



**HAL**  
open science

# Plasmas micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique : diagnostics et applications au nettoyage de surfaces

Cédric Noël

► **To cite this version:**

Cédric Noël. Plasmas micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique : diagnostics et applications au nettoyage de surfaces. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL020N . tel-01748755

**HAL Id: tel-01748755**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748755v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**PLASMAS MICRO-ONDES D'ARGON A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE : DIAGNOSTICS  
ET APPLICATIONS AU NETTOYAGE DES SURFACES**

**THESE**

Présentée devant l'Institut National Polytechnique de Lorraine pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'I.N.P.L.**

École Doctorale : Énergie, Mécanique, Matériaux

Discipline : Science et Ingénierie des Matériaux

Soutenue publiquement par

**Cédric NOËL**

le 13 mai 2009 devant la commission d'examen :

Président	Henri-Noël MIGEON	Professeur, CRPGL, Belvaux (LU)
Rapporteurs	André RICARD Laurent THOMAS	Directeur de Recherche, LAPLACE, Université Paul Sabatier, Toulouse (FR) Professeur, PROMES, Perpignan (FR)
Examineurs	Patrick CHOQUET Nader SADEGHI	Docteur, CRPGL, Belvaux (LU) Directeur de recherche, LSP, Université Joseph Fourier, Grenoble (FR)
Directeur de thèse	Thierry BELMONTE	Directeur de recherche, IJL, Nancy Université, Nancy (FR)
Co-directeur de thèse	Gérard HENRION	Directeur de recherche, IJL, Nancy Université, Nancy (FR)
Invités	Véronique VACHE	Docteur, Novelis Foil Innovation Center, Belvaux (LU)

Thèse préparée au sein de l'  
Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces  
Ecole des Mines de Nancy, Parc de Saurupt, CS14234, 54042 Nancy Cedex, FRANCE  
et du  
Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann, Département Science et Analyse des Matériaux  
41, rue du Brill, L-4422 Belvaux, LUXEMBOURG



## REMERCIEMENTS

Ce manuscrit représente trois années de ma vie, voire quasiment quatre tout compte fait. Bien qu'étant un effort personnel, un travail de thèse est rarement mené à bien sans recours à une quelconque aide. Je tiens donc à exprimer ici mes plus sincères remerciements et ma profonde gratitude à toutes celles et ceux qui ont pu contribuer directement ou indirectement à la progression de ces travaux et qui m'ont également accompagné durant ces périodes enrichissantes pleines de joies, de satisfactions et de réussites mais aussi de doutes et de remises en question. J'espère que dans cet exercice délicat, personne ne sera oublié. Dans le cas contraire, je m'en excuse par avance.

Parmi toutes ces personnes, il y en a une que je tiens tout particulièrement à remercier : mon directeur de thèse, Thierry Belmonte, pour son aide précieuse, son encadrement sans faille, sa disponibilité, son enthousiasme pour les sciences et toute son aide pour l'amélioration de ce manuscrit.

Je remercie également Gérard Henrion pour avoir co-dirigé cette thèse, pour son aide et ses conseils concernant les diagnostics optiques et les nombreuses lectures et relectures de ma prose.

Mes remerciements vont également à David Duday (et son éternelle bonne humeur) et Patrick Choquet pour avoir supervisé mes travaux lors de mon séjour luxembourgeois, leur disponibilité et leurs conseils ainsi que tous les bons moments passés dans les murs du CRPGL.

Je remercie pour leur accueil, les directeurs des deux laboratoires dans lesquels ces travaux ont été effectués, Henri-Noël Migeon pour le Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann et Jean-Phillipe Bauer pour feu le Laboratoire de Sciences et Génie des Surfaces ainsi que son prédécesseur Henri Michel. Je tiens également à remercier les membres de deux équipes m'ayant accueilli, à savoir l'équipe ESPRITS pour la partie des travaux effectuée à Nancy et le département SAM pour le Luxembourg.

J'adresse également mes remerciements aux membres du jury pour avoir accepté de prendre du temps afin d'évaluer mon travail. Je remercie Henri-Noël Migeon pour avoir accepté d'assurer la présidence de ce jury, André Ricard et Laurent Thomas pour leur travail de rapporteur ainsi que Patrick Choquet et Nader Sadeghi pour celui d'examineur de cette thèse.

Je remercie l'équipe de Novelis Foil Innovation Center et plus spécialement Stéphane Verdier pour nos fructueuses discussions des analyses ToF-SIMS et XPS ainsi que Véronique Vaché pour sa participation au jury de thèse en tant qu'invitée.

Sans financement, cette thèse n'aurait pu être réalisée. Pour cela, je remercie le Fonds National de la Recherche du Luxembourg pour son soutien financier.

Je tiens également à remercier l'équipe analyse du CRPGL pour les mesures d'analyses de surface. Je remercie notamment Laurent Nittler pour son aide précieuse et la réalisation de mesures ToF-SIMS ainsi que Gilles Frache pour avoir pris le relais (et merci de m'avoir fait découvrir la FTMS !) et Jérôme Guillot, Samia Ouarsighni et Sébastien François pour les analyses XPS et nos discussions des résultats.

