{-3}$, valeur de la densité considérée antérieurement par Supiot pour des conditions voisines ($P_{N_2} = 350 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,46 \text{ NL.min}^{-1}$, $P_u = 300 \text{ W}$) et déduite des valeurs proposées dans la littérature (tableau A.I.1, page 18) [Supiot 93].

La figure A.VI.6 représente la densité calculée de l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ pour les abscisses variant de 0,13 m à 0,34 m et pour $T_{\text{elec}} = 0,3$ et 1 eV comparée à celle de l'état $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.

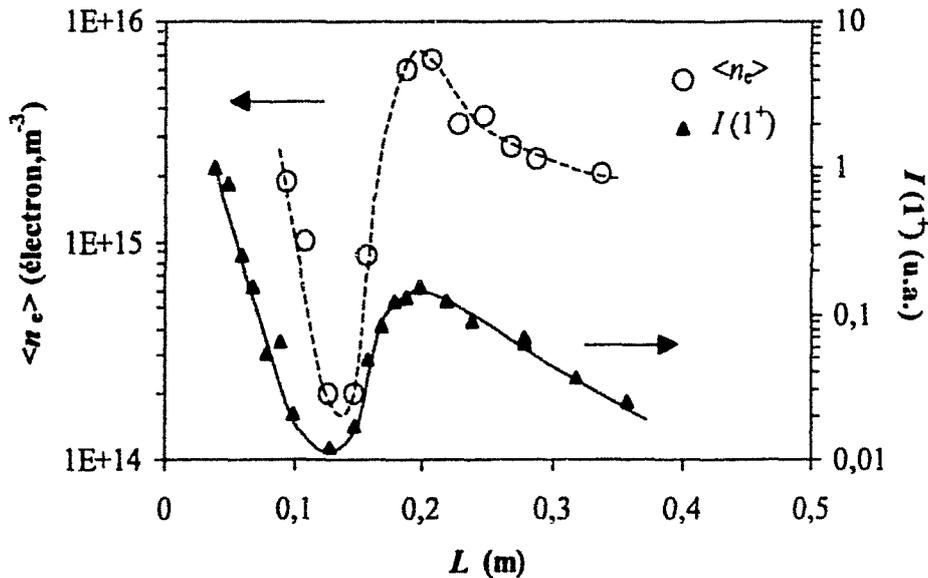


Figure A.VI.6 : Densité de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ calculée par l'équation (A.VI.25) pour $T_{\text{elec}} = 0,3$ et 1 eV comparée à la densité de l'état $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ mesurée dans les conditions : $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$, $P_u = 300 \text{ W}$ et $L_T = 1,7 \text{ m}$

A la position L_{\max} et pour une température électronique $T_{\text{elec}} = 1$ eV, nous obtenons une valeur de $1,05 \times 10^{18}$ molécule. m^{-3} pour la densité de l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$. De manière à avoir un ordre de grandeur, nous pouvons recalculer la valeur de la densité de cette espèce en considérant que l'ion N_4^+ est majoritaire. Ainsi, en substituant dans l'équation (A.VI.24) la constante k_{55} par la constante k_{56} , relative à la recombinaison de l'ion N_4^+ , et, avec $\mu_{4,0} = 2,33 \times 10^{-4} m^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour l'ion N_4^+ (équation (A.VI.21)) [Moseley 69], la valeur de la densité de l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$, obtenue pour la position L_{\max} et pour $T_{\text{elec}} = 1$ eV, est de $1,41 \times 10^{18}$ molécule. m^{-3} . Ces deux valeurs constituent deux valeurs extrêmes. L'erreur effectuée sur le calcul de la densité de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$, en prenant comme hypothèse que l'ion $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ est majoritaire, est donc relativement faible. Ce résultat indique que la diffusion ambipolaire est le processus dominant la destruction des électrons.

Les variations des densités des espèces $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans l'IS sont similaires indiquant une production en post-décharge et non un transport depuis la décharge. La sensibilité de la densité de l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ vis à vis de la température électronique est relativement faible mais indique une augmentation lorsque T_{elec} augmente. Nous observons que la densité de l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ est dans un rapport de dix avec celle de l'espèce métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Ce résultat est contraire aux calculs réalisés pour décrire les décharges [Tatarova 97]. D'après les auteurs, dans cette zone, la densité de l'état électronique $a^1\Sigma_u^-$ est plus faible que celle de l'état $A^3\Sigma_u^+$.

Ce résultat a deux types d'implications :

- ★ il établit une production locale de l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ extrêmement importante, si le mécanisme considéré reste valable,
- ★ dans le cas contraire, il démontre que l'on doit rechercher une source d'ionisation autre et que l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ est absent ou en quantité faible dans l'IS.

Notons que, si la cinétique des électrons est couplée à celle des neutres dans l'IS, autrement dit la cinétique est suffisamment rapide, la connaissance de la Fonction de Distribution en Energie des Electrons pourrait permettre, entre autres, de confirmer la présence de l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ en quantité importante. En effet, comme nous l'avons déjà indiqué à la section 2.1.1 du Chapitre I de ce mémoire (page 17), il existe un fort couplage entre les électrons et les vecteurs d'énergie moléculaires comme les espèces $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et la forme de la FDEE est alors modifiée [Loureiro 86, Gorbunov 88]. Ainsi, La présence de l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ en quantité importante devrait conduire à l'existence d'un plateau au niveau des énergies élevées ($\sim 8,4$ eV), les électrons étant chauffés par les collisions superélastiques nombreuses. Néanmoins, comme la cinétique des électrons peut être découplée de celle des neutres, seule une étude expérimentale concernant l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ permettrait de trancher sur sa présence ou non dans l'IS. En l'absence d'autre donnée, nous avons intégré les valeurs de $[N_2(a^1\Sigma_u^-)]$ obtenues à partir de l'hypothèse d'une ionisation suivant les mécanismes ($R_{A,53}$) et ($R_{A,54}$) dans la résolution de l'équation (A.VI.18).

3. 3. Résolution du terme cinétique de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

Il est à présent possible de calculer l'expression du terme S , rendant compte, entre autre, de la formation de l'état $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ par impact électronique. La figure A.VI.7 présente les différents termes de sources et de pertes intervenant dans l'équation (A.VI.18) et explicités dans le tableau A.VI.1.

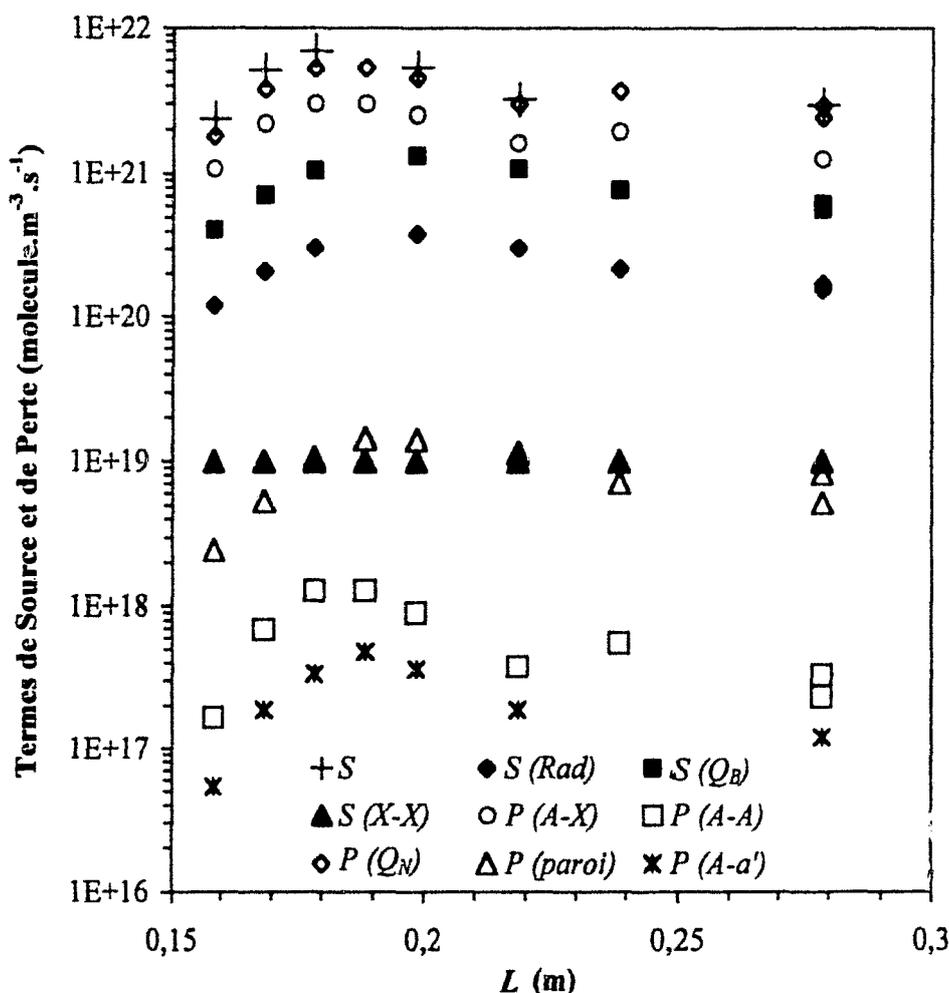


Figure A.VI.7 : Termes de sources et de pertes intervenant dans l'équation (A.VI.18) rendant compte de la cinétique de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

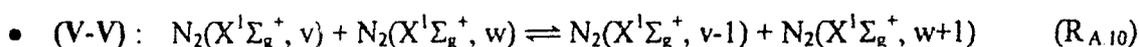
Toutes ces courbes, pour la zone considérée, hormis celle relative à la collision de deux molécules $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ ($S(X-X)$), dont la contribution est environ 100 fois plus faible que celle des autres termes de source, présentent un maximum à la position L_{max} . Le terme $S(X-X)$ requiert une description plus fine pour une reproduction fidèle des variations. On retiendra essentiellement l'ordre de grandeur. De plus, les contributions relatives aux pertes aux parois ($P(paroi)$), par 'energy pooling' ($P(A-A)$) et par ionisation associative ($P(A-a')$) sont entre 10^2 et 10^4 fois plus faibles que celles des autres processus de pertes. Notons par ailleurs que le terme d'ionisation a été calculé sur la base du résultat de la section 3.2 avec $T_{elec} = 0,3$ eV. En dépit des questions soulevées précédemment sur ce point, nous voyons que le poids de ce phénomène, s'il est présent, reste négligeable au regard des autres mécanismes. De plus, en considérant une valeur de $T_{elec} = 1$ eV, la valeur du terme $P(A-a')$ augmentent d'un facteur 2 et son poids reste négligeable.

Dans l'IS, l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ est principalement désexcitée par collisions avec les atomes $N(^4S^0)$ et l'espèce $N_2(X^1\Sigma_g^+)$. Sa production est contrôlée par la désexcitation collisionnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ et par les processus inclus dans le terme S , c'est-à-dire les processus par impact électronique et d'autres mécanismes encore inconnus. Les contributions de ces deux termes sont du même ordre de grandeur. A ces deux mécanismes, il faut ajouter les processus radiatifs, dont la contribution est environ 0,3 fois plus faible. Il faut remarquer qu'une source possible, mais pour l'heure difficilement quantifiable, est la recombinaison des atomes du même type que le mécanisme (R_{A.18}) (page 22). En effet, cette réaction alimente les états triplets en général, du fait du fort couplage entre ceux-ci [Sadeghi 83]. Néanmoins, sur la base des mesures de densité atomique, exposées à la section 1.1, ainsi que de la température, ces deux grandeurs étant lentement variables autour de la position L_{max} et au-delà, ce processus ne peut rendre compte, à lui seul, de la diminution de la concentration de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.

Pour l'heure, deux orientations peuvent être envisagées pour proposer des processus inclus dans le terme de source, S :

- ★ une excitation par impact électronique (réaction (R_{A.29}) formulée à la page 144),
- ★ un processus impliquant une molécule vibrationnellement excitée et un atome (réaction (R_{A.33}) donnée à la page 25).

La première ne peut être écartée, au regard de la densité des électrons relativement élevée, mais requiert une mesure de l'énergie de ceux-ci pour être évaluée. La seconde, récemment introduite par Sá *et al* [Sá 00], est possible du fait de fort degré d'excitation vibrationnelle de la molécule $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ provenant d'un pompage V-V important en sortie de décharge, réaction déjà introduite à la section 2.2 du Chapitre I :



Ce phénomène présente un maximum pour des temps compatibles avec ceux caractérisant l'IS. Les niveaux concernés sont ceux de la queue de la FDV, c'est-à-dire $v \geq 25$. Cette description cinétique grossière ne rend pas compte des finesses pouvant apparaître du fait de l'évolution de la FDV de l'espèce $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, en particulier, pour les niveaux élevés. Un travail de modélisation est actuellement en cours de développement sur la base de ces nouvelles données.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons établi les profils axiaux de densité absolue des espèces $N(^4S^0)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ à l'aide respectivement des techniques TALIF et ICLAS. Ces résultats constituent un apport nouveau dans le cadre de la modélisation de l'IS.

La densité des atomes d'azote augmente progressivement depuis la décharge jusque dans la post-décharge lointaine où sa valeur est de l'ordre de $\sim 3,5 \times 10^{21}$ atome. m^{-3} , ce qui est plus de 10 fois supérieur aux valeurs mesurées dans cette zone par titrage par NO [Supiot 93]. La connaissance du profil de la température du gaz permet de calculer la pression partielle des atomes d'azote en tout point. Celle-ci n'évolue quasiment pas depuis la décharge indiquant que la cinétique de l'espèce $N(^4S^0)$ est essentiellement gouvernée par les lois des gaz parfaits et de transport. Ce résultat témoigne du fait que les atomes d'azote jouent, a priori, un rôle limité, ou en tout cas sans conséquence sur leur densité, dans les mécanismes responsables de l'IS.

L'évolution de la densité absolue de l'espèce métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ est parallèle à celle de l'intensité des émissions du premier système positif. Le profil de densité de l'état $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ présente un maximum aux alentours du maximum d'émission caractéristique de l'IS. Ce comportement témoigne d'une production locale de cette espèce rendant compte de la spécificité de l'IS en comparaison avec une post-décharge de Lewis-Rayleigh. La densité obtenue en décharge est de l'ordre de $\sim 5 \times 10^{17}$ molécule. m^{-3} et, dans l'IS, $\sim 6 \times 10^{16}$ molécule. m^{-3} . Au-delà, la densité de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 0)$ décroît progressivement pour atteindre $\sim 7 \times 10^{15}$ molécule. m^{-3} en post-décharge lointaine.

Un bilan de la cinétique de l'espèce métastable est par ailleurs réalisé. Sur la base de données expérimentales et théoriques, les différents termes de sources et pertes contrôlant la cinétique de cette espèce sont calculés. La densité de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ est déterminée au travers de résultats expérimentaux récents sur la densité électronique et d'un modèle d'ionisation associative (réactions entre les espèces $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et entre deux molécules $N_2(a^1\Sigma_u^-)$). La densité de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$, ainsi obtenue, est dix fois plus élevée que celle de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Ce résultat constitue une information majeure et contradictoire avec les calculs relatifs à la décharge, permettant de proposer deux conclusions :

- ★ l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ est produite localement en quantité importante et les mécanismes d'ionisation envisagés restent valables,
- ☆ l'ionisation s'effectue par des processus différents et, dans ce cas, l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ est absente ou en faible quantité dans cette zone.

Seule une mesure expérimentale de la densité de cette espèce dans l'IS permettra de privilégier une de ces conclusions. Néanmoins, le terme de perte relatif à l'ionisation associative, ainsi déterminé, est nettement négligeable devant les autres processus.

La modélisation de la cinétique de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ permet de penser que la production de cette espèce s'effectue de trois manières :

- ★ par impact électronique, qui, au regard des fortes densités électroniques mesurées dans l'IS ($\sim 7 \times 10^{15}$ électron.m⁻³ au maximum d'intensité lumineuse) peut ne pas être négligeable,
- ★ un mécanisme impliquant une molécule vibrationnellement excitée, comme $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$, dont l'excitation vibrationnelle est élevée du fait d'un fort pompage V-V en queue de décharge, et un atome,
- ★ la recombinaison atomique à trois corps, mais à condition d'identifier la cause de son inefficacité au delà de la position L_{\max} .

Nous avons donc effectué la caractérisation de l'IS et, en particulier, déterminé la température du gaz et la densité atomique de ce milieu. La connaissance de ces paramètres nous permet d'envisager l'utilisation de ce milieu dans l'optique d'une nitruration des verres de phosphate. En effet, un milieu constitué par une forte densité atomique et une température du gaz relativement basse est tout indiqué, comme nous allons le voir dans la deuxième partie de ce mémoire, pour cette application.

Chapitre I

Le verre de métaphosphate de sodium : Structure, propriétés, durabilité chimique et nitruration

La deuxième partie de ce mémoire porte sur l'étude de faisabilité d'un procédé original de nitruration du verre de métaphosphate de sodium assisté par plasma. Cette étude requiert, au préalable, la connaissance des paramètres du milieu mis en jeu, plus particulièrement, la densité atomique et la température cinétique du gaz. Aussi, le présent travail est une application directe de l'étude fondamentale de la post-décharge d'azote en écoulement effectuée dans la première partie de ce mémoire. Nous mettons à profit les différents résultats acquis dans les travaux relatés dans la partie A, plus particulièrement, concernant la densité atomique (section 1 du Chapitre VI de la partie A, page 137) et la température du gaz. De plus, les différentes techniques de détermination de ce dernier paramètre, mises au point et validées précédemment (Chapitres IV et V de la partie A, page 95 et 109) vont nous permettre d'accéder à une mesure de cette température, dont la connaissance, comme nous le verrons dans les sections suivantes, est primordiale dans cette étude.

Dans ce premier chapitre les principaux aspects du verre de métaphosphate de sodium sont présentés. Ce matériau possédant une composition particulière des verres de phosphate, il est difficile de le considérer de manière isolée. Aussi, dans une première partie, nous rappelons de manière synthétique les caractéristiques des verres de phosphate en général. Leur structure et leurs propriétés sont exposées [Van Wazer 58].

Par définition le terme '*phosphate*' s'applique à des composés dans lesquels l'atome de phosphore est dans un environnement tétraédrique. Cet environnement et la pentavalence du phosphore confèrent des propriétés originales aux verres de phosphate comme une température de transition vitreuse basse et un coefficient d'expansion thermique élevé. L'environnement caractéristique de l'atome de phosphore par des atomes d'oxygène implique également une mauvaise durabilité chimique qui est encore aujourd'hui le frein essentiel au développement industriel des verres de phosphate. Pour pallier à ce défaut, différentes approches ont été envisagées. En particulier, la nitruration du verre permet d'améliorer significativement sa durabilité chimique. Ce type de procédé fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Les mécanismes de substitution d'atomes d'oxygène par des atomes d'azote sont détaillés. Nous verrons également l'influence de ce type de traitement sur les différentes propriétés du verre.

1. Le verre de métaphosphate de sodium : présentation d'ensemble

1. 1. Description des verres de phosphate

Les phosphates se définissent comme des sels contenant des anions tétraédriques avec à leur centre un atome de phosphore. Plus particulièrement, l'anhydride phosphorique, P_2O_5 , donne naissance à une classe de matériaux dont l'entité structurale de base est un tétraèdre PO_4 . La pentavalence du phosphore implique l'existence dans chacun des tétraèdres d'au moins un oxygène non pontant c'est-à-dire lié à un seul phosphore (notés NBO pour 'NonBridging Oxygen' en anglais) pour satisfaire l'électroneutralité. Les oxygènes liés à deux groupements PO_4 adjacents sont nommés oxygènes pontants et notés BO pour 'Bridging Oxygen' en anglais.

L'addition d'oxydes M_2O (M étant un alcalin, alcalino-terreux, métal, ...) à l'anhydride phosphorique conduit à une série de composés pouvant aller jusqu'à M_3PO_4 . L'augmentation du rapport M_2O / P_2O_5 implique une diminution du nombre d'atomes d'oxygène pontants dans les composés formés. Le terme Q^n , où n désigne le nombre d'atomes d'oxygène pontants présents dans un groupement PO_4 donné, est utilisé pour désigner les différentes structures résultant de l'addition d'oxydes M_2O à P_2O_5 [Lippma 80]. La figure B.1.1 schématise ces entités Q^n .

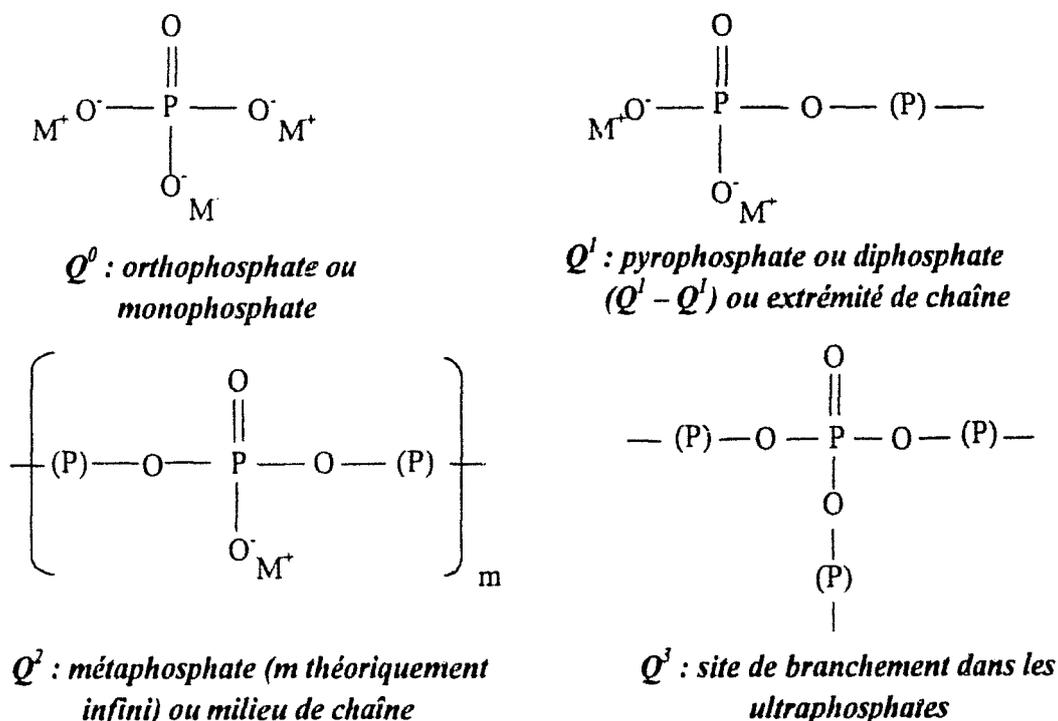


Figure B.1.1 : Description schématique des différents sites Q^n présents dans les réseaux des verres de phosphate (M représente un cation monovalent et (P) un tétraèdre PO_4)

La répartition des sites Q^n au sein des réseaux vitreux varie suivant le rapport M_2O / P_2O_5 . Cette répartition obéit à des équilibres entre les différents sites visualisés sur la figure B.I.2 [Van Wazer 58]. Notons que, en pratique, la répartition des entités Q^n est plus ou moins déplacée suivant le degré de covalence des liaisons P – O – M [Montagne 99].

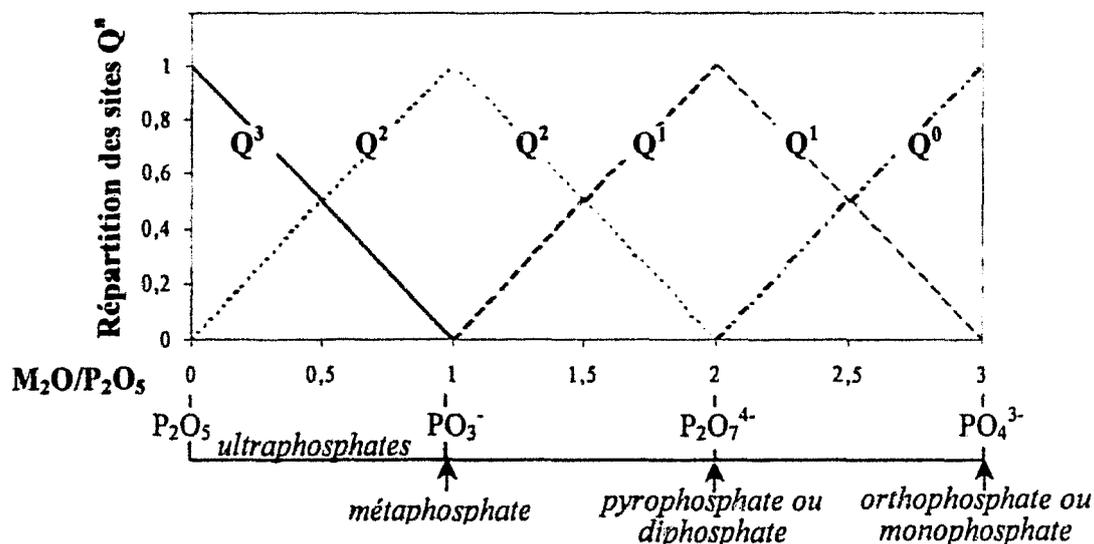


Figure B.I.2 : Répartition théorique des entités Q^n suivant le rapport M_2O / P_2O_5

1. 2. Structure du verre de métaphosphate de sodium

Nous allons à présent décrire plus finement la structure du verre de métaphosphate de sodium. Ce verre de base binaire, de formule chimique $(NaPO_3)_m$, est, de part sa simplicité, relativement attrayant pour élaborer un nouveau procédé de nitruration. Cette caractéristique explique le nombre important de travaux le concernant. Ainsi, nous disposons de travaux antérieurs portant sur l'étude de la nitruration de ce verre. Dans la suite du texte, pour plus de clarté, le terme $NaPO_3$ est utilisé pour désigner ce verre.

$NaPO_3$ a une composition caractérisée par un rapport théorique Na_2O / P_2O_5 égal à 1. Ainsi, ce verre est théoriquement constitué par un enchaînement de sites Q^2 de longueur infinie. En réalité, des groupements hydroxyles sont toujours retenus lors de l'élaboration du verre et il est pratiquement impossible d'atteindre des longueurs de chaîne infinies. La Résonance Magnétique Nucléaire du phosphore (RMN- ^{31}P) permet de quantifier la proportion relative de sites Q^1 et Q^2 directement reliée à la longueur moyenne de chaîne dans le réseau vitreux [Montagne 99]. Les longueurs de chaîne obtenues sont d'environ 20 à 40 unités PO_4 lorsque le verre est élaboré de manière conventionnelle par fusion de dihydrogénophosphate de sodium (NaH_2PO_4) à une température de l'ordre de 1080 K pendant 3 heures [Reidmeyer 86].

De plus, dans une unité tétraédrique, les électrons π ne sont pas localisés sur la double liaison mais délocalisés sur les liaisons P – O non pontantes ainsi les deux atomes d'oxygène NBO sont équivalents [Brow 88]. Autrement dit, le cation alcalin n'est pas non plus localisé sur un atome d'oxygène donné, mais assure de manière globale l'électronégativité du groupement PO_3^- . Néanmoins, pour plus de clarté, dans la suite de ce mémoire, nous représentons les deux types d'oxygène (P = O) et (P – O $^-$...Na $^+$).

La figure B.I.3 représente schématiquement la structure de ces chaînes linéaires constituant NaPO_3 . Idéalement, le rapport BO / NBO est égal à $\frac{1}{2}$.

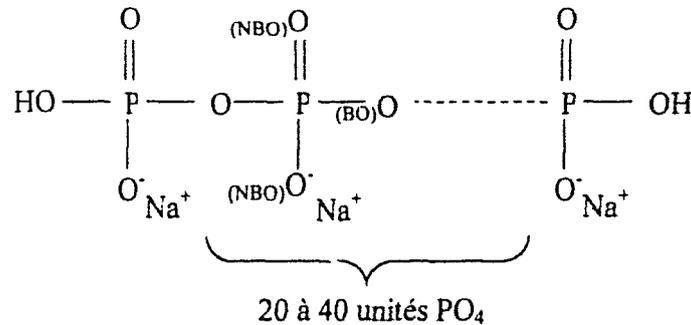


Figure B.I.3 : Structure d'une chaîne linéaire constituant le réseau vitreux de NaPO_3 ($(\text{BO})\text{O}$ et $(\text{NBO})\text{O}$ désignent respectivement les oxygènes pontants et non-pontants présents dans une unité structurale)

1. 3. Propriétés et domaines d'application

En conséquence de la pentavalence du phosphore, les verres de phosphate ont une structure moins rigide que les verres de silicate. Cette structure confère aux verres de phosphate les propriétés suivantes :

- des températures de transition vitreuse, T_g (correspondant au passage de l'état solide à l'état liquide surfondu), de fusion et de cristallisation relativement basses (580 K en moyenne),
- des coefficients de dilatation thermique élevés (15 à $25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Ainsi, ces verres présentent un intérêt pour des domaines d'application nécessitant ce type de propriétés. Nous pouvons notamment citer :

- ★ les verres de scellement pour l'électronique à haute température [Peng 91a et b, Brow 97],
- ★ les composites verres – polymères moulables par injection [Beall 95, Crowder 97].

Les verres de phosphate sont également des biomatériaux (matériaux compatibles avec les os) [Kasuga 96]. Cette application exploite leur similitude avec les apatites que constituent les phosphates de calcium.

Néanmoins, malgré ces propriétés, le développement industriel des verres de phosphate est considérablement freiné par leur mauvaise durabilité chimique. Cette propriété particulière fait l'objet du paragraphe suivant.

1. 4. Durabilité chimique

La durabilité chimique d'un solide se quantifie à partir de la perte de masse dans une solution aqueuse. Dans le cas des verres de phosphate, la vitesse de dissolution varie suivant la composition du verre mais reste en général élevée.

1. 4. 1. Causes de la faible durabilité chimique des verres de phosphate

Cet inconvénient majeur est lié aux particularités du phosphore :

- Les électrons π dans le composé P_2O_5 sont localisés sur une des quatre liaisons phosphore – oxygène, polarisant les trois autres [Van Waert 58] et rendant ainsi les liaisons P – O – (P) des sites Q^3 facilement hydrolysables [Bunker 87a].
- L'électronégativité du phosphore (2,1 eV) diminue la charge formelle des oxygènes des liaisons P – O augmentant l'ionicté des liaisons (P) – O – M. Ainsi, il y a une hydratation rapide au niveau des liaisons ioniques O – M.
- La présence d'électrons π limite le taux de réticulation aux sites Q^3 et augmente le volume libre impliquant un coefficient de diffusion de l'eau dans le réseau vitreux probablement plus élevé que dans les verres de silicate dans lesquels des sites Q^4 sont présents [Montagne 99].

1. 4. 2. Méthodes d'amélioration de la durabilité chimique des verres de phosphate

Pour améliorer la durabilité chimique, il est nécessaire d'une part d'augmenter la réticulation du réseau vitreux et d'autre part de stabiliser le tétraèdre PO_4 en délocalisant les électrons π . De nombreux travaux ont été consacrés pour palier à ce défaut de durabilité. En particulier, pour limiter l'hydratation des verres de phosphate deux approches peuvent être considérées :

- introduire des cations trivalents d'éléments à l'électronégativité relativement élevée dans le réseau vitreux comme Al^{3+} [Le Sauze 98] ou Fe^{3+} [Yu 97] qui se lient à quatre tétraèdres PO_4 , permettant de limiter la diffusion de l'eau dans le réseau phosphate.
- remplacer une partie des atomes d'oxygène divalents par des atomes d'azote trivalents [Reidmeyer 95]. De plus, l'azote a la possibilité de former des doubles liaisons avec le phosphore impliquant une délocalisation des électrons π renforçant la stabilité vis à vis de l'eau des verres ainsi obtenus.

Cette dernière voie est particulièrement intéressante car l'incorporation d'atomes d'azote ne modifie pas la structure et les propriétés des verres de phosphate de la même façon que l'introduction de cations trivalents [Bunker 87a]. Notamment, l'augmentation de la durabilité chimique à l'aide de cations trivalents s'accompagne généralement d'une réduction du coefficient d'expansion thermique aussi bien dans le cas d'introduction de cations Al^{3+} [Le Sauze 98] que Fe^{3+} [Yu 97]. Cet inconvénient est nettement limité dans le cas de verres azotés.

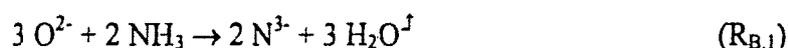
2. Nitruration du verre de métaphosphate de sodium

La substitution d'une partie des oxygènes divalents par des azotes trivalents au sein du réseau vitreux peut être envisagée dans la masse ou à la surface. Nous allons décrire ces deux types de nitruration.

2. 1. Nitruration en volume

2. 1. 1. Procédure de nitruration en volume

Dans les années 80, il a été démontré la possibilité d'incorporer des atomes d'azote dans la structure de NaPO_3 sous atmosphère d'ammoniac à haute température (~ 1000 K) [Marchand 83]. Cet auteur, en comparant l'analyse chimique du verre ainsi élaboré et la variation de masse induite par le traitement, prouve incontestablement la nitruration en masse des verres de métaphosphate. La perte de masse correspond à la substitution de 3 atomes d'oxygène par 2 atomes d'azote suivant la réaction formelle :



La composition $\text{NaPO}_2\text{N}_{2/3}$ semble être la composition limite, ce qui équivaut à un pourcentage massique d'azote d'environ 10 %.

Depuis, de nombreux travaux ont porté sur l'élaboration de ce type de verres [Peng 87, Heuberger 89, Le Sauze 98, Reidmeyer 86 et 95]. Les procédures de préparation varient peu : NaPO_3 est refondu dans un creuset en graphite à 1173 K sous atmosphère d'azote pur, puis le verre fondu est nitruré sous flux d'ammoniac dont le débit, Q_{NH_3} , est généralement de l'ordre de $0,3 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, à une température de traitement, T_T , de 1073 K et pour des temps de traitement, t_T , variant typiquement de 4 à 100 heures. Notons, que Peng et Day [Peng 87] obtiennent une quantité d'azote de 13 % de la masse totale au bout de 96 heures de traitement, pour $T_T = 710^\circ\text{C}$ et $Q_{\text{NH}_3} = 0,24 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ (formule : $\text{NaPO}_2\text{N}_{0,87}$). Ces auteurs indiquent qu'il doit être possible d'incorporer plus d'atomes d'azote mais dans la limite de ~ 15 % en masse.

2. 1. 2. Influence des paramètres expérimentaux

Les paramètres d'élaboration des verres azotés, T_T , Q_{NH_3} et t_T , influent sur la nitruration des verres de métaphosphate.

La vitesse de réaction croît avec l'augmentation de T_T mais est limitée par la décomposition du verre à haute température. Dans le cas de NaPO_3 une température supérieure à 1173 K et des longs temps de traitement ($t_T > 24$ h) causent la dégradation et la coloration du verre [Heuberger 89]. L'apparition de bulles à la surface de celui-ci et le changement de couleur (coloration marron) peuvent être attribués à un dépôt de phosphore réduit, P_4 , causé par la réaction des phosphates avec les nitrures (N^{3-}) [Heuberger 89, Reidmeyer 95].

La quantité d'azote introduite dans le verre de phosphate dépend de plusieurs facteurs. Pour t_T fixé, cette quantité augmente de 2 à 3 % en masse pour une augmentation de 100 K dans la gamme de température de traitement variant de 973 à 1173 K [Heuberger 89]. Ces auteurs observent la croissance de ce pourcentage dans le même rapport lorsque le débit du flux d'ammoniac augmente de 6×10^{-2} à $0,3 \text{ l.min}^{-1}$. Lorsque T_T est constante (1073 K), le pourcentage massique d'azote croît en fonction du temps de traitement. Cette variation n'est pas linéaire mais la majorité des atomes d'azote (environ 80 %) est incorporée dans les premières 24 h de traitement [Reidmeyer 95]. Au-delà, l'incorporation des atomes d'azote se fait plus lentement, la quantité maximale étant atteinte au bout de 48 h environ.

Peng et Day ont testé l'influence de l'atmosphère réactive sur l'incorporation d'atomes d'azote dans le réseau vitreux [Peng 87]. L'utilisation des mélanges gazeux de composition en volume 85 % N_2 – 15 % H_2 et 90 % N_2 – 10 % CO ne permet pas de nitrurer significativement NaPO_3 . Ainsi, le faible taux d'incorporation d'atomes d'azote dans le cas d'un mélange de composition chimique proche de l'ammoniac (85% de N_2 et 15% de H_2 en volume) montre que ce gaz n'est probablement pas complètement décomposé avant de venir en contact avec la surface du verre. Cette constatation implique qu'une réaction chimique entre l'atmosphère réactive et le verre fondu est nécessaire pour nitrurer ce dernier. Sous atmosphère d'azote pur, pour une température de traitement de 1173 K, une durée de traitement de 50 h et une vitesse de flux de $0,3 \text{ l.min}^{-1}$, la quantité d'azote incorporée est 66 fois plus faible que dans le cas de NH_3 (0,15 % en masse sous atmosphère N_2 et 10 % en masse sous atmosphère de NH_3) [Heuberger 89].

2. 1. 3. Mécanisme de nitruration

Les verres azotés ont été caractérisés par spectroscopies Infrarouge (IR) et Raman [Heuberger 87, Bunker 87b], Photoélectrons induits par rayons X (XPS) [Brow 88] et RMN- ^{31}P [Bunker 87b]. Ces analyses révèlent la présence de deux types de liaison phosphore – azote : $-\text{N} =$ (noté N_1) et $>\text{N}-$ (noté N_2) dans un rapport de $N_1/N_2 = 3$. Ces deux états de liaisons des atomes d'azote sont désignés par les termes dipontant ($-\text{N} =$) et tripontant ($>\text{N}-$) [Le Sauze 98]. De plus, le rapport des oxygènes BO/NBO décroît avec l'augmentation du rapport N/P [Reidmeyer 95]. Ainsi, les atomes d'azote remplacent à la fois des atomes d'oxygènes pontants et non-pontants. La figure B.1.4 expose les structures résultant de l'incorporation des différents types d'atomes d'azote dans la structure de base de NaPO_3 après attaque de l'ammoniac proposées par de nombreux auteurs [Bunker 87a, Marchand 88, Reidmeyer 95]. Ces différentes voies de nitruration du verre de métaphosphate de sodium s'effectuent conjointement et sont cohérentes avec l'ensemble des analyses effectuées. Pour chaque structure, les différents oxygènes BO ou NBO intervenant sont annotés. Le taux de substitution est calculé en fonction du type d'atomes d'oxygène remplacé et vérifie la condition donnée par l'équation formelle ($R_{B,1}$) à savoir deux atomes d'azote se substituent à trois atomes d'oxygène.

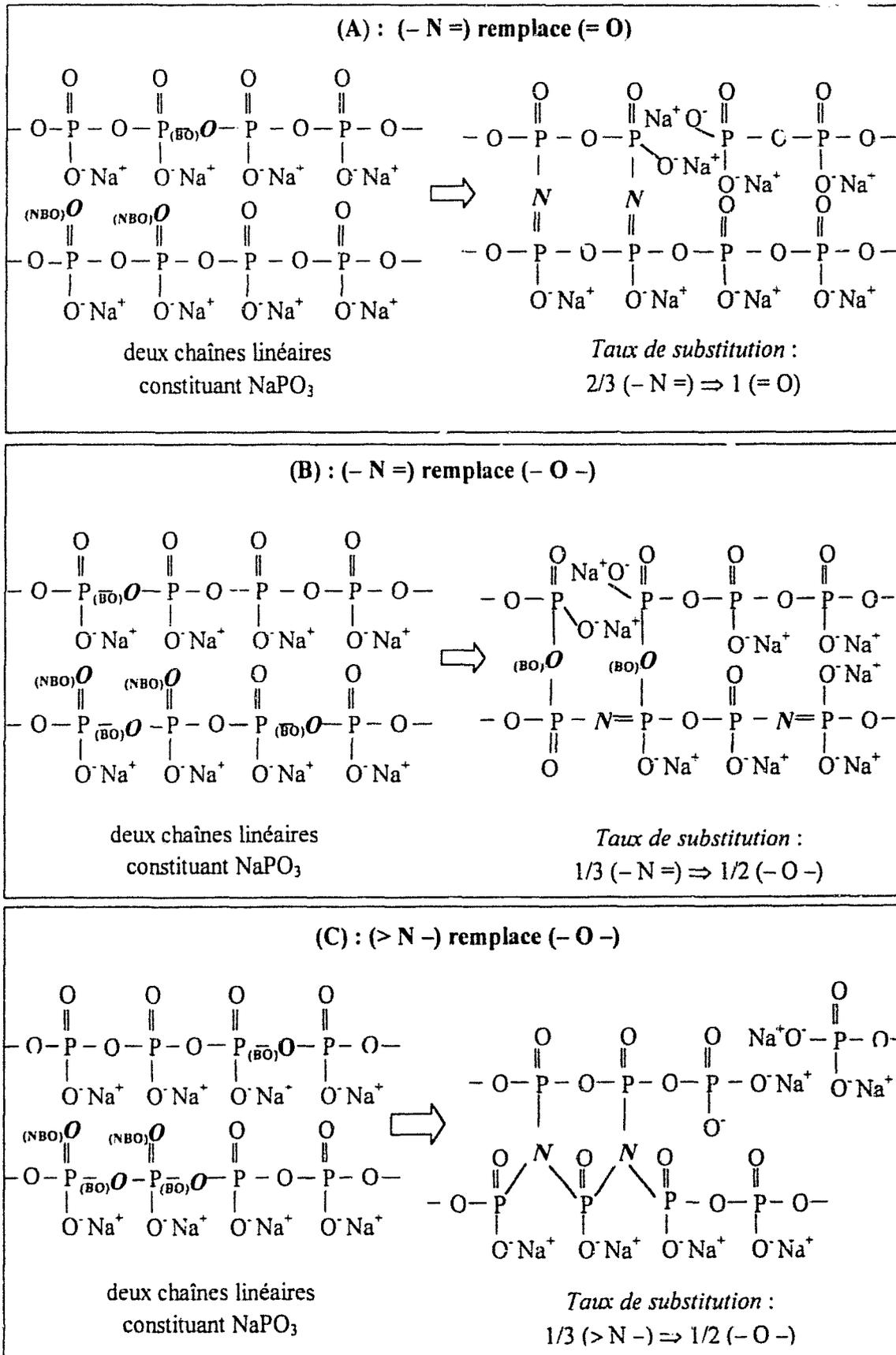


Figure B.1.4 : Structures résultant de l'incorporation des atomes d'azote dans la structure de NaPO_3 d'après [Bunker 87a, Marchand 88]

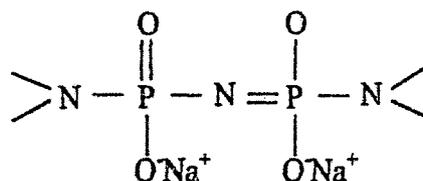
D'après ces structures, l'introduction d'un atome d'azote tripontant se fait au dépend d'atomes d'oxygène pontants dans la proportion $1/3 (> N -) / 1/2 (BO)$ (figure B.I.4 (C)). Celle d'un atome d'azote dans l'état de liaison $- N =$ se fait au dépend d'atomes d'oxygène pontants (figure B.I.4 (B)) et non pontants (figure B.I.4 (A)) dans la proportion globale $1 (- N =) / [1 (NBO) + 1/2 (BO)]$. Ainsi, la formation de doubles liaisons $P = N$ implique non seulement la rupture de la double liaison $P = O$ mais aussi de la simple liaison $P - O$.