Merci à Francis Kosior pour son aide pour les calculs numériques et la résolution des divers problèmes informatiques.

Je tiens aussi à remercier les personnes qui ont participé "dans l'ombre" au bon déroulement de ces travaux. Ce sont les différents personnels techniques et administratifs des deux laboratoires : Martine, Valérie, Isabelle, Régis, Chantale, Arnaud, Raphael et Jean-Luc.

Durant ces années, j'ai pu partager de très bons moments en compagnie des différents doctorants, post-doctorants et autres que j'ai pu croiser que ce soit dans un bureau ou autour de la machine à café. Je ne peux pas les citer tous ici mais je remercie tout particulièrement Rodrigo (Merci pour tout ! Ca a été un réel plaisir de travailler avec toi ! Bonne continuation au Brésil), Grégory M., l'équipe de co-voiturage Thionville-Belvaux : Rémi, Fred et Christophe, le reste du bureau du CRPGL : Juliano, Hubert, Paul, Virginie, Maryline, Nicolas, et Brahim, et pour finir ceux que j'ai retrouvés à mon retour à Nancy : Grégory A., Tony, Thomas, Cyril, Nolwenn, Carine, Maud, Alexandre, Loic, ...

Il y a aussi d'autres personnes, un peu bruyantes, qui m'ont parfois un peu (trop ?) déconcentré dans mon travail, mais sans qui ces années n'auraient évidemment pas été les mêmes. Je veux parler ici des membres de mon groupe, Acherusia, anciens et actuels : Alex, Soli, Rémi, Angélique, Anne-Laure, Fabien, Julien et Nico.

Merci également à tous mes autres amis qui ont été présents et m'ont apporté leur aide aux déménagements et fourni divers hébergements de fortune (Carole, Stéphane, Fanny, Pascal, ...). Un grand merci aussi pour Géraldine et la relecture des ces quelques lignes.

J'en arrive à la fin de cette tâche ardue qu'est l'écriture de ces remerciements en dédiant ce manuscrit à ma famille : mon père Yves, ma mère Véronique, mes frères Jérémy et Cyril et mes grands-parents Georges et Yvette. Merci pour tout.

Je terminerai par un remerciement général à destination de tous pour ces années de travail et de bonne humeur. Je souhaite une bonne continuation à celles et ceux que je ne croiserai plus aussi régulièrement et une bonne fin de thèse à mes amis doctorants.

Merci !

*“And be a simple kind of man  
Be something you love and understand  
Be a simple kind of man  
Won't you do this for me son, if you can ?”*

“Simple Man”, Lynyrd Skynyrd, de l'album “(pronounced leh-nerd skin-nerd)”, 1973





*À mes parents et mes frères,*

*À mes grands-parents,*

*À tous ceux qui m'ont tant apporté durant toutes ces années.*



# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I PROBLÉMATIQUE DU NETTOYAGE DE SURFACE ET APPLICATION DES PROCÉDÉS PLASMAS MICRO-ONDES À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE.....</b>	<b>5</b>
I. Le nettoyage de surface.....	5
<i>I. 1. La problématique.....</i>	<i>5</i>
<i>I. 2. Les procédés conventionnels et leurs limitations.....</i>	<i>7</i>
II. Les procédés de nettoyage alternatifs.....	9
<i>II. 1. Les fluides supercritiques.....</i>	<i>9</i>
<i>II. 2. Le nettoyage par laser.....</i>	<i>10</i>
<i>II. 3. Le décapage ionique.....</i>	<i>10</i>
<i>II. 4. Les procédés plasmas.....</i>	<i>10</i>
II. 4. a. Les procédés plasmas à pression réduite.....	11
II. 4. b. Les procédés plasmas à pression atmosphérique.....	14
<i>II. 4. b. i. Les décharges à barrières diélectriques.....</i>	<i>15</i>
<i>II. 4. b. ii. Les décharges micro-ondes.....</i>	<i>18</i>
III. Les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique.....	18
<i>III. 1. Les différents types.....</i>	<i>19</i>
III. 1. a. Les plasmas d'ondes de surface.....	20
III. 1. b. Torche à injection axiale.....	20
III. 1. c. Cavité résonnante.....	21
III. 1. d. Développement de nouvelles sources.....	22
<i>III. 2. Les caractéristiques des plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique.....</i>	<i>24</i>
III. 2. a. Températures, ETL, densités.....	24
III. 2. b. Les phénomènes de filamentation et de contraction.....	26
IV. Conclusions.....	27
<b>CHAPITRE II FILAMENTATION DES PLASMAS MICRO-ONDES D'ARGON À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE.....</b>	<b>29</b>
I. Méthode et expérimentation.....	30
<i>I. 1. Génération du plasma.....</i>	<i>30</i>
<i>I. 2. Détermination du diamètre du plasma.....</i>	<i>30</i>
<i>I. 3. Vidéo rapide.....</i>	<i>32</i>
II. Influence de la puissance absorbée sur la filamentation.....	32