Il est donc possible de prédire la distribution relative des liaisons phosphore - oxygène suivant le pourcentage atomique d'azote incorporé au sein du réseau vitreux. Ainsi, le rapport BO/NBO s'exprime en fonction de la proportion d'atomes d'azote dipontants et tripontants [Marchand 88] :

$$\frac{BO}{NBO} = \frac{1 - n_1/2 - (3n_2)/2}{2 - n_1} \quad (B.I.1)$$

où n_1 et n_2 désignent respectivement la fraction molaire des atomes d'azote sous la forme $-N =$ et $>N -$.

L'analyse par spectroscopie Raman révèle que des unités diphosphates (sites Q^1 , figure B.I.1) sont créées par l'introduction d'atomes d'azote indiquant ainsi une dépolymérisation locale des chaînes polyphosphates [Bunker 87b]. De plus, l'analyse par RMN- ^{31}P montre que les verres nitrurés sont composés de trois types de tétraèdres : PO_4 , PO_3N et PO_2N_2 [Bunker 87b, Le Sauze 98]. La proportion relative de ces deux derniers groupements varie suivant la proportion d'atomes d'azote incorporés au sein du réseau vitreux. Lorsque le rapport atomique $N / P \leq 0,4$, les groupements de types PO_4 et PO_3N sont majoritairement présents [Marchand 88]. Pour des rapports N / P supérieurs, les tétraèdres du type PO_2N_2 deviennent majoritaires conjointement avec ceux du type PO_4 ce qui correspond à une structure dans laquelle les deux types d'atomes d'azote sont présents :



En revanche, l'existence de tétraèdres du type PON_3 n'a pas été mise en évidence ce qui explique la limite du pourcentage d'atomes d'azote introduits [Reidmeyer 95]. Notons que la triple liaison $P \equiv N$ est incompatible avec l'environnement tétraédrique de l'atome de phosphore.

Pour être complet, il est également nécessaire de s'intéresser aux atomes d'hydrogène. Dans la structure de base du verre de métaphosphate de sodium, les chaînes de groupements PO_4 sont terminées par des groupements hydroxyles (figure B.I.3). Dans les verres azotés, l'analyse chimique montre que les atomes d'hydrogène sont présents dans de faibles quantités avec un rapport atomique H / P de l'ordre de 0,04 [Reidmeyer 95]. Ces atomes conduisent essentiellement à la formation de groupements $-NH_x$ avec $x \geq 1$. Notons qu'il n'a pas été mis en évidence de groupements nitrites (NO_2^-), nitrates (NO_3^-) ou ammonium (NH_4^+).

Le changement de structure influe sur les propriétés physico-chimiques du verre. Ainsi, les verres azotés obtenus ont des propriétés différentes de celles du verre de base dont nous allons à présent discuter.

2. 1. 4. Influence de la nitruration sur les propriétés du verre

Le réseau vitreux du verre de métaphosphate de sodium nitruré est donc plus réticulé par l'introduction d'atomes d'azote. Ainsi, la propriété la plus intéressante de ces verres azotés est bien évidemment la durabilité chimique qui est notablement plus importante que celle du verre de base. La vitesse de dissolution dans l'eau à 303 K d'un verre nitruré décroît linéairement en fonction du rapport atomique N / P [Reidmeyer 95]. Ces auteurs mentionnent une diminution de la vitesse de dissolution d'un facteur 1000 lorsque le rapport N / P > 0,4. Lorsque ce rapport atteint sa valeur limite (~ 0,7), la vitesse de dissolution dans l'eau du verre azoté est ~ 10⁴ fois plus faible que celle du verre de base. Pour comparaison, l'introduction d'autres oxydes comme Al₂O₃ ou B₂O₃ améliore la durabilité chimique au maximum d'un facteur 100 [Le Sauze 98].

Un traitement dans la masse modifie d'autres propriétés du matériau de base. Aussi, la plupart des travaux font une part importante à l'analyse de l'influence de la nitruration sur les propriétés du verre de base [Peng 87, Reidmeyer 86 et 95]. Le tableau B.I.1 montre l'évolution des différences de propriétés physiques entre un verre de métaphosphate de sodium et un verre nitruré de composition NaPO₂N_{2/3}.

Propriétés	NaPO ₃	NaPO ₂ N _{2/3}
Vitesse de dissolution dans l'eau à 303 K (g.cm ⁻² .min ⁻¹)	~ 10 ⁻²	~ 10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁶
Température de transition vitreuse (K)	~ 565	~ 645
Coefficient d'expansion thermique (× 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	~ 255	~ 200
Indice de réfraction	~ 1,48	~ 1,54
Dureté (× 10 ⁶ Pa)	~ 160	~ 250

Tableau B.I.1 : Comparaison des propriétés du verre de métaphosphate de sodium et d'un verre nitruré par un flux d'ammoniac d'après [Peng 87, Reidmeyer 95]

Lorsque le rapport N / P croit, la température de transition vitreuse, l'indice de réfraction et la dureté augmentent tandis que le coefficient d'expansion thermique diminue. Ces variations sont des fonctions quasi linéaires de la quantité d'azote introduit. Ainsi, l'incorporation d'atomes d'azote au sein du réseau vitreux a une influence sur l'ensemble des propriétés du verre de base. Notamment, l'augmentation de la température de transition vitreuse et la diminution du coefficient d'expansion thermique peuvent être des inconvénients pour l'utilisation de ce type verre. Aussi, est-il intéressant d'envisager un traitement de surface de manière à conserver intactes les propriétés du verre tout en constituant une barrière de diffusion à l'eau.

2. 2. Nitruration en surface

Très peu de travaux portent sur la nitruration en surface des verres de phosphate. A notre connaissance, seuls les travaux de Brow *et al* [Brow 90] et ceux de Kang et Day [Kang 90] traitent du sujet.

2. 2. 1. Procédure de nitruration en surface

Le procédé est similaire à celui de la nitruration en volume. La surface du verre est traitée sous un flux d'ammoniac à une température ne dépassant pas la température de transition vitreuse du verre. Brow *et al* traitent de cette manière un verre de métaphosphate de composition molaire $27\text{Na}_2\text{O} - 20\text{BaO} - 3\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{P}_2\text{O}_5$, noté CON-2, sous un flux d'ammoniac de $0,3 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ à des températures variant de 573 à 700 K et pour des temps de traitement de 7 à 100 h [Brow 90]. Les verres NaPO_3 et LiPO_3 peuvent également être nitrurés en surface lorsque T_T ne dépasse la température de transition vitreuse de ces verres [Kang 90]. De manière analogue à la nitruration en volume, la quantité d'atomes d'azote greffés en surface de ces trois verres augmente lorsque T_T et/ou t_T augmentent. Pour des conditions optimales, dans le cas du verre CON-2, le pourcentage atomique d'azote greffé varie de 7,5 à 5 % pour des profondeurs estimées de 0 à 120 nm et est inférieur à 1 % à une profondeur de 800 nm. Kang et Day font état de pourcentages atomiques d'azote à la surface du verre de métaphosphate de lithium variant de 6,8 à 3 % (correspondant respectivement à un rapport $N / P \sim 0,34$ et $0,15$) pour des profondeurs estimées variant de 0 à 130 nm. Concernant le verre NaPO_3 , ces auteurs mentionnent des valeurs similaires mais sans préciser la profondeur analysée. Pour comparaison, dans le cas du verre LiPO_3 , Reidmeyer et Day obtiennent une valeur maximale du rapport N / P de 0,55 par nitruration en volume [Reidmeyer 95].

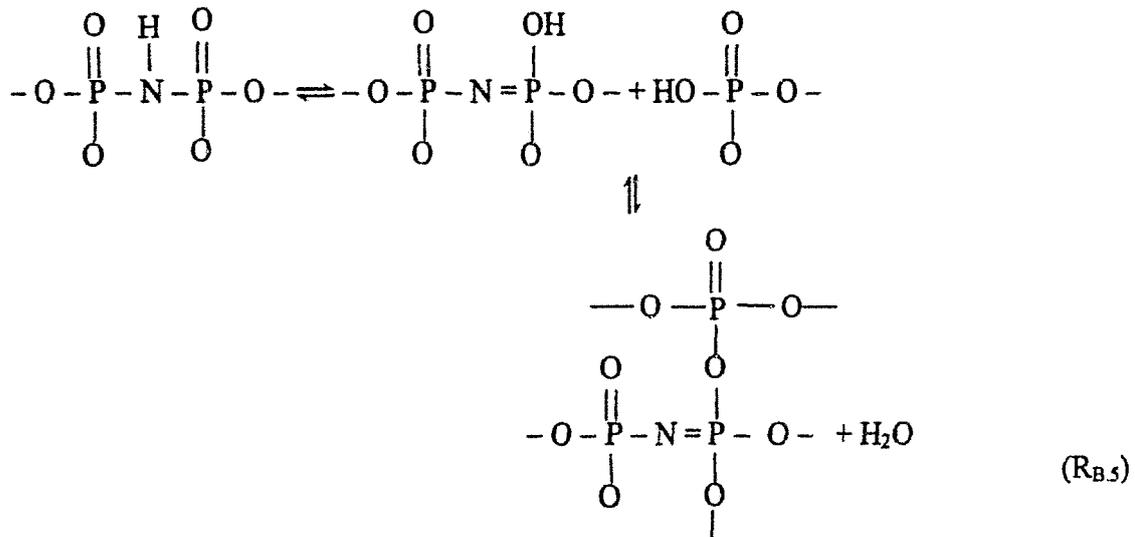
Notons qu'il n'a pas été détecté d'atomes d'azote à la surface de verres CON-2 traités sous atmosphère d'azote pur pour des températures et des temps de traitement similaires à ceux utilisés dans le cas d'une atmosphère d'ammoniac [Brow 90].

2. 2. 2. Influence sur la durabilité chimique

Par comparaison avec un traitement dans la masse, la création d'une couche nitrurée en surface a un effet moindre sur la diminution de la vitesse de dissolution des verres. Pour le verre de métaphosphate de sodium, cette vitesse diminue au maximum d'un facteur 2,5 au lieu de 10^4 pour le cas du traitement en volume [Kang 90]. Cette tendance se retrouve pour les autres types de verre.

De plus, Brow *et al* analysent l'évolution temporelle de la vitesse de dissolution du verre CON-2 nitruré pendant 30 h à 380°C [Brow 90]. Juste après traitement, la vitesse de dissolution de ce verre a diminué d'un facteur 20 (contre 40 pour un traitement en volume [Bunker 87a]). De plus, celle-ci ré-augmente progressivement. Ainsi, la barrière à l'eau réalisée en surface est dissoute après 24 h dans l'eau à la même température de 345 K .

Pour expliquer cette faible efficacité, il est nécessaire de considérer les mécanismes décrivant le greffage des atomes d'azote en surface.



Ainsi, les atomes d'azote remplacent les oxygènes BO et NBO pour former des liaisons $> \text{N} -$ et $-\text{N} =$. Les groupements $-\text{NH}_2$ et $-\text{NH}-$ sont donc des intermédiaires permettant la nitruration du verre. Ces groupements ne réagissent plus en formant des liaisons $\text{P} - \text{N} - \text{P}$ et $\text{P} - \text{N} = \text{P}$ suivant les réactions $(\text{R}_{\text{B.4}})$ et $(\text{R}_{\text{B.5}})$. Notons que toutes ces réactions $((\text{R}_{\text{B.2}})$ à $(\text{R}_{\text{B.5}}))$ étant réversibles, la diffusion de NH_3 dans le réseau vitreux n'est pas forcément stoppée. Néanmoins, il est plus difficile de rompre une liaison $\text{P} - \text{N}$ qu'une liaison $\text{P} - \text{NH}_2$ aussi la diffusion de l'ammoniac est probablement fortement réduite. De plus, suivant les réactions $(\text{R}_{\text{B.2}})$, $(\text{R}_{\text{B.4}})$ et $(\text{R}_{\text{F.5}})$, des molécules d'eau et d'ammoniac sont présentes durant la nitruration de la surface du verre. En conséquence, lorsque la nitruration est inachevée, les groupements NH_2 et NH sont toujours réactifs, particulièrement vis-à-vis de H_2O , ce qui peut expliquer le caractère réversible du traitement observé dans le cas des verres CON-2.

De manière analogue au traitement en volume, le rapport BO/NBO peut être déterminé en fonction du pourcentage d'atomes d'azote 'incorporés'. A présent, il est nécessaire de considérer la contribution des quatre formes de groupements azotés. Le rapport BO/NBO s'exprime [Kang 90] :

$$\frac{\text{BO}}{\text{NBO}} = \frac{1 - (3n_2)/2 - n_1/2 - n_3}{2 - n_1 - n_4} \quad (\text{B.I.2})$$

où n_1 et n_4 désignent respectivement la fraction molaire des atomes d'azote sous la forme $-\text{NH}-$ et $-\text{NH}_2$.

Le mécanisme de formation de la couche nitrurée en surface des verres de métaphosphate est analogue à celui élaboré dans le cas d'un traitement en volume. La présence de groupements hydroxyles en surface fragilise la barrière ainsi créée et ne permet pas une efficacité permanente du traitement et donc une durabilité chimique de ce type de verres.

3. Conclusion

Les verres de phosphate sont des matériaux caractérisés par de faibles températures de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation, ainsi que, par des coefficients d'expansion thermique élevés. Mais, ces propriétés physico-chimiques intéressantes s'accompagnent d'une faible durabilité chimique qui limite considérablement leur utilisation industrielle.

Dans le cas particulier des verres de métaphosphate de sodium, la substitution d'une partie des atomes d'oxygène par des atomes d'azote permet de pallier à cette mauvaise résistance à la corrosion. La nitruration des verres sous atmosphère d'ammoniac peut s'effectuer dans la masse ou uniquement en surface. Mais, dans le cas d'un traitement en volume, l'amélioration de la durabilité chimique s'accompagne d'une diminution du coefficient d'expansion thermique et d'une augmentation de la température de transition vitreuse. Aussi, un traitement de surface, permettant la réalisation d'une barrière à l'eau sans changer les propriétés du verre, peut être une solution mieux adaptée. Cependant, il nécessite un milieu probablement plus réactif, présentant une cinétique conduisant à un apport important d'atomes d'azote et l'élimination de l'eau résiduelle à la surface du verre.

Chapitre II

Préparation des verres, techniques de caractérisation et spectres de référence

Ce chapitre porte sur les techniques de caractérisation des échantillons de verre de métaphosphate de sodium. Dans ce but, nous avons utilisé les spectroscopies Infrarouge (IR) et de Photoélectrons induits par rayons X (XPS).

Tout d'abord, nous exposons la manière dont sont préparés les échantillons de verre. La deuxième partie présente les techniques employées pour évaluer les changements éventuels induits sur les échantillons après un traitement par plasma. Le principe des deux techniques spectroscopiques est brièvement rappelé. Nous présentons également les résultats concernant la caractérisation d'un échantillon non traité. Ces résultats nous serviront de référence.

1. Elaboration des échantillons

Les échantillons de verre de métaphosphate de sodium sont élaborés au sein du *Laboratoire de Cristallographie et Physico-chimie du Solide de Lille* par M^{me} Nicole Coqueman.

Le verre de métaphosphate de sodium est préparé à partir de polyphosphate de sodium (Merck) fondu dans un creuset en platine à 1073 K pendant deux heures. Le fondu est ensuite coulé dans un moule en carbone de manière à réaliser des pastilles proches des dimensions voulues. Le rapport analytique Na / P est égal à $1,00 \pm 0,05$ et la teneur en eau est inférieure à 1 mol.%.

Les échantillons de NaPO_3 , de dimensions $17 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$, sont obtenus par polissage avec du papier SiC (80 à 4000 grains/cm²). Notons que cette étape est importante. Il est nécessaire d'obtenir des échantillons dont les surfaces soient relativement parallèles, présentant le moins d'aspérités possible pour pouvoir être analysés, en particulier, par spectroscopie IR. Les échantillons sont ensuite nettoyés avec de l'acétone dans un bac à ultrason et conservés dans un dessiccateur.

Nous allons à présent décrire les différentes techniques d'analyses utilisées dans le cadre de notre étude.

2. Caractérisation des échantillons

Dans le but de caractériser nos échantillons de NaPO_3 avant et après le traitement par plasma, les spectroscopies Infrarouge et de Photoélectrons induits par rayons X ont été utilisées.

2. 1. Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X

Cette technique d'analyse de surface fournit des informations sur la composition chimique des échantillons étudiés et l'environnement chimique des différents éléments les constituant.

2. 1. 1. Principe de la technique [Grimblot 95]

L'XPS (*'X-ray Photoelectron Spectroscopy'* en anglais) est basée sur l'exploitation de l'effet photoélectrique. Un faisceau de photons X d'énergie $h\nu$ excite les électrons des niveaux de cœur ou de la bande de valence du matériau cible qui peuvent alors être émis. L'énergie cinétique, E_{cin} , de ces électrons photoémis est mesurée. L'énergie de liaison, E_l , de l'orbitale atomique de l'élément X considéré, qui donne l'information sur l'environnement chimique de cet élément, se déduit alors, en première approximation, de la relation :

$$h\nu = E_{\text{cin}}(X, nlj) + E_l(X, nlj) \quad (\text{B.II.1})$$

où n et l désignent les deux nombres quantiques décrivant l'orbitale atomique considérée (section 1 du Chapitre II de la partie A, page 39) et j est le nombre quantique correspondant au moment cinétique total dans le cas de l'atome (analogue à J introduit dans le cas des molécules au Chapitre II de la partie A).

La figure B.II.1 présente la configuration expérimentale au voisinage de l'interface solide – vide.

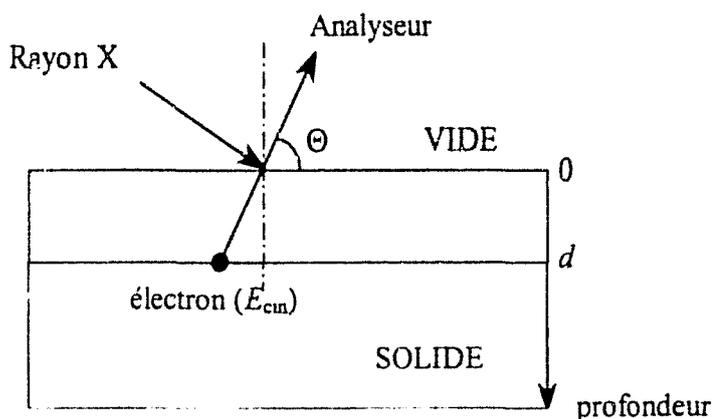


Figure B.II.1 : Schéma de principe de l'analyse XPS

L'angle Θ entre le plan de surface du solide et le flux d'électrons dirigé vers l'analyseur influence sur la contribution de la couche d'épaisseur d au signal XPS. Par la suite, cet angle Θ sera désigné par le terme '*angle d'émergence*'. Ainsi, lorsque Θ est petit, l'épaisseur analysée est plus faible. Une analyse angulaire peut permettre de tracer un profil de concentration suivant la profondeur.

L'analyse XPS donne accès à la proportion relative des différents éléments présents dans le matériau cible. En considérant un solide infiniment épais contenant les éléments X et X', le rapport des intensités des photopics représentatifs de ces deux éléments, $\frac{I_{X,nlj}}{I_{X',n'l'j'}}$, est relié au rapport des concentrations atomiques de ces éléments, $n_X/n_{X'}$, par l'équation suivante :

$$\frac{I_{X,nlj}}{I_{X',n'l'j'}} = \frac{n_X}{n_{X'}} \frac{\sigma_{X,nlj}}{\sigma_{X',n'l'j'}} \left(\frac{E_{\text{cin}}(X,nlj)}{E_{\text{cin}}(X',n'l'j')} \right)^{-1+x} \quad (\text{B.II.2})$$

où $\sigma_{X,nlj}$ et $\sigma_{X',n'l'j'}$ désignent, respectivement, les sections efficaces totales des orbitales atomiques nlj et n'l'j'. L'exposant $(-1 + x)$ avec $0,5 \leq x \leq 0,8$, intègre le facteur de transmission de l'analyseur et la profondeur d'échappement des photoélectrons.

En pratique, il est plus précis de travailler sur les aires des photopics plutôt que sur les intensités. L'équation (B.II.2), dans laquelle les intensités sont remplacées par les aires des photopics, permet donc de déterminer la composition relative de deux éléments, $n_X/n_{X'}$. Cette composition, représentative de la profondeur moyenne analysée, doit être comparée à la stœchiométrie X/X' globale de l'échantillon. Un écart important entre ces deux rapports est le signe d'un enrichissement ou appauvrissement en surface de l'un des éléments par rapport à l'autre.

Les analyses XPS ont été réalisées au *Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de Lille*. Deux types de spectromètres ont été utilisés suivant la disponibilité des appareils et nos besoins :

- [1] *Leybold LHS 10* où $x = 0,77$ et l'excitation est obtenue avec une source naturelle Mg K α d'énergie 1253,6 eV,
- [2] *VG ESCALAB 220 XL* où $x = 0,75$ et une source naturelle Al K α d'énergie 1486,6 eV est employée.

Dans certain cas et avec le spectromètre [2], une analyse angulaire de l'échantillon ($\Theta = 90^\circ$ et 10°) a été effectuée ainsi qu'un décapage par bombardement ionique avec des ions Ar⁺ (3000 eV et 1 μ A). La surface bombardée est de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ tandis que la surface analysée correspond à un disque de diamètre de 4 mm. Ainsi, la surface analysée est inférieure à celle décapée de manière à éviter les effets de bord. L'incertitude typique sur les énergies de liaison est de $\pm 0,2 \text{ eV}$ avec les deux spectromètres.

2. 1. 2. Synthèses bibliographiques des énergies de liaison des différents éléments composant les verres de métaphosphate azotés

Dans les tableaux B.II.1, B.II.2 et B.II.3 sont reportées les valeurs des énergies de liaison respectivement pour les photopics P 2p, O 1s et N 1s pour des composés dont la structure présente des similitudes avec celle de nos échantillons. Lorsque la référence en énergie de liaison est précisée, il s'agit du niveau C 1s du carbone de contamination situé à $\sim 284,8 \text{ eV}$.

Composé	Energie de liaison (eV)	Référence
oxynitride de phosphore (PON)	134,1	[Quan 89]
$PO_xN_yH_z$	134,1	
$NaPO_3$	134,8	[Brow 88]
$NaPO_2N_{2/3}$	133,9	
$NaPO_{3-x}N_{2x/3}$	134,0	[Marchand 88]
P-rouge	130,0	
$P_3N_5H_{1,3}$	133,0	[Veprêk 81]
P_3N_5	133,2	

Tableau B.II.1 : Energie de liaison correspondant au photopic P 2p

Composé	Energie de liaison (eV)		Référence
	P = O et/ou P - O ⁻ ..Na ⁺ (NBO)	P - O - P (BO)	
$NaPO_{3-x}N_{2x/3}$	531,4 et 531,6	533,4	[Marchand 88]
$NaPO_3$	532,1	534,0	[Kang 90]
$NaPO_{3-x}N_{2x/3}$	532,5	534,5	[Brow 88]
PON, massif	531,6	533,6	[Quan 89]
$PO_xN_yH_z$	531,8	533,9	

Tableau B.II.2 : Energie de liaison correspondant au photopic O 1s

A ces deux types d'oxygène, il convient de rajouter les états suivants, provenant de contamination :

- ★ P - OH et C - OH situés à 532,5 eV [Schuetzle 86],
- ★ C - O à 533,5 eV [Schuetzle 86] (le pic C 1s, relatif aux liaisons C - O et C = O est positionné à 287,0 eV [Gomez-Aleixandre 96]),
- ★ O adsorbé à 531,0 eV [Schuetzle 86],
- ★ H₂O adsorbé à 532,4 eV [Schuetzle 86].

Ainsi, l'interprétation du photopic relatif au niveau O 1s, n'est pas aisée du fait d'une possible contamination.

Composé	Energie de liaison (eV)				Référence
	$\text{P}-\text{N}=\text{P}$ (N dipontant)	NP_3 (N tripontant)	$\text{P}-\text{NH}$	Autres types de liaison	
Oxynitride de phosphore (PON) $\text{PO}_x\text{N}_y\text{H}_z$	397,6	399,0			[Quan 89]
$\text{NaPO}_3-x\text{N}_{2x/3}$	397,8	399,3			[Marchand 88]
CON-2	397,8	399,5			[Brow 90]
$\text{LiPO}_3-x\text{N}_{2x/3}$	397,8	399,3	401,0	402,5 ($-\text{NF}^-$) _{x>1}	[Kang 90]
$\text{P}_3\text{N}_5\text{H}_{1,3}$	397,6	399,2			[Veprék 81]
$\text{P}_3\text{N}_5\text{H}_x$	397,0	398,6			
P_3N_5	397,8				[Hendrickson 69]
NaNO_2				404,1	

Tableau B.II.3 : Energie de liaison correspondant au photopic N 1s

Le tableau B.II.3 illustre bien la difficulté potentielle rencontrée pour interpréter le photopic correspondant à l'azote si toutes les fonctions azotées sont présentes dans les échantillons traités. En effet, les écarts énergétiques sont très faibles.

2. 1. 3. Spectres de référence

Tout d'abord, les analyses XPS ont été effectuées sur des échantillons non traités de manière à connaître la composition superficielle exacte de ceux-ci. Tous les résultats présentés dans cette section ont été obtenus à partir du spectromètre [2]. Le photopic du niveau 2p de l'atome de phosphore, d'une énergie de liaison de $134,9 \pm 0,2$ eV, est pris comme référence. Notons que les échantillons, initialement d'aspect transparent, présentent une teinte rosée après analyse XPS. Ce fait provient probablement d'une réduction du phosphore et indique que les échantillons sont, dans une certaine mesure, altérés par l'analyse XPS.

La figure B.II.2 représente le photopic O 1s obtenu pour une analyse en émergence normale ($\Theta = 90^\circ$) sur un échantillon élaboré suivant la procédure décrite à la section 1. Le photopic du niveau O 1s se décompose en deux gaussiennes de largeur à mi-hauteur ~ 2 eV et positionnées aux énergies de liaison $532,1 \pm 0,2$ eV et $534,0 \pm 0,2$ eV.

Le photopic du niveau C 1s, visualisé par la figure B.II.3, présente une seule composante (largeur à mi-hauteur $\sim 1,8$ eV) située à $285,0 \pm 0,2$ eV attribuée à du carbone de type aliphatique (liaison C - C) [Gomez-Alexandre 96].

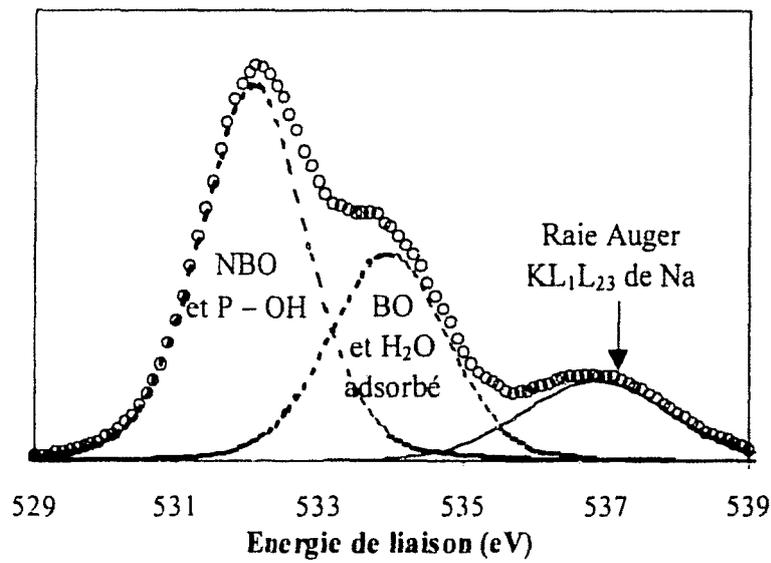


Figure B.II.2 : Spectre XPS du niveau O 1s d'un échantillon NaPO_3 non traité décomposé en deux courbes gaussiennes (lignes en pointillées) représentant les contributions des différents états de l'oxygène (la courbe en ligne pleine désigne la transition Auger KL_1L_{23} du sodium)

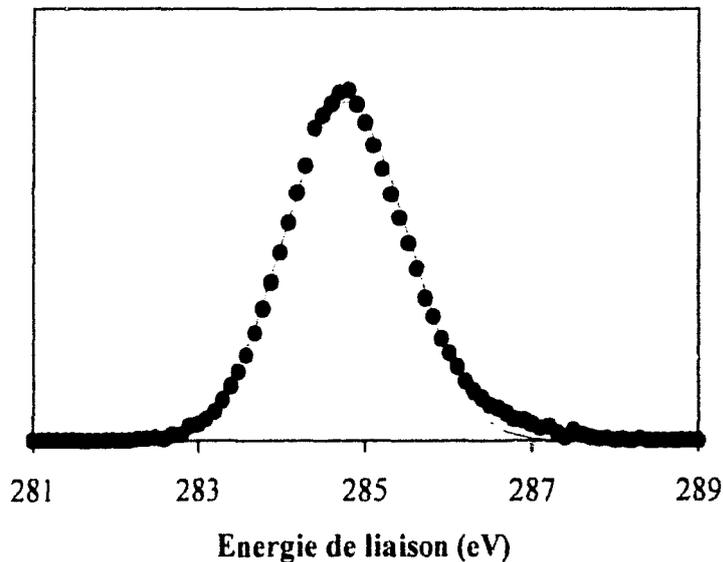


Figure B.II.3 : Spectre XPS du niveau C 1s d'un échantillon NaPO_3 non traité

Les liaisons du type C – O et C = O ne sont donc pas ou très peu présentes à la surface de l'échantillon. En conséquence, en accord avec la littérature, les deux composantes constituant le photopic O 1s, ont été attribuées :

- ★ aux oxygènes NBO et oxygènes du type OH avec $E_1(\text{O}, 1s) = 532,1 \pm 0,2 \text{ eV}$,
- ★ aux oxygènes BO avec $E_1(\text{O}, 1s) = 534,0 \pm 0,2 \text{ eV}$.

Concernant, les oxygènes NBO et BO, les énergies de liaison sont proches de celles données dans la littérature pour NaPO_3 (tableau B.II.2). De plus, en faisant l'hypothèse que chaque composante représente uniquement ces deux états de l'oxygène, le rapport BO/NBO déduit est égal à $0,53 \pm 0,05$. Cette valeur est en accord avec la valeur théorique de 0,5 pour les verres de métaphosphate, $(\text{NaPO}_3)_m$, pour lesquels m étant grand, il est possible de négliger les effets d'extrémité de chaîne (figure B.I.3). Ainsi, les oxygènes du type P – OH sont négligeables pour cet échantillon. Dans la suite de ce mémoire, les contributions aux photopics du niveau 1s de l'oxygène sont attribuées aux oxygènes BO et NBO.

Le tableau B.II.4 présente les résultats numériques de l'analyse XPS d'échantillons NaPO_3 non traités. L'incertitude maximale sur les valeurs des différents rapports n_X/n_P est estimée à 5 %.

Echantillon	$E_i(X, n_{ij})$ (eV)	n_X/n_P			
		(A)	(B)	(A)	(A)
Conditions d'analyse		$\Theta = 90^\circ$	$\Theta = 90^\circ$	$\Theta = 10^\circ$	décapage Ar^+ 5 min ; $\Theta = 90^\circ$
Na 1s	1072,1	0,75	1,03	0,51	1,09
Na 2s	64,0	1,08	1,07	1,01	1,07
Rapport : Na 1s / Na 2s		0,69	0,96	0,51	1,02
O 1s	534,0	2,32	2,48	2,06	2,37
	532,1				
Rapport : BO / NBO		0,53	0,55	0,52	0,54
P 2p	134,9	1,00	1,00	1,00	1,00
C 1s	285,0	0,85	0,32	2,61	0,05

Tableau B.II.4 : Résultats XPS pour des échantillons de NaPO_3 : (A) poli avec du papier SiC et passé au bac à ultrason avec de l'acétone et (B) non poli et non lavé

Tout d'abord, ces résultats indiquent un défaut d'oxygène quel que soit le type d'analyse ou la manière de préparer l'échantillon. Le rapport atomique n_O/n_P est nettement inférieur à la valeur 3 correspondant à la stœchiométrie globale de l'échantillon. De plus, cet appauvrissement en oxygène s'accroît au niveau des couches les plus externes du solide que nous nommerons la 'super surface' ($n_O/n_P = 2,06$ à $\Theta = 10^\circ$ et $2,32$ à $\Theta = 90^\circ$ pour l'échantillon (A)). Le rapport BO/NBO en accord avec la valeur théorique pour un verre de métaphosphate et le défaut d'oxygène observé après décapage ($n_O/n_P = 2,37$) laissent penser que l'appauvrissement en oxygène observé est inhérent à la technique XPS. Pour l'heure, aucune explication cohérente ne peut toutefois être donnée.

Une importante contamination au carbone est également observée. Le pourcentage atomique du carbone de type aliphatique varie de ~ 36 at.% en 'super surface' à ~ 15 at.% pour les couches plus profondes. Après un décapage ionique d'une durée de 5 min, cette couche de contamination a pratiquement disparue. Cette contamination n'a que peu d'influence sur l'appauvrissement en oxygène, hormis en 'super surface' et le rapport BO/NBO est dans tous les cas proche de la valeur théorique pour un verre de métaphosphate. De plus, en comparant les pourcentages atomiques obtenus pour les échantillons (A) et (B) analysés en émergence normale, respectivement 15 et 7 at.%, le carbone ne provient pas uniquement du polissage et/ou du nettoyage à l'acétone mais probablement aussi de l'air ambiant avec lequel les échantillons ont été en contact. Notons que, dans la suite de ce mémoire, tous les échantillons de NaPO₃ élaborés pour effectuer les traitements le sont suivant la procédure décrite à la section I de ce chapitre, correspondant à l'échantillon (A).

Par ailleurs, il est possible d'évaluer l'épaisseur de la couche de contamination à partir des rapports des intensités $\frac{I_{Na,1s}}{I_{Na,2s}}$.

Une couche de contamination d'épaisseur d_c atténue le signal XPS et dans ce cas l'intensité d'un élément, $I_{X,nlj}$, peut être exprimée par l'équation suivante [Grimblot 95] :

$$I_{X,nlj} = I_{X,nlj}^{\infty} e^{(-d_c \lambda_{X,nlj} \sin \Theta)} \quad (\text{B.II.3})$$

avec $I_{X,nlj}^{\infty}$ l'intensité du niveau (X, nlj) en l'absence de contamination où dans ce cas le libre parcours moyen de l'élément, $\lambda_{X,nlj}$, est très petit devant l'épaisseur du solide.

L'application de l'équation (B.II.3) à notre cas donne ($\Theta = 90^\circ$) :

$$\frac{I_{Na,1s}}{I_{Na,2s}} = \frac{I_{Na,1s}^{\infty} e^{-d_c \lambda_{Na,1s}}}{I_{Na,2s}^{\infty} e^{-d_c \lambda_{Na,2s}}} \quad (\text{B.II.4})$$

Les rapports $\frac{I_{Na,1s}}{I_{Na,2s}}$ et $\frac{I_{Na,1s}^{\infty}}{I_{Na,2s}^{\infty}}$ se déduisent des spectres XPS obtenus en émergence

normale respectivement sans et avec décapage. Les valeurs de $\lambda_{Na,1s}$ et $\lambda_{Na,2s}$ sont données dans la littérature pour le cas de carbone aliphatique [Tanuma 94]. On obtient alors une couche de contamination d'environ 10 Å. Cette épaisseur peut également se déduire du rapport expérimental $n_{Na,1s}/n_{Na,2s}$ sans décapage. Dans ce cas l'équation (B.II.4) devient :

$$\frac{n_{Na,1s}}{n_{Na,2s}} = \frac{e^{-d_c \lambda_{Na,1s}}}{e^{-d_c \lambda_{Na,2s}}} \quad (\text{B.II.5})$$

Par cette équation, nous trouvons une valeur de d_c identique à celle obtenue par l'équation précédente (environ 10 Å).

De plus, pour évaluer la composition stœchiométrique de nos échantillons, le rapport $n_{Na,1s}/n_{P,2p}$ étant altéré par cette couche de contamination, nous nous sommes basés sur le niveau Na 2s.

2. 2. Spectroscopie d'absorption Infrarouge

La spectroscopie IR permet de mettre en évidence les différents types de liaisons entre atomes et ainsi donne la possibilité de déterminer la structure du matériau analysé.

2. 2. 1. Rappel théorique [Nakamoto 70]

Le rayonnement infrarouge permet d'exciter les niveaux vibrationnels d'un ensemble d'atomes dans un solide ce qui conduit à des transitions vibrationnelles. A ces dernières correspond une différence d'énergie exprimée en fréquence et aisément calculable en combinant les équations (A.II.10) et (A.II.27) (respectivement pages 43 et 54). Ainsi, à chaque groupe d'atomes susceptible d'entrer en vibration suivant une fréquence qui lui est propre, correspond une bande d'absorption.

Dans la région usuelle de l'infrarouge, entre 2 et 15 μm , les principales bandes de vibration observées sont relatives à deux sortes de mouvement de vibration :

★ Vibrations d'élongation :

Deux atomes liés oscillent suivant l'axe de leur liaison produisant une variation périodique de la distance internucléaire. On parle d'élongation symétrique lorsque tous les atomes d'une molécule vibrent suivant la même direction, et d'élongation antisymétrique lorsque les atomes ne vibrent pas tous en phase.

★ Vibrations de déformation :

Dans ce cas, deux atomes liés à un troisième, en oscillant, produisent une variation périodique de l'angle formé par les deux liaisons.

La figure B.II.4 schématise ces deux modes de vibration dans le cas d'une molécule triatomique non linéaire similaire à la molécule d'eau.



Figure B.II.4 : Représentation schématique des modes de vibration entre atomes d'une molécule triatomique non linéaire (ex : H_2O)

Tous les atomes d'un solide peuvent participer à des mouvements de vibration. Il en résulte des spectres d'absorption infrarouge complexes, présentant de nombreuses bandes d'absorption et souvent difficiles à comprendre. Néanmoins, correctement interprétée, la spectroscopie IR fournit des renseignements très précis sur l'arrangement des atomes au sein des solides.

2. 2. 2. Principe de la technique de Réflexion Totale Atténuée [Dupuy 93]

Pour notre étude, nous avons utilisé une technique particulière de la spectroscopie IR : la *Réflexion Totale Atténuée* (ATR pour '*Attenuated Total Reflection*' en anglais). Elle permet d'analyser la surface d'échantillons épais et fortement absorbants au rayonnement sous réserve qu'ils soient assez flexibles et présentent une surface plane. La figure B.II.5 illustre le principe de l'ATR.

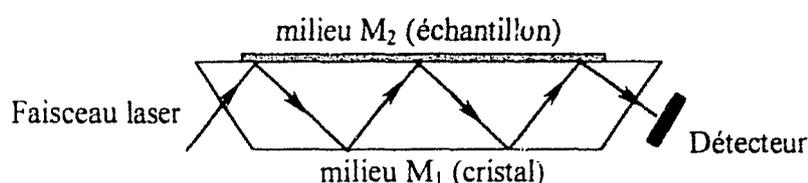


Figure B.II.5 : Schéma de principe de l'ATR

Cette technique d'analyse de surface s'appuie sur un phénomène optique : lorsqu'une onde passe d'un milieu M₁ vers un milieu M₂, elle subit une réfraction. Si le milieu M₂ est moins réfringent que le milieu M₁ (indice de réfraction du milieu M₁ > indice de réfraction du milieu M₂), il existe un angle d'incidence au-delà duquel la lumière n'est plus réfractée et subit alors une réflexion 'totale'. Néanmoins, il existe une faible profondeur de pénétration de l'onde dans le milieu M₂. La présence de cette onde évanescente dans le milieu M₂ permet l'obtention d'un spectre dans l'infrarouge.

2. 2. 3. Mise en œuvre de la technique de Réflexion Totale Atténuée

Le spectromètre utilisé est un Perkin Elmer 1600 muni d'un accessoire ATR horizontal. Une clé dynamométrique permet d'assurer le contact entre l'échantillon de verre de métaphosphate et l'élément de réflexion interne. Ce dernier est un cristal de sélénure de zinc ayant un angle d'incidence de 45° et un indice de réfraction de 2,4. Dans ces conditions et pour des composés organiques dont l'indice de réfraction est de 1,5, la profondeur de pénétration est de l'ordre de 0,2 λ [Dupuy 93]. Les spectres sont enregistrés dans la gamme de nombres d'onde 650 - 4000 cm^{-1} .

Compte tenu du fait que la technique ATR n'est pas particulièrement adaptée au verre qui est un matériau dur et peu absorbant, nous devons utiliser avec précaution cette technique très attrayante par sa simplicité et rapidité d'exécution.

Les mesures quantitatives sur les solides sont très difficiles à réaliser avec cette technique étant donnée la difficulté à reproduire le contact entre le cristal et l'échantillon. En effet, même si l'on maîtrise la force exercée sur l'échantillon à l'aide d'une clé dynamométrique, le spectre ATR peut être fortement modifié par simple changement d'orientation de l'échantillon intervenant lors de la remise en place de celui-ci, inévitable dans notre cas comme nous le verrons à la section suivante, entre deux prises de spectre. Aussi, nous nous sommes limités à une étude purement qualitative : notre but étant de connaître rapidement le temps correspondant à l'apparition d'eau en surface de l'échantillon.

2. 2. 4. Spectres de référence

Les bandes de transmission caractéristiques de NaPO_3 sont résumées par le tableau B.II.5.

Groupements fonctionnels de NaPO_3	Nombre d'onde (cm^{-1})
élongation de $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ dans une chaîne linéaire	715 – 732 (ν_s^*) et 878 – 895 (ν_{as}^*) [Heuberger 87], ~ 860 [Reidmeyer 86]
élongation du groupement ionique PO_3^{2-}	955 – 983 (ν_s^*) et 1092 – 1100 (ν_{as}^*) [Heuberger 87]
élongation du groupement ionique PO_3^-	1092 – 1100 (ν_s^*) et 1146 – 1164 (ν_{as}^*) [Heuberger 87]
élongation de $(\text{O}-\text{P}=\text{O})^{**}$	1231 – 1274 [Heuberger 87], ~ 1280 [Reidmeyer 86]
élongation de $\text{P}-\text{OH}$	2702 – 2748 [Heuberger 87]

* ν_s et ν_{as} désignent respectivement une élongation symétrique et antisymétrique

** dans ce groupement, la double liaison est délocalisée

Tableau B.II.5 : Positions en nombre d'onde des bandes de vibration caractéristiques de NaPO_3

A ce tableau, il convient d'ajouter les bandes de déformation de $\text{H}-\text{OH}$ et d'élongation de OH dans la molécule d'eau positionnées, respectivement, entre 1588 – 1659 cm^{-1} [Heuberger 87] et 3300 – 3400 cm^{-1} [Ratna Phani 95].

Afin de suivre l'apparition d'eau moléculaire en surface d'un échantillon de NaPO_3 , celui-ci est placé sous atmosphère contrôlée à 30 % d'humidité (récipient contenant KNO_3 dans NaCl saturé) entre chaque prise de spectre effectué environ tous les quarts d'heure.

Les figures B.II.6 (A) et (B) montrent l'évolution du spectre ATR d'un échantillon de NaPO_3 placé sous atmosphère contrôlée à 30 % d'humidité respectivement dans les domaines 2500 – 4000 cm^{-1} et 650 – 2150 cm^{-1} . Notons que les aspérités inévitables de la surface de nos échantillons empêchent l'établissement d'un bon contact et ainsi d'obtenir des spectres reproductibles. Ce mauvais contact cause les variations des intensités des bandes de vibration observées entre les différents spectres présentés. Néanmoins, l'allure globale des spectres est similaire à celle de ceux obtenus en transmission par Heuberger et Pye [Heuberger 87].

L'abaissement de la ligne de base pour les nombres d'onde proche de 700 cm^{-1} est probablement dû au fait que la limite du domaine en nombre d'onde du cristal, $\sim 650\text{ cm}^{-1}$, est presque atteinte. Ainsi, l'élongation antisymétrique de la liaison $-P-O-P-$ n'est pas clairement visible sur les spectres.

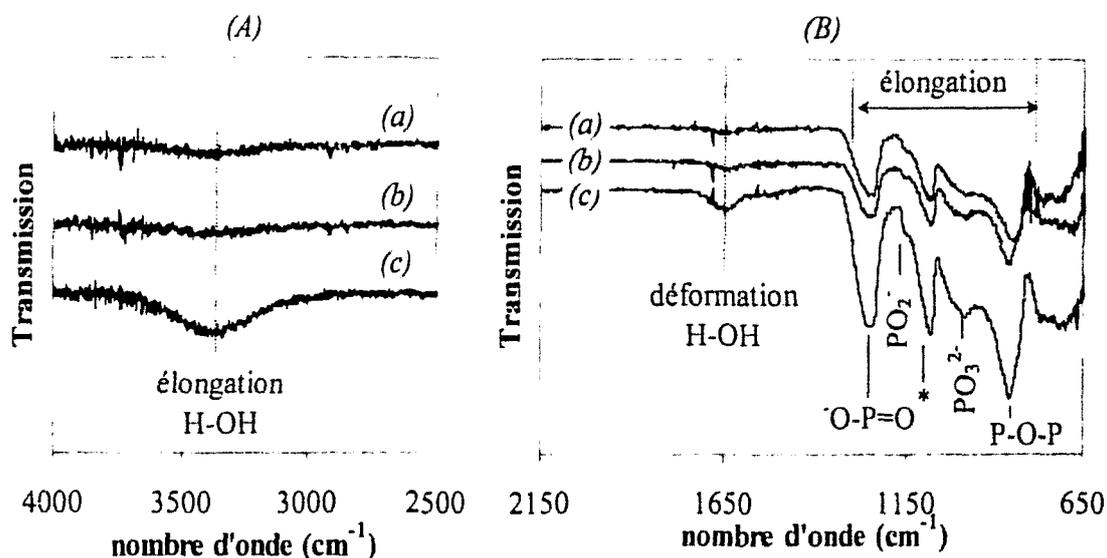


Figure B.II.6 (A) et (B) : Evolution du spectre ATR d'un échantillon de NaPO_3 sous atmosphère contrôlée à 30 % d'humidité : (a) $t = 0$, (b) $t = 15\text{ min}$, (c) $t = 30\text{ min}$ (le pic noté «*» correspond aux élongations symétrique de PO_2^- et antisymétrique de PO_3^{2-})

Ce spectre ne présente pas le pic correspondant à l'élongation $P-OH$, positionnée à $\sim 2720\text{ cm}^{-1}$, ce qui conforte les conclusions tirées des analyses XPS exposées à la section 2.1.3. Les bandes de vibration d'élongation de la liaison OH et de déformation de H-OH positionnées, respectivement, à ~ 3400 et 1650 cm^{-1} , caractéristiques de la présence d'eau en surface, apparaissent après 30 ± 5 minutes. Ainsi, à partir de ce temps, la surface de l'échantillon se charge en eau. Ce résultat nous permettra d'évaluer rapidement la performance d'un traitement par plasma.

3. Conclusion

Nous avons utilisé les techniques d'analyse de Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X et de Réflexion Totale Atténuée dans le but de caractériser nos échantillons de NaPO_3 avant le traitement par plasma. Ces analyses préliminaires montrent que les échantillons présentent les particularités suivantes :

- ★ hydratation de la surface au bout de 30 min, sous atmosphère contrôlée à 30 % d'humidité, visible par analyse infrarouge,
- ★ une importante couche de contamination de carbone d'une épaisseur de l'ordre de 10 \AA provenant probablement de l'acétone, utilisé pour le nettoyage des échantillons, et de l'air ambiant,

- ★ un rapport BO/NBO $\sim 0,5$ en accord avec la composition d'un verre de métaphosphate.

De plus, les analyses réalisées par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X révèlent un défaut d'oxygène ($n_O/n_P \sim 2,5$) qui semble inhérent à la technique elle - même.

L'évolution de ces différentes caractéristiques va nous permettre d'évaluer les éventuels bénéfices d'un traitement par plasma. Avant de procéder au traitement des échantillons à présent caractérisés, il est nécessaire de diagnostiquer le milieu réactif. Ce diagnostic fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre III

Diagnostic du milieu plasma réactif

Comme nous l'avons vu à la section 2 du Chapitre I (page 163), la nitruration en surface du verre de métaphosphate de sodium nécessite, d'une part, un milieu riche en espèces réactives pouvant rompre les liaisons P – O – P et, d'autre part, un milieu dont la température ne dépasse pas la température de transition vitreuse du verre qui est de l'ordre de 550 K. Pour cela, nous avons envisagé l'utilisation de deux types de plasmas pouvant répondre à ces deux critères :

- ★ le plasma de post-décharge micro-onde dans l'azote et dans le mélange azote - hydrogène,
- ★ le plasma de décharge radio-fréquence dans l'azote et dans le mélange azote - hydrogène.

Afin de vérifier si ces milieux valident les critères requis pour nitrurer en surface les échantillons de NaPO_3 , nous avons diagnostiqué ces différentes phases gazeuses. Plus particulièrement, la Spectroscopie Optique d'Émission et la méthode Optique Calorimétrique, développées et validées dans la partie A de ce mémoire, sont mises en œuvre afin de déterminer la température du gaz.

1. Plasmas de post-décharge micro-onde dans l'azote et le mélange azote - hydrogène

1. 1. Intérêts de ces types de plasma

1. 1. 1. Post-décharge micro-onde dans l'azote

La post-décharge micro-onde dans l'azote pur a fait l'objet d'une étude approfondie dans la première partie de ce mémoire. En particulier, ce type de plasma est le siège de l'ionisation Secondaire. Cette zone, comme nous l'avons montrée, se caractérise par la présence d'atomes d'azote en quantité importante ($[\text{N}^4\text{S}^0] \sim 3,5 \times 10^{21} \text{ atome.m}^{-3}$ en L_{max} , Chapitre VI de la partie A, page 137) et une température du gaz de l'ordre de 500 K (section 1.7 du Chapitre V de la partie A, page 119). Ces caractéristiques font de ce milieu un bon candidat pour nitrurer NaPO_3 .

1. 1. 2. Post-décharge micro-onde dans le mélange binaire azote - hydrogène

Le mélange binaire $N_2 - H_2$ est également particulièrement intéressant à envisager. Tout d'abord, les espèces du type $-NH_x$ sont probablement des intermédiaires lors de la nitruration en surface du verre (section 2.2.3 du Chapitre I, page 170). De plus, de nombreux auteurs [Malvos 94, Bockel-Macal 97, Ricard 98, De Souza 99] relatent l'augmentation de la densité d'azote atomique lors de l'ajout d'une faible quantité d'hydrogène. Ainsi, dans des post-décharges DC et HF, la densité relative des atomes d'azote, mesurée par FIL, augmente environ d'un facteur 2 pour un mélange $N_2 - 1\% H_2$ (une pression totale du gaz de 260 Pa et un débit de $0,2 \text{ l.min}^{-1}$) en comparaison avec de l'azote pur [Bockel-Macal 97]. De Souza *et al* confirment ces résultats [De Souza 99]. Ces auteurs mentionnent qu'au-delà de 2 % d'hydrogène la densité des atomes d'azote décroît.

1. 2. Dispositif expérimental et conditions d'étude

Le dispositif expérimental de création du plasma est identique à celui réalisé pour la mise en œuvre de la méthode Optique Calorimétrique présentée au Chapitre IV de la partie A (figure A.IV.8, page 103). Pour une meilleure compréhension, nous le représentons sur la figure B.III.1 de manière simplifiée et appliquée au cadre du traitement des échantillons de $NaPO_3$.

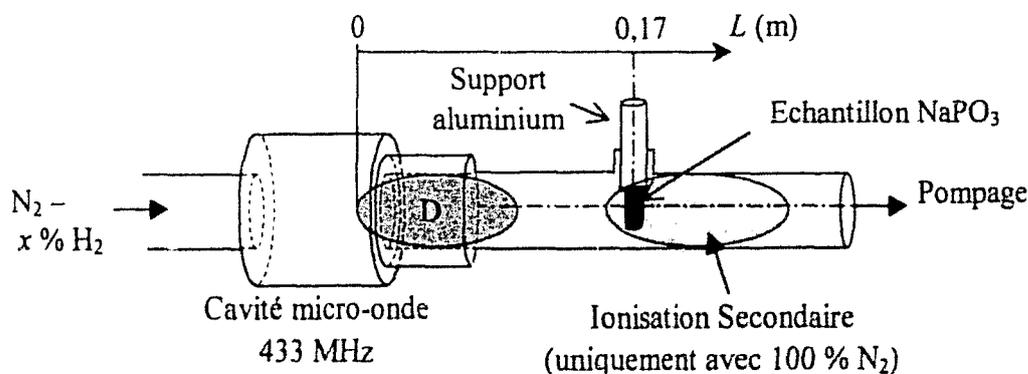


Figure B.III.1 : Dispositif expérimental de traitement de surface des échantillons $NaPO_3$

Pour toute l'étude, la puissance micro-onde est fixée à 300 W et le débit d'azote à $1,5 \text{ NL.min}^{-1}$. Le débit d'hydrogène (Prodair - qualité 'I', sans aucune pureté) est contrôlé à l'aide d'un régulateur de débit massique RDM 280-Tylan. La pression totale du gaz, P_T , mesurée par une jauge de type Pirani PRL-10 Edwards, est fixée à 440 Pa.

Les échantillons sont pincés par deux vis en céramique fixées sur un tube en aluminium. Ce tube a la possibilité de bouger verticalement de manière à ajuster les échantillons de $NaPO_3$ au centre du flux. De plus, ces derniers sont toujours placés à la position longitudinale $L = 0,17$ m. Cette position, dans le cas d'une post-décharge dans l'azote pur correspond à la naissance de l'IS où T_g est proche de la température de transition vitreuse du verre qui est de l'ordre de 550 K (figure A.V.9, page 119).

1. 3. Diagnostic de la décharge et de la post-décharge dans le mélange azote - hydrogène

Afin de déterminer l'influence de l'ajout d'hydrogène sur le plasma et en particulier sur la température du gaz, nous avons effectué un diagnostic du plasma par SOE et par la méthode Optique Calorimétrique. Nous avons sondé la zone décharge, de manière à évaluer l'impact d'un ajout d'hydrogène sur celle-ci, et la post-décharge à la position où sont situés les échantillons.

1. 3. 1. Spectres d'émission

Les spectres d'émission dans le domaine 300 – 900 nm sont enregistrés à l'aide du dispositif spectroscopique (1) (section 1.1.1 du Chapitre III de la Partie A, page 66). La figure B.III.2 présente une partie d'un spectre d'émission, dans l'intervalle spectral 300 – 400 nm, obtenu dans la post-décharge d'un mélange $N_2 - 0,05\% H_2$.

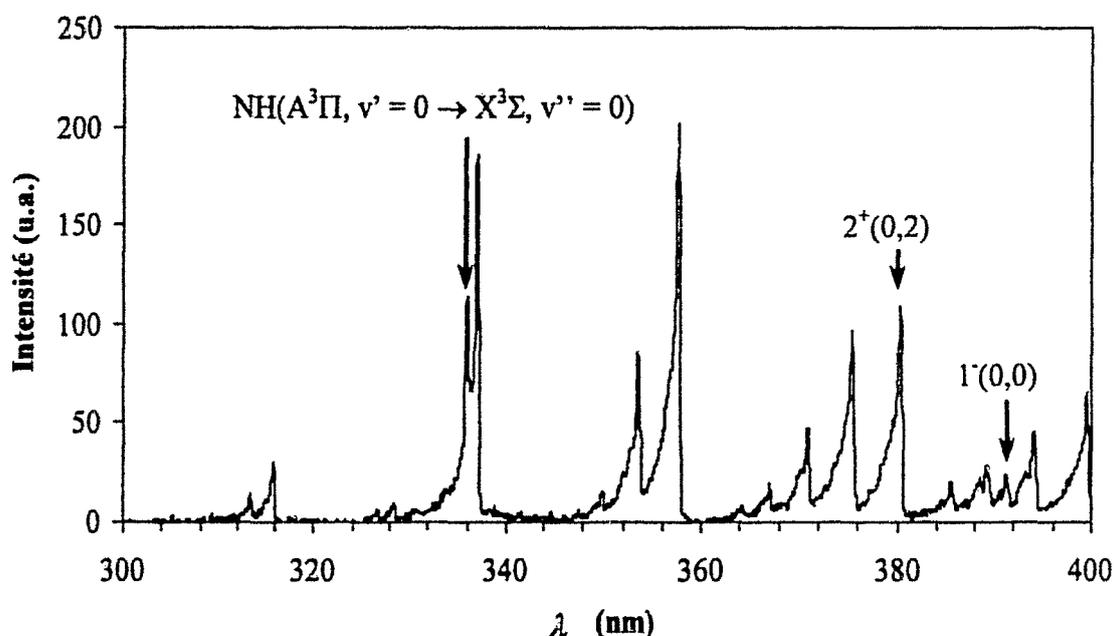
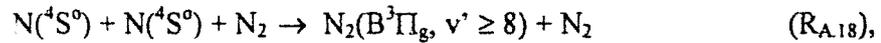


Figure B.III.2 : Spectre expérimental d'émission dans une post-décharge dans le mélange $N_2 - 0,05\% H_2$ ($L = 0,17\text{ m}$, $P_T = 440\text{ Pa}$, $P_u = 300\text{ W}$ et $Q_{N_2} = 1,5\text{ NL.min}^{-1}$)

Les bandes d'émission positionnées à 336,0 nm, 380,5 nm et 391,4 nm correspondent respectivement aux transitions $NH(A^3\Pi, v' = 0 \rightarrow X^3\Sigma, v'' = 0)$ [notée $NH(0,0)$], $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, v'' = 2)$ [notée $2^+(0,2)$] et $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v'' = 0)$ [notée $1^+(0,0)$]. Les figures B.III.3 et B.III.4 représentent l'évolution de l'intensité de ces trois bandes et de celle à 580,4 nm correspondant à la transition $N_2(B^3\Pi_g, v' = 11 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 7)$ [notée $1^+(11,7)$] en fonction du pourcentage d'hydrogène observées respectivement aux abscisses $L = 0,04\text{ m}$ (zone de décharge) et $L = 0,17\text{ m}$. Notons que dans la zone de décharge, le signal optique a été atténué.

Par ailleurs, dans un milieu où l'espèce $N_2(B^3\Pi_g, v' \geq 8)$ est produite majoritairement par la recombinaison atomique, comme en PDL dans le cas d'un plasma d'azote pur, suivant la réaction (R_{A.18}) que nous rappelons :



l'intensité des émissions de $1^+(11,7)$ est dans ce cas directement proportionnelle au carré de la densité atomique. Ainsi, en l'absence d'ionisation Secondaire, il nous est donc possible de suivre l'évolution relative de la densité atomique au travers des émissions de $1^+(11,7)$ si toutefois d'autres mécanismes de production de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g, v' \geq 8)$ n'entre pas en compétition avec la réaction (R_{A.18}).

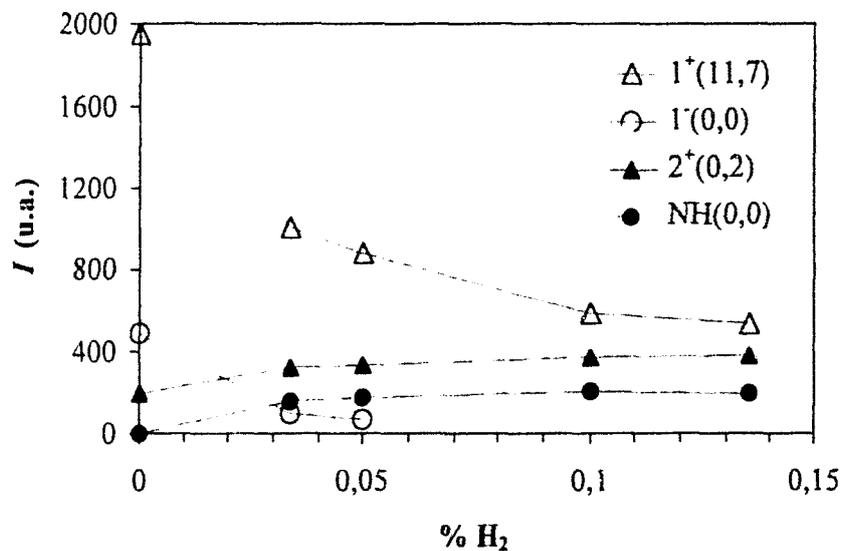


Figure B.III.3 : Evolution de l'intensité des émissions de $1^+(11,7)$, $2^+(0,2)$, $1(0,0)$ et $NH(0,0)$ à l'abscisse $L = 0,04$ m en fonction du pourcentage d'hydrogène ($P_T = 440$ Pa, $P_u = 300$ W et $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹)

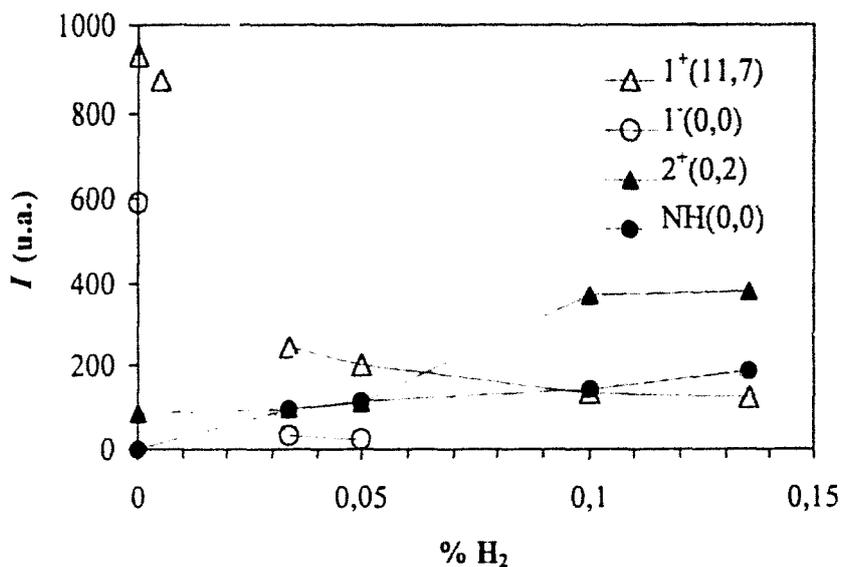


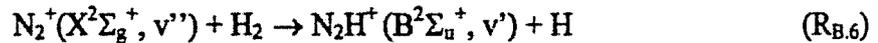
Figure B.III.4 : Evolution de l'intensité des émissions de $1^+(11,7)$, $2^+(0,2)$, $1(0,0)$ et $NH(0,0)$ à l'abscisse $L = 0,17$ m en fonction du pourcentage d'hydrogène ($P_T = 440$ Pa, $P_u = 300$ W et $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹)

L'influence de l'hydrogène sur les intensités des émissions de $1^+(11,7)$, $2^+(0,2)$, $1^-(0,0)$ et $NH(0,0)$ est similaire pour les deux positions. En revanche, les mécanismes impliqués sont différents.

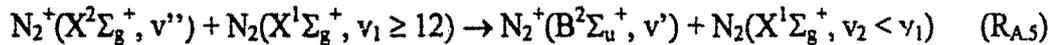
- **Cas de la décharge**

Dans la zone de décharge, l'ajout d'hydrogène permet la création de l'espèce radiative excitée $NH(A^3\Pi)$ et l'augmentation de la concentration de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$. Lorsqu'une faible quantité d'hydrogène est ajoutée à l'azote, les processus de désexcitation collisionnelle (ou 'quenching' en anglais) entre, d'une part, les états électroniques excités $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et H_2 , et d'autre part, l'état $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ et H_2 sont très efficaces [Garscadden 95, Bockel 96, Thomaz 99]. Dans le cas d'une décharge DC, pour compenser les pertes en espèces chargées et pour un courant de décharge constant, une augmentation du champ électrique de la décharge est nécessaire favorisant ainsi l'excitation des états radiatifs $NH(A^3\Pi)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$ par impact électronique [Bockel 96]. En revanche, les émissions du système (1^+) diminuent lorsque le pourcentage d'hydrogène augmente. L'évolution de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ est expérimentalement opposée à celle de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$. Bockel-Macal [Bockel-Macal 97] mentionne une évolution identique dans le cas de décharges micro-onde et DC sans toutefois expliquer ce fait. La production de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ est donc défavorisée par l'ajout d'hydrogène. On peut donc penser que les termes de destruction sont plus nombreux. Pour l'heure, nous ne disposons pas d'éléments de réponse supplémentaires pour expliquer cette différence de comportement, puisque l'ajout d'hydrogène conduit également à une augmentation du coefficient d'excitation par impact électronique [Loureiro 93].

Par ailleurs, l'ajout d'hydrogène fait disparaître les émissions du système (1^-) en décharge. Une telle diminution peut s'expliquer par le transfert de charge [Malvos 94, Bockel 96] :



de constante cinétique $k_{B.6} = 2 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K [Smith 78] qui défavorise l'excitation de l'état électronique $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, dans la mesure où il est excité par impact électronique et par la réaction ($R_{A.5}$) introduite au Chapitre I de la première partie et que nous rappelons :



- **Cas de la post-décharge**

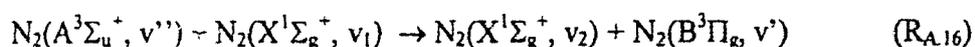
Le cas de la post-décharge est plus complexe. La conséquence de la désexcitation collisionnelle des états $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ par H_2 est la disparition de l'IS avec l'ajout d'une faible quantité d'hydrogène ($\sim 0,005 \%$ H_2) conformément aux observations de Beale et Broida [Beale 59].

Comme en décharge, l'ajout d'hydrogène dans la post-décharge, fait disparaître les émissions du système (1⁺). Ainsi, l'hydrogène empêche les mécanismes de création de l'espèce $N_2^+(B^2\Sigma_u^-)$ de se produire. Dans l'IS, la réaction (R_{A.5}) est le principal mécanisme de production de l'espèce $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$. Or, du fait de la réaction (R_{B.6}) et d'un fort dépeuplement par collision avec H₂ de l'espèce $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ et en particulier pour les niveaux vibrationnels élevés, la réaction (R_{A.5}) est beaucoup moins efficace.

L'ajout d'hydrogène au flux d'azote permet également la création de l'espèce radiative excitée NH(A³Π), l'augmentation de la concentration de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$ et la diminution de celle de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$. Notons que l'augmentation de l'intensité des émissions de 2⁺(0,2) avec l'augmentation de la quantité d'hydrogène ajoutée à l'azote est plus marquée dans la zone de post-décharge que dans la décharge. L'excitation de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$ dans la post-décharge en présence d'hydrogène ne peut, dans ce cas, être expliquée uniquement par la réaction d' 'energy pooling' que nous rappelons (section 2.3.1.b du Chapitre I de la première partie, page 23) :



puisque la densité de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ diminue lorsque le pourcentage d'hydrogène augmente. L'augmentation de densité de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$ reste, pour l'heure, sans explication. En revanche, la production de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ dans cette zone (IS) est principalement due à l'excitation associative dont nous rappelons l'équation de réaction (section 2.3.1.a du Chapitre I de la première partie, page 22) :



Cette réaction implique les espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, ainsi la diminution de l'intensité de l'émission du système (1⁺) s'explique par la relaxation vibrationnelle induite par l'hydrogène et la désexcitation de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. De plus, la forte diminution de la concentration de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ observée implique que pour de faibles pourcentages d'hydrogène ajoutés au flux d'azote et en dépit de la disparition rapide de l'IS, le processus (R_{A.18}) n'est pas le processus dominant l'excitation de cette espèce pour cette position et dans nos conditions. Il est fort probable que l'excitation associative (réaction (R_{A.16})) soit encore suffisamment efficace pour masquer le processus de recombinaison atomique à trois corps. Ce résultat montre l'importance de déterminer la densité atomique par une technique peu dépendante des conditions opératoires comme la Fluorescence Induite par Laser à deux photons (TALIF) explicitée à la section 3 du Chapitre III de la partie A (page 84) dans le cadre de l'étude de l'IS, ce diagnostic n'ayant pu être effectué dans le cadre des présents travaux.

1. 3. 2. Température du gaz

Comme nous l'avons montré au Chapitre V de la partie A (page 109), en régime stationnaire, la température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ et la température d'une lampe plongée dans le plasma peuvent être assimilées à la température du gaz.

1. 3. 2. a Température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$

La figure B.III.5 présente les valeurs de $T_r(1^+)$ déduites des spectres d'émission en fonction du pourcentage d'hydrogène en décharge ($L = 0,04$ m) et en post-décharge ($L = 0,17$ m). L'incertitude sur les mesures est estimée, pour les deux positions, à ± 50 K.

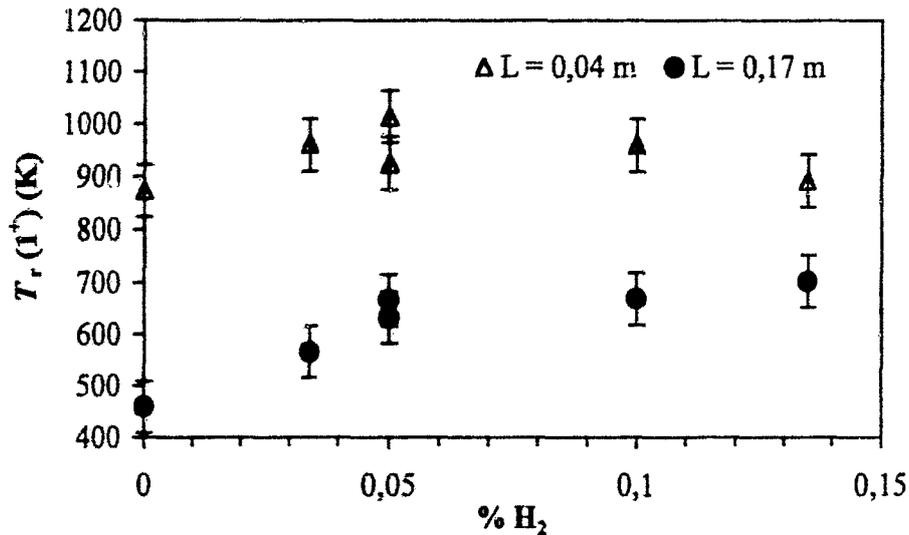


Figure B.III.5 : Evolution de $T_r(1^+)$ en fonction du pourcentage d'hydrogène en décharge ($L = 0,04$ m) et en post-décharge ($L = 0,17$ m) ($P_T = 440$ Pa, $P_u = 300$ W et $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹)

En décharge, compte tenu des incertitudes expérimentales, les valeurs de la température rotationnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ évoluent peu en fonction du pourcentage d'hydrogène. Pour cette zone, la valeur moyenne de $T_r(1^+)$ obtenue est de l'ordre de 950 ± 50 K.

En revanche, dans la post-décharge, l'ajout d'une faible quantité d'hydrogène conduit à une augmentation notable de la température rotationnelle de l'émetteur $N_2(B^3\Pi_g)$. La valeur de $T_r(1^+)$ augmente de 450 ± 50 K pour un plasma d'azote pur à 700 ± 50 K pour un plasma dans le mélange $N_2 - 0,134$ % H_2 .

1. 3. 2. b Température de la lame interférométrique en post-décharge

La méthode Optique Calorimétrique, présentée au Chapitre IV de la partie A de ce mémoire (page 95) a été appliquée dans le cas de mélanges azote - hydrogène afin de déterminer la température du gaz. Cette étude n'a été effectuée que dans la post-décharge à la position $L = 0,17$ m. L'évolution temporelle de T_L a ainsi été déduite de l'intensité réfléchie du signal laser dans le cas de mélanges $N_2 - 0,05$ % H_2 et $N_2 - 0,1$ % H_2 . La figure B.III.6 montre les variations de T_L au cours d'un cycle de température dans le cas du mélange gazeux $N_2 - 0,05$ % H_2 .

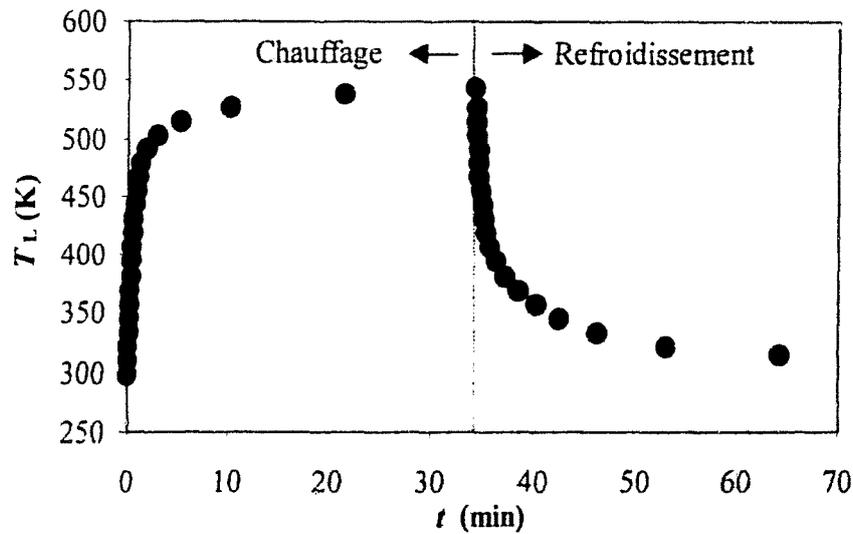


Figure B.III.6 : Evolution temporelle de T_L en post-décharge ($L = 0,17$ m) dans le cas d'un mélange $N_2 - 0,05\%$ H_2 ($P_T = 440$ Pa, $P_u = 300$ W et $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹)

L'évolution de T_L au cours du temps est parallèle à celle obtenue dans le cas d'une post-décharge dans l'azote pur (figure A.V.21, page 131). Pour les deux mélanges binaires, les valeurs stationnaires de T_L obtenues en fin de chauffage sont égales à 540 ± 5 K.

1. 3. 2. c Comparaison des deux mesures de température en post-décharge

Les valeurs de $T_r(1^+)$, déterminées précédemment dans le cas de mélanges gazeux $N_2 - 0,05\%$ H_2 et $N_2 - 0,1\%$ H_2 pour les mêmes conditions de pression et de débit, sont supérieures d'environ 100 K aux valeurs stationnaires de T_L . Ceci peut être expliqué si on considère que l'ajout d'hydrogène conduit à une réduction conséquente de la durée de vie de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$. Il a été montré que l'hydrogène moléculaire est 2 à 3 fois plus efficace que l'azote moléculaire dans la désexcitation de cet état avec une constante de réaction $\sim 5 \times 10^{17}$ m³.molécule⁻¹.s⁻¹ [Piper 92]. Ajoutons que la présence des atomes d'hydrogène introduit probablement une contribution supplémentaire et largement prépondérante à cette désexcitation. Ainsi, dans la post-décharge, le temps de vie de l'espèce émettrice n'est pas suffisant pour thermaliser les modes rotationnel et translationnel dans des processus collisionnels de manière similaire à l'ion $N_2^+(B^3\Sigma_u^+)$ dans le cas de l'azote pur (section 1.6.2 du Chapitre V de la partie A, page 116). En décharge, du fait d'un plus faible nombre de collisions, l'excitation de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ s'effectue principalement par impact électronique, et la mesure de $T_r(1^+)$ est représentative de la température cinétique du gaz.

La SOE basée sur la température de rotation de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ ne permet donc pas d'accéder à une mesure de la température du gaz en post-décharge dans le cas d'un plasma dans le mélange azote – hydrogène à l'inverse de la méthode Optique Calorimétrique. Ainsi, cette dernière technique est une méthode de détermination de la température du gaz plus fiable que la SOE qui est fortement dépendante des processus d'excitation de l'espèce étudiée ce qui la rend inexploitable dans certains cas.

2. Plasma de décharge radio-fréquence dans l'azote et le mélange azote - hydrogène

2. 1. Dispositif expérimental et conditions d'étude

L'originalité de ce type de plasma réside dans le coupleur utilisé, une cavité hélicoïdale. Cette dernière est employée dans le but d'augmenter la densité d'énergie en la confinant dans la zone de l'hélice et ainsi permettre l'utilisation de tube à décharge de diamètre important. Ce dernier point présente un atout très intéressant dans l'optique d'un procédé industriel.

2. 1. 1. Dispositif de création du plasma

La figure B.III.7 présente le schéma du dispositif expérimental mis en œuvre pour cette étude.

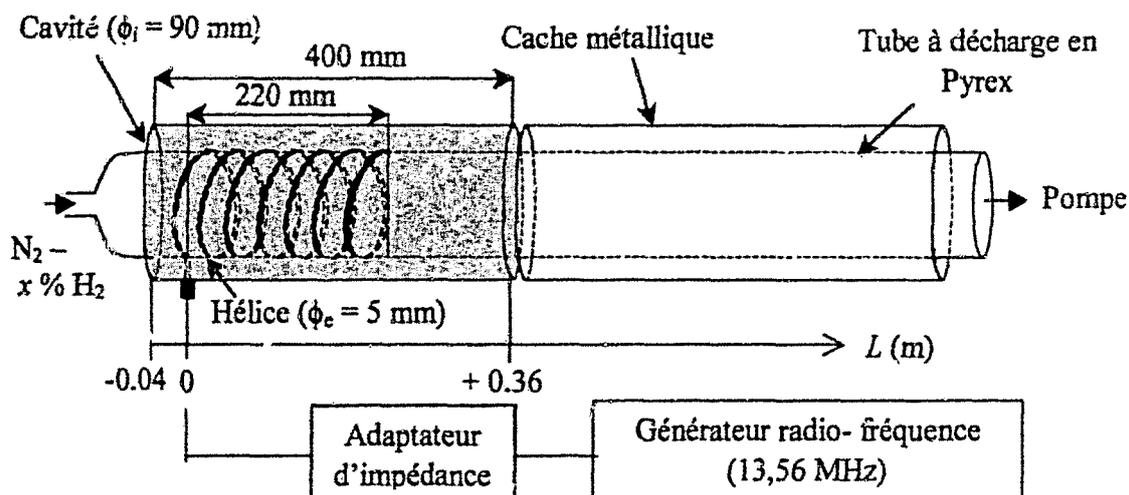


Figure B.III.7 : Schéma du dispositif de création du plasma de décharge

• Gaz et dispositif de pompage

L'azote gazeux (Air Liquide, qualité 'U', pureté : 99,995 %) ou le mélange azote - hydrogène (Prodair, qualité 'I', sans aucune pureté) est injecté dans le tube à décharge en Pyrex ($\phi_i = 60$ mm et $L_T = 1$ m) par l'extrémité réduite en amont de la cavité. Le système de pompage est constitué d'une pompe à palettes de débit nominal de 33 m³/h. Le vide initial de l'installation est de 0,3 Pa. La pression totale du gaz est contrôlée par une jauge de type Pirani PRL-10-Edwards et est fixée à 133 et 440 Pa. Les débits gazeux sont contrôlés à l'aide de régulateurs de débit massique RDM 280-Tylan. Pour toute l'étude, Q_{N_2} est fixé à 0,7 NL.min⁻¹. Le faible pourcentage d'hydrogène ajouté, 0,034 et 0,34 suivant l'étude, influence peu la pression totale du gaz.

• *Cavité hélicoïdale*

Le mélange gazeux est excité à l'aide d'une cavité de type résonateur hélicoïdal de longueur 0.4 m. Cette cavité, mise au point au sein du laboratoire par C. Dupret [Dupret 97], est constituée d'une hélice en mode $\lambda/4$, de longueur 0,22 m et composée de 22 spires, entourée d'un tube coaxial. Ce tube permet d'éviter le rayonnement et ainsi d'obtenir une densité d'énergie la plus élevée possible au sein du plasma. Cette structure hélicoïdale fonctionne sur le principe d'une ligne à onde lente, c'est-à-dire que la vitesse de phase est plus petite que la vitesse de la lumière, permettant ainsi de concentrer l'énergie électromagnétique dans la zone centrale de l'hélice. La fréquence d'excitation utilisée est de 13,56 MHz.

La figure B.III.8 présente l'évolution du champ électrique extérieur pour différentes conditions de pression et de puissance dans le cas d'un plasma d'azote pur [Dupret 00]. Les valeurs de tension ont été normalisées par rapport à leur maximum respectif, V_{max} , dont la valeur est annotée sur la figure B.III.8.

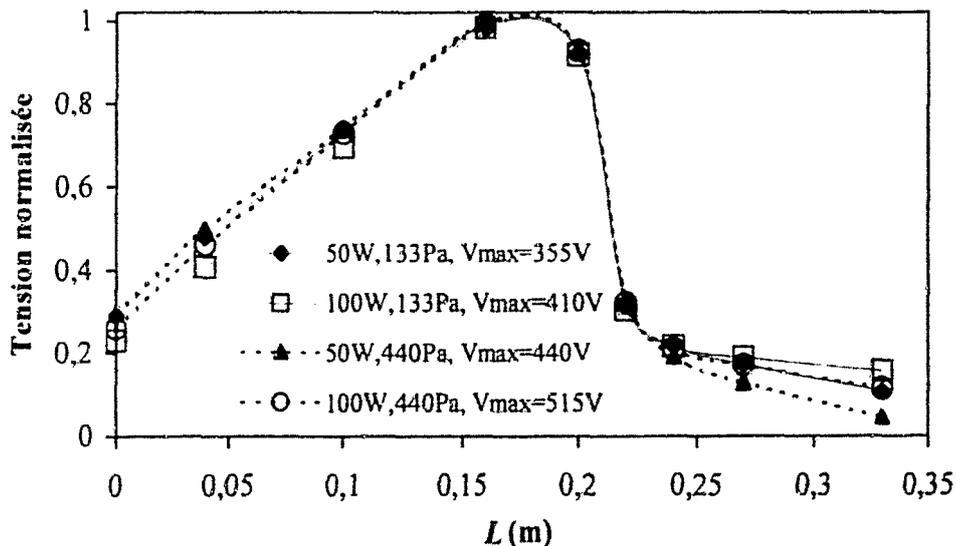


Figure B.III.8 : Profil axial du champ électrique radial extérieur de la cavité hélicoïdale pour différentes conditions de pression et de puissance ($Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$) [Dupret 00]

L'évolution du champ électrique est parallèle pour toutes les conditions étudiées. Pour $0 \leq L \text{ (m)} \leq 0,15$, l'augmentation progressive du champ électrique, similaire à celle déterminée par la théorie, témoigne du comportement diélectrique du gaz où la densité électronique doit être faible. Le champ électrique est maximal à l'abscisse $L \sim 0,17 \text{ m}$ juste en fin d'hélice et la valeur de V_{max} augmente avec la puissance et la pression. Au-delà de cette position, le plasma permet la propagation du champ électrique jusqu'à la fin de la cavité ($L_f = 0,35 \text{ m}$). Notons, que cet effet est plus marqué à faible pression.

2. 1. 2. Conditions d'étude

Pour l'étude dans l'azote pur les paramètres de décharge considérés sont identiques aux conditions pour lesquelles nous analysons le profil du champ électrique extérieur. Ces paramètres sont résumés par le tableau B.III.1.

P_u (W)	P_{N_2} (Pa)
50	133
100	133
50	440
100	440

Tableau B.III.1 : Valeurs des paramètres de décharge utilisés dans le cas d'un plasma d'azote pur ($Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$)

Le tableau B.III.2 donne les compositions du mélange azote - hydrogène étudiées. Le débit d'azote et la puissance utile étant fixés, respectivement à $0,7 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ et 50 W .

% d'hydrogène	P_T (Pa)
0,034	440
0,034	133
0,34	133

Tableau B.III.2 : Valeurs des paramètres de décharge utilisés dans le cas d'un plasma d'azote - hydrogène ($Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $P_u = 50 \text{ W}$)

2. 2. Diagnostic spectroscopique du plasma de Décharge dans l'azote pur

2. 2. 1. Méthodologies d'exploitation des spectres d'émission

Le dispositif spectroscopique (1) a été utilisé (section 1.1.1 du Chapitre III de la partie A, page 66). Il nous permet, de par sa large plage spectrale et ses deux réseaux, d'enregistrer les systèmes d'émission (1^+), (2^+) et (1^-).

- **Spectres d'émission du premier système positif de l'azote**

Les spectres d'émission du système (1^+) sont enregistrés dans le domaine spectral $770 - 780 \text{ nm}$ et sont similaires à ceux présentés par la figure A.III.8 (page 71). La méthodologie d'exploitation des spectres, permettant d'accéder à la mesure de l'intensité et de la température rotationnelle de l'émetteur $N_2(B^3\Pi_g)$, est explicitée à la section 1.3 du Chapitre III de la Partie A (page 71).

- **Spectres d'émission du deuxième système positif de l'azote**

La figure B.III.9 présente le spectre d'émission du système (2^+) obtenu dans le domaine spectral $365 - 385 \text{ nm}$. Les têtes de bandes correspondant aux transitions $\Delta v = -2$ sont annotées.

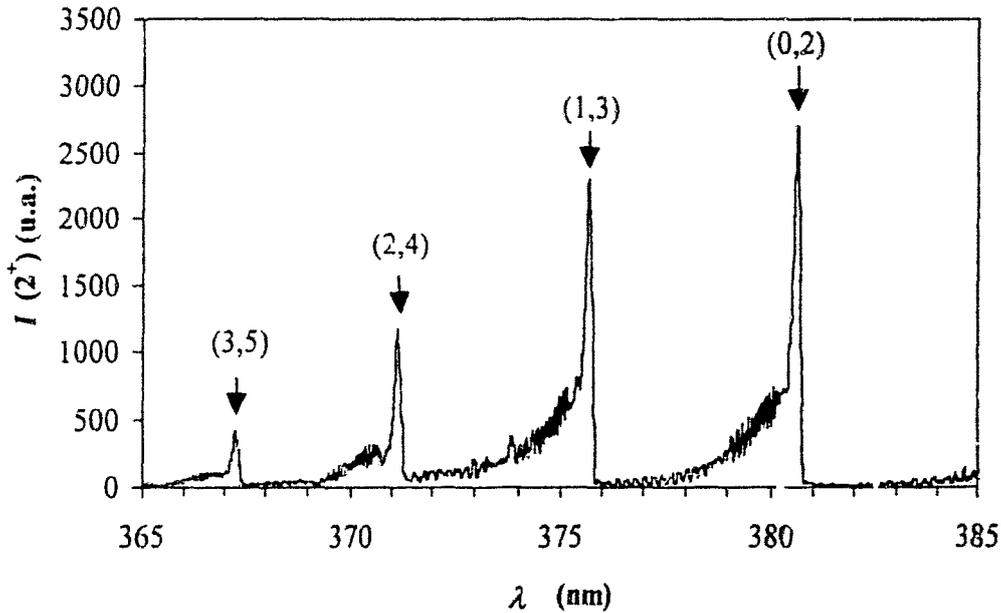


Figure B III.9 : Spectre d'émission du deuxième système positif de l'azote à la position $L = 0,23 \text{ m}$ et dans les conditions : $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $P_u = 50 \text{ W}$ et $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$

La structure fine des raies rotationnelles de la transition $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, v'' = 2)$, en supposant l'équilibre rotationnel et donc la loi de Boltzmann appliquée à la rotation (équation (A.I.8) appliquée à la rotation, page 14), permet de déterminer la *température rotationnelle* de l'émission $N_2(C^3\Pi_u)$ notée $T_r(2')$. L'intensité d'une raie rotationnelle $I(N')$, positionnée à la fréquence $\nu_{N'N''}$, s'exprime par :

$$I(N') = C_{app(N'N'')} N(e', v', N') \nu_{N'N''} A_{N'N''} \quad (\text{B.III.1})$$

$C_{app(N'N'')}$ est une constante dépendant du volume émissif et de la réponse du système de détection et $A_{N'N''}$ est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée donné par l'expression (A.II.32) de la première partie de ce mémoire (page 60).