II. 1. Cas d'un filament unique – $P_{\text{absorbée}} < 70 \text{ W}$ .....	34
II. 2. Cas de filaments multiples - $P_{\text{absorbée}} > 70 \text{ W}$ .....	36
III. Séparation d'un filament en deux filaments .....	40
IV. Modélisation électromagnétique de la cavité résonnante micro-ondes : étude de la filamentation .....	43
V. Conclusions .....	50
<b>CHAPITRE III DIAGNOSTIC DES PLASMAS MICRO-ONDES D'ARGON PAR ABSORPTION LASER .....</b>	<b>53</b>
I. Théorie et Méthodologie .....	54
I. 1. Profil spectral de raie .....	54
I. 1. a. Sources d'élargissement lorentzien .....	55
I. 1. a. i. Elargissement naturel .....	55
I. 1. a. ii. Elargissement van der Waals .....	55
I. 1. a. iii. Elargissement Stark.....	57
I. 1. a. iv. Elargissement de résonance.....	58
I. 1. b. Sources d'élargissement gaussien .....	59
I. 1. b. i. Elargissement Doppler .....	59
I. 1. b. ii. Elargissement d'appareil.....	60
I. 1. c. Profils de Voigt .....	61
I. 2. Procédure d'interpolation d'un profil expérimental .....	61
II. Plasmas micro-ondes d'argon en continu.....	62
III. Plasmas micro-ondes d'argon pulsés.....	76
III. 1. Méthode expérimentale et description de l'impulsion .....	76
III. 2. Considérations sur l'influence de la dimension du filament sur les mesures d'absorption	78
III. 3. Résultats .....	83
IV. Cas des mélanges argon-oxygène.....	87
V. Conclusions .....	92
<b>CHAPITRE IV ÉTUDE DU NETTOYAGE DE SURFACE PAR DES PLASMAS MICRO-ONDES D'ARGON À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE .....</b>	<b>95</b>
I. Etude préliminaire pour des composés organiques en volume – Cas du 1-octadécène.....	95
I. 1. Cinétiques de perte de masse dans un four .....	96
I. 1. a. Préparation des échantillons et expérimentation .....	97
I. 1. b. Résultats .....	97
I. 2. Mesure de la température de traitement d'un échantillon dans le tube à décharge.....	101
I. 3. Cinétiques de perte de masse dans une post-décharge.....	103
I. 3. a. 1 <sup>ère</sup> série d'expérimentations : mode « statique ».....	103

I. 3. b. Influence de l'hydrodynamique .....	106
I. 3. c. 2 <sup>ème</sup> série d'expérimentations : mode dynamique.....	107
I. 4. Conclusions .....	113
II. Traitement de films minces de composés organiques – Cas de l'acide stéarique .....	114
II. 1. Préparation et traitement des échantillons .....	114
II. 2. Angle de contact .....	115
II. 3. XPS .....	116
II. 4. Spectrométrie de masse.....	120
II. 5. Conclusions .....	124
III. Application Industrielle .....	125
III. 1. Angle de contact .....	125
III. 2. XPS .....	126
III. 3. Conclusion .....	129
IV. Conclusions .....	130
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>133</b>
<b>Annexe A Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyses .....</b>	<b>137</b>
Génération du plasma .....	137
<i>La cavité résonnante.....</i>	<i>137</i>
<i>L'alimentation en gaz .....</i>	<i>138</i>
<i>Injection et contrôle de l'hydrodynamique.....</i>	<i>138</i>
<i>Le dispositif porte-échantillon .....</i>	<i>140</i>
<i>Dispositif pour la caractérisation du plasma .....</i>	<i>140</i>
Caractérisation du plasma .....	141
<i>Spectroscopie d'émission optique.....</i>	<i>141</i>
<i>Absorption par diode laser.....</i>	<i>142</i>
Analyse de surface .....	144
<i>Mesure d'angle de contact .....</i>	<i>144</i>
<i>Spectroscopie de photoélectrons X.....</i>	<i>145</i>
Principe .....	145
Dispositif expérimental.....	145
<i>Les techniques de spectrométrie de masse .....</i>	<i>147</i>
Spectrométrie de masse à temps de vol des ions secondaires – ToF-SIMS.....	147
Spectrométrie de masse à transformée de Fourier .....	149

**Annexe B Détermination de la température rotationnelle par simulation de spectre synthétique** 157

**Annexe C Caractérisation des post-décharges argon-oxygène**..... 161

Le système O<sub>2</sub> atmosphérique  $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  ..... 161

Evolution de la température rotationnelle dans une post-décharge Ar-O<sub>2</sub> en fonction des conditions expérimentales ..... 168