Notons que le nombre quantique rotationnel N est employé pour décrire les niveaux rotationnels car l'état $C^3\Pi_u$ se rapproche d'un cas (b) de Hund (section 2.1.2 du Chapitre II de la partie A, page 47).

$N(e', v', N')$ est la population du niveau rotationnel considéré qui s'exprime en fonction de la population de l'état $N_2(C^3\Pi_u)$ dans le niveau $v' = 0$, $N(e', v' = 0)$ (voir tableau A.II.4, page 52) :

$$N(e', v', N') = \frac{(2N'+1)e^{-(hc k_{rot})B_0 N'(N'+1)}}{Q_{rot}} \times N(e', v'=0) \quad (\text{B.III.2})$$

où le terme $B_0 N'(N'+1)$ représente le terme d'énergie (équation (A.II.13), page 43) avec B_0 la constante rotationnelle du niveau $v' = 0$ valant $0,18148 \text{ cm}^{-1}$ [Gilmore 92].

En combinant les équations (B.III.1) et (B.III.2) et en remplaçant $A_{N'N''}$ par son expression, on obtient après simplification :

$$I(N') = C \times v_{N'N''}^4 \times S_{N'N''} \times N(e', v' = 0) \times e^{-[(hc/kT_r(2^+))B_0 N'(N'+1)]} \quad (\text{B.III.3})$$

Dans cette expression, le terme C rassemble toutes les constantes, y compris $C_{app(N', N'')}$ dont la valeur n'évolue pas sur l'étroit domaine spectral considéré (376 – 380 nm).

Pour les niveaux $N' > 10$, le facteur de Höln – London, $S_{N'N''}$, s'exprime par [Kovacs 69] :

$$S_{N'N''} = \frac{[N'(N'+1)]^2}{3(N'+1)^3} \quad (\text{B.III.4})$$

De plus, en faisant l'approximation $S_{N'N''} = N'$ [Normand – Chave 91], l'expression (B.III.3) devient :

$$\text{Ln} \left(\frac{I(N')}{N'} \right) \propto - \frac{B N'(N'+1) hc}{k T_r(2^+)} \quad (\text{B.III.5})$$

La pente de la courbe $\text{Ln} \left(\frac{I(N')}{N'} \right) = f(N'(N'+1))$, tracée d'après le spectre d'émission, permet de déduire $T_r(2^+)$. La figure B.III.10 montre la *Fonction de Distribution Rotationnelle* (FDR) déterminée à partir de la structure rotationnelle observée sur la figure B.III.9.

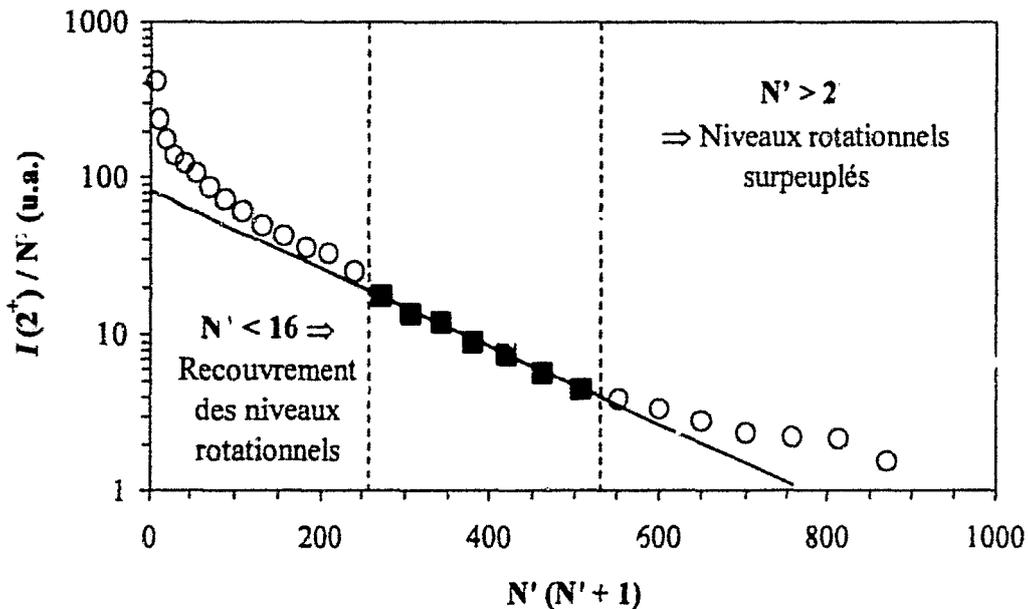


Figure B.III.10 : Fonction de Distribution Rotationnelle de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$ à la position $L = 0,23 \text{ m}$ et dans les conditions : $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $P_u = 50 \text{ W}$ et $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$

La FDR de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$ montre que seuls les niveaux rotationnels correspondant à des valeurs de N' comprises entre 16 et 22 sont exploitables. En effet, les raies correspondant aux bas niveaux rotationnels sont mal séparées et leurs contributions s'ajoutent [Plain 33], tandis que celles relatives aux niveaux supérieurs à 22 sont surpeuplées [Normand-Chave 91]. En conséquence, $T_r(2^+)$ est calculée à partir des niveaux de rotation tels que $N' = 16$ à 22, désignés par des carrés pleins sur la figure B.III.10. Dans cet exemple, $T_r(2^+)$ vaut 460 ± 50 K.

La température de vibration de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$, $T_v(2^+)$, peut également être déduite des spectres d'émission. La FDV des premiers niveaux de vibration ($v' \leq 3$) est reconstruite à partir des têtes de bandes des transitions $\Delta v = -2$ annotées sur la figure B.III.9. Les populations $N(v', v)$ sont déduites du spectre d'émission en considérant l'équation (B.III.1) dans le cas de la vibration et en se plaçant dans l'hypothèse de l'équilibre vibrationnel donné par la loi de Boltzmann (équation (A.I.8) appliquée à la vibration, page 14). Compte tenu de l'étroit domaine spectral considéré (367 - 380 nm), la valeur de $\tau_{app}(v', v')$ est supposée constante. Les différentes populations sont normalisées par rapport au niveau $v' = 0$, nous avons :

$$\frac{[N_2(C^3\Pi_u, v'=1)]}{[N_2(C^3\Pi_u, v'=0)]} = \exp\left(-\frac{hc[G(v'=1) - G(v'=0)]}{kT_v(2^+)}\right) \quad (B.III.6)$$

avec les termes d'énergie $G(v' = 0)$ et $G(v' = 1)$ donnés par l'équation (A.II.11) (page 43).

La valeur de $T_v(2^+)$ se déduit de cette dernière expression. Pour exemple, la figure B.III.11 présente la FDV obtenue dans le cas du spectre expérimental analysé par la figure B.III.9.

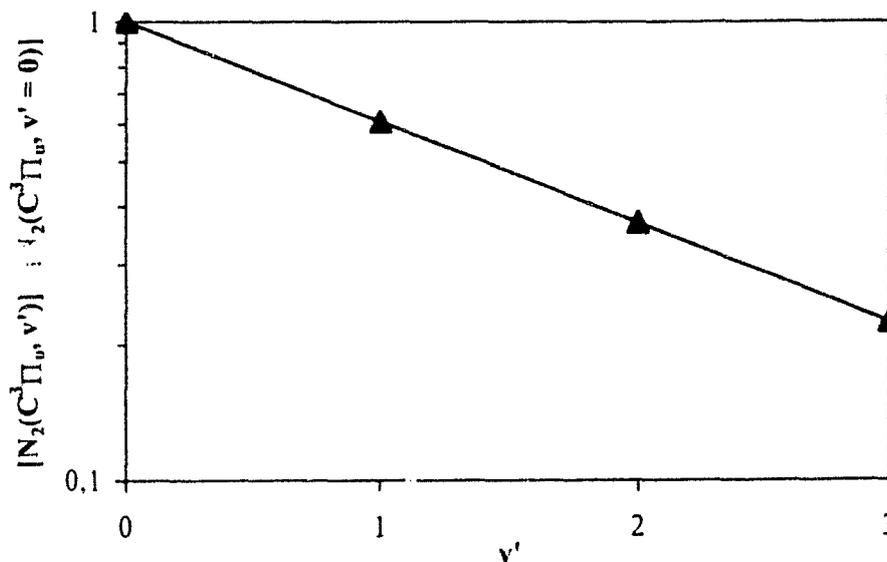


Figure B.III.11 : Fonction de Distribution Vibrationnelle de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$ pour la séquence $\Delta v = -2$ de la transition $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ($L = 0,23$ m, $P_{N_2} = 440$ Pa, $P_u = 50$ W et $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min⁻¹)

La FDV de l'émetteur $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ suit une statistique de Boltzmann pour les niveaux vibrationnels $v' \leq 3$ en accord avec la littérature [Normand-Chave 91, Bockel 95]. Dans cet exemple, la valeur de $T_v(2^+)$ obtenue est 8700 ± 1000 K.

- **Spectres d'émission du premier système négatif de l'azote**

La figure B.III.12 présente le spectre d'émission du système (1⁺) obtenu dans le domaine spectral 387 – 392 nm. Les têtes de bandes correspondant aux transitions $\Delta v = 0$ sont annotées.

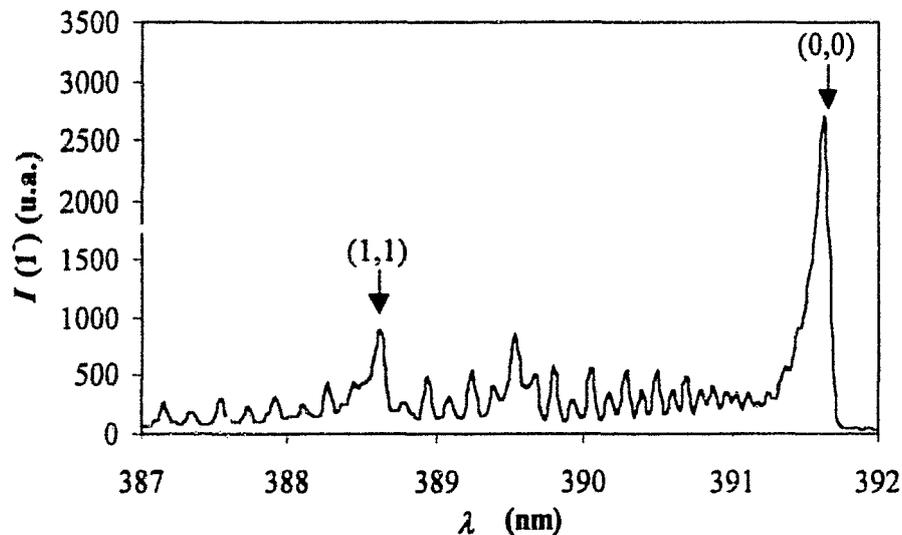


Figure B.III.12 : Spectre d'émission du premier système négatif de l'azote à la position $L = 0,23$ m ($P_{\text{N}_2} = 440$ Pa, $P_u = 50$ W et $Q_{\text{N}_2} = 0,7$ NL.min⁻¹)

L'intensité des émissions du premier système négatif de l'ion est mesurée sur la tête de bande de la transition $\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+, v' = 0 \rightarrow \text{X}^2\Sigma_g^+, v'' = 0)$.

2. 2. 2. Profils axiaux d'intensité des émissions des premier et deuxième systèmes positifs et du premier système négatif de l'azote

Les profils d'intensité des trois systèmes d'émission ont été établis pour les différentes conditions de pression et de puissance listées dans le tableau B.III.1.

- **Etude à la pression d'azote de 133 Pa**

La figure B.III.13 présente les profils axiaux des systèmes d'émission (1⁺), (1⁻) et (2⁺) pour des conditions de puissance de 50 W et une pression d'azote de 133 Pa.

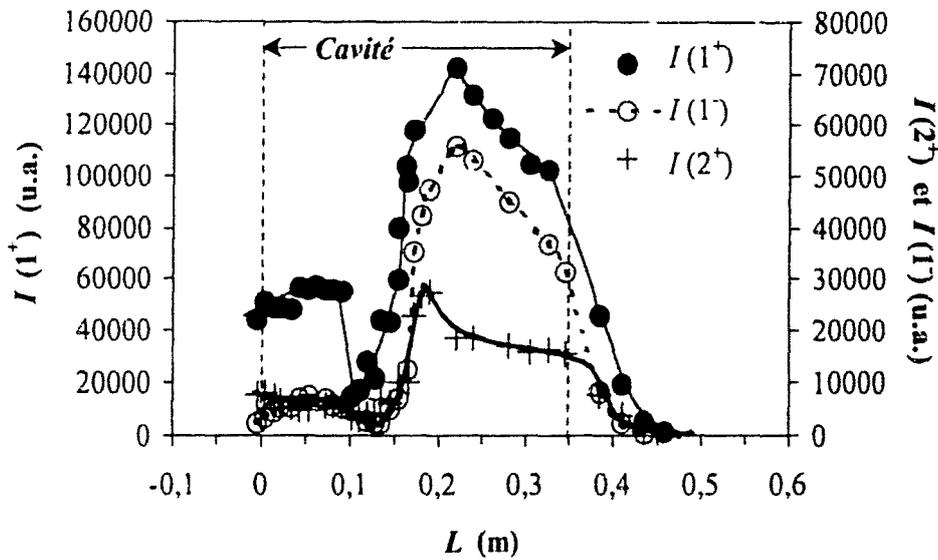


Figure B.III.13 : Profils axiaux des systèmes d'émission (1^+) , (1) et (2^+) pour des conditions de décharge : $P_u = 50 \text{ W}$, $P_{N_2} = 133 \text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$

Le comportement des trois systèmes d'émission est globalement semblable. Pour les abscisses comprises entre $-0,04$ (juste avant la première spire de l'hélice) et $+0,12 \text{ m}$, les intensités des émissions augmentent sensiblement jusqu'à la position $+0,06 \text{ m}$, puis diminuent jusqu'à atteindre un minimum à la position $L_{\min} \sim 0,12 \text{ m}$. Pour $L > 0,12 \text{ m}$, les intensités des systèmes d'émission (1^+) et (1) croient jusqu'à $L_{\max} \sim 0,22 \text{ m}$ (juste en aval de l'hélice). La position correspondant au maximum d'intensité des émissions du système (2^+) apparaît en amont à $L_{\max} = 0,18 \text{ m}$. Pour ce dernier système d'émission, la valeur de L_{\max} est donc plus faible que celle correspondant aux deux autres systèmes d'émission. Comme nous le verrons, ceci reste vrai quelles que soient les conditions de pression et de puissance considérées. La position du maximum des intensités des systèmes d'émission apparaît donc aux environs de la position où se situe le maximum d'intensité du champ électrique (figure B.III.8). Les intensités des trois systèmes d'émission diminuent lentement jusqu'à l'abscisse $L_f \sim 0,35 \text{ m}$. Au-delà de cette position, la décroissance des intensités est plus rapide, ces dernières deviennent très faibles au-delà de $0,45 \text{ m}$.

La figure B.III.14 présente les profils axiaux des systèmes d'émission (1^+) , (1) et (2^+) pour des conditions de puissance de 100 W et une pression d'azote de 133 Pa .

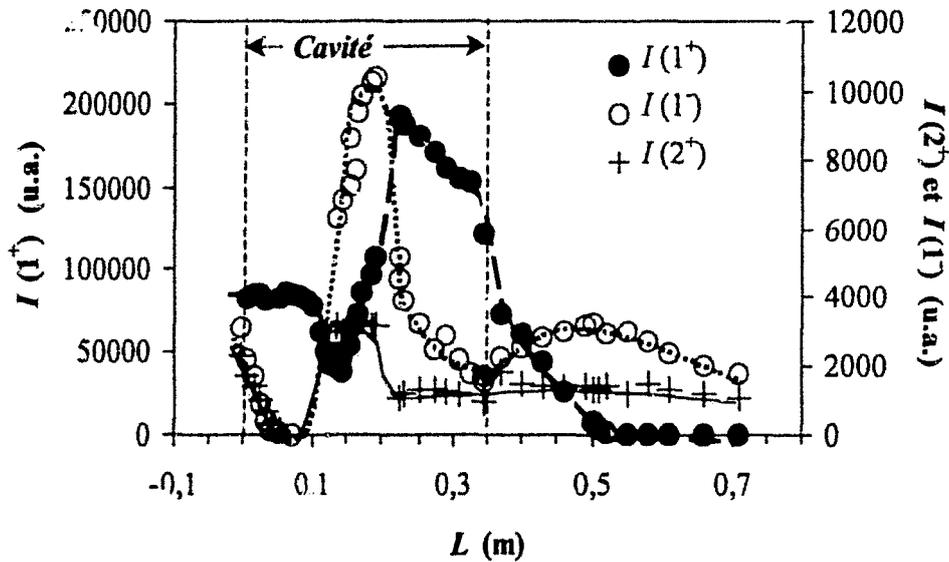


Figure B.III.14 : Profils axiaux des systèmes d'émission (1^+), (1) et (2^+) pour des conditions de décharge : $P_u = 100 \text{ W}$, $P_{N_2} = 133 \text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$

Contrairement à des conditions de puissance plus faible, dans le cas présent, les intensités relatives aux trois systèmes d'émission n'évoluent pas de manière strictement parallèle. Le profil de $I(1^+)$ est similaire aux profils observés précédemment pour une puissance de 50 W avec les différences suivantes :

- la décroissance de l'intensité marquant la fin de la zone de décharge ($L_f > 0,35 \text{ m}$) est notablement plus lente que celle observée précédemment,
- les intensités sont observables jusqu'à l'abscisse 0,7 m contre 0,45 m à $P_u = 50 \text{ W}$.

Pour les valeurs de L comprises entre $-0,04 \text{ m}$ et $0,18 \text{ m}$, les intensités des systèmes d'émission (1) et (2^+) évoluent de manière similaire. Jusqu'à $L \sim 0,07 \text{ m}$, les valeurs de $I(1)$ et $I(2^+)$ diminuent linéairement. Notons, un léger décalage ($\sim 0,02 \text{ m}$) entre la position correspondant au minimum d'intensité de ces deux systèmes et celle relative au système d'émission (1^+). Les systèmes d'émission (1) et (2^+) présentent un maximum d'intensité aux alentours de $0,18 \text{ m}$ ce qui est proche de la position où sont maximaux les intensités du système (1^+) ($L = 0,22 \text{ m}$) et le champ électrique ($L = 0,17 \text{ m}$, figure B.III.8). Au-delà de ce maximum, l'évolution des deux systèmes d'émission (1) et (2^+) diffèrent sensiblement. Les valeurs de $I(2^+)$ diminuent très rapidement jusqu'à $L \sim 0,25 \text{ m}$ puis restent significatives et quasi-constantes jusqu'à $L = 0,7 \text{ m}$. En revanche, les valeurs de $I(1)$ présentent une décroissance plus lente jusque $L_f \sim 0,35 \text{ m}$ et un maximum secondaire à la position $L \sim 0,5 \text{ m}$.

Pour ces conditions de faible pression, les profils d'intensité des trois systèmes d'émission témoignent d'une cinétique complexe accentuée par l'augmentation de la puissance utile. Le libre parcours moyen des électrons étant encore important, les électrons présentent une forte dépendance vis-à-vis des champs locaux, dont la répartition semble complexe et non encore expliquée.

• *Etude à la pression d'azote de 440 Pa*

Les figures B.III.15 et B.III.16 présentent les profils axiaux des systèmes d'émission (1^+), (1^-) et (2^+) obtenus pour une pression d'azote de 440 Pa, respectivement à la puissance de 50 W et 100 W.

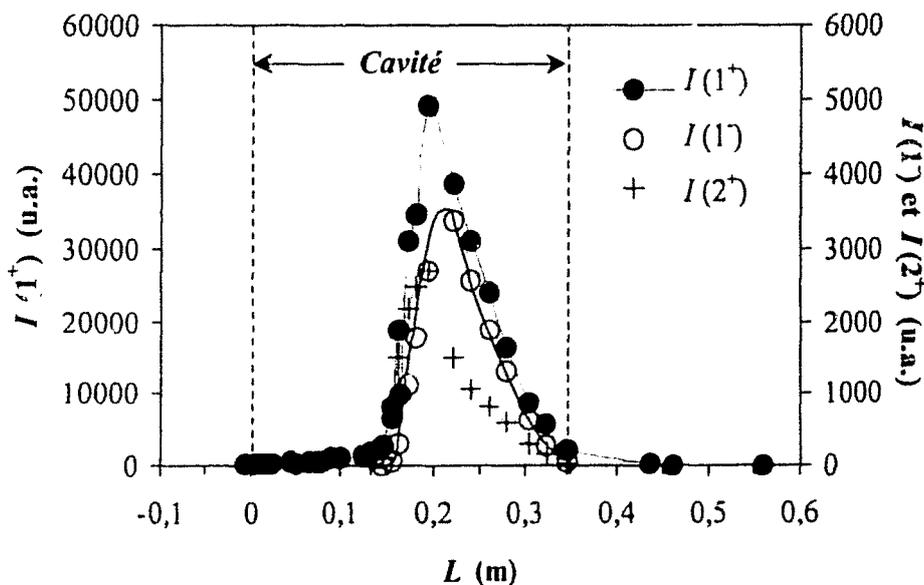


Figure B.III.15 : Profils axiaux des systèmes d'émission (1^+), (1^-) et (2^+) pour des conditions de décharge : $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $P_u = 50 \text{ W}$ et $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$

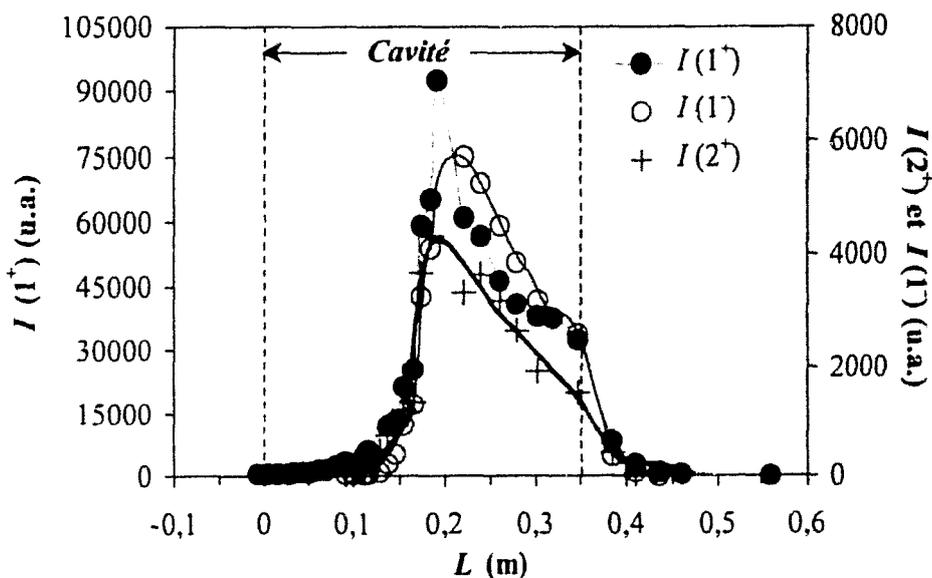


Figure B.III.16 : Profils axiaux des systèmes d'émission (1^+), (1^-) et (2^+) pour des conditions de décharge : $P_u = 100 \text{ W}$, $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$

Pour une pression d'azote de 440 Pa, les variations spatiales des intensités des trois systèmes d'émission sont, d'une part, parallèles les unes par rapport aux autres, d'autre part, évoluent peu avec l'augmentation de la puissance. Ces profils d'émission présentent un maximum d'intensité aux alentours de 0,2 m (position L_{max}) ce qui est proche de la position où le champ électrique est maximal (figure B.III.8). Au-delà de cette position, les intensités diminuent quasiment linéairement jusqu'à $L_f = 0,35$ m. Pour une puissance plus élevée, les intensités sont notablement plus importantes, en particulier pour les positions supérieures à 0,35 m.

Pour une pression et une puissance plus élevées, la répartition des intensités se fait de manière relativement homogène aux alentours du maximum du champ électrique.

2. 2. 3. Températures rotationnelles des espèces $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$

Les spectres d'émission permettent d'établir les profils de $T_r(1^+)$ et $T_r(2^+)$ pour les différentes conditions de fonctionnement considérées. Dans chaque cas, les intensités du système (1) sont également représentées. Les incertitudes sur les mesures des températures rotationnelles sont estimées à environ ± 50 K.

• Etude à la pression d'azote de 133 Pa

Les figures B.III.17 et B.III.18 présentent les profils des températures rotationnelles des espèces $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$ pour les deux conditions de puissance considérées à la pression de 133 Pa.

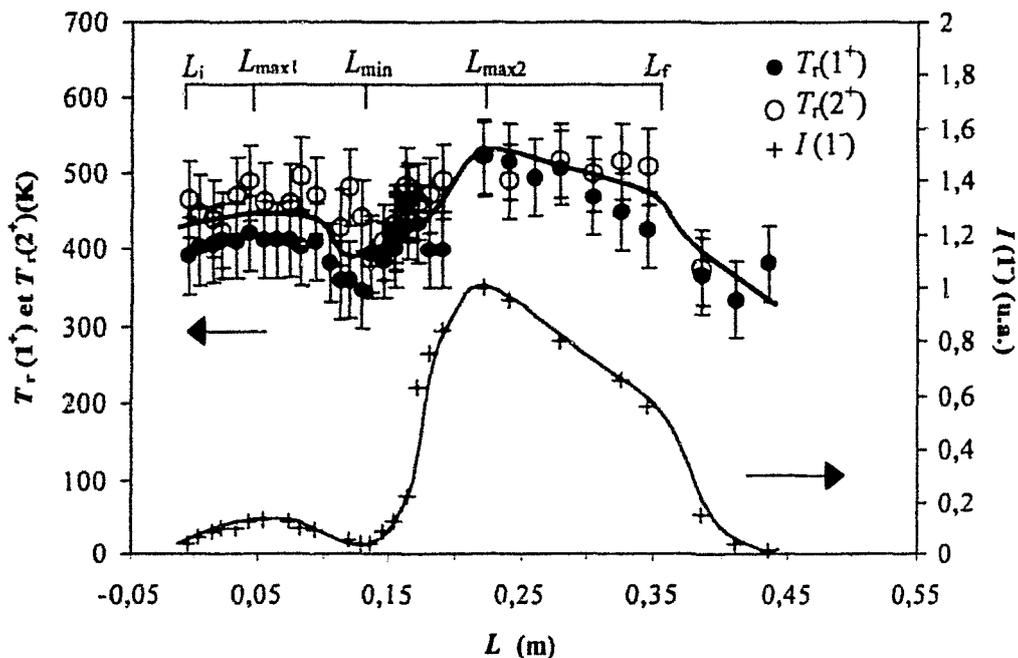


Figure B.III.17 : Profils axiaux de $T_r(1^+)$ et $T_r(2^+)$ à la pression de 133 Pa et à la puissance de 50 W (la courbe en ligne continue désigne le profil moyen des deux températures, $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$)

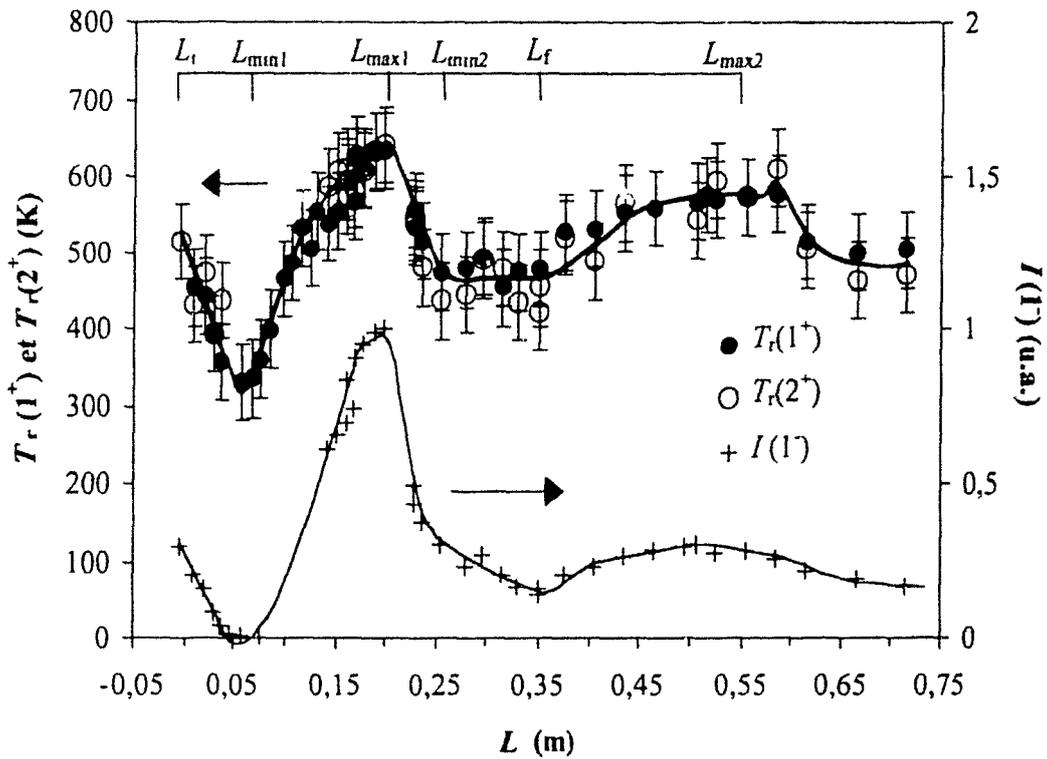


Figure B.III.18 : Profils axiaux de $T_r(1^+)$ et $T_r(2^+)$ à la pression de 133 Pa et à la puissance de 10¹ W (la courbe en ligne continue désigne le profil moyen des deux températures, $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$)

Pour les deux puissances, l'accord entre les températures rotationnelles des deux espèces est satisfaisant. Ainsi, les deux mesures de température se valident mutuellement et permettent de tracer un profil moyen de T_g dans chaque cas. Comme nous le verrons ultérieurement, ceci reste vrai quelles que soient les conditions considérées dans cette étude. De plus, l'allure des deux profils de température est parallèle à l'évolution de $I(1)$. Ainsi, le profil obtenu de T_g présente un ou deux minima et deux maxima. Les tableaux B.III.3 et B.III.4 résument les valeurs estimées de T_g pour les différentes positions relatives à ces minima et maxima, respectivement à la puissance de 50 W et 100 W.

Position (m)	L_i	$L_{\max 1}$	L_{\min}	$L_{\max 2}$	L_f	
	-0,005	0,05	0,12	0,22	0,35	0,45
T_g (K)	430	450	400	520	430	330
$T_v(2^+) \times 10^{-3}$ (K)	8	12	7	14	10	-

Tableau B.III.3 : Valeurs de T_g et de $T_v(2^+)$ pour les positions relatives aux maxima et minima pour des conditions de décharge : $P_{N_2} = 133 \text{ Pa}$, $P_u = 50 \text{ W}$ et $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$

Position (m)	L_i	L_{min1}	L_{max1}	L_{min2}	L_f	L_{max2}
	-0,005	0,05	0,18	0,25	0,35	0,55
T_g (K)	510	330	640	430	430	580
$T_v(2^+) \times 10^{-3}$ (K)	11	8	18	9	10	15

Tableau B.III.4 : Valeurs de T_g et de $T_v(2^+)$ pour les positions relatives aux maxima et minima pour des conditions de décharge : $P_{N_2} = 133$ Pa, $P_u = 100$ W et $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min⁻¹

• Etude à la pression d'azote de 440 Pa

Pour une pression d'azote de 440 Pa, les profils de $T_r(1^+)$ et $T_r(2^+)$ sont présentés par les figures B.III.19 et B.III.20 respectivement à la puissance de 50 W et 100 W.

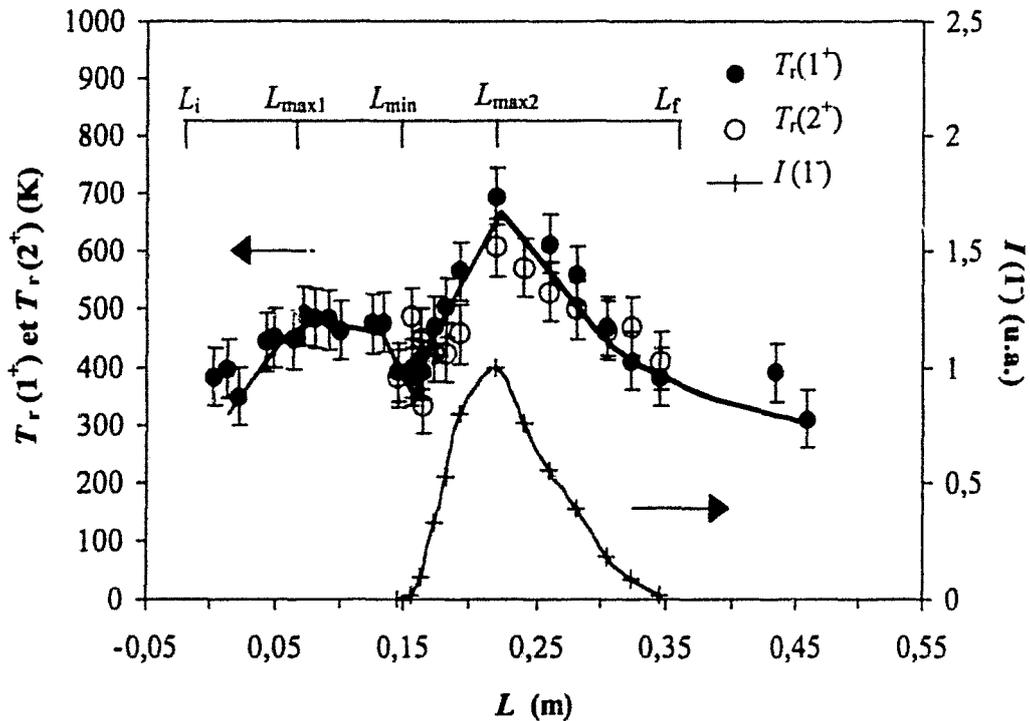


Figure B.III.19 : Profils axiaux de $T_r(1^+)$ et $T_r(2^+)$ à la pression de 440 Pa et à la puissance de 50 W (la courbe en ligne continue désigne le profil moyen des deux températures, $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min⁻¹)

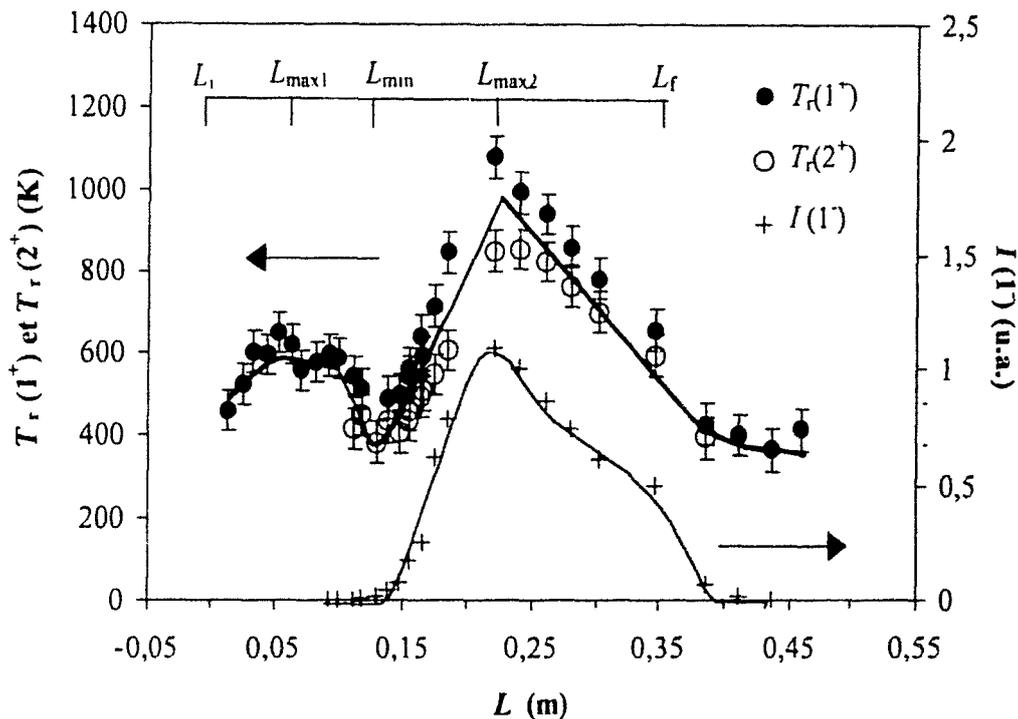


Figure B.III.20 : Profils axiaux de $T_r(1^+)$ et $T_r(2^+)$ à la pression de 440 Pa et à la puissance de 100 W (la courbe en ligne continue désigne le profil moyen des deux températures, $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$)

Pour une pression d'azote de 440 Pa, l'allure des profils des températures rotationnelles obtenus est parallèle à celle de $I(1)$ hormis pour les abscisses inférieures à 0,1 m et 0,15 m respectivement pour une puissance de 100 W et de 50 W, où l'intensité des émissions du système (1) est très faible. L'absence des émissions du système (2) et l'intensité relativement importante des émissions du système (1) (figure B.III.15 et B.III.16), permettent de penser que, dans ces régions, l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ n'est pas principalement produite par impact électronique contrairement aux espèces $N_2(C^3\Pi_u)$ et $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$. Des mécanismes collisionnels entre les états électroniquement excités de la molécule d'azote, comme $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, sont probablement à l'origine de la production de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2)$. Il en résulte une augmentation de la température rotationnelle de cette espèce.

Pour $L > 0,1$ m et $L > 0,15$ m, respectivement, pour une puissance de 100 W et de 50 W, les valeurs des deux températures rotationnelles sont en bon accord et permettent de tracer un profil moyen de T_g dans chaque cas. En l'absence d'autres données expérimentales, nous avons considéré $T_r(1^+) \equiv T_g$ pour les abscisses où la mesure de $T_r(2^+)$ n'a pu être effectuée. Les profils de T_g ainsi estimés présentent un minimum et deux maxima localisés à des positions identiques. Le tableau B.III.5 rassemble les différentes valeurs estimées de T_g pour ces positions particulières ainsi qu'à l'abscisse 0,45 m située dans la zone de post-décharge.

Position (m)	L_i	L_{max1}	L_{min}	L_{max2}	L_f	
P_u (W)		$0,06 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$	0,22	0,35	0,45
50	380	490	380	650	400	300
100	460	650	380	950	650	350

Tableau B.III.5 : Valeurs estimées de T_g (K) pour les positions relatives aux maxima et minima pour des puissances de 50 W et 100 W ($P_{N_2} = 440$ Pa et $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min⁻¹)

Les valeurs de T_g augmentent avec la puissance utile transférée au plasma quelle que soit la position axiale, hormis pour L_{min} où les deux valeurs sont identiques.

2. 2. 4. Température vibrationnelle de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$

Le profil axial de $T_v(2^+)$, déduit des spectres d'émission du système (2^+) suivant la méthode explicitée à la section 2.2.1, est établi pour les différentes conditions de fonctionnement listées dans le tableau B.III.1.

- **Etude à la pression d'azote de 133 Pa**

La figure B.III.21 présente le profil de $T_v(2^+)$ pour la pression d'azote de 133 Pa et les puissances utiles de 50 W et 100 W.

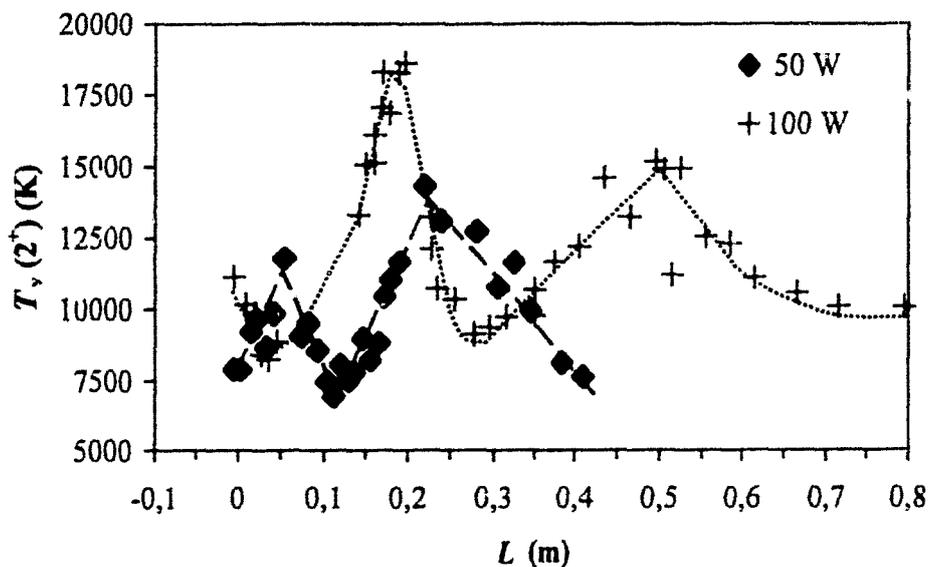


Figure B.III.21 : Profils axiaux de $T_v(2^+)$ pour des puissances de 50 et 100 W ($P_{N_2} = 133$ Pa et $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min⁻¹)

Quelles que soient les conditions de puissance considérées, les variations de $T_v(2^+)$ sont parfaitement similaires à celles de $I(1^+)$ et des températures rotationnelles des systèmes (1^+) et (2^+). Les valeurs de $T_v(2^+)$ obtenues aux différentes positions correspondant aux maxima et minima de $I(1^+)$ pour une puissance de 50 W et 100 W sont données, respectivement, par les tableaux B.III.3 et B.III.4

Les fortes variations des valeurs de $T_v(2^+)$, en particulier à haute puissance, témoignent des variations locales des champs électriques, induisant une répartition différente de la puissance dissipée le long de l'axe du flux.

• **Etude à la pression d'azote de 440 Pa**

Les profils de $T_v(2^+)$ pour une pression d'azote de 440 Pa et des puissances utiles de 50 W et 100 W sont présentés par la figure B.III.22.

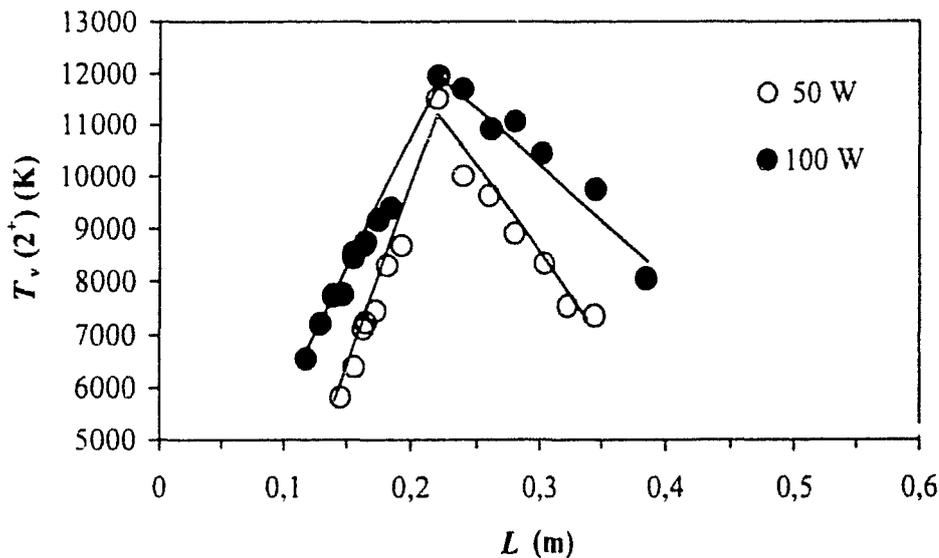


Figure B.III.22 : Profils axiaux de $T_v(2^+)$ pour des puissances de 50 et 100 W
 ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$)

L'allure des profils de $T_v(2^+)$ pour une pression de 440 Pa est similaire quelle que soit la puissance. Ces deux profils présentent les caractéristiques suivantes :

- une croissance linéaire, sensiblement plus rapide à faible puissance, jusqu'à la position L_{max} (0,22 m) située juste en sortie de l'hélice ; cette position correspond au maximum d'intensité des trois systèmes d'émission où les valeurs de $T_r(1^+)$ et $T_r(2^+)$ sont également maximales,
- en L_{max} , les valeurs de $T_v(2^+)$ sont $\sim 12\,000$ K pour les deux puissances,
- au delà de L_{max} , une décroissance linéaire, plus marquée à faible puissance, jusqu'à la fin de la cavité.

2. 3. Diagnostic du plasma de décharge dans le mélange azote - hydrogène

Contrairement au plasma de décharge dans l'azote pur, il ne nous a pas été possible de réaliser une étude par SOE dans le cas d'un plasma de décharge dans le mélange azote - hydrogène. Afin de connaître la température du gaz dans ce type de mélange, nous avons appliqué la méthode Optique Calorimétrique décrite au Chapitre IV de la partie A (page 95).

2. 3. 1. Dispositif expérimental

La figure B.III.23 présente le schéma du montage permettant la mesure de la température de la lame en Pyrex dans le plasma de décharge radio-fréquence.

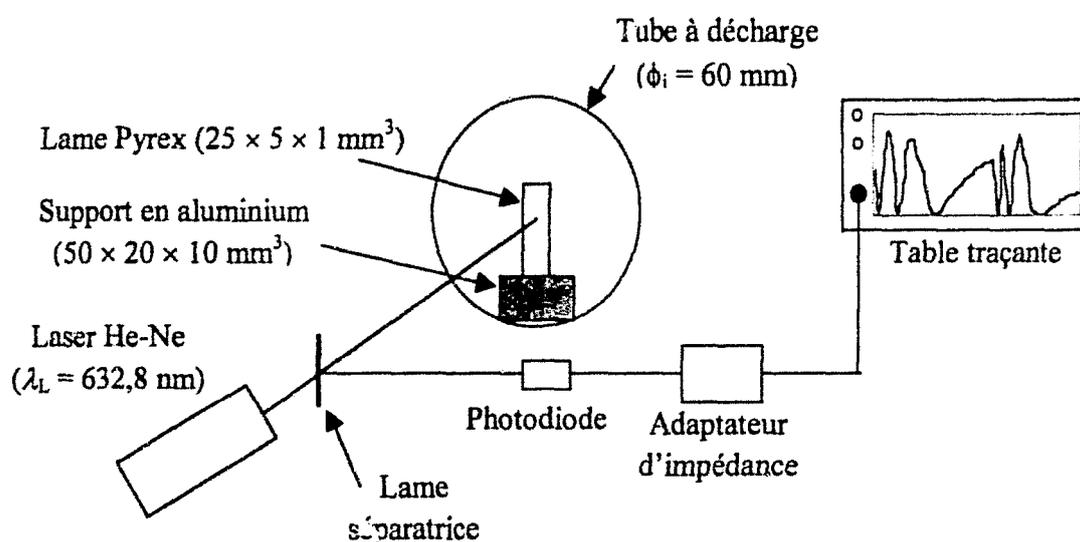


Figure B.III.23 : Schéma du montage permettant la détermination de T_L par la méthode Optique Calorimétrique dans le plasma de décharge radio-fréquence

Ce montage est quasi identique à celui utilisé dans le cas d'un plasma de post-décharge (figure B.III.1) hormis la mise en place de la lame interférométrique. Pour cela, un support en aluminium posé au fond du tube à décharge est employé. Les grandes dimensions du support au regard de celles de la lame permettent une bonne stabilisation de cette dernière, en particulier au cours du pompage. Pour toute l'étude, la lame est placée à 0,3 m de l'endroit où est transférée la puissance au plasma. De plus, le point de la lame touché par le faisceau laser est situé approximativement au centre du tube et donc désaxé par rapport à la lame elle-même.

2. 3. 2. Evolution temporelle de la température de la lame en fonction du pourcentage d'hydrogène

La figure B.III.24 montre l'évolution temporelle de la température de la lame déduite des interférogrammes pour différentes compositions du gaz. L'erreur sur la mesure de T_L est estimée à $\pm 5 \text{ K}$.

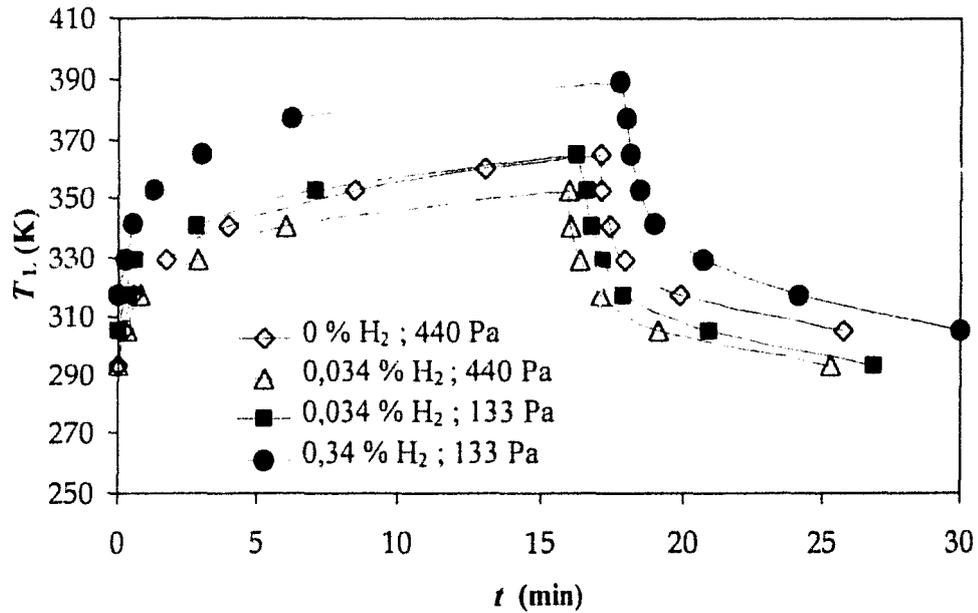


Figure B.III.24 : Evolution temporelle de la température de la lame pour un cycle de température à la position $L = 0,3$ m pour différentes compositions du mélange gazeux et conditions de pression ($P_u = 50$ W et $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min⁻¹)

Quelles que soient les conditions de décharge, les allures de T_L en fonction du temps sont parallèles. Durant la période de chauffage, la température de la lame augmente jusqu'à atteindre une valeur quasi-stationnaire au bout d'un temps long variant de 15 à 20 min suivant les conditions de pression et la composition du mélange gazeux. Lorsqu'on coupe la décharge, la lame refroidit jusqu'à la température ambiante.

Le tableau B.III.6 résume les différentes valeurs de T_L obtenues en fin de période de chauffage, lorsque l'équilibre est atteint entre T_L et T_g .

P_{N_2} (Pa)	% Hydrogène	T_L (K) ± 5 K
440	0	360
440	0,034	350
133	0,034	360
133	0,34	390

Tableau B.III.6 : Valeurs stationnaires de T_L à la position $L = 0,3$ m pour différentes compositions du mélange gazeux et conditions de pression ($P_u = 50$ W et $Q_{N_2} = 0,7$ NL.min⁻¹)

A la position $L = 0,3$ m, pour une pression d'azote de 440 Pa et une puissance de 50 W, les valeurs de $T_r(1^+)$ et $T_r(2^+)$ sont égales à 450 ± 50 K (figure B.III.19). L'écart significatif observé entre les deux méthodes (~ 50 K) peut s'expliquer par une légère influence du bloc d'aluminium sur la densité locale des électrons, ce qui conduit à une température plus faible. Dans l'état actuel du montage, cette étude interférométrique ne peut être utilisée pour comparaison avec les mesures spectroscopiques. De plus, il est nécessaire d'envisager un nouveau support afin d'effectuer les différents traitements dans des conditions plasmas non

perturbées. Néanmoins, ces résultats nous permettent d'apprécier l'influence de l'ajout d'hydrogène au flux d'azote. L'ajout d'un faible pourcentage d'hydrogène ($\leq 0,034\%$) influe dans la limite de précision de la mesure ($\pm 5\text{ K}$) sur la température de la lame (assimilée à celle du gaz) à cette position. Pour une pression de 133 Pa, l'ajout de 0,34 % d'hydrogène, augmente sensiblement la température de la lame. Notons que cette étude n'est rendue possible que grâce à la précision de la méthode. De plus, il est envisageable d'augmenter la sensibilité de cette dernière en déterminant de manière précise la température de référence (voir section 3.2 du Chapitre IV de la partie A, page 100) afin d'étudier plus finement les variations de la température du gaz en fonction de la composition du mélange gazeux.

3. Conclusion

La connaissance de la température du gaz est un paramètre essentiel pour envisager l'utilisation d'un plasma afin d'effectuer un traitement. Aussi, ce chapitre porte sur la détermination de la température du gaz de différents types de plasma par Spectroscopie Optique d'Emission et par la méthode Optique Calorimétrique.

En premier lieu, le plasma de post-décharge dans l'azote et dans le mélange azote - hydrogène est considéré. L'ajout d'hydrogène à l'azote, même en très faible quantité (0,005 %), a pour conséquence de faire disparaître l'ionisation Secondaire. Les molécules H_2 désexcitent par collision les espèces $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$, $\text{N}_2(\text{a}^1\Sigma_u^+)$ et $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, v)$. Les intensités ioniques et du premier système positif de l'azote diminuent fortement. En revanche, les émissions du deuxième système positif augmentent parallèlement à la production de l'espèce $\text{NH}(\text{A}^3\Pi)$. L'excitation de ces états radiatifs par impact électronique est favorisée par une augmentation du champ électrique de la décharge, nécessaire pour compenser les pertes en espèces chargées.

Dans la post-décharge, la température du gaz est déterminée au travers des températures de rotation de l'émetteur $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ et d'une lame plongée dans le plasma. Un écart significatif ($\sim 100\text{ K}$) est observé entre les deux mesures. L'ajout d'hydrogène au flux d'azote réduit probablement la durée de vie de l'état $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ de manière conséquente. Les modes translationnel et rotationnel n'ont donc plus le temps de se thermaliser induisant une augmentation de la température rotationnelle de l'espèce considérée. La température du gaz, déterminée par la méthode Optique Calorimétrique, est égale à $540 \pm 5\text{ K}$ dans le cas de mélanges gazeux $\text{N}_2 - 0,05\% \text{ H}_2$ et $\text{N}_2 - 0,1\% \text{ H}_2$. Ainsi, l'ajout d'hydrogène augmente légèrement la température du gaz qui est de l'ordre de $510 \pm 5\text{ K}$ dans le cas d'un plasma d'azote pur pour des conditions de pression et de puissance identique. Nous démontrons ainsi que la méthode Optique Calorimétrique peut être utilisée quel que soit le gaz plasmagène étudié, en présence et en absence d'émissions. A l'inverse, la Spectroscopie Optique d'Emission est fortement dépendante de la cinétique d'excitation de l'espèce considérée ce qui, en particulier, limite son utilisation appliquée à l'espèce $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ dans le cas d'un mélange azote - hydrogène. De plus, la méthode Optique Calorimétrique, de par sa précision ($\pm 5\text{ K}$) nettement supérieure à celle obtenue dans le cas de la détermination des températures rotationnelles ($\pm 50\text{ K}$) permet l'étude de l'influence de paramètres ne modifiant la température du gaz que de quelques dizaines de degrés Kelvin.

La seconde partie du chapitre, présente le diagnostic spectroscopique d'un plasma de décharge radio-fréquence dans l'azote et le mélange azote - hydrogène. L'emploi d'une cavité hélicoïdale, constituée d'une hélice entourée d'un tube coaxial, comme source à plasma, constitue une originalité. Cette cavité permet de confiner l'énergie électromagnétique dans la zone centrale de l'hélice. Dans l'azote pur, les profils axiaux, d'une part, des intensités des premier et deuxième systèmes positifs de l'azote et du premier système négatif de l'ion et, d'autre part, des températures rotationnelles des états $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$ sont établis aux pressions de 133 et 400 Pa et pour des puissances de 50 et 100 W. De plus, pour chaque condition, le profil axial de la température vibrationnelle de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$ est tracé.

Pour l'ensemble des conditions de fonctionnement considérées, les températures rotationnelles des espèces $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$ se valident mutuellement, permettant de tracer un profil moyen de la température du gaz.

A basse pression, les profils de températures rotationnelles et vibrationnelle sont parallèles au profil des émissions de l'ion et témoignent d'une cinétique complexe. Une étude plus poussée, comme la détermination des champs locaux à l'intérieur de la cavité, est nécessaire pour approfondir la cinétique du plasma.

Pour une pression d'azote de 440 Pa, l'évolution axiale des températures rotationnelles est similaire à celle des intensités des trois systèmes d'émission, hormis pour les abscisses inférieures à 0,1 m et 0,15 m respectivement pour une puissance de 100 W et de 50 W. Dans cette dernière zone, la température rotationnelle de l'émetteur $N_2(B^3\Pi_g)$ présente un maximum. Ce fait et l'absence des émissions du deuxième système positif de la molécule laissent penser que l'espèce $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2)$ est produite préférentiellement par des mécanismes collisionnels entre des états électroniquement excités de la molécule d'azote, comme $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.

La méthode Optique Calorimétrique a été utilisée pour déterminer la température du gaz dans différents mélanges azote - hydrogène. L'emploi d'un support en aluminium perturbe le plasma, induisant une diminution de la température du gaz. Néanmoins, de par la précision de la méthode, les mesures réalisées permettent d'apprécier l'évolution de la température lors de l'ajout d'hydrogène. En effet, la température du gaz augmente au maximum de 30 K pour un pourcentage d'hydrogène ajouté au flux d'azote de 0,34 %. Ce résultat confirme la faible variation de la température en fonction du pourcentage d'hydrogène observée dans le cas d'un plasma micro-onde.

Afin de compléter cette étude du milieu plasma, il serait nécessaire de déterminer la densité des atomes d'azote par Fluorescence Induite par Laser à deux photons, d'une part, dans le cas d'un plasma de décharge radio-fréquence, et, d'autre part, en fonction du pourcentage d'hydrogène ajouté au flux d'azote pour les plasmas micro-onde et radio-fréquence. Néanmoins, les données relatives à la température du gaz établies dans ce chapitre vont nous permettre de choisir un type de plasmas et des conditions de fonctionnement adaptés au procédé de nitruration du verre de métaphosphate de sodium. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre IV

Traitement par plasmas du verre de métaphosphate de sodium

Le diagnostic spectroscopique des différents milieux plasmas a été réalisé, en particulier, au travers de la connaissance de la température du gaz dans certaines conditions. Connaissant ce paramètre, nous avons effectué différentes études dans le but de nitrurer la surface du verre de métaphosphate de sodium afin d'améliorer la durabilité chimique de ce verre. Les différents résultats obtenus par traitement plasmas font l'objet de ce chapitre.

La première partie porte sur le traitement des échantillons de NaPO_3 par plasmas de post-décharge micro-onde dans l'azote et le mélange azote - hydrogène. L'influence du temps de traitement et de la composition du gaz plasmagène sur l'efficacité du traitement est étudiée. Pour cela, les échantillons traités sont caractérisés par XPS.

Dans une deuxième partie, nous présentons les résultats de traitements assistés par plasmas de décharge radio-fréquence dans l'azote et le mélange azote - hydrogène. L'efficacité du traitement est évaluée grâce à l'analyse des spectres ATR.

1. Traitements par plasmas de post-décharge micro-onde dans l'azote et le mélange azote - hydrogène

Le dispositif expérimental utilisé est celui présenté par la figure B.III.1 (page 188). Les échantillons sont analysés juste après traitement par la technique XPS. Pour toute l'étude, la puissance utile micro-onde, la pression d'azote ou totale du gaz et le débit d'azote sont fixés tels que :

$$\bullet P_u = 300 \text{ W}, P_{\text{N}_2} \text{ ou } P_T = 440 \text{ Pa et } Q_{\text{N}_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$$

1. 1. Influence du temps de traitement

Cette étude a été réalisée uniquement dans le cas d'un traitement par plasma d'azote pur. La température du gaz, à la position où sont placés les échantillons ($L = 0,17 \text{ m}$), est égale à $500 \pm 50 \text{ K}$. Juste après traitement, les échantillons de NaPO_3 sont analysés en émergence normale à l'aide du spectromètre [1] (Chapitre II, page 175). Le photopic du carbone C 1s interfère avec une raie Auger du sodium et nous n'avons donc pas d'information sur cet élément, induisant, comme nous l'avons vu dans le cas d'un échantillon non traité et analysé avec le spectromètre [2], une couche de contamination en surface de nos échantillons (tableau B.II.4, page 179). De plus, les résultats quantitatifs obtenus varient légèrement d'un spectromètre à l'autre, nous avons également analysé un échantillon non traité, élaboré le même jour que les deux échantillons traités pour $t_T = 0,5$ et 2h. Notons que le traitement plasma d'une durée de 25 h a demandé plusieurs jours de traitement, l'échantillon étant laissé sous atmosphère d'azote pendant la nuit.

1. 1. 1. Composition atomique des échantillons traités

Le tableau B.IV.1 donne les énergies de liaison correspondant aux différents éléments détectés par l'analyse XPS et les compositions atomiques des échantillons déduites des aires des photopics suivant l'équation (B.II.2) (page 175). L'incertitude sur les rapports n_X/n_P est de 5 % hormis sur la valeur du rapport n_N/n_P qui est faible. Pour ce dernier rapport, l'incertitude est estimée à 10 %.

		$E_i(X, n_{ij})$ (eV)	n_X/n_P			
t_T (h)			0	0,5	2	25
E L E M E N T ($X_{n_{ij}}$)	Na 1s	1072,1	0,69	1,24	1,57	1,69
	O 1s	534,0 532,1	2,53	2,53	2,54	2,63
	Rapport : BO / NBO ($\pm 0,05$)		0,52	0,60	0,45	0,46
	N 1s	399,0 400,5	n.d.*	n.d.*	0,04	0,02
	P 2p (référence en énergie)	134,9	1,00	1,00	1,00	1,00

* n.d. : non détecté

Tableau B.IV.1 : Résultats XPS pour des échantillons de $NaPO_3$ non traité et traités par plasma de post-décharge d'azote pur pendant 0,5, 2 et 25 h ($P_u = 300$ W, $P_{N_1} = 440$ Pa et $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹ ; $\Theta = 90^\circ$)

Les analyses XPS révèlent donc la présence d'atomes d'azote en surface pour des temps de traitements de 2 et 25 h. Le rapport n_N/n_P est plus faible dans le cas d'un temps de traitement long, ce qui constitue un résultat surprenant. Cette évolution semble indiquer que les atomes d'azote sont, dans un premier temps, greffés en surface puis décapés par le plasma. Pour confirmer cette hypothèse, il serait nécessaire d'effectuer des traitements pour des temps intermédiaires.

1. 1. 2. Photopics de l'atome d'oxygène

La figure B.IV.1 représente les photopics de l'oxygène O 1s des échantillons de $NaPO_3$ traités pendant 0,5, 2 et 25 h et comparés à celui d'un échantillon non traité. Quel que soit le temps de traitement, le photopic O 1s peut être décomposé en deux gaussiennes correspondant aux contributions des oxygènes pontants et non pontants. Les énergies de liaison de ces gaussiennes sont identiques à celles obtenues pour un échantillon de référence, soit $532,1 \pm 0,2$ eV et $534,0 \pm 0,2$ eV.

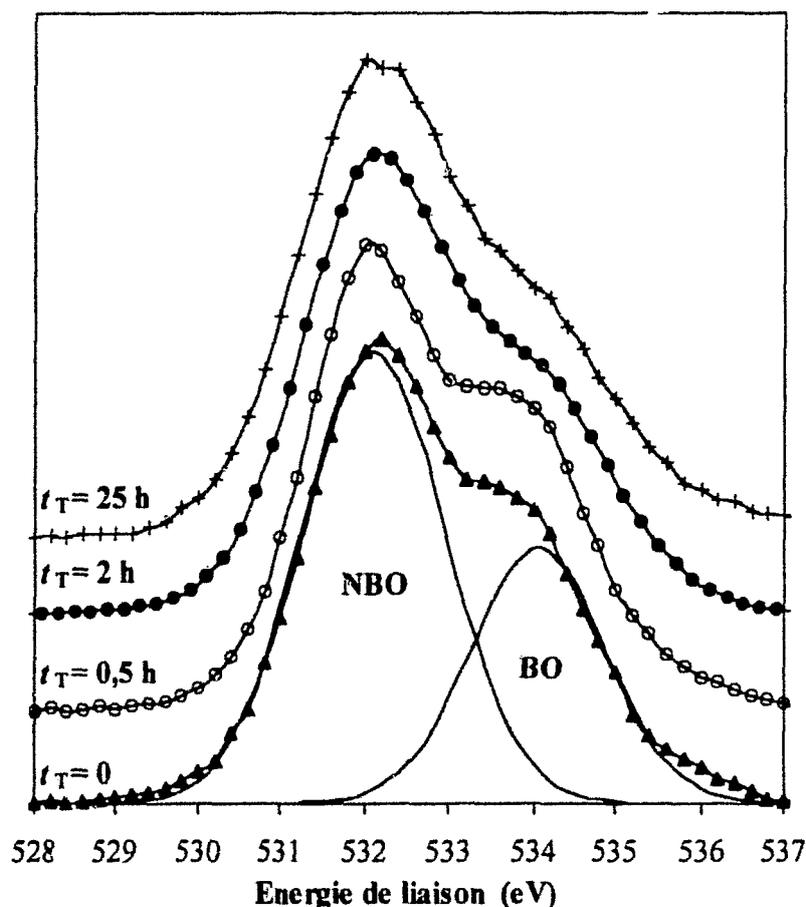


Figure B.IV.1 : Photopics O 1s d'échantillons NaPO_3 non traité et traités par plasma de post-décharge d'azote pendant 0,5, 2 et 25 h ($P_u = 300 \text{ W}$, $P_{\text{N}_2} = 440 \text{ Pa}$ et $Q_{\text{N}_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$; les lignes continues représentent la décomposition du photopic O 1s obtenue pour l'échantillon non traité)

Pour $t_T = 0,5 \text{ h}$, compte tenu de l'incertitude expérimentale sur la détermination du rapport BO/NBO, nous pouvons considérer que ce rapport n'évolue pas après ce traitement. L'absence d'atomes d'azote en surface pour ce temps de traitement renforce ce fait. De manière analogue, la proportion relative d'atomes d'oxygène pontants est considérée comme constante pour $t_T = 2$ et 25 h . Bien que la forte incertitude sur les valeurs du rapport BO/NBO ne permet pas d'affirmer que les valeurs de ce rapport diminuent lorsque le temps de traitement augmente, l'allure des photopics évoluant dans ce sens, nous pouvons considérer que pour les temps de traitement de 2 et 25 h, le rapport BO/NBO diminue en comparaison aux rapports obtenus pour un échantillon non traité ou traité durant 0,5 h. En accord avec l'équation (B.I.2) (page 171), permettant de prédire l'évolution du rapport BO/NBO en fonction du greffage d'atomes d'azote en surface, la proportion relative d'atomes d'oxygène pontants diminue lorsque le rapport $n_{\text{N}}/n_{\text{P}}$ augmente. Cette évolution indique que l'environnement chimique des oxygènes a été modifié par le traitement plasma d'azote pour $t_T = 2$ et 25 h et en particulier par le greffage d'atomes d'azote en surface.

1. 1. 3. Photopics de l'atome d'azote

Le spectre XPS des électrons N 1s est très large (largeur totale à mi-hauteur ~ 3,5 eV) et doit donc être décomposé au minimum en deux contributions. Compte tenu du faible rapport n_N/n_P , la décomposition des photopics N 1s en deux gaussiennes de largeur à mi-hauteur ~ 2,1 eV et centrées aux énergies de 399,0 et 400,5 eV est une solution acceptable. En accord avec les attributions données dans la littérature et résumées dans le tableau B.II.3 (page 177), ces deux valeurs d'énergie de liaison correspondent aux atomes d'azote respectivement du type tripointant $>N-(N_2)$ et $-NH-(N_3)$. La différence d'énergie de 1,5 eV est en bon accord avec les résultats obtenus pour le verre $LiPO_3 \cdot xN_x$ par Kang et Day (tableau B.II.3) [Kang 90]. Néanmoins, il est possible que des espèces du type $-NH_x$ avec $x > 1$ (N_4) et/ou NO (noté N_5 , $E_l \sim 402$ eV) soient également présentes à la surface du verre. Elles sont à la limite de détection du spectromètre. En revanche, contrairement à un traitement sous atmosphère d'ammoniac, les atomes d'azote dipontants sous la forme $-N = (E_l \sim 397,6$ eV) ne sont pas présents. La figure B.IV.2 montre les photopics correspondant aux électrons 1s des atomes d'azote greffés après 2 et 25 h de traitement. Dans les deux cas, le rapport N_2 / N_3 est de l'ordre de 0,55.

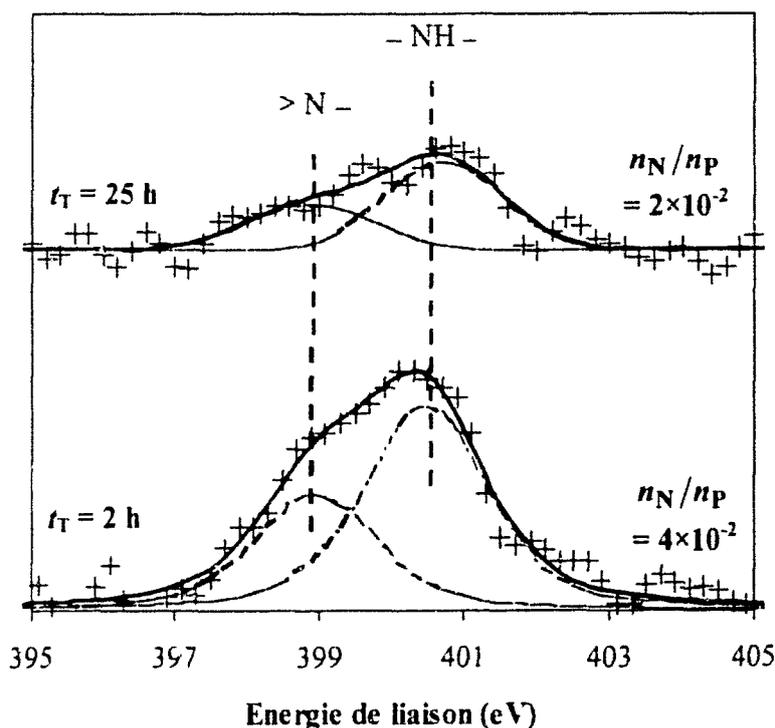


Figure B.IV.2 : Décomposition des photopics N 1s d'échantillons $NaPO_3$ traités par plasma de post-décharge d'azote pendant 2 et 25 h ($P_u = 300$ W, $P_{N_2} = 440$ Pa et $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹ ;

les lignes en pointillées représentent les deux composantes gaussiennes)

Au regard de ces résultats, nous avons fixé le temps de traitement pour les différentes études ultérieures à 2 h.

1. 2. Influence de la composition du gaz plasmagène

Nous avons ajouté des faibles quantités d'hydrogène au flux d'azote dans le but, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, d'augmenter la densité d'atomes d'azote et la température du gaz ($T_g = 540 \pm 5$ K pour des mélanges $N_2 - x \% H_2$ avec $x < 0,1$) sans toutefois dépasser la température de transition vitreuse ($T_g = 563$ K). Les échantillons de $NaPO_3$ sont traités pendant deux heures par plasma de post-décharge dans des mélanges $N_2 - x \% H_2$ avec x variant de 0,034 à 0,5.

Pour cette étude, nous avons réalisé une analyse angulaire de manière à étudier l'incidence du traitement en 'super surface' et dans les couches plus profondes. Ainsi, pour chaque échantillon traité, une analyse XPS est effectuée à l'aide du spectromètre [2] (page 175) en émergence normale et à 10° .

1. 2. 1. Composition atomique des échantillons traités

Le tableau B.IV.2 présente les compositions atomiques des échantillons nitrurés et le rapport n_{Na1s}/n_{Na2s} déduits de l'analyse XPS en émergence normale et à $\Theta = 10^\circ$ en fonction du pourcentage d'hydrogène ajouté au flux d'azote.

Composition du gaz plasmagène	Θ	Composition chimique de l'échantillon*	n_{Na1s}/n_{Na2s}
N ₂ pur	90°	Na 1,12 P 1 O 2,78 N 0,008 C 0,15	1,03
	10°	Na 1,06 P 1 O 2,78 N 0,012 C 0,69	0,71
N ₂ - 0,034 %H ₂	90°	Na 0,97 P 1 O 2,41 N 0,104 C 0,16	1,00
	10°	Na 1,00 P 1 O 2,16 N 0,232 C 0,55	0,77
N ₂ - 0,05 %H ₂	90°	Na 1,00 P 1 O 2,48 N 0,071 C 0,11	0,93
	10°	Na 0,96 P 1 O 2,24 N 0,137 C 0,39	0,75
N ₂ - 0,5 %H ₂	90°	Na 1,11 P 1 O 2,72 N 0,009 C 0,19	1,07
	10°	Na 1,06 P 1 O 2,48 N 0,018 C 0,74	0,74

* le rapport n_{Na1s}/n_{Na2s} est déterminé à partir de l'aire du photopic Na 2s

Tableau B.IV.2 : Compositions chimiques et rapports n_{Na1s}/n_{Na2s} déduits des photopics XPS obtenus en analyse à $\Theta = 90^\circ$ et 10° pour des échantillons de $NaPO_3$ traités par plasmas de post-décharge dans le cas de différents mélanges azote - hydrogène ($P_u = 300$ W, P_N , ou $P_T = 440$ Pa et $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹)

Les échantillons présentent tous après traitement une couche de contamination au carbone dont le photopic C 1s est centré à $285,0 \pm 0,2$ eV. Le pourcentage atomique de cet élément est de l'ordre de 2 – 3 at.% pour une analyse en émergence normale et 11 – 13 at.% pour $\Theta = 10^\circ$. Ces valeurs sont notablement plus faibles que pour un échantillon de référence (~ 15 at.% et 36 at.% respectivement pour $\Theta = 90^\circ$ et 10°). Les valeurs du rapport $n_{\text{Na}1s}/n_{\text{Na}2s}$, quel que soit le type de traitement, sont proches de l'unité en surface et de 0,75 en 'super surface'. Ces valeurs traduisent le fait que la contribution de la couche de pollution dans l'analyse à incidence normale est négligeable. En revanche, le défaut de sodium en 'super surface' est dû à la couche de contamination carbonée. En appliquant l'équation (B.II.4) (page 180), permettant de calculer à partir du rapport des aires des photopics Na 1s et Na 2s l'épaisseur de cette couche, nous obtenons des valeurs de l'ordre de 1,5 Å au lieu d'environ 10 Å dans le cas d'un échantillon non traité (section 2.1.3 du Chapitre II, page 177). Ainsi, le traitement par plasma quelle que soit la composition du gaz plasmagène a un effet décontaminant au niveau de la surface du verre.

Quel que soit le mélange gazeux, les valeurs du rapport $n_{\text{N}}/n_{\text{P}}$ diminuent approximativement d'un facteur 2 entre l'analyse à $\Theta = 10^\circ$ et 90° . Ainsi, les atomes d'azote sont en quantité supérieure dans les couches les plus externes du solide. De plus, le rapport $n_{\text{N}}/n_{\text{P}}$ atteint un maximum pour un mélange $\text{N}_2 - 0,034\% \text{ H}_2$ puis décroît lorsque le pourcentage d'hydrogène augmente. Cette composition du gaz plasmagène serait, à priori, la plus efficace.

Dans le cas d'un traitement par plasma d'azote pur, nous observons une quantité d'atomes d'azote greffés ($n_{\text{N}}/n_{\text{P}} = 0,008$) 5 fois plus faible que pour le traitement présenté à la section précédente ($n_{\text{N}}/n_{\text{P}} = 0,04$, tableau B.IV.1). Cette moindre efficacité du traitement plasma pourrait s'expliquer par la présence de la couche de contamination carbonée. En effet, le carbone de pollution provient entre autre de l'air ambiant et il est, de ce fait, difficilement maîtrisable. Des variations du rapport $n_{\text{C}}/n_{\text{P}}$ d'un échantillon à l'autre avant traitement, pourrait réduire l'efficacité du traitement plasma. Il se peut également que cette couche carbonée soit plus aisément réduite par le biais de molécules CH_x éliminées par pompage. Il ne nous a pas été possible de confirmer ces hypothèses.

1. 2. 2. Evolution du pourcentage d'atomes d'azote greffés et incidence sur les atomes d'oxygène

Les figures B.IV.3 et B.IV.4 montrent l'évolution des rapports $n_{\text{N}}/n_{\text{P}}$ et BO/NBO obtenus par analyses XPS respectivement en émergence normale et à $\Theta = 10^\circ$ suivant le pourcentage d'hydrogène ajouté au flux d'azote.

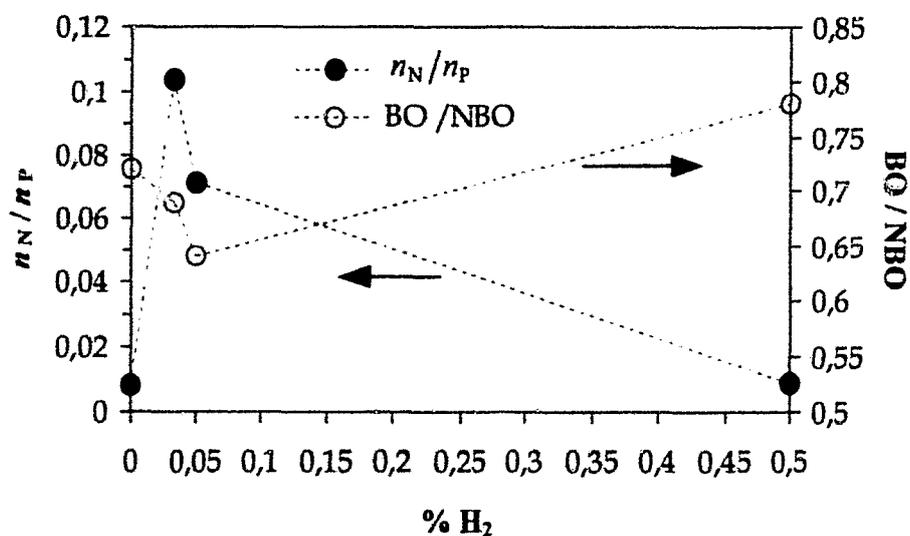


Figure B.IV.3 : Evolution des rapports n_N/n_P et BO/NBO obtenus par analyses XPS en émergence normale d'échantillons traités pendant 2 h en fonction du pourcentage d'hydrogène ($P_u = 300 W$, P_{N_2} ou $P_T = 440 Pa$ et $Q_{N_2} = 1,5 NL.min^{-1}$)

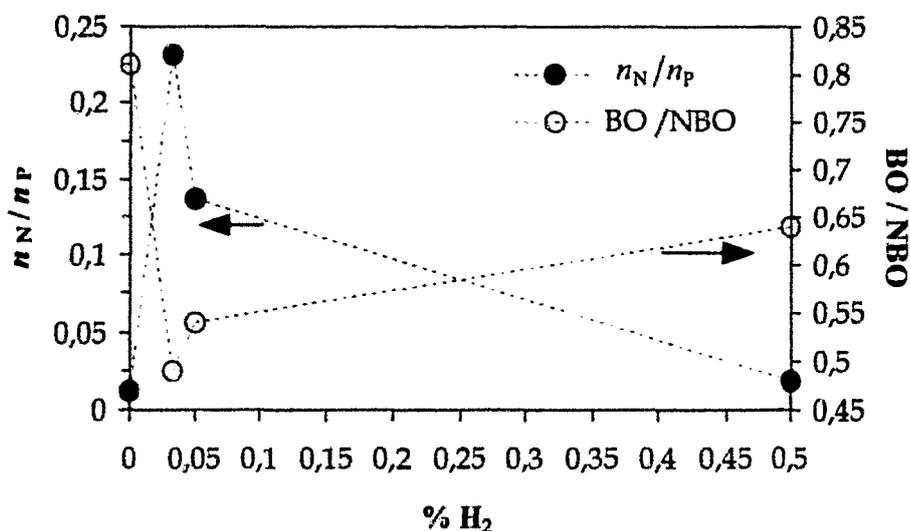


Figure B.IV.4 : Evolution des rapports n_N/n_P et BO/NBO obtenus par analyses XPS en émergence à $\Theta = 10^\circ$ d'échantillons traités pendant 2 h en fonction du pourcentage d'hydrogène ($P_u = 300 W$, P_{N_2} ou $P_T = 440 Pa$ et $Q_{N_2} = 1,5 NL.min^{-1}$)

Pour $\Theta = 90^\circ$ et 10° , les valeurs obtenues pour le rapport BO / NBO sont notablement supérieures à celles d'échantillons de métaphosphate de sodium non traité analysés par le spectromètre [2], pour lesquels $BO / NBO = 0,53 \pm 0,05$ (tableau B.II.4, page 179). Ce résultat est en opposition avec la décroissance de ce rapport observé dans le cas d'un échantillon traité par plasma d'azote pur et analysé à l'aide du spectromètre [1] où la valeur du rapport BO/NBO diminuait de $0,52 \pm 0,05$ pour l'échantillon de référence à $0,45 \pm 0,05$ pour l'échantillon traité par plasma pendant deux et 25 heures (figure B.IV.1, page 217). Ce constat reste, pour l'heure, sans explication. On peut tout au plus suggérer un mécanisme de substitution des atomes d'oxygène non pontants par des atomes d'azote. De plus, les valeurs des rapports n_O/n_P et BO / NBO sont systématiquement plus faibles en 'super surface' qu'en surface indiquant un appauvrissement des atomes d'oxygène et une réticulation plus faible dans les couches les plus externes du solide. Ceci peut être lié à la rupture de liaisons pontantes sous l'effet du milieu réactionnel gazeux. Néanmoins, pour les différentes compositions du gaz plasmagène, le rapport BO / NBO diminue lorsque le rapport n_N/n_P augmente et inversement. Cette tendance permet de penser que la valeur du rapport BO / NBO est probablement supérieure à la valeur théorique de 0,50 d'une composition de métaphosphate du fait d'une importante couche de pollution en surface du verre. Pour pallier à ce problème, il aurait fallu pouvoir analyser les échantillons avant chaque traitement de manière à connaître leur composition exacte, particulièrement la teneur en carbone, ainsi que la valeur du rapport BO / NBO. Or, ce type d'analyse n'est pas réalisable, compte tenu du fait que, comme nous l'avons mentionné à la section 2.1.3 du Chapitre II (page 177), l'analyse XPS dégrade les échantillons de $NaPO_3$.

Le rapport BO / NBO est plus faible en 'super surface' qu'en surface en accord avec des valeurs supérieures du rapport n_N/n_P , ce qui va dans le sens d'un mécanisme de substitution des atomes d'oxygène par les atomes d'azote à la surface du solide. Ainsi, les rapports BO / NBO et n_N/n_P sont intimement liés. Le traitement par plasma, quel que soit le pourcentage d'hydrogène, modifie la surface du verre. Il est à présent nécessaire de déterminer les différentes formes d'atomes d'azote présentes, afin d'affiner notre analyse qualitative des mécanismes de substitution possibles.

1. 2. 3. Photopics de l'atome d'azote

- *Décomposition des photopics N 1s*

Les largeurs à mi-hauteur des photopics N 1s obtenus varient d'environ 3,5 eV à 5 eV indiquant la présence de deux ou trois espèces azotées. Ainsi, suivant la composition du gaz, les spectres N 1s ont été décomposés en deux ou trois gaussiennes (largeur à mi-hauteur de chaque gaussienne égale à $2,0 \pm 0,1$ eV).

La figure B.IV.5 représente les photopics N 1s d'un échantillon traité par plasma d'azote ($P_u = 300$ W, $P_{N_2} = 440$ Pa et $Q_{N_2} = 1,5$ NL.min⁻¹) obtenus par analyses XPS en émergence normale et à $\Theta = 10^\circ$.

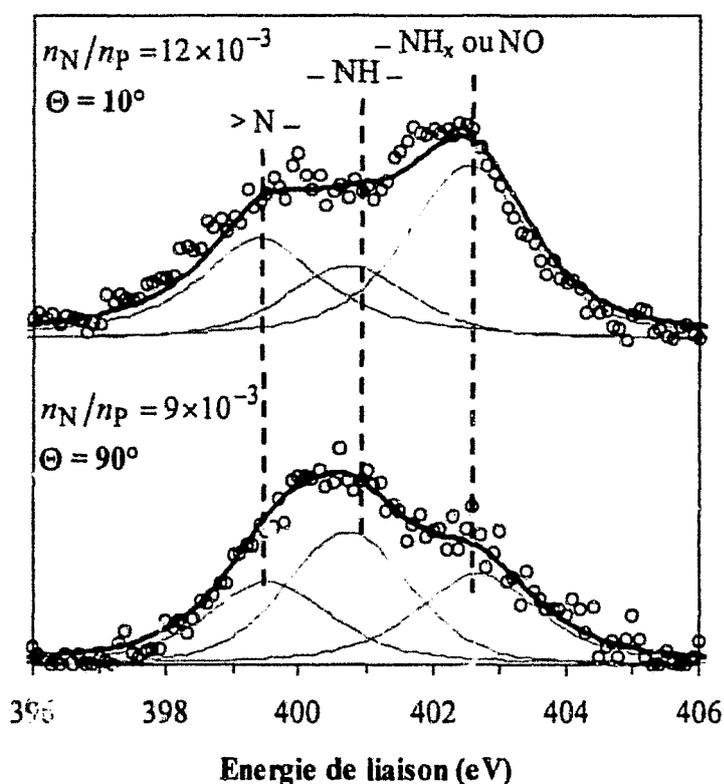


Figure B.IV.5 : Photopics N 1s d'un échantillon traité par plasma d'azote ($P_a = 300\text{ W}$, $P_{N_2} = 440\text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 1,5\text{ NL.min}^{-1}$) obtenus par analyse XPS en émergence normale et à $\Theta = 10^\circ$ (les lignes en pointillées représentent les trois composantes gaussiennes attribuées aux atomes d'azote de la forme $>N-$ (N_2), $-NH-$ (N_3) et $-NH_x$ et/ou NO (N_4 et/ou N_5))

Les photopics N 1s présentés par la figure B.IV.5 ont été décomposés en trois gaussiennes centrées à 399,5, 400,7 et 402,7 eV. Ces valeurs d'énergie de liaison sont attribuées respectivement aux états de liaison de l'azote tripointant $>N-$, $-NH-$ et $-NH_x$ et/ou NO . Dans le cas des autres types de traitement, les photopics N 1s obtenus sont similaires. On remarque l'absence de la liaison du type $-N=$ d'énergie $\sim 397,8\text{ eV}$, comme pour un traitement dans l'azote pur.