*Evolution longitudinale* ..... 168

*Puissance injectée* ..... 170

*Composition du mélange gazeux* ..... 171

**Annexe D Estimation de la température du filament au moyen de Fluent**..... 175

**Bibliographie** ..... 181

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 Exemples de différentes familles d'additifs pour lubrifiants et leurs propriétés. ....	6
Tableau I-2 Valeurs typiques de quelques grandeurs dans les plasmas micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique. ....	24
Tableau II-1 Calculs de la profondeur de pénétration pour un plasma généré dans une cavité résonnante micro-ondes à la pression atmosphérique. Plusieurs densités électroniques et deux valeurs de la fréquence de collision électron-neutre pour le transfert de quantité de mouvement sont utilisées. ....	46
Tableau II-2 Paramètres utilisés dans le modèle pour les deux situations présentées en Figure II-14. ....	46
Tableau III-1 Les différentes sources d'élargissement d'une raie. ....	55
Tableau III-2 Constantes de quenching des métastables d'argon par l'oxygène moléculaire. ....	91
Tableau IV-1 Propriétés physiques du 1-octadécène. ....	96
Tableau IV-2 Constantes d'Antoine pour le 1-octadécène. ....	99
Tableau IV-3 Comparaison des vitesses de pertes de masse de l'huile industrielle à température identique ( $T = 353 \text{ K}$ ) lors de traitement dans le four, en post-décharge et à l'aide d'un flux de gaz chaud. ....	107
Tableau IV-4 Comparaison des vitesses de pertes de masse du 1-octadécène à température identique ( $T = 393 \text{ K}$ ) lors de traitement dans le four, en post-décharge et à l'aide d'un flux de gaz chaud. ....	111
Tableau IV-5 Evolution de la composition élémentaire d'un film d'acide stéarique déposé sur silicium en fonction du temps de traitement en post-décharge $\text{Ar}/\text{N}_2$ et $\text{Ar}/\text{O}_2$ . ....	117
Tableau IV-6 Intensités relatives des ions négatifs sur les spectres FTMS. ....	124
Tableau IV-7 Evolution de la composition élémentaire de la surface d'un échantillon d'alliage d'aluminium recouvert ou non d'une contamination industrielle en fonction du temps de traitement en post-décharge $\text{Ar}/\text{N}_2$ et $\text{Ar}/\text{O}_2$ . ....	129
Tableau A-1 Identification de type $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o\text{N}_n$ pour une masse mesurée de $283,26 \pm 0,02$ : 67 possibilités. ....	151
Tableau A-2 Identification de type $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o\text{N}_n$ pour une masse mesurée de $283,2643 \pm 0,0002$ : 1 possibilité. ....	154

Tableau C-1 Constantes moléculaires pour l'état singulet $O_2 (b^1\Sigma_g^+)$ .....	166
Tableau C-2 Constantes moléculaires et constantes de séparation pour l'état triplet $O_2 (X^3\Sigma_g^-)$ . ....	166
Tableau C-3 Facteurs de Höln-London $S(J',J'')$ pour les différentes branches de la transition du système atmosphérique de $O_2$ . ....	166
Tableau D-1 Estimation des termes de pertes par collisions inélastiques et élastique en fonction de la densité électronique, de la température du gaz et de la densité électronique. ....	177



## LISTE DES FIGURES

Figure I-1 Vue en coupe d'une surface d'un matériau métallique schématisée (inspirée de [7]).....	6
Figure I-2 Vue en coupe d'un réacteur micro-ondes SLAN. (figure tirée de [27]). .....	13
Figure I-3 Post-décharge micro-ondes Ar/O <sub>2</sub> en flux à pression réduite. (figure tirée de [31]).....	14
Figure I-4 Décharge à barrière diélectrique plane pour le nettoyage de plaques de fer couvertes d'huile. (figure tirée de [36]). .....	16
Figure I-5 Utilisation d'une décharge à barrière diélectrique cylindrique à la pression atmosphérique pour le nettoyage d'un fil d'aluminium en continu. (figure tirée de [37]). .....	16
Figure I-6 Traitement au défilé d'un wafer de silicium recouvert d'un film mince d'huile par une décharge à barrière diélectrique plane. (figure tirée de [38]). .....	17
Figure I-7 Effet de la pulsation de la décharge sur la vitesse de nettoyage. (figure tirée de [38]).....	17
Figure I-8 Applicateur micro-ondes à onde de surface de type Surfaguide. (figure tirée de [41]). ....	20
Figure I-9 Représentation schématique de la torche à injection axiale. (figure tirée de [33]).....	21
Figure I-10 Dispositif expérimental d'une cavité résonnante micro-ondes à la pression atmosphérique. ....	22
Figure I-11 Représentation schématique d'une source plasma hybride combinant une décharge micro-ondes et une décharge DC pulsée de type cathode creuse. (figure tirée de [51]). .....	22
Figure I-12 Exemples de micro-décharges micro-ondes à la pression atmosphérique : a) Résonateur micro-ondes microstrip à anneau fendu, b) Résonateur micro-ondes microstrip rectiligne et c) micro-décharge basée sur le dispositif de la Torche à Injection Axiale. ....	23
Figure I-13 Illustration de la contraction et de la filamentation des plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique. (figure tirée de [64]). .....	26
Figure II-1 Plasma micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique centré le long du tube à décharge.....	30
Figure II-2 Procédure expérimentale de détermination du diamètre d'un filament d'argon. ....	31
Figure II-3 Séquence photographique d'un plasma d'argon en mode continu pour différentes puissances absorbées par la décharge. La puissance incidente est fixée à 300 W et la puissance réfléchie est ajustée en faisant varier la position du stub. L'intervalle entre deux photos est de 31 $\mu$ s et le temps d'exposition est de 10 $\mu$ s.....	33
Figure II-4 Evolution du diamètre du plasma en fonction de la puissance absorbée dans le cas d'un filament unique. ....	34