- **Proportion des différentes formes chimiques de l'azote**

Les figures B.IV.6 et B.IV.7 montrent le pourcentage relatif de ces formes chimiques de l'azote suivant la composition du gaz plasmagène respectivement dans le cas d'une analyse XPS en émergence normale et à $\Theta = 10^\circ$.

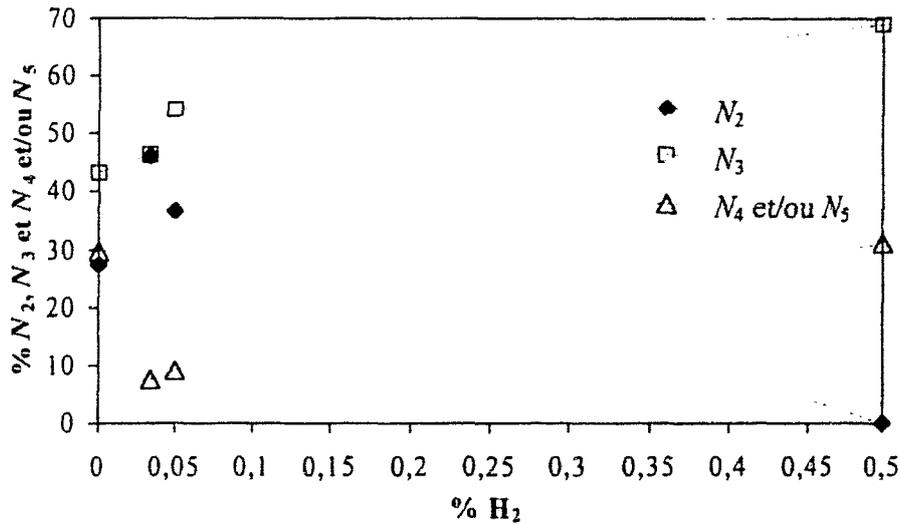


Figure B.IV.1 : Pourcentage relatif des états de liaison de l'azote $>N$ (N_2), $-NH$ (N_3) et $-NH$ et/ou NO (N_4 et/ou N_5) déduits des photopics $N 1s$ obtenus en émergence normale en fonction du pourcentage d'hydrogène ($P_u=300 W$, P_{N_1} ou $P_T=440 Pa$ et $Q_{N_2}=1,5 NL.min^{-1}$)

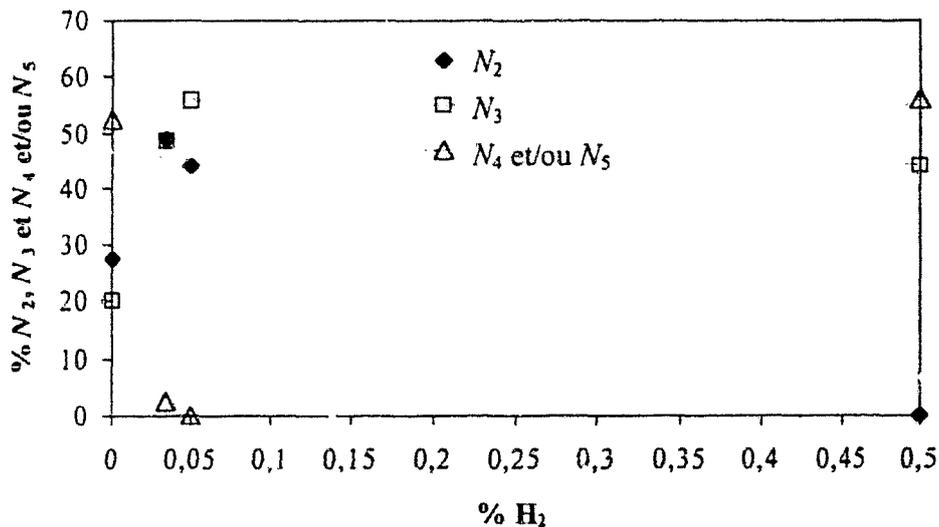


Figure B.IV.7 : Pourcentage relatif des états de liaison de l'azote $>N$ (N_2), $-NH$ (N_3) et $-NH_x$ et/ou NO (N_4 et/ou N_5) déduits des photopics $N 1s$ obtenus en émergence à $\Theta = 10^\circ$ en fonction du pourcentage d'hydrogène ($P_u=300 W$, P_{N_1} ou $P_T=440 Pa$ et $Q_{N_2}=1,5 NL.min^{-1}$)

Quel que soit le mélange utilisé, la proportion d'atomes d'azote du type N_2 varie peu suivant l'angle d'émergence, Θ . Ces atomes sont donc répartis de manière relativement homogène au niveau des premières couches de l'échantillon. De plus, la proportion des atomes d'azote tripointants (type N_2) est maximale pour la composition gazeuse $N_2 - 0,034 \% H_2$ (tableau B.IV 2), ce qui correspond également, comme nous l'avons vu, à une quantité globale d'atomes d'azote maximale. En revanche, lors d'un traitement par plasma $N_2 - 0,5 \% H_2$, ce type de liaison n'est pas détecté.

Quel que soit le traitement réalisé, les atomes d'azote du type N_3 et N_4 ne sont pas corrélés. Ce comportement peut indiquer que le pic observé à 402,7 eV est plus lié à une liaison du type NO (N_5). Néanmoins, par la suite, en l'absence de certitude, nous continuons à attribuer ce pic aux liaisons N_4 et/ou N_5 .

L'analyse en émergence normale montre que lorsque le pourcentage d'hydrogène augmente, la proportion des atomes d'azote du type N_3 augmente en surface. Le pourcentage d'atomes d'azote dans les environnements de types N_4 et/ou N_5 est significatif dans le cas d'un plasma d'azote pur et du mélange $N_2 - 0,5\% H_2$. Cette tendance est amplifiée en 'super surface' ($\Theta = 10^\circ$). Dans le cas de traitement par plasmas $N_2 - 0,034$ et $0,05\% H_2$, ce type de liaison est en de faibles proportions ($< 10\%$) au niveau des couches les plus externes de l'échantillon nitruré. Notons que pour un ajout de $0,05\% H_2$ au flux d'azote, il y a en 'super surface' pas ou très peu d'atomes d'azote greffés de ce type. De manière générale, en rapprochant les évolutions des rapports n_N/n_P et BO/NBO (respectivement figures B.IV.3 et B.IV.4) et les pourcentages relatifs des différents états de liaison de l'azote, nous pouvons également remarquer que les liaisons tripointantes (N_2) et un rapport n_N/n_P élevé sont assez bien corrélées avec une faible densité des liaisons du type N_4 et/ou N_5 et un rapport BO/NBO .

Ces observations semblent en accord avec le schéma de formation de la couche nitrurée ($R_{B,2}$), ($R_{B,3}$) et ($R_{B,4}$), énoncé à la section 2.3.3 du Chapitre I (pages 170 et 171). En revanche, le mécanisme de formation de liaisons $P = N$, donné par la réaction ($R_{B,5}$), n'est visiblement pas induit par le traitement plasma actuel.

- **Décapage par bombardement ionique**

La figure B.IV.8 représente les photopics $N\ 1s$ d'un échantillon traité par plasma $N_2 - 0,05\% H_2$ obtenu avant et après décapage par bombardement ionique Ar^+ pendant 2 min 30 s.

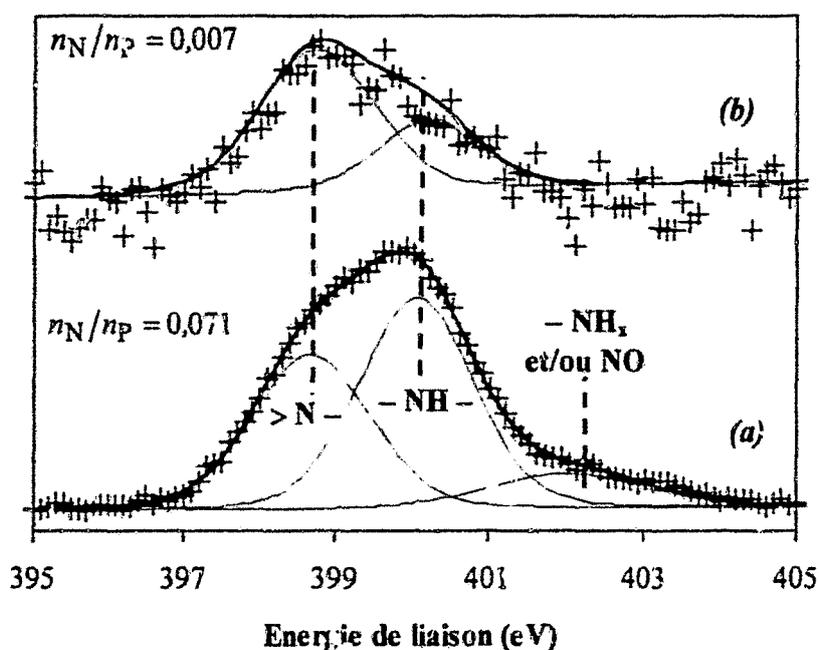


Figure B.IV.8 : Photopics $N\ 1s$ d'un échantillon de $NaPO_3$ traité par plasma $N_2 - 0,05\% H_2$ ($P_u = 300\ W$, $P_T = 440\ Pa$ et $Q_{N_2} = 1,5\ NL.min^{-1}$) analysé par XPS en émergence normale avant (a) et après décapage par bombardement ionique Ar^+ pendant 2 min 30 s (b)

Après décapage, le rapport n_N/n_P diminue d'un facteur dix. Les atomes d'azote du type N_4 et/ou N_5 disparaissent et les atomes d'azote tripointants deviennent prépondérants par rapport aux atomes du type N_3 . Ce fait renforce les conclusions de l'analyse angulaire précédente. En effet, les atomes d'azote dans les états de liaison du type $-NH-$, $-NH_x$ et/ou NO sont essentiellement greffés en 'super surface' du solide. En revanche, les atomes d'azote tripointants sont 'incorporés' relativement plus profondément dans l'échantillon de $NaPO_3$, ce qui est cohérent.

Il ne nous a pas été possible d'effectuer une analyse semblable sur des échantillons traités par une autre composition du gaz plasmagène. Néanmoins, il est probable, au regard des résultats précédents, qu'un échantillon traité par plasma $N_2 - 0,034 \% H_2$ présente un comportement similaire.

1. 3. Etude au vieillissement

Cette étude a été réalisée sur un échantillon traité par plasma $N_2 - 0,034 \% H_2$ pendant deux heures. En effet, cette composition du gaz plasmagène est la plus efficace d'après les résultats des analyses XPS montrées précédemment. L'échantillon est analysé juste après traitement par plasma, puis conservé sous atmosphère à humidité contrôlée de 30 %.

Le tableau B.IV.3 présente les compositions atomiques et les rapports n_{Na1s}/n_{Na2s} de l'échantillon nitruré par plasma $N_2 - 0,034 \% H_2$ déduits de l'analyse XPS en émergence normale et à $\Theta = 10^\circ$ en nombre de jours de vieillissement à 30 % d'humidité noté: J.

Nombre de jours (noté J)	Θ	Composition chimique de l'échantillon*	n_{Na1s}/n_{Na2s}	d_c (Å)
0	90°	Na 0,97 P 1 O 2,41 N 0,104 C 0,16	1,00	0,0
	10°	Na 1,00 P 1 O 2,16 N 0,232 C 0,55	0,77	1,2
1	90°	Na 1,08 P 1 O 2,24 N 0,127 C 0,28	0,98	0,6
	10°	Na 1,03 P 1 O 2,06 N 0,240 C 0,87	0,67	1,9
3	90°	Na 1,02 P 1 O 2,32 N 0,108 C 0,35	0,94	1,7
	10°	Na 1,05 P 1 O 2,20 N 0,169 C 1,39	0,60	2,5
23	90°	Na 1,05 P 1 O 2,55 N 0,065 C 0,58	0,88	3,5
	10°	Na 1,03 P 1 O 2,36 N 0,147 C 2,26	0,47	3,6

* le rapport n_{Na1s}/n_{Na2s} est déterminé à partir de l'aire du photopeak Na 2s

Tableau B.IV.3 : Compositions chimiques et rapports n_{Na1s}/n_{Na2s} d'un échantillon de $NaPO_3$ traité par plasma de post-décharge $N_2 - 0,034 \% H_2$ ($P_u = 300 W$, $P_T = 440 Pa$ et $Q_{N_2} = 1,5 NL.min^{-1}$) déduits des photopies XPS obtenus en analyse à $\Theta = 90^\circ$ et 10° juste après traitement ($J = 0$) et après vieillissement sous atmosphère à 30 % d'humidité

En surface et en 'super surface', les évolutions de l'épaisseur de la couche de contamination (d_c), calculée par l'équation (B.II.4) (page 180), et du rapport n_C/n_P traduisent une augmentation progressive de la couche de contamination carbonée lors du vieillissement de l'échantillon. Les écarts importants observés entre les valeurs de d_c calculées pour $\Theta = 90^\circ$ et 10° , pour $J = 0$ et 1, témoignent probablement de la non homogénéité de la couche de contamination. Cette couche en augmentant devient plus homogène, en conséquence les écarts entre les deux valeurs se réduisent après 3 jours de vieillissement. En parallèle, le rapport n_N/n_P diminue à partir du 3^{ème} jour. La légère augmentation de la quantité d'atomes d'azote observée après un jour de vieillissement est probablement due à une forme de pollution par l'air ambiant. De plus, la quantité d'atomes d'azote est environ deux fois plus importante en 'super surface' qu'en surface quel que soit le temps de vieillissement, ce qui pouvait déjà être observé dans le tableau B.IV.2 (page 219).

Les figures B.IV.9 et B.IV.10 présentent l'évolution des rapports n_N/n_P et BO / NBO au cours du vieillissement, respectivement, en émergence normale et à $\Theta = 10^\circ$.

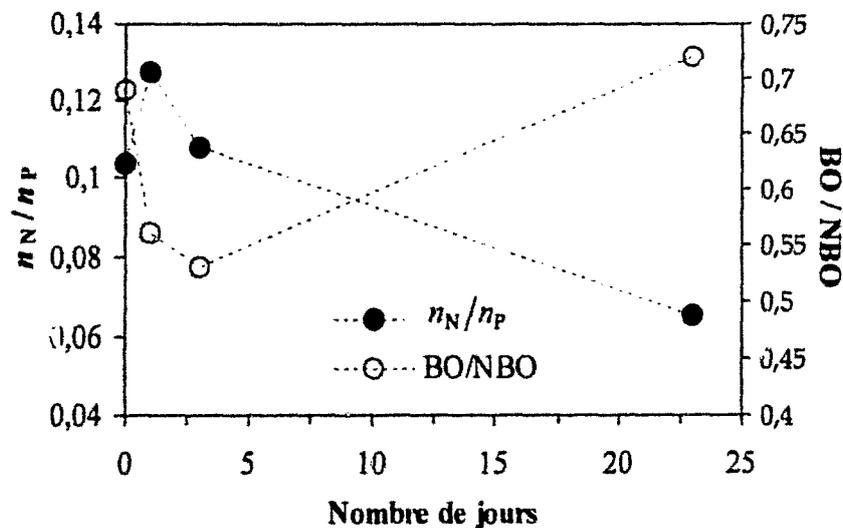


Figure B.IV.9 : Evolution des rapports n_N/n_P et BO / NBO au cours du temps de vieillissement d'un échantillon traité par plasma $N_2 - 0,034 \% H_2$ obtenus en émergence normale ($P_a = 300 W$, $P_T = 440 Pa$ et $Q_{N_2} = 1,5 NL.min^{-1}$)

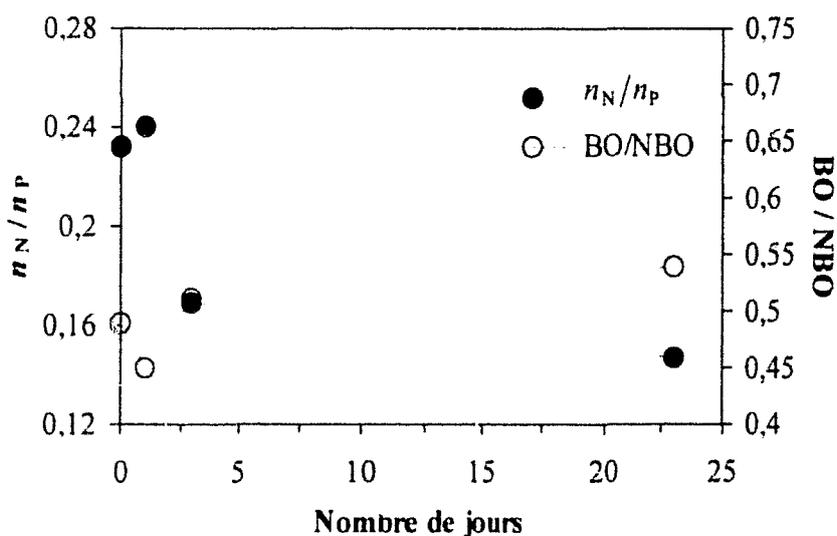


Figure B.IV.10 : Evolution des rapports n_N/n_P et BO/NBO au cours du temps de vieillissement d'un échantillon traité par plasma $N_2 - 0,034\% H_2$ obtenus en émergence à $\Theta = 10^\circ$ ($P_u = 300\text{ W}$, $P_T = 440\text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 1,5\text{ NL.min}^{-1}$)

Globalement, les rapports n_N/n_P et BO/NBO ont une évolution opposée au cours du vieillissement de l'échantillon. Ce comportement est analogue à celui observé à la section 1.2.2 pour les traitements par plasma $N_2 - x\% H_2$. De plus, les valeurs du rapport n_O/n_P et BO/NBO sont systématiquement plus faibles en 'super surface' qu'en surface. Ce fait, également observé en faisant varier le pourcentage d'hydrogène (section 1.2.2), traduit une diminution des oxygènes BO dans les couches les plus externes du solide impliquant un verre moins réticulé en 'super surface'.

Les photopics N 1s se décomposent également en trois gaussiennes correspondant aux atomes d'azote du type N_2 , N_3 et N_4 et/ou N_5 . La figure B.IV.11 montre l'évolution de ces composantes au cours du temps et pour une analyse XPS en émergence normale.

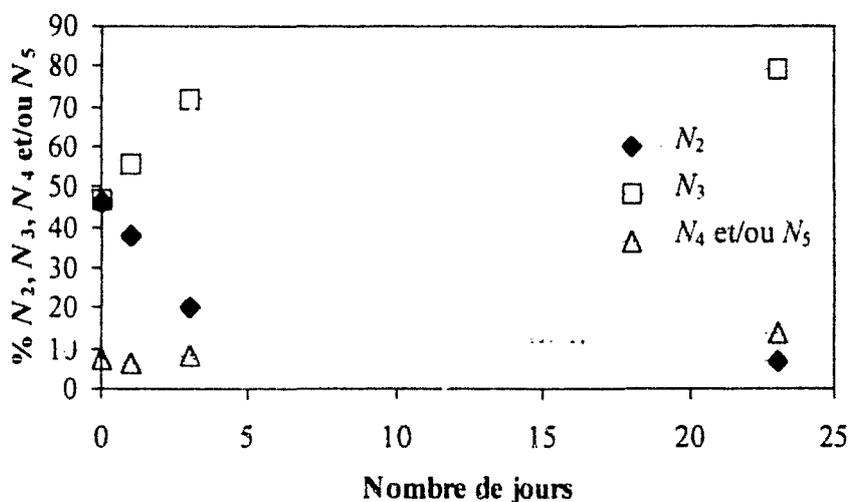


Figure B.IV.11 : Evolution du pourcentage des atomes d'azote du type $>N-$ (N_2), $-NH-$ (N_3), $-NH_x$ (N_4) et/ou NO (N_5) au cours du temps de vieillissement d'un échantillon traité par plasma $N_2 - 0,034\% H_2$ ($P_u = 300\text{ W}$, $P_T = 440\text{ Pa}$ et $Q_{N_2} = 1,5\text{ NL.min}^{-1}$)

Les composantes relatives aux atomes d'azote du type N_3 et N_4 et/ou N_5 augmentent au cours du temps au détriment de la troisième composante relative aux atomes d'azote tripointants. Il est cependant notable que la dégradation des atomes d'azote du type N_2 se fait principalement au profit des atomes du type N_3 . Ceci peut être attribué à une hydrolyse partielle des liaisons tripointantes. Ces évolutions traduisent une altération de la surface de l'échantillon nitruré dès le premier jour de vieillissement. Cette dégradation est très marquée pour les premiers jours puis s'estompe après 3 jours de vieillissement. L'analyse en émergence à $\Theta = 10^\circ$ révèle un comportement tout à fait similaire.

2. Traitements par plasmas de décharge radio-fréquence dans l'azote et le mélange azote - hydrogène

Cette section expose les résultats obtenus pour des échantillons de NaPO_3 traités par plasmas de décharge radio-fréquence dans l'azote et le mélange azote - hydrogène. L'analyse ATR nous a permis d'estimer l'efficacité des différents traitements plasmas.

2. 1. Considérations pratiques

Le dispositif de création du plasma est explicité à la section 2.1 du Chapitre II et visualisé par la figure B.III.7 (page 195). Les échantillons de NaPO_3 sont maintenus de manière analogue à la lame en Pyrex (figure B.III.23, page 211). Compte tenu des résultats obtenus par la méthode Optique Calorimétrique, exposés à la section 2.3.2 du chapitre précédent (page 211), le support métallique perturbant le plasma a été remplacé par un support composé d'un cylindre en téflon de petit diamètre ($\phi = 10 \text{ mm}$) porté par une tige en verre de longueur 0,2 m. Au regard des résultats obtenus dans le cas d'un plasma micro-onde de post-décharge et exposés à la section 1 (page 215), la durée du traitement est fixée à deux heures.

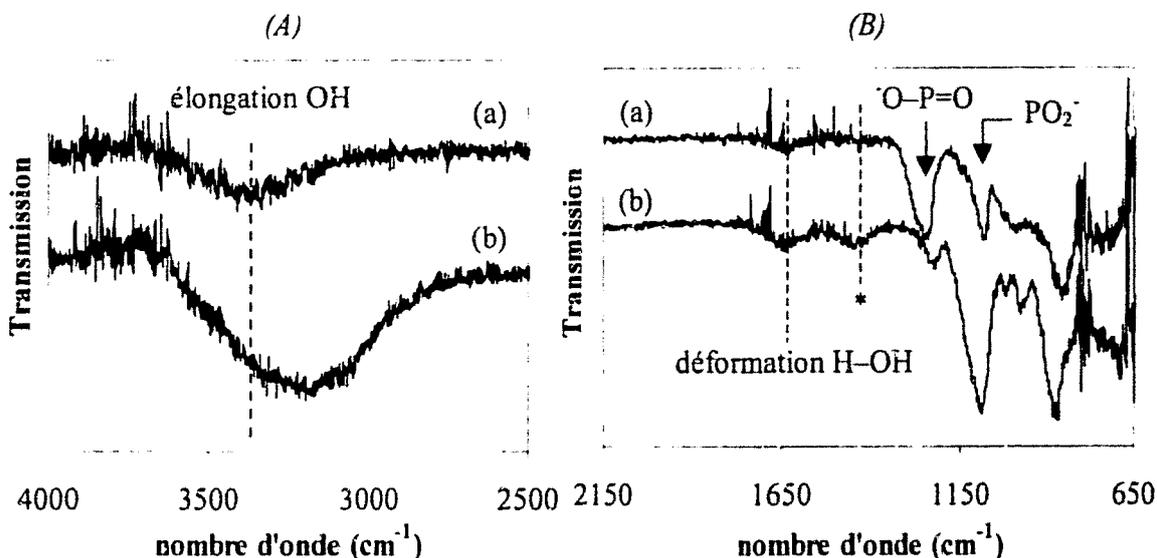
Comme nous l'avons déjà mentionné, les échantillons de NaPO_3 sont très instables vis-à-vis de l'humidité ambiante. En pratique, il nous était impossible de traiter les échantillons immédiatement après la fin de leur élaboration, ceux-ci séjournèrent donc plus ou moins longtemps dans un dessiccateur ce qui induisit la présence plus ou moins marquée d'eau à la surface des échantillons. Ainsi, pour être rigoureux, avant chaque traitement, un spectre de référence est réalisé. De plus, le lieu où sont réalisées les analyses ATR étant géographiquement éloigné du lieu où le traitement est effectué, les échantillons sont stockés dans un dessiccateur juste en fin de traitement et analysés environ 10 minutes après. Dans la suite du texte, le terme '*immédiatement après traitement*' désigne le premier spectre réalisé.

La plus ou moins mauvaise qualité des spectres ATR montrés dans cette section est due à la technique elle-même. En effet, comme nous l'avons déjà remarqué à la section 2.2.4 du Chapitre II (page 183), il est très difficile d'obtenir un bon contact entre le cristal et l'échantillon. Ce contact est fortement dépendant notamment des aspérités induites par le polissage de la surface des échantillons ce qui conduit à des spectres plus ou moins résolus.

2. 2. Traitements par plasma radio-fréquence dans l'azote

Nous avons, tout d'abord traité un échantillon dans des conditions plasmas très efficaces de manière à tester sa stabilité vis-à-vis d'un milieu très réactif et dont la température dépasse légèrement celle de transition vitreuse du verre. Pour cela, l'échantillon de NaPO_3 a été placé à $L = 0,2$ m et traité pendant deux heures par plasma radio-fréquence d'azote pour des paramètres de décharge : $P_u = 100$ W et $P_{\text{N}_2} = 133$ Pa ($Q_{\text{N}_2} = 0,7$ NL.min⁻¹). Dans ces conditions, au regard des profils des températures rotationnelles des émetteurs $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ et $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$, établis précédemment et donnés par la figure B.III.18 (page 206), T_g est de l'ordre de 600 ± 50 K. Cette valeur est légèrement supérieure à la température de transition vitreuse de l'échantillon (~ 560 K).

Les figures B.IV.12 (A) et (B) montrent les spectres ATR obtenus avant et immédiatement après traitement respectivement dans les domaines $2500 - 4000$ cm⁻¹ et $650 - 2150$ cm⁻¹.

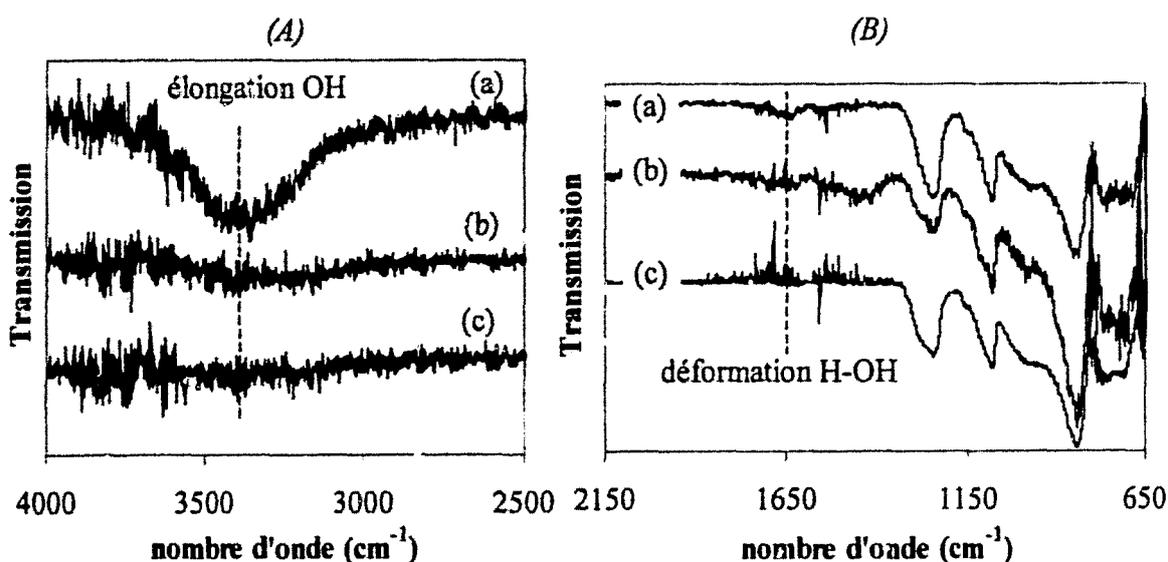


Figures B.IV.12 (A) et (B) . Spectres ATR d'un échantillon NaPO_3 avant (a) et juste après traitement par plasma radio-fréquence d'azote pendant deux heures (b) (le pic noté « * » peut être attribué à des ions NO_3^- ou CO_3^{2-} ; $L = 0,2$ m, $P_u = 100$ W, $P_{\text{N}_2} = 133$ Pa et $Q_{\text{N}_2} = 0,7$ NL.min⁻¹)

Après un traitement par plasma, le spectre ATR présente, d'une part, un décalage de la bande de vibration d'élongation de OH vers les basses énergies (figure B.IV.12 (A)) et, d'autre part, une plus forte diminution de l'intensité de la bande d'élongation correspondant à la liaison P = O (figure B.IV.12 (B)). De plus, l'intensité de la bande de vibration relative à la liaison PO_2^- augmente. Notons, qu'il est difficile d'apprécier une évolution de la bande correspondant à la déformation de l'angle H - OH positionnée à ~ 1650 cm⁻¹ et visualisée sur la figure B.IV.12 (B). Une nouvelle bande de vibration, marquée d'une étoile sur la figure B.IV.12 (B), se situe aux alentours de 1420 cm⁻¹. Ce pic peut être attribué à des ions nitrates, NO_3^- ($1420 - 1480$ cm⁻¹ [Nakamoto 70]) ou carbonates, CO_3^{2-} ($1400 - 1500$ cm⁻¹

[Nakamoto 70]). Ces différences entre le spectre ATR de référence et celui obtenu après traitement traduisent une hydrolyse de la surface de l'échantillon. Celui-ci se dégrade de manière irréversible par la modification des liaisons $\text{O} - \text{P} = \text{O}$ qui se transforment en liaisons PC_2^- (site Q^1). Cette conséquence du traitement indique une forte réactivité du milieu plasma vis-à-vis de la surface du solide. La plus forte température du gaz ($T_g = 600 \pm 50 \text{ K}$) ne semble pas suffisante pour expliquer cette dégradation. Cette évolution laisse penser que le plasma transfère une énergie à la surface du solide sous une autre forme que thermique comme notamment la désexcitation des molécules excitées à travers la vibration et la rotation ou la recombinaison des atomes et des ions à la surface du solide. Il serait nécessaire de réaliser une analyse des distributions vibrationnelles du milieu plasma. Notons que la température de vibration de l'émetteur $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ mesurée dans ces conditions de traitement est de l'ordre de $15\,000 \text{ K}$ (figure B.III.21, page 209), témoignant d'une forte excitation vibrationnelle. Ainsi, ces conditions ne sont pas adaptées à la nitruration des échantillons de verre de métaphosphate de sodium, car trop agressives.

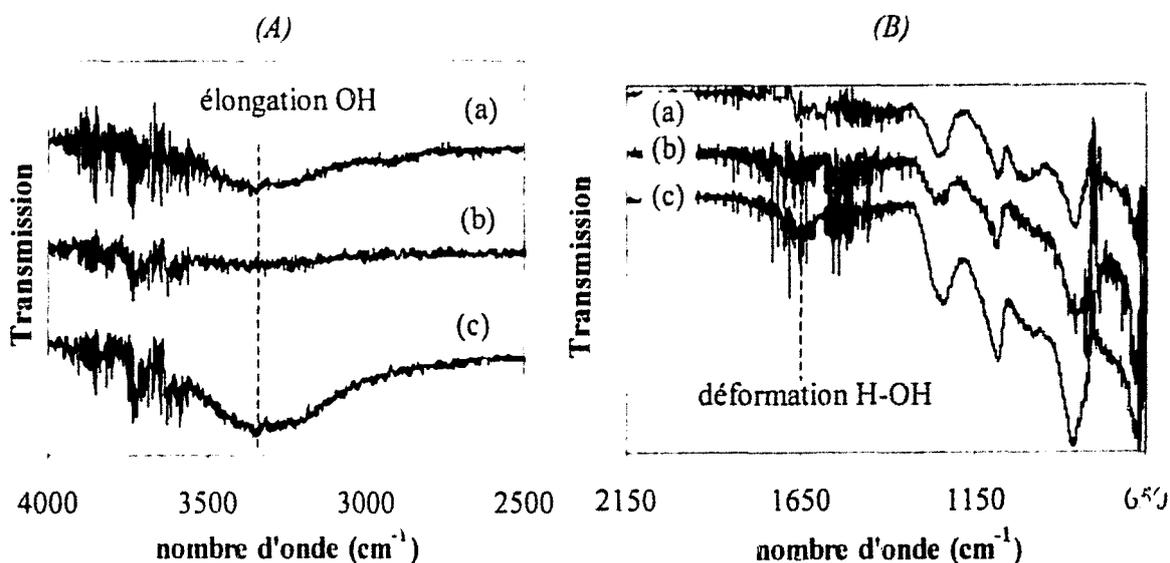
Au regard de ce résultat, nous avons cherché des paramètres plasmas plus adéquats. Un traitement a donc été réalisé avec les conditions de décharge suivantes : $P_u = 50 \text{ W}$ et $P_{\text{N}_2} = 440 \text{ Pa}$, l'échantillon étant positionné à l'abscisse $L = 0,3 \text{ m}$. D'après les profils de $T_r(1^+)$ et de $T_r(2^+)$ (figure B.III.19, page 207) dans ces conditions, $T_g = 450 \pm 50 \text{ K}$, ce qui est inférieur à la température de transition vitreuse de l'échantillon ($\sim 560 \text{ K}$). Ce dernier est analysé par spectroscopie IR avant traitement, immédiatement après traitement par plasma et trois jours après en étant conservé dans un dessiccateur. Les figures B.IV.13 (A) et (B) présentent les spectres ATR obtenus respectivement dans les domaines $2500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ et $650 - 2150 \text{ cm}^{-1}$.



Figures B.IV.13 (A) et (B) : Spectres ATR d'un échantillon NaPO_3
 avant traitement (a), immédiatement après traitement (b)
 ($L = 0,3 \text{ m}$, $P_u = 50 \text{ W}$, $P_{\text{N}_2} = 440 \text{ Pa}$ et $Q_{\text{N}_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$)
 et trois jours après traitement en étant conservé dans un dessiccateur (c)

Le spectre ATR de l'échantillon non traité présente les bandes de vibration positionnées à $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ caractéristiques de la présence d'eau. En revanche les deux spectres ATR obtenus après traitement par plasma ne présentent plus ces bandes de vibration. L'effet du traitement est très nettement visible dans le domaine $2500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Dans le domaine $1400 - 650 \text{ cm}^{-1}$ (figure B.IV.13 (B)) l'allure des trois spectres est identique. Ainsi, le traitement plasma ne dégrade pas l'échantillon contrairement au cas précédent. L'absence d'eau après trois jours de traitement témoigne d'une certaine efficacité du traitement. Par comparaison, les spectres ATR d'échantillons non traités et conservés quelques heures dans un dessiccateur montre la présence d'eau.

Pour comparer l'efficacité d'un traitement par rapport à un autre, nous avons analysé l'évolution des bandes de vibration relatives à l'élongation OH et à la déformation H - OH après conservation sous atmosphère à humidité contrôlée. L'échantillon est traité dans les mêmes conditions que celles énoncées précédemment, puis analysé immédiatement après et conservé sous atmosphère contrôlée à 30 % d'humidité. Régulièrement, une analyse ATR est réalisée jusqu'à l'apparition des bandes caractéristiques des molécules d'eau. L'incertitude sur le temps d'apparition de ces bandes est estimée à 5 minutes. Les figures B.IV.14 (A) et (B) présentent les spectres ATR obtenus respectivement dans les domaines $2500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ et $650 - 2150 \text{ cm}^{-1}$.

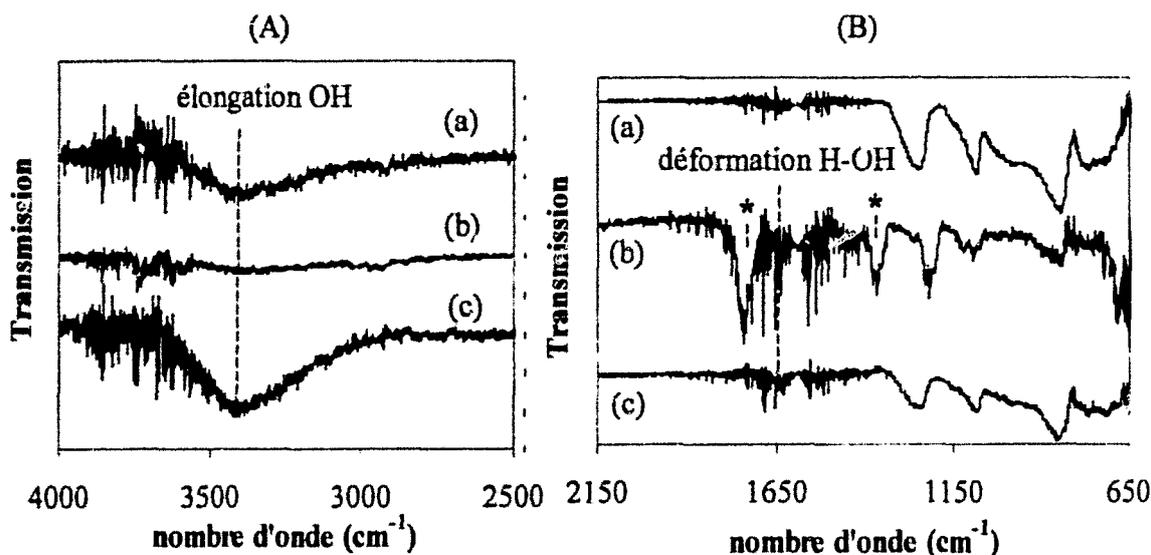


Figures B.IV.14 (A) et (B) : Spectres ATR d'un échantillon NaPO_3 avant traitement (a), immédiatement après traitement (b) et 50 min après traitement (c)
 ($L = 0,3 \text{ m}$, $P_p = 50 \text{ W}$, $P_{\text{N}_2} = 440 \text{ Pa}$ et $Q_{\text{N}_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$)

Dans le domaine $2500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, la bande d'élongation correspondant à la liaison OH apparaît 50 minutes après le traitement plasma pour l'échantillon conservé sous 30 % d'humidité. Compte tenu de la qualité des spectres ATR, il est plus difficile d'estimer l'évolution de la bande de vibration relative à la déformation H – OH (figure B.IV.14 (B)). Néanmoins, cette bande a tendance à disparaître après traitement et apparaît également au bout de 50 minutes. En comparaison, pour un échantillon non traité dans des conditions de conservation identique, ces deux bandes apparaissent au bout de 30 ± 5 minutes (figure B.II.6, page 184). Ainsi, le traitement plasma augmente significativement le temps d'apparition des deux bandes d'élongation OH et de déformation H – OH témoignant de la présence d'eau en surface de l'échantillon.

2. 3. Traitements par plasma radio-fréquence dans le mélange azote - hydrogène

Nous avons réalisé un traitement par plasma de décharge dans le mélange azote - hydrogène. La pression totale du gaz est fixée à 133 Pa et la puissance à 50 W. L'échantillon est placé à $L = 0,3 \text{ m}$ où la température du gaz n'a pu être déterminée avec une précision suffisante par la méthode optique calorimétrique (section 2.3.2 du Chapitre III, page 211). Néanmoins, les résultats obtenus permettent de supposer que T_g évolue peu (moins de 100 K) avec l'ajout de faible pourcentage d'hydrogène. En conséquence, la température du gaz est probablement inférieure à la température de transition vitreuse de NaPO_3 pour des pourcentages d'hydrogène ajoutés au flux d'azote de 0,034 et 0,34 %. De façon analogue au traitement par plasma dans l'azote pur, l'échantillon est analysé avant et juste après traitement puis conservé sous atmosphère contrôlée à 30 % d'humidité et des spectres ATR sont effectués environ tous les quarts d'heure. Les figures B.IV.15 (A) et (B) présentent les spectres ATR obtenus dans le cas d'un mélange plasmagène $\text{N}_2 - 0,034 \text{ \% H}_2$ respectivement dans les domaines $2500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ et $650 - 2150 \text{ cm}^{-1}$.



Figures B.IV.15 (A) et (B) : Spectres ATR d'un échantillon NaPO_3 avant traitement (a), immédiatement après traitement (b) et 45 min après traitement (c) (les pics notés « * » correspondent à des nouvelles bandes de vibration non identifiées : $L = 0,3 \text{ m}$, $P_u = 50 \text{ W}$, $P_T = 133 \text{ Pa}$, $Q_{\text{N}_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$ et $Q_{\text{H}_2} = 2 \times 10^{-4} \text{ NL.min}^{-1}$)

Dans le domaine $2500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, présenté par la figure B.IV.15 (A), l'évolution de la bande de vibration correspondant à l'élongation de la liaison OH est similaire à celle obtenue dans le cas du traitement précédent. Ces bandes apparaissent donc 45 ± 5 minutes après la fin du traitement par plasma. Le spectre obtenu juste après traitement dans le domaine $650 - 2150 \text{ cm}^{-1}$ montre deux nouvelles fortes bandes de vibration positionnées à 1360 et 1740 cm^{-1} . Nous n'avons pas pu identifier ces bandes mais il est peu probable qu'elles traduisent une quantité d'atomes d'azote greffés en surface. En effet, l'analyse XPS d'échantillons traités par plasma de post-décharge indique que des atomes d'azote dans l'état de liaison - NH - sont greffés à la surface du solide. Dans ce cas, la bande correspondant à l'élongation de la liaison - NH, étroite et positionnée à $\sim 3100 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, devrait apparaître [Heuberger 87]. De plus, ces auteurs ne mentionnent aucune bande aux énergies 1360 et 1740 cm^{-1} pour des verres de phosphate de sodium contenant jusqu'à $\sim 10 \%$ d'atomes d'azote dans la masse. Il est probable que ces deux bandes soient le résultat d'impureté à la surface de l'échantillon comme notamment du fluor provenant du support en téflon. Une analyse XPS permettrait d'apporter une confirmation de cette hypothèse. Ces bandes disparaissent après conservation de l'échantillon pendant 45 ± 5 minutes à 30% d'humidité. Dans le cas de l'échantillon traité par plasma $\text{N}_2 - 0,34 \%$ H_2 , aucune de ces deux bandes n'apparaît. La présence d'eau est détectée dans ce cas au bout de 50 ± 5 minutes. Ainsi, le plasma azote - hydrogène permet également de retarder la présence d'eau à la surface du solide.

2. 4. Etude comparative des différents traitements plasmas radio-fréquence

Le tableau B.IV.4 récapitule les temps d'apparition de l'eau pour les différents types de traitement effectués par plasma radio-fréquence.

	Mélange gazeux			
	Non traité	100% N_2	$\text{N}_2 - 0,034 \%$ H_2	$\text{N}_2 - 0,34 \%$ H_2
P_{N_2} ou P_{T} (Pa)		440	133	133
Temps d'apparition des bandes caractéristiques de l'eau (min)	30 ± 5	50 ± 5	45 ± 5	50 ± 5

Tableau B.IV.4 : Temps d'apparition des bandes caractéristiques de l'eau pour des échantillons non traité et traités par plasma radio-fréquence d'azote et d'azote - hydrogène ($L = 0,3 \text{ m}$, $Q_{\text{N}_2} = 0,7 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 50 \text{ W}$)

Pour les différents échantillons traités, l'apparition d'eau à la surface du solide est retardée de manière significative en comparaison à un échantillon non traité. De plus, les temps d'apparition des bandes de vibration caractéristiques de l'eau sont, à l'incertitude expérimentale près, identiques pour les différents traitements réalisés.

Il serait intéressant d'étudier l'influence de la pression du gaz ou du mélange gazeux sur l'efficacité du traitement. De plus, il serait nécessaire d'affiner la méthode quantitative, en augmentant la fréquence de prise de spectre ATR, de façon à réduire l'incertitude et mieux estimer l'efficacité de chaque traitement. Néanmoins, il semble que l'augmentation du pourcentage d'hydrogène n'induit pas un traitement plus efficace en accord avec les traitements réalisés en post-décharge (section 1.2).

3. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons réalisé l'étude de faisabilité d'un procédé de nitruration du verre de métaphosphate de sodium assisté par plasmas de post-décharge micro-onde et de décharge radio-fréquence dans l'azote et le mélange azote - hydrogène.

Dans une première partie, nous avons montré qu'un traitement par plasma de post-décharge micro-onde dans l'azote pur et les mélanges $N_2 - x \% H_2$, avec $x = 0,034, 0,05$ et $0,5$, permet de greffer de façon significative à la surface d'échantillons de métaphosphate de sodium des atomes d'azote au bout d'un temps minimal de traitement de deux heures.

Quelle que soit la composition du gaz plasmagène, la couche de contamination au carbone présente sur des échantillons non traités diminue de manière significative après traitement, indiquant un effet décontaminant du plasma sur les échantillons.

Globalement, les valeurs du rapport BO / NBO sont notablement supérieures après traitement à la valeur théorique d'un verre de métaphosphate. La couche de contamination, provenant en partie de l'air ambiant, et un appauvrissement en oxygène, plus marqué en 'super surface', pourraient expliquer ce fait. Néanmoins, suivant les conditions de traitement, le rapport BO / NBO diminue lorsque le rapport n_N / n_P augmente et inversement. Ce comportement est compatible avec le modèle de greffage des atomes d'azote en surface proposé par Kang et Day [Kang 90].

Les valeurs du rapport n_N / n_P varient entre 8×10^{-3} et 10^{-1} suivant la composition du gaz plasmagène utilisé et présentent un maximum dans le cas d'un mélange $N_2 - 0,034 \% H_2$, pour lequel la température du gaz, déterminée par la méthode Optique Calorimétrique, est de l'ordre de 540 K ce qui constitue une valeur voisine de celle de la température de transition du verre qui vaut environ 550 K. Ainsi, la présence d'espèces du type NH_x produites par le plasma semble favoriser le greffage d'atomes d'azote en surface. En revanche, un plus fort pourcentage d'hydrogène ajouté au flux d'azote réduit cet effet.

Dans le cas d'un traitement par plasma $N_2 - 0,034 \% H_2$, les atomes d'azote sont dans les états de liaison $> N -$, $- NH -$ et $- NH_x$ et/ou NO . Après un décapage de la surface par bombardement ionique, les atomes d'azote tripointants deviennent prépondérants indiquant qu'ils sont également présents dans les couches plus profondes contrairement aux autres états de liaison. De plus, après un jour de vieillissement sous atmosphère à 30 % d'humidité, nous observons une diminution du pourcentage d'atomes d'azote tripointants principalement au profit des atomes d'azote du type $- NH -$ qui deviennent prédominant. La proportion d'atomes du type $- NH_x$ et/ou NO augmente également au cours du vieillissement. Ces évolutions témoignent d'une dégradation de l'échantillon dès le premier jour de conservation.

Ces résultats sont, pour l'heure en deçà de ceux obtenus par traitement thermique sous un flux d'ammoniac, mais révèlent une plus grande sensibilité vis-à-vis des conditions expérimentales, notamment à l'azote pur. Ceci laisse entrevoir une amélioration possible. De manière à augmenter la proportion d'atomes d'azote en surface, il serait donc nécessaire d'optimiser les paramètres plasmas. En particulier :

- faire varier le pourcentage d'hydrogène ajouté au flux d'azote de manière plus large,
- se placer dans des conditions où la température du gaz serait pratiquement égale, voire légèrement supérieure, à la température de transition vitreuse de l'échantillon.

De plus, la couche de contamination semble avoir une importance significative sur l'efficacité du plasma, il est donc primordial de pouvoir la contrôler. Pour cela, des analyses XPS in situ devraient permettre d'éviter une remise à l'air de l'échantillon après traitement. Un pré-traitement avec un plasma d'argon pourrait alors être envisagé pour effectuer le décapage de cette couche de contamination.

La deuxième partie de ce chapitre présente les résultats obtenus pour un traitement par plasmas de décharge radio-fréquence dans l'azote pur et les mélanges $N_2 - x \% H_2$ avec $x = 0,034$ et $0,34$.

L'analyse par spectroscopie ATR a permis de mettre en évidence l'efficacité du traitement plasma pour retarder l'apparition d'eau à la surface du verre de métaphosphate de sodium lorsque celui-ci est conservé sous atmosphère composée de 30 % d'humidité.

Quelle que soit la composition du gaz plasmagène, pour des échantillons traités pendant deux heures à faible puissance (50 W), les bandes d'élongation OH et de déformation H - OH caractéristiques de la présence d'eau apparaissent au bout de 50 ± 5 minutes après la fin du traitement. Par comparaison, ces deux bandes sont détectées au bout de 30 ± 5 minutes pour un échantillon non traité.

De nombreuses pistes peuvent être envisagées pour améliorer ce résultat. L'étude de l'influence des différents paramètres plasmas et en particulier la composition du gaz plasmagène, la zone de traitement ou de la pression du gaz.

Bien que l'analyse ATR des échantillons soit un moyen très rapide de contrôle de l'efficacité d'un traitement, les informations fournies sont malheureusement trop limitées. Aussi, il serait intéressant de réaliser des analyses XPS de manière à effectuer, d'une part, une analyse plus fine de la composition des échantillons traités et, d'autre part, une étude comparative entre les différents types de plasma.

Conclusion générale et perspectives

Ce mémoire présente à la fois des recherches à caractères fondamental et appliqué sur les plasmas froids dans l'azote et le mélange d'azote - hydrogène en écoulement. Ces types de plasmas sont générés par des cavités micro-onde et radio-fréquence à basse pression (quelques centaines de Pascal). Deux aspects, chacun traité par une partie du mémoire, ont été développés au cours de cette étude :

- ★ le diagnostic de la post-décharge micro-onde d'azote en écoulement, caractérisée par la présence d'une zone de réionisation hors champ électrique, nommée Ionisation Secondaire (IS),
- ★ l'étude de la faisabilité d'un procédé de nitruration du verre de métaphosphate de sodium par plasmas, mettant à profit les résultats et les techniques développées dans la première partie, et la recherche de grandeurs mesurables permettant son contrôle éventuel.

La première partie, **PARTIE A**, est consacrée à l'étude de l'Ionisation Secondaire. Cette zone, caractéristique des plasmas d'azote en écoulement, est encore très méconnue. La compréhension de ses mécanismes de formation passe par la connaissance des densités des espèces la constituant. En particulier, le premier état électronique de l'azote moléculaire, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, constitue, de par sa longue durée de vie, un des principaux vecteurs d'énergie. A ce titre, cette espèce est pressentie pour jouer un rôle primordial dans les mécanismes d'ionisation. De même, la connaissance de la température du gaz, T_g , et de la densité atomique est nécessaire, aussi bien, dans l'optique d'une modélisation de l'IS que d'un contrôle de procédé. La mesure du paramètre T_g , généralement assimilé aux températures rotationnelles des espèces constituant le plasma, a fait l'objet d'études contradictoires dans l'IS. De ce fait, il est nécessaire de mettre en œuvre différentes méthodes de mesure afin de les recouper. Dans le but d'accéder à certaines de ces informations, des collaborations avec le *Laboratoire de Spectrométrie Physique* (Grenoble) et le *Département de Physique Appliquée* (Eindhoven, Pays-Bas) ont permis, respectivement, la mise en œuvre de la technique de *Spectroscopie d'Absorption IntraCavité Laser* (ICLAS) et de *Fluorescence Induite par Laser à deux photons* (TALIF). Conjointement à ces deux techniques spectroscopiques, la *Spectroscopie Optique d'Emission* (SOE) a été employée.

Les techniques TALIF et ICLAS, nous ont permis d'établir, respectivement, les profils complets de densités absolues des espèces $N(^4S^o)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans le niveau vibrationnel, $v = 0$, ce qui n'avait jamais été réalisé dans la post-décharge d'azote en écoulement. Une méthode originale et non perturbatrice, développée par l'équipe de l'université d'Eindhoven, pour déduire de manière absolue la densité atomique a ainsi été validée. En plus de ces données, nous avons obtenu les profils axiaux de la température rotationnelle de l'espèce métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $T_{rot}(N_2A)$, ainsi que les températures translationnelles des deux espèces

sondées. Ces dernières températures sont déduites de la largeur Doppler, principale cause d'élargissement des raies dans nos conditions de pression (440 Pa). De plus, le profil de la température rotationnelle de l'émetteur $N_2(B^3\Pi_g)$, $T_r(1^+)$, a été établi par SOE. La comparaison de ces profils montre que la configuration géométrique du tube à décharge et la difficulté de mesurer de manière précise la largeur Doppler faussent la détermination des températures translationnelles. En revanche, des considérations simples déduites de la théorie cinétique des gaz, montre qu'en régime établi, l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ subit un nombre suffisant de collisions avant d'émettre et peut donc se thermaliser complètement. Concernant, l'état $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, les modes rotationnels et translationnels sont facilement en équilibre. Un profil de la température du gaz a ainsi pu être établi sur la base des valeurs de $T_r(1^+)$ et $T_{rot}(N_2A)$. Une rupture de pente est observée entre la zone de Décharge et l'IS, à environ $0,1 \pm 0,02$ m de la zone où est transférée la puissance au plasma. Une valeur de $T_g = 500 \pm 50$ K est obtenue à la position correspondant au maximum d'intensité des émissions dans l'IS notée L_{max} .

La mise au point, au *Laboratoire GéPIFRÉM* (Lille), d'une méthode *Optique Calorimétrique* appliquée de façon originale au milieu plasma a permis de disposer d'une méthode de mesure de la température du gaz indépendante des techniques spectroscopiques. La mesure du signal réfléchi d'une lame à faces parallèles plongée dans le plasma permet d'accéder à la température de surface de celle-ci, T_L , sur un cycle de température débutant à l'amorçage de la décharge et se finissant lorsque la lame a atteint la température ambiante. Lorsque l'équilibre entre le gaz et la lame est achevé, un modèle convectif permet de remonter à la valeur de T_g . Parallèlement à l'évolution de T_L , le suivi de $T_r(1^+)$ par SOE au cours du temps a été réalisé. Juste après l'allumage de la décharge, les valeurs de $T_r(1^+)$ ne sont pas représentatives des valeurs de T_g . Ce résultat original atteste probablement de problèmes relatifs à la désorption des parois du tube auxquelles l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ est sensible et qui ont pour effet de réduire la durée de vie effective de cet état. Il démontre la nécessité de maîtriser ce paramètre dans les travaux futurs. En régime stationnaire, c'est-à-dire, lorsque la température de la paroi extérieure du tube à décharge est stable au degré près, les valeurs de $T_r(1^+)$ et de T_L sont égales, aux erreurs expérimentales près, quelles que soient les conditions d'étude. Un bilan thermique simple permet de reproduire l'évolution temporelle de ces deux températures. Le résultat majeur est l'établissement du fait que l'apport de chaleur au niveau de la lame provient essentiellement du plasma, accréditant ainsi la validité de la mesure de T_L à rendre compte de la température du gaz. Par ailleurs, la mesure de T_L , avec une incertitude de ± 5 K, est au minimum 10 fois plus précise que les mesures des températures rotationnelles et translationnelles des espèces constituant le milieu, pour lesquelles l'incertitude minimale est de ± 50 K. Ainsi, la méthode *Optique Calorimétrique* permet, d'une part, de rendre compte de la température du gaz dès les premières minutes de fonctionnement de la décharge, et, d'autre part, d'accéder à une représentation plus fine de ce paramètre et, en particulier, de visualiser la diminution de T_g de l'ordre de quelques dizaines de Kelvin lorsque la pression augmente. Cette technique, outre qu'elle ne présente pas, a priori, de limite de sensibilité, permet de s'affranchir des techniques spectroscopiques et donc d'envisager la mesure de la température du gaz en l'absence d'émission. De plus, cette méthode offre la possibilité de mesurer la température de substrats plongés dans le plasma dans l'optique d'un contrôle de procédé.

La densité absolue des atomes d'azote dans l'état fondamental obtenue par TALIF augmente depuis la décharge jusqu'à la post-décharge lointaine où sa valeur est de $\sim 3,5 \times 10^{21}$ atome.m⁻³. La pression partielle des atomes varie peu dans les différentes zones du plasma. Ainsi, la production des atomes d'azote s'effectue en décharge et leur transport n'est pas affecté par l'IS. Ils interviennent essentiellement comme partenaire de collision sans conséquence apparente sur leur densité.

Le profil de densité absolue de l'espèce métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$, déduit des spectres ICLAS, est parallèle au profil des intensités de l'émetteur $N_2(B^3\Pi_g)$. Cette évolution implique une production locale de l'espèce métastable dans l'IS. La densité obtenue à la position L_{max} , inférieure d'un facteur dix à celle mesurée en décharge, est de l'ordre de 6×10^{16} molécule.m⁻³. Un bilan cinétique appliqué à cette espèce a été réalisé sur la base de données expérimentales et théoriques. La mesure récente du profil de la densité électronique nous a permis de déduire la densité de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ dans tout le corps de l'IS sur la base des mécanismes d'ionisation associative (réactions collisionnelles entre les molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et entre deux molécules $N_2(a^1\Sigma_u^-)$). La densité ainsi obtenue, dans tout le corps de l'IS, est supérieure d'un facteur dix à celle de l'état $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$. Ce résultat constitue un fait surprenant et contraire aux calculs appliqués à la zone de décharge. Deux approches peuvent être considérées pour expliquer ce fait :

- ★ si les mécanismes d'ionisation considérés sont valables, l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ est produite localement dans l'IS en des proportions importantes, témoignant d'une cinétique réellement spécifique,
- ★ à l'inverse, les processus considérés comme responsables de l'ionisation ne sont pas les seuls ce qui implique que l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ est quantité plus faible dans l'IS.

Seule la détermination expérimentale de la densité de l'espèce $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ dans l'IS permettrait de conclure sur ce point. Néanmoins, en l'absence d'autres données, ces valeurs de densité ont été intégrées dans l'équation régissant la cinétique de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$. La résolution de cette équation, montre que le terme de perte relatif à l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ est nettement négligeable devant les processus collisionnels avec les atomes et la molécule $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$, mécanismes dominant la désexcitation de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$. Concernant la production de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$, cette modélisation met en lumière un terme de source du même ordre de grandeur, voire supérieur, au terme de désexcitation collisionnelle de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$. Notons que, le terme relatif à l'excitation radiative est 0,3 fois plus faible que les deux autres. Le terme de source rend compte de l'excitation par impact électronique et des mécanismes de production non connus impliqués dans la cinétique de l'espèce considérée. Nous pouvons donc penser que l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ peut être produite de trois manières :

- ★ *par impact électronique :*

Dans l'IS, la densité électronique est importante ($\sim 7 \times 10^{15}$ electron.m⁻³ au maximum d'intensité lumineuse), la connaissance de la Fonction de Distribution en Energie des Electrons dans cette zone, permettrait de conclure quant à la possibilité d'exciter l'état $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ par ce type de processus.

★ *mécanisme impliquant une molécule vibrationnellement excitée et un atome :*

Cette seconde voie d'excitation, peut être envisagée par collision de la molécule d'azote dans l'état fondamental, $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 25)$, avec un atome. Cependant, aucune expérience n'est actuellement recensée pour attester du bien fondé de ce mécanisme.

★ *recombinaison atomique à trois corps :*

Cette réaction, du fait du fort couplage entre les états triplets, peut être un terme de source significatif. Pour l'heure, il est difficile à quantifier et nécessite de déterminer la raison de son inefficacité au-delà de L_{max} . En effet, après cette position la densité atomique reste constante, la température du gaz variant peu.

L'étude de la Fonction de Distribution Vibrationnelle (FDV) de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^-)$ a également été menée mais non encore exploitée. La connaissance de la FDV de l'espèce métastable ainsi qu'une modélisation plus globale, intégrant les nouvelles données expérimentales acquises au cours de cette étude, devrait permettre de rendre compte plus finement des processus au sein de l'ionisation secondaire. Ce travail en cours est mené dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de Jorge Loureiro de l'Université de Lisbonne.

La deuxième partie, **PARTIE B**, de ce mémoire traite de l'étude de la faisabilité d'un procédé de nitruration de verre de métaphosphate de sodium assisté par plasmas d'azote et d'azote - hydrogène. Cette étude met en application les résultats concernant la densité atomique et la température du gaz établis précédemment dans le cas de la post-décharge d'azote en écoulement. Par ailleurs, les méthodes permettant d'accéder à une mesure de la température cinétique du gaz développées dans la première partie sont mises à profit afin d'effectuer un contrôle des différents milieux gazeux mis en jeu.

Les verres de phosphate se caractérisent par une température de transition vitreuse basse, un coefficient d'expansion thermique élevé et une faible durabilité chimique. Cette dernière particularité limite leur utilisation industrielle. L'incorporation d'atomes d'azote au sein du réseau vitreux, en créant des liaisons P - N - P, permet de pallier en partie à ce défaut. L'utilisation de plasmas micro-onde et radio-fréquence dans l'azote et le mélange azote-hydrogène comme voie de nitruration en surface est envisageable du fait de la forte réactivité de ces types de plasma. Cette étude novatrice a été menée en collaboration avec les Laboratoires de *Cristallochimie et Physicochimie du Solide et de Catalyse Hétérogène et Homogène* de l'Université de Lille.

Afin de mesurer l'incidence du traitement plasma, les échantillons de verre sont caractérisés par *Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS)* et *Infrarouge (IR)* avant et après traitement. L'analyse XPS révèle une importante couche de contamination carbonée provenant, en partie, de l'air ambiant sur les échantillons de référence. Par IR, nous avons montré que ces derniers s'hydrataient au bout de 30 min dans une atmosphère contenant 30 % d'humidité.

Le type de plasma utilisé ainsi que les conditions de fonctionnement sont choisies pour leur réactivité et, à l'exception d'un cas, de manière à ne pas dépasser la température de transition vitreuse des échantillons de l'ordre de 560 K. Des études par SOE et par la méthode Optique Calorimétrique ont été mises en œuvre dans l'optique de déterminer la température du gaz pour chaque plasma.

Nous avons utilisé un plasma original de décharge généré par une cavité hélicoïdale. Cette source fonctionne sur le principe d'une onde lente et permet un champ électrique maximal à l'extrémité de l'hélice. Dans le cas d'un plasma d'azote, les profils d'intensité des trois systèmes d'émission de l'azote ainsi que de la température du gaz, assimilée aux températures rotationnelles des espèces $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(C^3\Pi_u)$ mesurées par SOE, ont été établis aux pressions de 133 et 440 Pa et pour des puissances de 50 et 100 W. Par ailleurs et pour chaque condition, le profil de la température vibrationnelle de l'espèce $N_2(C^3\Pi_u)$, $T_v(2^+)$, est réalisé et son évolution est parallèle à celles de T_g et des intensités des émissions ioniques. De plus, à basse pression, les différents profils tracés varient fortement témoignant des variations locales des champs électriques et d'une cinétique complexe. A plus forte pression, les résultats obtenus confirment la présence d'un maximum du champ électrique en bout d'hélice et d'une zone de décharge relativement homogène. Ces résultats originaux apportent une première contribution à la description de ce plasma.

Dans le cadre du traitement des verres, les analyses XPS montrent que les échantillons traités pendant 2 heures par plasmas de post-décharge micro-onde dans l'azote et les mélanges $N_2 - x \% H_2$, avec $x = 0,034, 0,05$ et $0,5$, contiennent de l'azote en surface dans un rapport de concentration atomique, n_N/n_P , variant entre 8×10^{-3} et 10^{-1} suivant la composition du gaz plasmagène utilisé. La quantité maximale d'atome d'azote est obtenue dans le cas d'un mélange $N_2 - 0,034 \% H_2$ qui permet la production en quantité limitée d'espèce du type NH_x . Les atomes d'azote sont dans les états de liaison $> N -$, $- NH -$ et $- NH_x$ et/ou NO , les atomes d'azote tripointants ($> N -$) étant greffés plus profondément. Par ailleurs, ce type de plasma a un effet décontaminant sur la surface du verre. Nous observons ainsi une diminution significative de la couche de contamination carbonée.

Le traitement par plasma radio-fréquence dans l'azote et les mélanges $N_2 - x \% H_2$ avec $x = 0,034$ et $0,34$ a pour effet de retarder de manière significative l'apparition d'eau à la surface du verre de métaphosphate de sodium. L'influence de la composition du gaz plasmagène est peu marquée.

Ces résultats préliminaires démontrent la faisabilité d'un traitement de verre de phosphate assisté par plasmas. Nous montrons la forte sensibilité vis-à-vis des conditions plasmas. Afin d'augmenter la proportion d'atomes d'azote en surface, il serait donc nécessaire d'optimiser les paramètres plasmas. En particulier :

- ★ faire varier le pourcentage d'hydrogène ajouté au flux d'azote de manière plus large,
- ★ se placer dans des conditions où la température du gaz serait pratiquement égale, voire légèrement supérieure, à la température de transition vitreuse de l'échantillon,
- ★ faire varier la position de la zone de traitement dans le cas du plasma radio-fréquence.

Conclusion générale et perspectives

La détermination de la densité des espèces constituant le milieu réactif, en particulier les atomes d'azote et les molécules NH, serait nécessaire afin d'améliorer la connaissance du plasma. Pour cela, une étude par Fluorescence par Laser à un ou deux photons peut être envisagée. De plus, afin d'éliminer la couche de contamination à la surface des échantillons un décapage à l'aide d'un pré-traitement par plasma d'argon peut être réalisé. Des analyses XPS in situ évitant une remise à l'air de l'échantillon après traitement peuvent également être effectuées de manière à contrôler la couche de contamination.

Ce type de traitement d'un verre de phosphate par plasmas constitue une première étape. L'ensemble des difficultés mises en évidence requiert le maintien d'un effort de recherche important, tant, dans la détermination des conditions de traitement efficaces, que dans l'analyse des verres traités.

Références Bibliographiques

- [Adams 98] Adams S F and Miller T A (1998) *Chem. Phys. Lett.*, 295, 305
- [Akishev 99] Akishev Yu S, Grushin , Napartovich A P and Trushkin N I (1999) *14th Int. Symp. Plasma Chem.*, Prague, Czech Republic, Vol II, 513
- [Amorim 94] Amorim J, Baravian G, Touzeau M and Jolly J (1994) *J. Appl. Phys.*, 76, 1487
- [Amorim 00] Amorim J, Baravian G and Jolly J (2000) *J Phys. D: Appl. Phys.*, 33, R51
- [Anketell 69] Anketell J and Dugan C H (1969) *J. Chem. Phys.*, 50, 1893
- [Anketell 74] Anketell J and Brocklehurst B (1974) *J. Phys. B, Atom. Molec. Phys.*, 7, 14, 1937
- [Augustyniak 94] Augustyniak E and Borysow J (1994) *J. Phys D: Appl. Phys.*, 27, 652
- [Augustyniak 95] Augustyniak E and Borysow J (1995) *J. Phys D: Appl. Phys.*, 28, 55
- [Baclez 97] Baclez E, Mutel B, Dessaux O, Goudmand P, Grimblot J and Gengembre L (1997) *Thin Solid Film*, 303, 156
- [Baev 78] Baev V M, Belikova T P, Sviridenkov E A and Suchkov A F (1978) *Sov. Phys. JETP*, 47, 1, 21
- [Bass 64] Bass A M (1964) *J. Chem. Phys.*, 40, 3, 695
- [Beale 59] Beale G E J^r and Broida H P (1959) *J. Chem. Phys.*, 31, 4, 1030
- [Beall 95] Beall G H (1995) *Proc. XVIIth Int. Congr. On Glass*, Beijing, China, vol. 1, 174
- [Benferhat 90] Benferhat R, Malvos H and Ricard A (1990) *Le Vide, les Couches Minces*, 250, 1
- [Bischel 81] Bischel W K, Perry B E and Crosley D R (1981) *Chem. Phys. Lett.*, 82, 1, 85
- [Bischel 82] Bischel W K, Perry B E and Crosley D R (1982) *Applied optics*, 21, 8, 1419
- [Blois 96] Blois D, Tiberghien N, Supiot P, Dessaux O and Goudmand P (1996) *13th ESCAMPIG*, Poprad, Slovakia, Vol 20E, part B, 247
- [Blois 98] Blois D, Supiot P, Barj M, Chapput A, Dessaux O and Goudmand P (1998) *14th ESCAMPIG*, Malahide, Ireland, Vol 22H, 518
- [Blois 99] Blois D (1999) *Thèse Université Lille I*, n°2502
- [Bockel 95] Bockel S, Diamy A M and Ricard A (1995) *Surface and Coating Technology*, 74-75, 474

Références Bibliographiques

- [Bockel 96] Bockel S, Amorim J, Baravian G, Ricard A et Stratil P (1996) *Plasma Sources Sci. Technol.*, 5, 567
- [Bockel-Macal 97] Bockel-Macal S (1997) *Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine*, Nancy
- [Bodronosov 94] Bronosov A V, Vereshchagin K A, Gorshkov V A, Khodataev K V and Shakhatov V A (1994) *Tech. Phys.*, 39, 1, 25
- [Boisse-Laporte 97] Boisse-Laporte C, Chave-Normand C and Marec J (1997) *Plasma Sources Sci. Technol.*, 6, 70
- [Bol'shakova 90] Bol'shakova L G, Golubovskii Yu Bo, Telezhko V M and Stoyanov D G (1990) *Sov Phys. Tech. Phys.*, 35, 6, 665
- [Boogaarts 97] Boogaarts M G H, Brinkman G J, Mazouffre S, Döbele H F, Van der Mullen J A M and Schram D C (1997) *13th Int. Symp. Plasma Chem.*, Beijing, China, Vol II, 529
- [Booth 96] Booth J L, Beard B T, Meisenheimer T L, Stevens J E, Blain M G and Blain M G (1996) *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14, 4, 2356
- [Brand 90] Brand A, Muzart J L R and De Souza A R (1990) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 23, 1334
- [Brocklehurst 69] Broklehurst B and Nicholls R W (1969) *Nature*, 223, 824
- [Broida 62] Broida H P and Tanaka I (1962) *J. Chem. Phys.*, 36, 1, 236
- [Brömer 65] Brömer H H and Döbler F (1965) *Z. Physik*, 185, 278
- [Brömer 69] Brömer H H and Hesse J (1969) *Z. Physik*, 219, 269
- [Brow 88] Brow R K, Reidmeyer M R et Day D E (1988) *J. Non Cryst. Solids*, 99, 178
- [Brow 90] Brow R K, Zhu Y, Day, D E et Arnold G W (1990) *J. Non Cryst. Solids*, 120, 172
- [Brow 97] Brow R K, et Tallant D R (1997) *J. Non Cryst. Solids*, 222, 396
- [Brunet 85] Brunet H and Rocca-Serra J (1985) *J. Appl. Phys.*, 57, 5, 1574
- [Bunker 87a] Bunker B C, Arnold G W, Rajaram M et Day D E (1987) *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 6, 425
- [Bunker 87b] Bunker B C, Tallant D R, Balfe C A, Kirkpatrick R J, Turner G L et Reidmeyer M R (1987) *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 9, 675
- [Cacciatore 86] Cacciatore M, Capitelli M, & De Benedictis, Dilonardo M and Gorse C (1986) "Nonequilibrium vibrational Kinetics", *Topics in current physics, Springer-Verlag*, Ed. Capitelli M, Berlin, Vol 39, 5
- [Callebert 95] Callebert F, Revel B, Dessaux O and Goudmand P (1995) *High Temp. Chem. Processes*, 4, 59
- [Campargue 90] Campargue A, Stoeckel F and Chenevier M (1990) *Spectrochimica Acta Rev.*, 13, 1, 69

Références Bibliographiques

- [Campargue 98] Campargue A, Romanini D and Sadeghi N (1998) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31, 1168
- [Campargue 99] Campargue A and Escribano R (1999) *Chem. Phys. Lett.*, 315, 5-6, 397
- [Capitelli 81] Capitelli M, Dilonardo M and Gorse C (1981) *Chemical Physics*, 56, 29
- [Cernogora 81] Cernogora G, Hochard L, Touzeau M and Ferreira C M (1981) *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 14, 2977
- [Cernogora 84] Cernogora G, Ferreira C M, Hochard L, Touzeau M and Loureiro J (1984) *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 17, 4429
- [Chabert 98] Chabert P, Rousseau A, Gousset G and Leprince P (1998) *J. Appl. Phys.* 84, 1,161
- [Chang 80] Chang R S F, Horiguchi H and Setser D W (1980) *J. Chem. Phys.*, 73, 778
- [Charvat 93] Charvat A, Kachanov A A, Campargue A, Permogorov D and Stoeckel F (1993) *Chem. Phys. Lett.*, 214, 5, 495
- [Chelouah 93] Chelouah A, Marode E, Hartmann G and Achat S (1994) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 27, 940
- [Chen 69] Chen S L and Goodings J M (1969) *J. Chem. Phys.*, 50, 10, 4335
- [Coitout 93] Coitout H (1993) *Thèse Université Paris XI*, n°2592
- [Crowder 97] Crowder C E, Otaigbe J U, Barger M A, Sammler R L, Monahan B C and Quinn C J (1997) *J. Non Cryst. Solids*, 210, 209
- [Cunge 96] Cunge G, Booth J P and Derouard J (1996) *Chem. Phys. Lett.*, 263, 645
- [Davis 83] Davis G P and Gottscho R A (1983) *J. Appl. Phys.*, 54, 6, 3080
- [De Benedictis 93] De Benedictis S, Dilecce G and Simek M (1993) *Chem. Phys.*, 178, 547
- [De Benedictis 97] De Benedictis S, Dilecce G and Simek M (1997) *Proceeding of the XXIIIth Int. Conf. on Phen. in Ionized Gases*, Toulouse, Vol IV, 80
- [De Benedictis 99] De Benedictis S, Dilecce G and Simek M (1999) *J. Chem. Phys.*, 110, 6, 2947
- [De Souza 99] De Souza A R, Digiacomo M, Muzart J L R, Nahorny J et Ricard A (1999) *Eur. Phys. J.*, AP 5, 185
- [De Vriendt 84] A B De Vriendt (1984) "*La Transmission de la Chaleur, Vol 2: Introduction au rayonnement thermique*", Ed. Gaëtan Morin, Canada
- [Diamy 97] Diamy A M, Hochard L, Legrand J C and Ricard A (1997) *13th Int. Symp. Plasma Chem.*, Beijing, China, Vol II, 558
- [Diamy 98] Diamy A M, Hochard L, Legrand J C and Ricard A (1998) *Plasma Chem. and Plasma Processing*, 18, 4, 447
- [Dupret 93] Dupret C (1993) *Thèse Université Lille I*, n°130
- [Dupret 97] Dupret C, Supiot S, Mutel B, Dessaux O and Goudmand P (1997) *6th International Conference Microwave and High Frequency Heating*, Fermo

- [Dupret 00] Dupret C, Foissac C, Supiot P, Dessaux O and Goudmand P (2000) *IVth Int. Workshop, "Microwave Discharges: Fundamentals and Applications"*, Moscou, Russia
- [Dupuy 93] Dupuy N (1993) *Thèse Université du droit et de la santé de Lille*, n°722
- [Fairchild 63] Fairchild C E, Prag A B and Clark K C (1963) *J. Chem. Phys.*, 39, 3, 794
- [Foissac 00] Foissac C, Supiot P and Sadeghi N (2000) *Submitted to Plasma Sources Sci. Technol.*
- [Freegarde 97] Freegarde T G M and Hancock G (1997) *J. Phys. IV France*, 7, C4.15
- [Garnache 99] Garnache A (1999) *Thèse Université Joseph Fourier de Grenoble*
- [Garscadden 95] Garscadden A and Nagpal R (1995) *Plasma Sources Sci. Technol.*, 4, 268
- [Geisen 87] Geisen H, Neuschäfer D and Ottinger Ch (1987) *Z. Phys. D: At. Mol. and Clusters*, 4, 263
- [Gilmore 92] Gilmore F R, Laher R R and Espy P J (1992) *J Phys Chem. Ref. Data*, 21, 5, 1005
- [Golubovskii 84] Golubovskii Yu B and Telezhko V M (1984) *Teplo. Vys. Temp. (URSS)*, 22, 5, 996
- [Gomez-Aleixandre 96] Gomez-Aleixandre C, Essafti A, Fernandez M, Fierro J L G and Albella J M (1996) *J. Phys. Chem.*, 100, 6, 2148
- [Gorbunov 88] Gorbunov N A, Kolokolov N B and Kudryavtsev A A (1988) *Zh. Tekh. Fiz.*, 58, 1817
- [Gordiets 95] Gordiets B F, Ferreira C M, Guerra V, Loureiro J, Nahorny J, Pagnon D, Touzeau M and Vialle M (1995) *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol 23, 4, 750
- [Gorse 87] Gorse C and Capitelli M (1987) *J. Appl. Phys.*, 62, 10, 4072
- [Gottscho 84] Gottscho R A and Miller T A (1984) *Pure & Appl. Chem.*, 56, 2, 189
- [Grimblot 95] Grimblot J (1995) "*L'analyse de surface des solides*", Ed. Masson, Paris
- [Guerra 00] Guerra V, Sá P A and Loureiro J (2000) *15th European Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionised Gase*, Miskolc-Lillafüred, Hungary, Vol 24F, 146
- [Hays 73] Hays G N and Oskam H J (1973) *J. Chem. Phys.*, 59, 11, 6088
- [Heidner 76] Heidner III F, Sutton D G and Suchard S N (1976) *Chem. Phys. Lett.*, 37, 2, 243
- [Hendrickson 69] Hendrickson D N, Hollander J M and Jolly W L (1969) *Inorg. Chem.*, 8, 12, 2642-7
- [Herman 99] Herman M, Liévin J, vander Auwera J and Campargue A (1999) *Adv. Chem. Phys.*, 108, 271
- [Herriott 64] Herriott D R and Kompfer R, (1964) *Applied Optics*, 3, 523

- [Herzberg 44] Herzberg G (1944) "Atomic spectra and atomic structure", Dover Publications, New York
- [Herzberg 50] Herzberg G (1950) "Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules", Van Nostrand Company, Inc., Princeton
- [Heuberger 87] Heuberger M H and L D Pye (1987) *Diffusion and Defect Data*, 53-54, 67
- [Heuberger 89] Heuberger M H et L D Pye (1989) *Glastech. Ber.*, 62, 7, 223
- [Hochard 94] Hochard L, Magne L, Cernogora G and Peeters J (1994) *12th European Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionised Gase*, Noordwijkerhout, Netherland, Vol 18E, part B, 336
- [Hollas 82] Hollas J M (1982) "High Resolution Spectroscopy", Butterworths, London
- [Hollas 87] Hollas J M (1987) "Modern Spectroscopy", Ed. John Wiley & Sons, New-York
- [Hou 99] Hou H, Huang Y, Gulding S J, Rettner C T, Auerbach D J and Wodtke A M (1999) *J. Chem. Phys.*, 110, 22, 10660
- [Ingesson 96] Ingesson L C and Pickalov V V (1996) *J Phys D: Appl Phys.*, 29, 3009
- [Jama 98] Jama C, Dessaux O, Goudmand P, Soro J M, Boreux B and Von Stebut (1998) *Proceeding of the VIth Int. Conf. On Plasma Surface Engineering*, Garmisch-Partenkirchen, Germany
- [Janca 77] Janca J, Nagah M, Kattan El and Talsky A (1977) *Proceeding of the XIIIth Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases*, Leipzig, Vol I, 57
- [Jolly 95] Jolly J, (1995) *J. Phys. III France*, 5, 1089
- [Kang 90] Kang E T et Day D E (1990) *J. Non Cryst. Solids*, 126, 141
- [Kasuga 96] Kasuga T, Ota Y, Nogami M and Abe Y (1996) *Phosphorus Research Bull.*, 6, 75
- [Kovacs 69] Kovacs I (1969) "Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules", Adam Hilger Ltd., London
- [Lagana 96] Lagana A, Ochoa de Aspuru G and Garcia E (1996) "Quasiclassical and quantum rate coefficients for the N+N₂ reaction", Dipartimento di Chimica, Université de Perugia (Italie)
- [Laux 92] Laux C O and Kruger C H (1992) *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 48, 1, 9
- [Le Sauze 98] Le Sauze A (1998) *Thèse Université de Rennes*, n°2053
- [Leroy 97] Leroy O, Perrin J, Jolly J, Péalat M and Lefebvre M (1997) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30, 499
- [Lippma 80] Lippma E, Magi M, Samoson A, Engelhardt G and Grimmer A (1980) *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 4889

Références Bibliographiques

- [Lofthus 77] Lofthus A and Krupenie P H (1977) *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, 1, 113
- [Loureiro 86] Loureiro J and Ferreira C M (1986) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **19**, 17
- [Loureiro 91] Loureiro J (1991) *Chem. Phys.*, **157**, 157
- [Loureiro 93] Loureiro J and Richard A (1993) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **26**, 163
- [Lund 69] Lund R E and Oskam H J (1969) *Z. Phys.*, **210**, 131
- [Lunkin 93] Lunkin O V and Magunov A N (1993) *Opt. Spectrosc.*, **74**, 3, 377
- [Magunov 92] Magunov A N (1992) *Sov. Tech. Phys. Lett.*, **18**, 5, 317
- [Magunov 95] Magunov A N (1995) *Instruments and experimental techniques*, **38**, 5, Part 2, 651
- [Magunov 99] Magunov A N, Lukin O V and Gasilov A Yu (1999) *High Temperature*, **37**, 2, 180
- [Malvos 94] Malvos H, Michel H and Ricard A (1994) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **27**, 1328
- [Marchand 83] Marchand R (1983) *J. Non Cryst. Solids*, **56**, 173
- [Marchand 88] Marchand R, Agliz D, Boukbir L and Quemerais A (1988) *J. Non Cryst. Solids*, **103**, 35
- [Massabieaux 87] Massabieaux B, Gousset G, Lefebvre M and Péalat M (1987) *J. Physique*, **48**, 1939
- [Montagne 99] Montagne L (1999) *Habilitation à Diriger des Recherches Université de Lille*, n°H203
- [Moseley 69] Moseley J T, Snuggs R M, Martin D W and McDaniel E W (1969) *Phys. Rev.*, **178**, 240
- [Mutel 95] Mutel B, Hoyez C, Dessaux O, Goudmand P, Gengembre L and Grimblot J (1995) *12th Int. Symp. Plasma Chem.*, Minneapolis, USA, Vol I, 167
- [Nakamoto 70] Nakamoto K (1970) *"Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*, Ed. John Wiley & Sons, New York
- [Nguyen Cao 76] Nguyen Ca L and Gagne R R J (1976) *Revue de Physique Appliquée*, Tome 11, 143
- [Nicholls 74] Nicholls R W (1974) *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **14**, 233
- [Niemi 00] Niemi K, Schultz von der Gathen V and Dobele H F (2000) *7th Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chem.*, Greifswald, Germany
- [Normand-Chave 91] Normand-Chave C (1991) *Thèse Université Paris XI*, n°2210
- [Ouziaux 78] Ouziaux R et Perrier J (1978) *"Mécanique des fluides appliquée"*, Dunod Université, Paris
- [Pakhomycheva 70] Pakhomycheva A, Sviridenkov E A, Suchkov A F, Titova L V and Churilov SS (1970) *JETF. Lett.*, **12**, 43

Références Bibliographiques

- [Pecker-Wimel] Peckel-Wimel C (1967) "Introduction à la spectroscopie des plasmas", Ed. Gordon and Breach, Paris
- [Peng 87] Peng Y B et Day D E (1987) *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 4, 232
- [Peng 91a] Peng Y B and Day D E (1991) *Glass Technol.*, 32, 5, 200
- [Peng 91b] Peng Y B and Day D E (1991) *Glass Technol.*, 32, 6, 166
- [Pérez 94] Pérez J P (1994) "Optique géométrique et ondulatoire", Ed. Masson, Paris
- [Peterson 71] Peterson N C, Kurilo M J, Braun W, Bass A M and Keller R A (1971) *J. Opt. Soc. Am.*, 61, 6, 746
- [Piper 87] Piper L G (1987) *J. Chem. Phys.*, 87, 3, 1625
- [Piper 88] Piper L G (1988) *J. Chem. Phys.*, 88, 11, 6911
- [Piper 89] Piper L G (1989) *J. Chem. Phys.*, 91, 2, 864
- [Piper 92] Piper L G (1992) *J. Chem. Phys.*, 97, 1, 270
- [Plain 83] Plain A and Ricard A (1983) *Phys. Lett.*, 95A, 5, 235
- [Polak 77] Polak L S and Slovetsky D I (1977) *Proceeding of the XIIIth Int. Conf. on Phen. in Ionized Gases*, Vol I, Leipzig, 51
- [Prag 63] Prag A B and Clark C (1963) *J. Chem. Phys.*, 39, 3, 799-805
- [Prévot 93] Prévot F (1993). *Thèse Université Pierre et Marie Curie Paris VI*, n°6452
- [Quan 89] Quan D T, Le Bloa A, Hbib H, Bonnaud O, Meinnel J, Quemerais A and Marchand R (1989) *Revue Phys. Appl.*, 24, 545
- [Quensierre 97] Quensierre J D, Dessaux O and Goudmand P (1997) *13th Int. Symp. Plasma Chem.*, Beijing, China, Vol II, 1944
- [Rapakoulias 95] Rapakoulias D E, Gerassimou D E, Mataras D and Cavadias S (1995) *VDI Bericnte*, 1166, 65
- [Ratna Phani 95] Ratna Phani A, Roy S and Rao V J (1995) *Thin Solid films*, 258, 21
- [Reidmeyer 86] Reidmeyer M R, Rajaram M and Day D E (1986) *J. Non Cryst. Solids*, 85, 186-203
- [Reidmeyer 95] Reidmeyer M R, Rajaram M and Day D E (1986) *J. Non Cryst Solids*, 181, 201-14
- [Rettner 98] Rettner C T (1998), *IEEE Trans. Magnetics* 34, 4,2387
- [Ricard 98] Ricard A, Belmonte T, Bockel S and Michel H (1998) *Czechoslovak Journal of Physique*, 48, 10, 1253
- [Roncin 99] Roncin J Y, Launay F, Bredohl H and Dubois Y (1999) *Journal of Molecular Spectroscopy*, 194, 243
- [Rotem 81] Rotem A, Nadler I and Rosenwaks S (1981) *Chem. Phys. Lett.*, 83, 2, 281

Références Bibliographiques

- [Rothman 98] Rothman L S, Rinsland C P, Goldman A, Massie S T, Edwards D P, Flaud J M, Perrin A, Camy-Peyret C, Dana V, Mandin J Y, Schroeder J, McCann A, Gamache R, Wattson R B, Yoshino K, Chance K V, Jucks K W, Brown L R, Nemtchinov V and Varanasi P (1998) *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 60, 665
- [Roux 83] Roux F, Michaux F and Verges J (1983) *J. Mol. Spectr.*, 97, 253
- Roux] Table des nombres d'onde associés à la transition $N_2(B^3\Pi_g, v' \leftrightarrow A^3\Sigma_u^+, v'')$ communiquée par F Roux, Laboratoire de spectrométrie moléculaire, Université de Lyon I (Données non publiées).
- [Sá 97] Sá P A and Loureiro J (1997) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30, 2320
- [Sá 00] Sá P A, Guerra V, Loureiro J, Blois D and Supiot P (2000) *15th European Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionised Gase*, Miskolc-Lillafüred, Hungary, 26 - 30 Aug., Vol 24F, 114
- [Sacadura 93] Sacadura J F (1993) "Initiation aux transferts thermiques", Ed. Lavoisier Technique et documentation, Paris
- [Sadeghi 81] Sade hi N and Setser D W (1981) *Chem. Phys. Lett.*, 77, 2, 304
- [Sadeghi 83] Sadegh N and Setser D W (1983) *J. Chem. Phys.*, 76, 6, 2710
- [Sankur 90] Sankur H and Gunning W (1990) *Appl. Phys. Lett.*, 56, 26, 2651
- [Schemansky 76] Schemansky D E (1976) *J. Chem. Phys.*, 64, 2, 565
- [Schuetzle 86] Schuetzle D, Carter R O, Shyu J, Dickie R A, Holubka J and McIntyre N S (1986) *Appl. Spectr.*, 40, 5, 641
- [Simek 92] Simek M and De Benedictis S (1992) *Acta Phys. Univ. Com. Vol. XXXIII.*, 2, 153
- [Simek 95a] Simek M, Dilecce G and De Benedictis S (1995) *Plasma Chem. and Plasma Proc.*, 15, 3, 427
- [Simek 95b] Simek M and De Benedictis S (1995) *Plasma Chem. and Plasma Proc.*, 15, 3, 451
- [Slovetsky 80] Slovetsky D I (1980) "Chemical reaction mechanisms in non-equilibrium plasma" [in Russian], Nauka, Moscou
- [Smith 78] Smith P, Adams N G and Miller T H (1978) *J. Chem. Phys.*, 69, 1, 308
- [Stoeckel 96] Stoeckel F and Kachanov A (1996) *Spectra Analyse*, 191, 31
- [Supiot 93] Supiot P (1993) *Thèse Université Lille I*, n°1200
- [Supiot 95] Supiot P, Dessaux O and Goudmand P (1995) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 28, 1826
- [Supiot 96] Supiot P, Blois D, Barj M, Chapput A, Dessaux O and Goudmand P (1996) *13th European Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionised Gase*, Poprad, Slovakia, Vol 20E, part B, 249
- [Supiot 97] Supiot P, Blois D, Barj M, Chapput A, Dessaux O and Goudmand P (1997) *XXIIIth Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases*, Toulouse, France, Vol IV, 142

Références Bibliographiques

- [Supiot 99a] Supiot P (1999) *Habilitation à Diriger des Recherches Université Lille I*, n°H213
- [Supiot 99b] Supiot P, Blois D, De Benedictis S, Dilecce G, Barj M, Chapput A, Dessaux O and Goudmand P (1999) *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 32, 1887
- [Tanaka 65] Tanaka Y, Innes F R, Jursa A.S. and Nakamura M (1965) *J.Chem. Phys.*, 42, 4, 1183
- [Tanuma 94] Tanuma S, Powell C J and Penn D R (1994) *Surface and interface analysis*, 21, 165
- [Tatarova 97] Tatarova E, Dias F M, Ferreira C M, Guerra V, Loureiro J, Stoykova E, Ghanashev I and Zhelyazkov I (1997) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30, 2663
- [Tatum 67] Tatum J B (1967) *Astrophysical Journal Supplement Series*, 14, 21
- [Thomaz 99] Thomaz J C, Amorim J and Souza C F (1999) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32, 3208
- [Tomasini 96] Tomasini L, Rousseau A, Gousset G and Leprince P (1996) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 29, 1006
- [Torine 95] Torine J et Petit J P (1995) "Transferts thermiques – Mécaniques des fluides anisothermes", Ed. Dunod, Paris
- [Treanor 68] Treanor C E, Rich J W and Rehm R G (1968) *J. Chem. Phys.*, 48, 4, 1798
- [Van der Heijden 00] Van der Heijden H W P, Boogaarts M G H, Mazouffre S, Van der Mullen J A M and Schram D C (2000) *Phys. Rev. E*, 61, 4402
- [Van Wazer 58] Van Wazer J R (1958) "Phosphorus and its compounds" Vol. I, Ed. Interscience, New-York
- [Veprék 81] Veprék S, Iqbal Z, Brunner J and Schärli M (1981) *Philosophical Magazine B*, 43, 3, 527
- [Vetterhöffer 93] Vetterhöffer J, Campargue A, Chenevier M and Stoeckel F (1993) *Diamond and Related Materials*, 2, 481
- [Wolinska-Szatkowska 88] Wolinska-Szatkowska J (1988) *J. Phys.D: Appl. Phys.*, 21, 937
- [Wright 68] Wright A N and Winkler C A (1968) "Active Nitrogen.", Acad. Press New York and London
- [Young 62] Young R A (1962) *J. Chem. Phys.*, 36, 11, 2854
- [Yu 97] Yu X, Day D E, Long G J and Brow R K (1997) *J. Non Cryst. Solids*, 215, 21
- [Zipf 63] Zipf Jr. E C (1963) *J. Chem. Phys.*, 38, 2034

Annexe A

Nombres d'onde des transitions rovibroniques

$N_2(B^3\Pi_g, v' = 1, J' \leftarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0, J'')$

Dans cette annexe sont rassemblées les nombres d'onde des transitions rovibroniques $N_2(B^3\Pi_g, v' = 1, J' \leftarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 0, J'')$ observées par spectroscopie ICLAS dans le domaine spectral 11249 – 11286 cm^{-1} . Le repérage a été effectué sur un spectre obtenu en décharge ($L = 0,038$ m) pour lequel l'absorption est maximale. Ces positions sont comparées aux valeurs expérimentales fournies par Roux [Roux]. Les transitions rovibroniques repérées par un astérisque (*) constituent les raies isolées et par conséquent exploitables. Notons que ces raies sont plus ou moins visibles suivant la valeur de L . Les autres raies se superposent entre elles ou sont perturbées par les raies de vapeur d'eau atmosphérique.