Figure II-5 Evolution de la longueur du plasma en fonction de la puissance absorbée dans le cas d'un filament unique.....	35
Figure II-6 Evolution de la température rotationnelle de OH en fonction de la puissance absorbée dans le cas d'un filament unique. ....	35
Figure II-7 Somme des diamètres des filaments en fonction de la puissance absorbée. Chaque point correspond à la valeur moyenne mesurée sur 9 images prises toutes les 1000 images dans un jeu de 8000 images correspondant à un temps d'acquisition de 0,25 s dans un plasma en mode continu. Ce résultat est obtenu dans le cas d'une puissance absorbée croissante.....	36
Figure II-8 Evolution du nombre de filaments présents simultanément dans la cavité en fonction de la puissance absorbée. Les valeurs sont déterminées dans les mêmes conditions que la Figure II-7. ....	38
Figure II-9 Evolution du diamètre moyen d'un filament et de la puissance dissipée par filament en fonction de la puissance absorbée. Les valeurs sont déterminées dans les mêmes conditions que la Figure II-7.....	39
Figure II-10 Evolution de la température rotationnelle de OH en fonction de la puissance absorbée. Les valeurs sont déterminées dans les mêmes conditions que la Figure II-7. La dépendance linéaire observée en Figure II-6 dans le cas d'un filament unique est reportée. L'évolution en marche d'escaliers du nombre de filaments est la même que celle présentée en Figure II-8. ...	39
Figure II-11 Séquence photographique de l'amorçage d'un plasma micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique en mode pulsé. L'intervalle entre deux photos est 31,25 $\mu$ s avec un temps d'intégration de 10 $\mu$ s. Une image sur deux est présentée dans cette séquence.....	40
Figure II-12 Séquence photographique de l'amorçage d'un plasma micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique en mode pulsé et le traitement numérique de l'intensité d'émission du plasma à partir de ces images. La courbe connecte les points ayant les intensités d'émission maximales exprimées en unité arbitraire. Seulement sept images, correspondant aux 218,75 premières microsecondes sont fournies. Les conditions sont identiques à celles de la Figure II-11.....	42
Figure II-13 Séquence photographique de l'amorçage d'un plasma micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique pour une fréquence de pulsation de 2 kHz avec un rapport cyclique de 41%. Durant l'impulsion, la puissance incidente est de 400 W et la cavité résonnante est accordée de façon à être en résonance sans plasma afin d'avoir un champ électrique maximal et permettre un amorçage de la décharge à chaque impulsion. Le temps d'intégration est 10 $\mu$ s. (a) : Série d'images prises toutes les 31,25 $\mu$ s pendant une période. (b) : Série d'images prises à la fin de chaque impulsion toutes les 9 pulsations. ....	43

Figure II-14 Analyses d'images correspondant à deux situations : a) avec un filament unique centré dans le tube à décharge et b) avec deux filaments symétriques par rapport à l'axe du tube à décharge, le plan contenant les axes des filaments étant perpendiculaire à l'onde électromagnétique incidente. ....	44
Figure II-15 Maillage et données utilisés pour la modélisation électromagnétique de la cavité résonnante micro-ondes. Les distances sont exprimées en millimètres. ....	47
Figure II-16 Représentation de l'intensité du champ électrique totale dans le plan (YZ) de la cavité dans le cas de : a) un seul filament, b) deux filaments. c) représente l'évolution de l'intensité du champ électrique total en fonction de Z le long de l'axe Y = 0. ....	48
Figure II-17 Evolution de la fréquence de collision électron-neutre effective en fonction de la densité électronique pour un et deux filaments. Les conditions sont celles indiquées dans le Tableau II-2. ....	49
Figure II-18 Evolution de la fréquence de collision électron-neutre effective en fonction de la distance entre les deux filaments. ....	50
Figure III-1 Elargissement van der Waals de la raie à 772,38 nm de l'argon en fonction de la température du gaz pour différentes pressions. ....	57
Figure III-2 Elargissement Stark de la raie à 772,38 nm de l'argon en fonction de la densité électronique pour différentes températures électroniques. ....	58
Figure III-3 Effet Doppler. ....	59
Figure III-4 Elargissement Doppler de la raie à 772,38 nm de l'argon en fonction de la température du gaz. ....	60
Figure III-5 Acquisition des signaux d'absorption. En noir, l'intensité du laser seul. En rouge, l'intensité du laser après absorption par le plasma à laquelle l'intensité d'émission du plasma a été soustraite. En bleu, l'intensité du laser après la cavité de Fabry-Perrot servant à la calibration en fréquence ( $\Delta\nu$ entre deux modes de 0,375 GHz). ....	63
Figure III-6 Profil d'absorption de la raie à 772,38 nm de l'argon pour un plasma micro-ondes d'argon à une pression de 500 mbar (3 Nlm Ar, $P_{\text{abs}} = 70$ W). ....	65
Figure III-7 Profils de la raie d'absorption à 772,38 nm de l'argon en fonction de la pression (3 Nlm Ar, $P_{\text{abs}} = 70$ W. a) Evolution des élargissements Doppler et van der Waals. b) Evolution de la température du gaz déduite des valeurs des élargissements. Les valeurs correspondent à la valeur moyenne obtenue pour deux acquisitions et les barres d'erreurs à leur écart-type. ....	66
Figure III-8 Profils d'absorptions théoriques à la pression atmosphérique pour les transitions à 772,38 et 772,42 nm tenant compte des élargissements Doppler et van der Waals pour différentes	