J''	P_1			Q_1			R_1		
	$\bar{\nu}_{obs}$	$\bar{\nu}_{th}$	$(\bar{\nu}_{obs} - \bar{\nu}_{th})$	$\bar{\nu}_{obs}$	$\bar{\nu}_{th}$	$(\bar{\nu}_{obs} - \bar{\nu}_{th})$	$\bar{\nu}_{obs}$	$\bar{\nu}_{th}$	$(\bar{\nu}_{obs} - \bar{\nu}_{th})$
1									
2									
3									
4									
5							11250,692	11250,762	(-0,070)
6							11257,262*	11257,270	(-0,008)
7							11263,993	11263,958	(0,036)
8							11270,847	11270,824	(0,023)
9							11277,864*	11277,890	(-0,026)
10				11250,009	11250,096	(-0,087)	11285,108	11285,166	(-0,059)
11				11254,535*	11254,554	(-0,020)			
12				11259,230	11259,237	(-0,006)			
13				11264,192	11264,151	(0,041)			
14				11269,334	11269,310	(0,024)			
15				11274,726*	11274,721	(0,005)			
16				11280,396*	11280,392	(0,004)			
17									
18									
19									
20									
21	11249,470	11249,449	(0,021)						
22	11253,583*	11253,605	(-0,022)						
23	11258,064*	11258,075	(0,011)						
24	11262,884	11262,847	(0,027)						
25	11267,939	11267,925	(0,015)						
26	11273,331	11273,313	(0,018)						
27	11279,021*	11279,010	(0,011)						

J''	Q ₁₂			R ₁₂			R ₁₃		
	$\bar{\nu}_{\text{obs}}$	$\bar{\nu}_{\text{th}}$	$(\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{th}})$	$\bar{\nu}_{\text{obs}}$	$\bar{\nu}_{\text{th}}$	$(\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{th}})$	$\bar{\nu}_{\text{obs}}$	$\bar{\nu}_{\text{th}}$	$(\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{th}})$
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9				11251,243	11251,310	(-0,067)			
10				11255,749	11255,776	(-0,027)			
11				11260,477	11260,462	(0,015)			
12				11265,369	11265,381	(-0,012)			
13				11270,562	11270,542	(0,020)			
14				11275,940*	11275,955	(-0,015)			
15				11281,675	11281,629	(0,046)			
16									
17									
18									
19							11249,323	11249,260	(0,063)
20	11250,692	11250,672	(0,020)				11253,403	11253,432	(-0,029)
21	11254,810*	11254,844	(-0,033)				11257,840	11257,903	(-0,063)
22	11259,230	11259,314	(-0,084)				11262,737	11262,676	(0,062)
23	11264,106	11264,090	(0,016)				11267,785	11267,753	(0,032)
24	11269,193	11269,165	(0,028)						
25	11274,546*	11274,551	(-0,004)						
26	11280,250	11280,247	(0,003)						
27									

ANNEXE A Nombres d'onde des transitions rovibroniques $N_1(B^2 \Pi_g^-, v' = 1, J' \leftarrow A^2 \Sigma_u^+, v'' = 0, J'')$

J''	P_2			Q_2			R_2		
	$\bar{\nu}_{obs}$	$\bar{\nu}_{th}$	$(\bar{\nu}_{obs} - \bar{\nu}_{th})$	$\bar{\nu}_{obs}$	$\bar{\nu}_{th}$	$(\bar{\nu}_{obs} - \bar{\nu}_{th})$	$\bar{\nu}_{obs}$	$\bar{\nu}_{th}$	$(\bar{\nu}_{obs} - \bar{\nu}_{th})$
1									
2				11260,759	11260,754	(0,006)	11270,200	11270,209	(-0,009)
3				11261,625	11261,617	(0,008)	11274,232*	11274,216	(0,016)
4				11262,737	11262,783	(-0,046)	11278,604	11278,529	(0,076)
5				11264,298	11264,261	(0,037)	11283,133	11283,156	(-0,023)
6				11266,087	11266,059	(0,028)			
7				11268,196*	11268,180	(0,015)			
8				11270,668	11270,643	(0,025)			
9				11273,453*	11273,439	(0,015)			
10				11276,559*	11276,570	(-0,011)			
11				11280,053*	11280,045	(0,008)			
12				11283,823*	11283,861	(-0,038)			
13									
14									
15									
16	11250,384	11250,458	(-0,074)						
17	11252,699*	11252,725	(-0,026)						
18	11255,320	11255,334	(-0,014)						
19	11258,278*	11258,289	(-0,010)						
20	11261,625	11261,583	(0,042)						
21	11265,260*	11265,222	(0,037)						
22	11269,193	11269,197	(-0,004)						
23	11273,533*	11273,513	(0,020)						
24	11278,181*	11278,171	(0,010)						
25	11283,133	11283,162	(-0,029)						
26									
27									

J''	Q_{23}			R_{23}			P_{21}		
	$\bar{\nu}_{obs}$	$\bar{\nu}_{th}$	$(\bar{\nu}_{obs} - \bar{\nu}_{th})$	$\bar{\nu}_{obs}$	$\bar{\nu}_{th}$	$(\bar{\nu}_{obs} - \bar{\nu}_{th})$	$\bar{\nu}_{obs}$	$\bar{\nu}_{th}$	$(\bar{\nu}_{obs} - \bar{\nu}_{th})$
1									
2	11250,272*	11250,330	(-0,057)	11259,891*	11259,910	(-0,019)			
3				11261,195	11261,178	(0,017)	11259,660*	11259,707	(-0,047)
4				11262,737	11262,713	(0,024)	11260,535	11260,512	(0,023)
5				11264,574*	11264,555	(0,019)	11261,625	11261,642	(-0,017)
6				11266,712*	11266,698	(0,014)	11263,125*	11263,095	(0,030)
7				11269,193	11269,174	(0,019)	11264,913*	11264,875	(0,038)
8				11272,004	11271,982	(0,022)	11267,013*	11266,988	(0,025)
9				11275,120	11275,127	(-0,007)	11269,459*	11269,436	(0,023)
10				11278,604	11278,609	(-0,005)	11272,251	11272,223	(0,028)
11				11282,402*	11282,431	(-0,028)	11275,363*	11275,351	(0,012)
12							11278,841*	11278,821	(0,020)
13							11282,624	11282,633	(-0,010)
14									
15									
16	11251,243	11251,307	(-0,065)						
17	11253,880*	11253,920	(-0,040)						
18	11256,849*	11256,874	(-0,025)						
19	11260,147	11260,171	(-0,023)						
20	11263,833	11263,808	(0,025)						
21	11267,785	11267,785	(0,000)						
22	11272,110	11272,102	(0,008)						
23	11276,700*	11276,758	(-0,057)						
24	11281,675	11281,751	(-0,076)						
25									
26									
27									

J''	Q_{21}			R_{21}			P_3		
	$\bar{\nu}_{\text{obs}}$	$\bar{\nu}_{\text{th}}$	$(\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{th}})$	$\bar{\nu}_{\text{obs}}$	$\bar{\nu}_{\text{th}}$	$(\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{th}})$	$\bar{\nu}_{\text{obs}}$	$\bar{\nu}_{\text{th}}$	$(\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{th}})$
1									
2	11265,577	11265,549	(0,028)	11275,120	11275,129	(-0,009)			
3	11269,193	11269,162	(0,032)	11281,973	11281,975	(-0,002)	11274,726	11274,654	(0,072)
4	11273,129*	11273,112	(0,018)				11270,790	11270,777	(0,013)
5	11277,367*	11277,388	(-0,021)				11267,440*	11267,462	(-0,022)
6	11281,973	11281,990	(-0,017)				11264,734*	11264,694	(0,040)
7							11262,497	11262,456	(0,040)
8							11260,759	11260,734	(0,025)
9							11259,490*	11259,498	(-0,008)
10							11258,721	11258,730	(-0,009)
11							11258,403*	11258,416	(-0,013)
12							11258,532*	11258,541	(-0,009)
13							11259,048	11259,093	(-0,045)
14							11260,041*	11260,053	(-0,012)
15							11261,448*	11261,418	(0,030)
16							11263,218*	11263,177	(0,041)
17							11265,369	11265,328	(0,041)
18							11267,875	11267,858	(0,018)
19							11270,790	11270,761	(0,029)
20							11274,049*	11274,034	(0,015)
21							11277,652*	11277,678	(-0,026)
22							11281,675	11281,683	(-0,009)
23							11286,044	11286,051	(-0,007)
24									
25									
26									
27									

ANNEXE A Nombres d'onde des transitions rovibroniques $N_1 B^1 \Gamma_g, v' = 1, J' \leftarrow A^1 \Sigma_g^+, v'' = 0, J''$

J''	Q_3		
	$\bar{\nu}_{obs}$	$\bar{\nu}_{th}$	$(\bar{\nu}_{obs} - \bar{\nu}_{th})$
1			
2			
3	11285,108	11285,172	(-0,064)
4	11284,717	11284,765	(-0,048)
5			
6	11285,483*	11285,550	(-0,068)
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			
21			
22			
23			
24			
25			
26			
27			

Annexe B

Bilan thermique du système : gaz – lame – embase - tube

Nous avons montré au Chapitre V de la partie A de ce mémoire (page 109) que la méthode Optique Calorimétrique, exposée au Chapitre IV de cette même partie (page 95), permet de rendre compte avec une bonne précision de la température du gaz. Ainsi, l'équilibre thermique est achevé entre une lame plongée dans le plasma et le gaz. Néanmoins, l'évolution temporelle de la température de surface de la lame suit une loi décrite, en première approximation, par la somme de deux exponentielles (équation (A.IV.11), page 102). Cette évolution témoigne de phénomènes thermiques complexes intervenant au sein du système constitué par le gaz, le tube à décharge et la lame et son embase. Aussi, en toute rigueur, il est nécessaire d'analyser plus finement les différents transferts thermiques contrôlant la température de surface de la lame. Cette étude fait l'objet de cette annexe.

1. Phénomènes de transfert de chaleur

Un diagnostic thermique est effectué sur le système composé du gaz, de la lame, de son support et du tube à décharge. Les quatre mécanismes de transfert de chaleur gouvernant la température de la lame sont les suivants :

- (i) la conduction entre la lame et son support,
- (ii) le flux de chaleur à l'interface gaz – lame à travers la conduction – convection rendant compte des contributions rotationnelle et translationnelle,
- (iii) les transferts radiatifs entre la paroi du tube et la lame (émission et absorption),
- (iv) la désexcitation ou la recombinaison de toutes les espèces présentes dans le plasma interagissant avec la surface de la lame.

Ce dernier mécanisme de transfert de chaleur rend compte des processus suivants :

- la désexcitation des atomes et des molécules dans leurs états électroniquement excités,
- la désexcitation des molécules excitées à travers la vibration et la rotation ; cette dernière a trait aux contributions rotationnelles relatives aux espèces moléculaires qui ne sont pas en équilibre avec le gaz,
- la recombinaison des atomes à la surface de la lame,
- la recombinaison des ions à la surface de la lame.

Ces différents mécanismes de transferts thermiques intervenant au sein de ce système sont schématisés par la figure B.1.

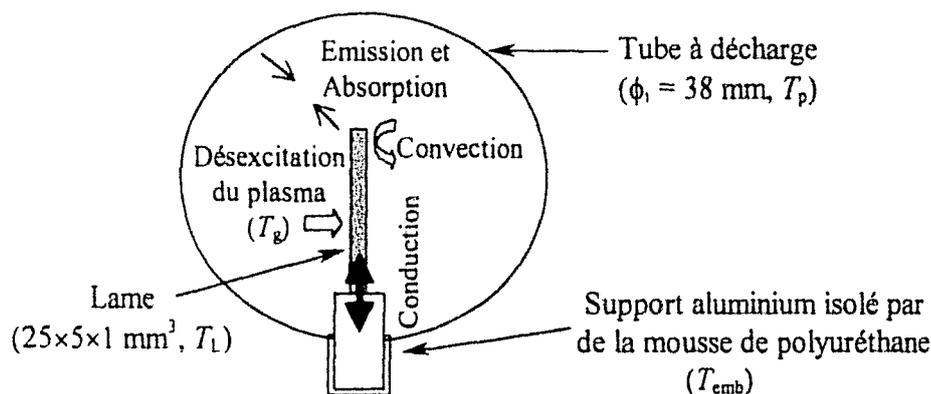


Figure B.1 : Schéma des mécanismes de transferts thermiques pour le système (gaz – lame – embase – tube)

2. Equation de l'énergie

L'équation décrivant la cinétique de la température de la lame intégrant les mécanismes de transferts thermiques indiqués sur la figure B.1 est la suivante :

$$m_L c_p \frac{dT_L}{dt} = h_c S_L (T_g - T_L) - S_L \sigma_{st} \epsilon T_L^4 + S_L \sigma_{st} a \epsilon T_p^4 + \frac{1}{R_c} (T_{emb} - T_L) + Q \quad (B.1)$$

(Conduction - convection)
(Emission)
(Absorption)
(Conduction)
(Désexcitation du plasma)

Dans cette équation, m_L , c_p et S_L représentent respectivement la masse, la chaleur spécifique et l'aire de la lame. Q est un terme rendant compte de l'apport thermique dû à la désexcitation du plasma, h_c le coefficient thermique de transfert de chaleur à l'interface gaz – lame et R_c la résistance de contact entre la lame et son support. a et ϵ sont l'absorptivité et l'émissivité de la lame en Pyrex. σ_{st} est la constante de Stefan-Boltzmann. Toutes les températures intervenant dans cette équation sont dépendantes du temps.

L'équation (B.1) n'est pas soluble de façon analytique, mais, en l'intégrant numériquement, nous pouvons calculer l'évolution temporelle de T_L pour un cycle de température débutant à l'allumage de la décharge et se finissant lorsque T_L a atteint la température ambiante.

L'expérience fournit les valeurs de T_{emb} et T_p à chaque instant (figures A.IV.11, page 106). Comme cette dernière température représente la température de la paroi extérieure du tube, nous avons ajouté 30 K pour estimer la température de la paroi intérieure. Cette hypothèse est une source d'incertitude sur nos calculs. Les paramètres h_c et R_c sont déduits par ajustement avec la loi expérimentale de ΔT_L décrite par l'équation (A.IV.11) que nous rappelons :

$$\Delta T_L = A \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (A.IV.11)$$

avec $(a + b) = \Delta T_{L,max}$ et τ_1 et τ_2 deux constantes de temps.

Durant la période de chauffage, nous avons vu à la section 2 du Chapitre V de la partie A (page 120) que les valeurs de $T_i(1^+)$ ne rendaient pas compte des variations de la température du gaz lors des deux premières minutes. Durant les premiers instants après l'allumage de la décharge, nous faisons l'hypothèse que le gaz s'échauffe progressivement dans l'IS. Les valeurs de T_g sont donc approximées par l'interpolation des valeurs expérimentales de $T_i(1^+)$ pour les temps supérieurs à deux minutes en choisissant une loi identique à celle donnée par l'équation (A.IV.11).

Pour la période de refroidissement, la température du gaz devrait très rapidement chuter et être égale à la température ambiante. Cela implique de négliger le chauffage du gaz par les parois chaudes lors de son parcours de la décharge jusqu'à la zone de la lame (distance $\sim 0,25$ m). Cette hypothèse est pratiquement improbable et la température du gaz est également décrite par la somme de deux exponentielles. Pour justifier ce choix, nous calculons le temps de diffusion thermique du gaz, noté τ_{diff} , au premier ordre dans le cas d'un tube cylindrique de longueur finie en utilisant l'approche développée par Chabert *et al* [Chabert 98]. Le temps de diffusion thermique est donné par la relation suivante :

$$\tau_{diff} = \frac{L_{diff}^2}{D_{th}} \quad (B.2)$$

avec D_{th} la diffusivité thermique du gaz définie par :

$$D_{th} = \frac{\kappa_{th}}{\rho_g c_{pN_2}} \quad (B.3)$$

où κ_{th} , ρ_g , c_{pN_2} représentent respectivement la conductivité thermique, la masse volumique et la chaleur spécifique du gaz. L_{diff} représente ici la longueur réelle de diffusion pour la diffusion des particules. Pour le cas d'un cylindre de rayon R :

$$L_{diff}^2 = \left(\frac{R}{2,405} \right)^2 + \frac{4R \cdot D_{th}}{2 u_{th}} \left(\frac{2 - \gamma_{RT}}{2\gamma_{RT}} \right) \quad (B.4)$$

où γ_{RT} est la probabilité d'accommodation d'une molécule sur la paroi pour les degrés de liberté de translation et de rotation et u_{th} la vitesse thermique du gaz donnée par :

$$u_{th} = \sqrt{\frac{8kT_g}{\pi M_{N_2}}} \quad (B.5)$$

A notre connaissance, les seules données rencontrées dans la littérature concernant le coefficient γ_{RT} pour du verre sont celles de Rettner [Rettner 98]. Cet auteur obtient des valeurs de γ_{RT} proches de l'unité en utilisant une technique de diffusion par faisceau moléculaire sur des disques de verre. Ces valeurs sont à prendre avec précaution sachant que ce coefficient dépend fortement de l'état de propreté de la surface, mais en l'absence d'autre donnée nous devons considérer cette valeur de ce coefficient. Ainsi, dans nos conditions typiques de débit et de pression, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ et $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, le temps de diffusion correspondant est de $\sim 10^{-4}$ s ce qui équivaut à une longueur de $\sim 5 \times 10^{-2}$ m pour une vitesse du gaz de $5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K. Cette distance est trop petite pour pouvoir considérer que la température de la paroi intérieure du tube n'influence pas celle du gaz.

Enfin, les valeurs de l'absorptivité et de l'émissivité dans le cas du Pyrex se trouve dans la littérature et valent respectivement 0,96 et 0,88 [De Vriendt 84]. Ces valeurs permettent de calculer les termes radiatifs de l'équation (B.1).

3. Résolution de l'équation d'énergie

La résolution de l'équation (B.1) est à présent achevée pour la période de refroidissement. En effet, lors du refroidissement de la lame, les mécanismes intervenant sont d'origine purement thermique, c'est-à-dire seuls les mécanismes (i), (ii) et (iii) sont présents. Le coefficient de transfert de chaleur à l'interface gaz – lame et la résistance de contact entre la lame et son support sont déduits par comparaison entre les courbes expérimentales et celles obtenues à l'aide du modèle. En accord avec les résultats de Magunov *et al* [Magunov 99], nous considérons des transferts de chaleur quasi-stationnaires ainsi la valeur de R_c reste constante tout au long du cycle de température. En revanche, il est logique de penser que le coefficient h_c rendant compte des transferts de chaleur par convection – conduction entre le gaz et la lame soit différent pour les deux périodes. Ainsi, connaissant la valeur de R_c , les valeurs de h_c et de Q sont déterminées en ajustant le modèle aux courbes expérimentales pour la période d'échauffement de la lame.

Le tableau B.1 résume les valeurs de h_c , R_c et Q obtenues pour les périodes de chauffage et de refroidissement pour différentes conditions expérimentales.

Conditions plasma		Chauffage			Refroidissement	
P_{N_2} (Pa)	P_0 (W)	Q (W)	h_c (W.m ⁻² .K ⁻¹)	R_c (W.K ⁻¹)	h_c (W.m ⁻² .K ⁻¹)	R_c (W.K ⁻¹)
440	150	~ 0,03	70	10 000	4	10 000
440	300	~ 0,03	120	10 000	4	10 000
1330	300	~ 0,03	100	10 000	4	10 000

Tableau B.1 : Valeurs de Q , h_c et R_c intervenant dans le modèle décrivant le bilan thermique de la lame pendant les périodes de chauffage et de refroidissement pour différentes conditions plasmas ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$)

Les figures B.2 et B.3 présentent les résultats des calculs intégrant les paramètres donnés dans le tableau B.1 et comparés aux courbes expérimentales respectivement pour la période d'échauffement de la lame et sa relaxation.

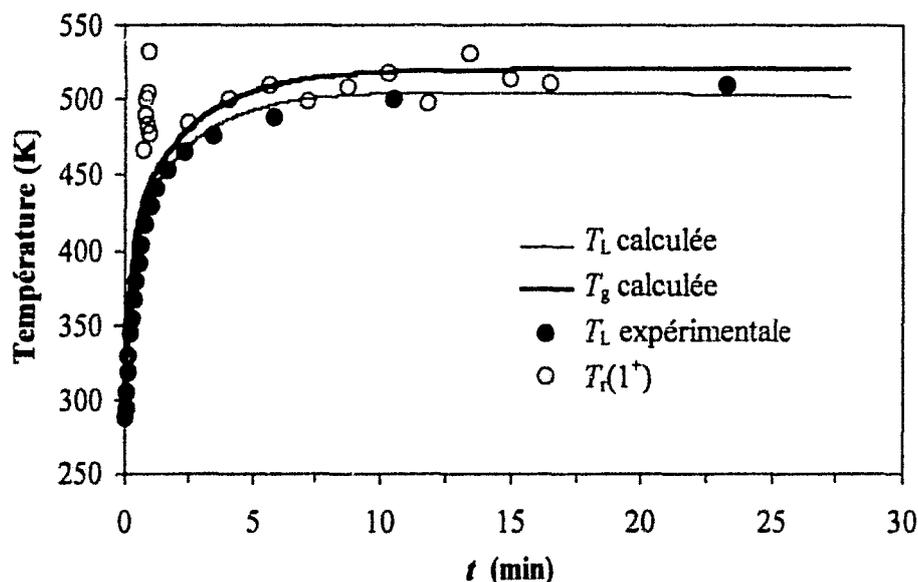


Figure B.2 : Comparaison de l'évolution temporelle des températures de surface de la lame et de rotation de l'espèce $N_2(B^3\Pi_g)$ avec celles de la lame et du gaz calculées par le modèle thermique au cours de la période de chauffage ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)

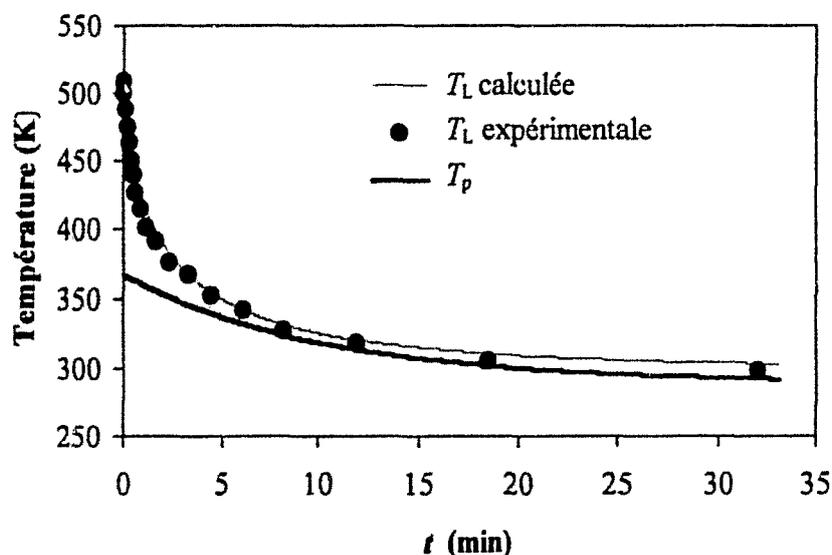


Figure B.3 : Comparaison de l'évolution temporelle des températures de surface de la lame et de la paroi du tube avec celle de la lame calculée par le modèle thermique au cours de la période de refroidissement ($P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$)

Le bon accord obtenu entre les courbes théorique et expérimentale montre la possibilité de décrire l'évolution temporelle de la température de la lame en utilisant le modèle décrit précédemment pour les deux périodes. La grande valeur de R_c ($10\,000 \text{ W.K}^{-1}$) reflète le fait que les vis en céramique ont une faible conductivité thermique et que l'aire de contact est faible. Donc, en dépit des pertes radiatives, la lame a le comportement d'un bon calorimètre.

Durant le refroidissement, la faible valeur de h_c ($4 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$) déduite de la courbe calculée montre que la température de la lame est maintenant essentiellement contrôlée par les phénomènes radiatifs. Cette conclusion est renforcée par le fait que les paramètres de décharge n'ont aucune incidence sur cette valeur. Ainsi, lorsqu'on coupe la décharge, la température du gaz décroît très rapidement. De plus, les variations de ΔT_L sont très peu affectées par un refroidissement sous vide primaire, c'est-à-dire en coupant le flux d'azote. Dans ce cas, le refroidissement de la lame n'est assuré que par la radiation. Néanmoins, l'accord entre le modèle et les données expérimentales pour les temps supérieurs à 20 minutes est meilleur en considérant une évolution temporelle sous la forme de la somme de deux exponentielles pour la température du gaz plutôt qu'en prenant une valeur constante de 298 K. L'écart entre les valeurs expérimentales et calculées devient plus important à long terme mais n'excède pas 5 K. Les considérations suivantes peuvent expliquer cet écart :

- ★ les températures du support et/ou de la paroi intérieure sont peut-être légèrement surestimées,
- ★ les valeurs de ϵ et a sont sensiblement différentes pour notre lame, induisant quelques incertitudes sur les termes décrivant les transferts radiatifs entre la lame et la paroi ; ceci indique une sous-estimation des processus de pertes à long terme.

En ce qui concerne la période de chauffage, les variations de h_c suivant les paramètres plasma sont corrélées avec les températures du gaz obtenues dans ces conditions (tableau A.V.2, page 132). Ainsi, l'apport de chaleur provient principalement du plasma. Cette conclusion est renforcée par le fait que le flux de chaleur ($80 - 160 \text{ W.m}^{-2}$) fourni par la désexcitation des espèces du milieu plasma et correspondant à $Q = 0,02 - 0,04 \text{ W}$ est relativement faible en comparaison à celui relatif au transfert conduction – convection ($1 - 2,4 \times 10^4 \text{ W.m}^{-2}$ pour $\Delta T_{L,p} = 150 - 200 \text{ K}$ et $h_c = 70 - 120 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$). L'accommodation de l'énergie de translation véhiculée par toutes les espèces interagissant avec la surface de la lame est le phénomène dominant durant le chauffage de la lame.

4. Interprétation

Ces valeurs quantifiant les différents mécanismes d'échange thermique au sein du système nécessitent d'être discutées de manière plus théorique. Pour simplifier le propos, tous les calculs sont effectués pour les conditions typiques de décharge :

- $P_{N_2} = 440 \text{ Pa}$, $Q_{N_2} = 1,5 \text{ NL.min}^{-1}$ et $P_u = 300 \text{ W}$

4. 1. Coefficient thermique de transfert de chaleur

La valeur du coefficient de transfert de chaleur à l'interface gaz – lame, h_c peut être calculée en utilisant l'approche développée par Leroy *et al* [Leroy 97]. La condition limite pour le transfert de chaleur dans une gaine thermique peut être exprimée par :

$$\kappa_{th} \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_L = c_{pN_2} M_{N_2} [N_2]_L (T_g - T_L) \frac{u_{th,L}}{4} \left(\frac{\gamma_{RT}}{1 - \gamma_{RT}} \right) = h_c (T_g - T_L) \quad (\text{B.6})$$

Nous considérons que la contribution moléculaire est fortement dominante dans nos conditions expérimentales (~ 1 % d'atomes). $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_L$ représente le gradient de température près de la surface et $[N_2]_L$ la densité moléculaire près de la surface de la lame. $u_{th,L}$ est la vitesse thermique du gaz près de la surface de la lame c'est à dire la vitesse thermique du gaz calculée par l'équation (B.5) avec $T_g = T_L$.

Il est nécessaire d'analyser tout d'abord le cas de la période de refroidissement. Une estimation de la valeur de γ_{RT} peut être donnée par l'équation (B.6). En considérant une température de la lame de 500 K ($c_{pN_2} = 1056 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $M_{N_2} = 4,65 \times 10^{-26} \text{ kg}$, $[N_2]_L \sim 6,37 \times 10^{22} \text{ molecule.m}^{-3}$), nous obtenons une valeur de h_c égale à $4 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ pour $\gamma_{RT} \sim 9 \times 10^{-3}$. Cette valeur du coefficient d'accommodation est beaucoup plus faible que celle mentionnée pour un disque de verre par Rettner ($\gamma_{RT} \sim 1$) [Rettner 98]. Pour mieux comprendre la signification de notre résultat, la valeur de γ_{RT} est calculée pour la période de chauffage et est égale à 0,28 ($T_L = 300 \text{ K}$ et $h_c = 120 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$). Il apparaît à travers ces résultats que γ_{RT} ne décrit pas le même état de surface. Or, comme nous l'avons déjà remarqué, ce coefficient est très dépendant de l'état de surface et tend vers zéro dans le cas de surfaces propres et polies. On peut conclure que le plasma a un effet nettoyant pour la surface de la lame en Pyrex. La différence entre les valeurs relatives aux deux périodes pourrait également être interprétée comme une conséquence de la présence d'adsorbats comme la recombinaison des atomes d'azote et la désexcitation des molécules excitées de N_2 sur la surface. Et lorsque la décharge est coupée, ces adsorbats disparaissent, laissant la surface 'plus propre' qu'en présence du plasma.

Néanmoins, en dépit de ces considérations, on peut admettre que γ_{RT} est proche de l'unité et que notre modèle sous-estime considérablement la valeur du coefficient h_c . Dans ce cas, calculons à nouveau les valeurs de ce dernier à partir de l'équation (B.6). Nous obtenons 963 et 745 $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ respectivement pour la période de chauffage et celle de refroidissement. En introduisant ces valeurs relativement élevées dans l'équation d'énergie (B.1), nous calculons une constante de temps relative à la conduction – convection (notée τ_h) définie par :

$$\tau_h = \frac{m_L c_p}{h_c S_L} \quad (\text{B.7})$$

Nous obtenons avec la nouvelle valeur du coefficient h_c , pour la période de chauffage, $\tau_h \sim 1 \text{ s}$ au lieu de $\sim 10 \text{ s}$ avec $h_c \sim 120 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Or, la résolution de l'équation (B.1) implique que le gaz et la lame doivent être en équilibre pour des temps inférieurs à 1 s. Cette approche reste valable pour le refroidissement, c'est-à-dire que le gaz devrait se refroidir lentement, sa température étant contrôlée par la convection avec la paroi du tube. Cet effet convectif dominant provenant du gaz n'est pas compatible avec les faibles changements de la variation de température observés entre un refroidissement avec le flux gazeux et celui dans des conditions de vide primaire (présence d'un flux gazeux résiduel).

De plus nous pouvons également revenir sur le calcul du temps de diffusion effectué à la section 2. En effet le temps de diffusion calculé d'après l'équation (B.2) en prenant la valeur de $\gamma_{RT} \sim 9 \times 10^{-3}$, estimée d'après l'équation (B.6) et discutée précédemment, est $\sim 2 \times 10^{-2}$ s. La longueur correspondante est de $\sim 9 \times 10^{-2}$ m pour une vitesse du gaz de 5 m.s^{-1} à 300 K. Cette distance reste trop petite pour considérer que la température de la paroi intérieure n'influence pas celle du gaz. Donc, la loi prise pour exprimer les variations de la température du gaz pour la période de refroidissement reste valable avec cette faible valeur du coefficient d'accommodation.

Bien sur, ce modèle décrit grossièrement l'évolution du système. Le coefficient h_c est évidemment non constant et dépend de la température de la lame. Néanmoins, nous pouvons estimer que le phénomène dominant le chauffage de la lame est la conduction - convection avec un état de surface évoluant suivant les conditions.

4. 2. Terme de désexcitation du plasma

Il est nécessaire de vérifier que le terme Q (équation (B.1)) n'influence pas fortement la solution. Nous avons vu précédemment que cette contribution est faible c'est-à-dire 0,03 % de celle de la conduction - convection. Ceci est supporté par une estimation de Q à travers les données, théoriques pour la plupart, issues de la littérature. Le flux de chaleur est essentiellement dû aux molécules vibrationnellement excitées comme nous allons le démontrer par la suite et peut être exprimé par :

$$\Phi_{\text{vib}} = [N_2(X^1\Sigma_g^+, v)]_L \frac{u_{\text{th,L}}}{4} \left(\frac{\gamma_{\text{vib}}}{1 - \gamma_{\text{vib}}} \right) \Delta E_{\text{vib}} \quad (\text{B.8})$$

où γ_{vib} désigne le coefficient d'accommodation vibrationnel pour les états vibrationnellement excités de l'état électronique fondamental et ΔE_{vib} l'énergie dégagée en supposant le transfert d'un seul quantum. La densité de $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ peut être estimée sur la base de données précédemment obtenues avec le même dispositif expérimental [Blois 98]. L'étude effectuée par Diffusion Raman Spontanée à la position de la lame montre une forte excitation vibrationnelle (température du premier niveau de vibration ~ 4700 K). Une estimation grossière de $[N_2(X^1\Sigma_g^+, v)]$ amène à supposer que la moitié de la population de N_2 est dans un niveau vibrationnellement excité. Avec une valeur γ_{vib} de $4,5 \times 10^{-4}$ prise comme référence [Cacciatore 86] et $\Delta E_{\text{vib}} \sim 0,25$ eV (valeur moyenne), nous calculons $\Phi_{\text{vib}} = 85 \text{ W.m}^{-2}$ ($T_L = 300$ K). Ce résultat confirme la contribution majeure de la relaxation vibrationnelle dans le terme de la désexcitation du plasma, Q , mais jouant un rôle mineur dans le chauffage de la lame. Les transferts à multi-quanta peuvent être envisagés. Effectivement, Hou *et al* [Hou 99] ont très récemment montré que ces transferts pouvaient apparaître pour des molécules très vibrationnellement excitées à la surface d'un solide. Ces auteurs ont prouvé que la molécule NO excitée dans les niveaux $v = 13$ et 15 perdait jusqu'à 5 quanta vibrationnels ($\Delta v = -5$) par collisions avec une surface O - cuivre. De plus, ils mentionnent qu'a priori il n'y a pas de limite pour Δv . Cela permet de penser que ce phénomène existe aussi dans notre système. Notons qu'il est pour l'instant très difficile d'estimer l'influence résultante sur Φ_{vib} . Mais si 10 % de la

population totale de N_2 est dans les niveaux v concernés par les transferts multiquanta ($\Delta v = -5$), nous avons un Φ_{vib} augmentant d'un facteur 2. Notons, que Hou *et al* mentionnent également qu'une forte valeur de Δv implique une forte valeur de γ_{vib} [Hou 99]. Donc, notre estimation pourrait être sous estimée par ce fait.

Un modèle analogue est utilisé pour décrire le flux de chaleur relatif à la recombinaison atomique, lequel peut s'écrire de la manière suivante :

$$\Phi_{rec} = [N(^4S^o)]_L \frac{u_{th,L}}{4} \left(\frac{\gamma_{rec}}{1 - \gamma_{rec}/2} \right) \frac{D_0}{2} \quad (B.9)$$

où γ_{rec} et D_0 désignent respectivement la probabilité de recombinaison atomique aux parois et l'énergie de dissociation de N_2 . La concentration de l'espèce $N(^4S^o)$, mesurée par TALIF au Chapitre VI de la partie A (page 137), à la position L_{max} est égale à $\sim 3,5 \times 10^{21}$ atome. m^{-3} . De plus, la valeur de γ_{rec} , pour les conditions de l'IS, est dans l'intervalle $10^{-4} - 10^{-6}$ [Supiot 93]. Une valeur moyenne de 10^{-5} est choisie pour les calculs. Nous obtenons $\Phi_{rec} = 3,3$ W. m^{-2} . Nous pouvons conclure que la recombinaison atomique n'est pas une contribution significative du chauffage de la lame.

Enfin, les cas des espèces électroniquement excités et des ions sont similaires. Ces espèces sont détruites au contact de la paroi. L'expression du flux de chaleur est :

$$\Phi_i = [A_i]_L \frac{u_{th,L}}{4} \Delta E_i \quad (B.10)$$

où l'index i est relatif aux espèces A_i considérées et ΔE_i désigne l'énergie dégagée (typiquement : ~ 6 eV ($N_2(A^3\Sigma_u^+)$) – ~ 15 eV ($N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$)).

Une valeur moyenne de ΔE_i de 10 eV et une concentration typique de 10^{16} molécule. m^{-3} pour chaque espèce introduite dans l'équation (B.10) donne $\Phi_i \sim 2$ W. m^{-2} .

Donc, le terme Q relatif au quenching du plasma est essentiellement dû au flux de chaleur apporté par les molécules vibrationnellement excitées. Par ailleurs, ce terme est minoritaire dans le chauffage de la lame, en effet sa contribution vaut 0,03 % de celle due à la conduction – convection.

5. Conclusion

Les variations de la température de surface de la lame au cours d'un cycle de température peuvent être décrites, en première approximation, par la somme de deux exponentielles. Cette évolution témoigne de phénomènes thermiques complexes. Afin de mieux comprendre ces phénomènes, un bilan thermique appliqué au système 'gaz – lame – embase – tube' a été réalisé.

L'évolution temporelle de la température de la lame a pu être reproduite en intégrant numériquement l'équation d'énergie mettant en jeu les différents processus de transferts de chaleur intervenant au sein du système considéré.

Le modèle met en évidence le fait que l'apport de chaleur, durant la période de chauffage, provient essentiellement du plasma au travers des phénomènes de conduction – convection faisant intervenir des coefficients d'accommodation très inférieurs à l'unité. En revanche, la contribution relative à la désexcitation des espèces présentes dans le milieu est faible. De plus, l'effet des parois, au travers des processus radiatifs, intervient essentiellement à long terme. Ce comportement est similaire quelles que soient les conditions de puissance et de pression considérées. A l'inverse, lors du refroidissement, la température de la lame est principalement gouvernée par les phénomènes radiatifs. Ainsi, nous démontrons de manière théorique, d'une part, que l'équilibre thermique entre la lame et le gaz est achevé et, d'autre part, que la température de surface de la lame rend compte de la température cinétique du gaz puisque l'apport de chaleur induit par le quenching du plasma est négligeable devant les phénomènes de conduction – convection.