température de gaz. Les élargissements Doppler sont supposés identiques pour les deux transitions. Pour la transition à 772,42 nm, l'élargissement van der Waals est donné par la relation $\Delta\nu(\text{GHz}) = 0,913 \times T^{-0,7} \times p(\text{mbar})$ . .....	67
Figure III-9 Comparaison des deux ailes du profil de la raie d'absorption à 772,38 nm à la pression atmosphérique. On constate une symétrie du profil et donc une influence négligeable de la transition à 772,42 nm au niveau des ailes.....	67
Figure III-10 Evolution des élargissements Doppler et van der Waals en fonction de la température, à la pression atmosphérique. La largeur totale à mi-hauteur du profil correspondante est calculée à partir de ces deux sources d'élargissement. ....	68
Figure III-11 Interpolation du profil expérimental d'absorption à la pression atmosphérique. $R^2$ est le coefficient de régression, résultat des interpolations des profils expérimentaux d'absorption. Le cas « sans correction van der Waals » correspond à l'interpolation réalisée avec l'élargissement van der Waals calculé à partir de l'Eq. 24. Le cas « avec correction van der Waals » correspond au cas où l'interpolation est réalisée avec l'élargissement van der Waals calculé à partir de l'Eq. 43.....	69
Figure III-12 Profils de la raie d'absorption à 772,38 nm de l'argon en fonction de la pression (3 Nlm Ar, $P_{\text{abs}} = 70 \text{ W}$ ). a) Evolution des élargissements Doppler et van der Waals (tenant compte du facteur de correction a, voir Eq. 44). b) Evolution de la température du gaz déduite des valeurs des élargissements. Les valeurs correspondent à la valeur moyenne obtenue pour deux acquisitions et les barres d'erreurs à leur écart-type. ....	70
Figure III-13 Déplacement expérimental du centre de la raie d'absorption à 772,38 nm en fonction de l'élargissement van der Waals. ....	71
Figure III-14 Evolution de la valeur des deux termes de l'inégalité définissant le critère de validité de la théorie de l'impact (voir Eq. 45).....	72
Figure III-15 Evolution de l'aire de la raie d'absorption à 772,38 nm de l'argon en fonction de la pression. Les conditions expérimentales sont identiques à celles de la Figure III-12. Les valeurs correspondent à la valeur moyenne obtenue pour deux acquisitions et les barres d'erreur à leur écart-type. ....	73
Figure III-16 Evolution du diamètre du filament en fonction de la pression de travail.....	73
Figure III-17 Evolution de la densité de l'argon métastable dans le niveau $4s[3/2]_2$ en fonction de la pression. Les conditions expérimentales sont identiques à celles de la Figure III-12.....	74
Figure III-18 Variation de la densité totale du gaz, déterminée à partir des valeurs de la température du gaz (voir Figure III-7 b)) et de la loi des gaz parfaits, en fonction de la pression de travail. Les	

conditions expérimentales sont identiques à celles de la Figure III-12. Les valeurs correspondent à la valeur moyenne obtenue pour deux acquisitions et les barres d'erreurs à leur écart-type.....	75
Figure III-19 Evolution du rapport de la densité de l'argon métastable dans le niveau $4s[3/2]_2$ et de la densité totale en fonction de la pression. Les conditions expérimentales sont identiques à celles de la Figure III-12.....	75
Figure III-20 Profil de la raie d'absorption en fonction du temps pour un plasma micro-ondes d'argon pulsé à 300 Hz avec un rapport cyclique de 41% à une pression de 300 mbar.....	77
Figure III-21 Commande du générateur micro-ondes et évolution de la puissance incidente et de la puissance réfléchie dans le cas d'un plasma d'argon pulsé. La pression de travail est de 300 mbar. La pulsation est réalisée à une fréquence de 300 Hz et un rapport cyclique de 41%. Le débit d'argon est 3 Nlm. La puissance incidente moyenne est fixée à 120 W.....	78
Figure III-22 Evolution du diamètre du filament en post-décharge d'après les acquisitions d'images en vidéo rapide. Le diamètre est donné ici en unité arbitraire correspondant aux pixels éclairés du détecteur. La chute du champ électrique dure entre 5 et 10 $\mu$ s et commence sur cette figure à $t=0$ .....	79
Figure III-23 Intensité de l'émission du filament lors de l'amorçage. Les conditions expérimentales sont celles de la Figure III-21.....	79
Figure III-24 Absorption laser lorsque le diamètre du filament est inférieur au diamètre du faisceau laser.....	80
Figure III-25 Gradient de température imposé au sein du filament pour le calcul de l'absorption laser pour un diamètre de filament variable.....	82
Figure III-26 Influence du diamètre du filament sur le profil d'absorption dans le cas d'un gradient de température linéaire (3500 K au centre du plasma et 500 K au bord) en supposant une densité de métastables constante. Pour les deux diamètres, la température déduite du profil d'absorption est la température moyenne, c'est-à-dire 1430 K. Le gradient de température est discrétisé en 7 zones isothermes (voir Figure III-27 a)). .....	83
Figure III-27 Influence du profil de température dans le filament sur le profil d'absorption en supposant une densité de métastables constante. ....	83
Figure III-28 Evolution temporelle de l'aire S de la raie d'absorption à 772,38 nm de l'argon et de la température du gaz déduite du profil de la raie pour un plasma d'argon pulsé à 300 mbar. Les conditions expérimentales sont celles de la Figure III-21. ....	85

Figure III-29 Comparaison des profils d'absorption expérimentaux normalisés juste avant la post-décharge ( $t = 1,384$ ms) et durant la post-décharge ( $t = 1,419$ ms) avec les profils théoriques pour des températures de gaz de 850 K et 1150 K. Les conditions expérimentales sont celles de la Figure III-21.....	85
Figure III-30 Evolution en fonction de la pression du rapport des valeurs maximales de l'aire de la raie d'absorption à l'amorçage et à l'extinction sur sa valeur à l'état stationnaire. ....	86
Figure III-31 Détermination du temps caractéristique de la décroissance de l'aire de la raie d'absorption à l'extinction du plasma. A 300 mbar, ce temps caractéristique vaut $22 \pm 2$ $\mu$ s.....	87
Figure III-32 Temps caractéristique de la décroissance du signal d'absorption en post-décharge en fonction de la pression.....	87
Figure III-33 Profil temporel de la raie d'absorption à 772,38 nm de l'argon en fonction de l'addition d'oxygène à une décharge d'argon à la pression atmosphérique. Le plasma est pulsé à une fréquence de 510 Hz et un rapport cyclique de 41 %. Le débit d'argon est fixé à 4,2 Nlm. La puissance incident est fixée à 200 W. Le signal d'absorption est acquis avec la fréquence du laser correspondant à la fréquence du maximum d'absorption.....	89
Figure III-34 Evolution de la température rotationnelle de OH en fonction de la quantité d'oxygène ajoutée à un plasma micro-ondes d'argon. Les conditions expérimentales sont celles de la Figure III-33. ....	89
Figure III-35 Evolution du maximum d'absorption en fonction de la quantité d'oxygène ajoutée à un filament d'argon en mode pulsé à l'amorçage du plasma et à son extinction. Valeurs extraites de la Figure III-33.....	90
Figure III-36 Evolution de la constante cinétique $k = k_q[O_2] + k_{tot}$ en fonction de la densité d'oxygène moléculaire. Les conditions expérimentales sont celles de la Figure III-33. ....	91
Figure IV-1 Formule semi-développée du 1-octadécène.....	96
Figure IV-2 Perte de masse du 1-octadécène par traitement dans un four. ....	97
Figure IV-3 Diagramme d'Arrhenius pour le traitement dans un four du 1-octadécène. ....	98
Figure IV-4 Pression de vapeur saturante du 1-octadécène.....	100
Figure IV-5 Dispositif expérimental pour la mesure de la température de traitement au sein du tube à décharge de la cavité résonnante micro-ondes à la pression atmosphérique. ....	101
Figure IV-6 Evolution de la température de traitement en fonction de la distance plasma-échantillon pour les mélanges argon/azote à une puissance de 250 W. ....	102
Figure IV-7 Evolution de la température de traitement en fonction de la distance plasma-échantillon pour les mélanges argon/oxygène à une puissance de 250 W.....	103

Figure IV-8 Perte de masse du 1-octadécène pour un traitement en post-décharge en mode « statique » (P = 250 W, 1 Nlm argon, 0,5 Nlm azote, creuset à 15 cm du plasma, température de traitement 448 K). .....	104
Figure IV-9 Evolution de la vitesse de perte de masse d'une huile industrielle dans une post-décharge en mode « statique » en fonction du mélange gazeux à 250 W. Le débit d'argon est fixé à 1,9 Nlm et les débits d'azote et d'oxygène varient entre 0 et 0,1 Nlm, la somme de ces deux débits étant fixée à 0,1 Nlm de façon à maintenir un débit total constant de 2 Nlm. ....	105
Figure IV-10 Evolution de la vitesse de perte de masse d'une huile industrielle dans une post-décharge en mode « statique » en fonction de la température de traitement. Les conditions expérimentales sont celles de la Figure IV-9.....	106
Figure IV-11 Post-décharge d'un plasma micro-ondes Ar/N <sub>2</sub> à la pression atmosphérique à 500 W avec un débit d'argon de 10 Nlm et un débit d'azote de 1 Nlm. ....	109
Figure IV-12 Photographie du système obturateur lors du traitement du 1-octadécène dans une post-décharge argon/azote. On observe une zone d'interaction lumineuse (couleur violette) entre le composé organique et la post-décharge.....	110
Figure IV-13 Comparaison des vitesses de perte de masse du 1-octadécène lors du traitement thermique et en post-décharge Ar/N <sub>2</sub> et Ar/O <sub>2</sub> en mode dynamique.....	111
Figure IV-14 Spectres d'émission de la zone d'interaction lumineuse entre le 1-octadécène et les post-décharges Ar/N <sub>2</sub> et Ar/O <sub>2</sub> .....	113
Figure IV-15 Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau désionisée sur un film d'acide stéarique en fonction du temps de traitement dans les post-décharges Ar/N <sub>2</sub> et Ar/O <sub>2</sub> .....	115
Figure IV-16 Spectre XPS du pic Si 2p de l'échantillon de Si nettoyé dans des bains ultrasons successifs d'éthanol et d'acétone. Les composantes métalliques Si 2p ½ et Si 2p 3/2 sont séparés de 0,6 eV. Les composantes oxydes Si 4+, Si 3+, Si 2+ et Si 1+ sont séparées de 0,9 eV. ....	118
Figure IV-17 Désomation du pic XPS C 1s pour un échantillon de silicium recouvert d'un film d'acide stéarique ayant subi un traitement de 2 s dans une post-décharge Ar/N <sub>2</sub> .....	119
Figure IV-18 Evolution des composantes du pic XPS C 1s en fonction du temps de traitement d'un film d'acide stéarique déposé sur silicium par une post-décharge Ar/N <sub>2</sub> ou Ar/O <sub>2</sub> . ....	120
Figure IV-19 Spectres ToF-SIMS des ions négatifs collectés à partir d'un film d'acide stéarique déposé sur silicium a) non-traité, b) après un traitement de 2 s dans une post-décharge Ar/N <sub>2</sub> et c) après un traitement de 2 s dans une post-décharge Ar/O <sub>2</sub> . □ : ion stéarate C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ○ : ions carboxylates C <sub>n</sub> H <sub>2n-1</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> △ : ions carboxylates contenant une insaturation C <sub>n</sub> H <sub>2n-3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> .....	121

Figure IV-20 Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau désionisée sur la surface d'un échantillon d'alliage d'aluminium industriel nettoyé par post-décharge Ar/N <sub>2</sub> et Ar/O <sub>2</sub> en fonction du temps de traitement. La valeur de l'angle de contact sur un échantillon ayant subi un nettoyage industriel par recuit est donné en référence.....	126
Figure IV-21 Desommmation des pics XPS Al 2p, O 1s et C 1s pour les échantillons industriels de référence.....	128
Figure IV-22 Evolution de l'épaisseur d'oxyde d'aluminium en fonction du temps de traitement au sein des post-décharges Ar/N <sub>2</sub> et Ar/O <sub>2</sub> .....	129
Figure A-1 Schéma descriptif du dispositif expérimental de création du plasma et du traitement d'échantillons.....	137
Figure A-2 Dispositif d'injection des gaz.....	139
Figure A-3 Exemple de contrôle de la décharge à l'aide de la pale. Cas d'un plasma d'argon.....	139
Figure A-4 Traitement d'huile industrielle en creuset à l'aide du système porte-échantillon.....	140
Figure A-5 Montage optique pour les mesures d'absorption par diode laser.....	143
Figure A-6 Mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur un substrat d'aluminium non dégraissé.....	144
Figure A-7 Dispositif expérimental XPS : Thermo VG Microlab350 au CRPGL.....	146
Figure A-8 Spectre global XPS d'un échantillon d'aluminium – cathode Mg K $\alpha$ .....	146
Figure A-9 Spectre haute résolution du pic XPS C 1s et une désommmation possible.....	147
Figure A-10 Représentation schématique du TOF-SIMS III d'Iontof.....	148
Figure A-11 Spectre de masse de l'ion stéarate en fonction de la résolution en masse du spectromètre utilisé.....	151
Figure B-1 Détermination de la température rotationnelle à partir de l'émission du système à 306,4 nm de OH. Ici Trot OH $\approx$ 1300 K.....	157
Figure C-1 Spectres d'émission d'une post-décharge Ar/O <sub>2</sub> (10/1 Nlm, 500 W) : a) Spectre global, réseau 300 traits/mm, b) Spectre de la bande d'émission du système atmosphérique de O <sub>2</sub> , réseau 1800 traits/mm.....	162
Figure C-2 Comparaison d'un spectre simulé (avec les données théoriques de Touzeau et al. [123]) et d'un spectre expérimental du système atmosphérique d'O <sub>2</sub> pour une post-décharge Ar/O <sub>2</sub> (10/1 Nlm) à une puissance de 500 W.....	163



Figure C-3 Intensités théoriques des raies de la bande atmosphérique d'O <sub>2</sub> en fonction de la température : a) 500 K, b) 1000 K, c) 2000 K et d) 3000 K.....	165
Figure C-4 Comparaison d'un spectre simulé (avec les données théoriques complétées) et d'un spectre expérimental du système atmosphérique d'O <sub>2</sub> pour une post-décharge Ar/O <sub>2</sub> (10/1 Nlm) à 500 W.....	167
Figure C-5 Evolution des températures rotationnelles de O <sub>2</sub> et OH le long de la post-décharge d'un plasma Ar/O <sub>2</sub> (10/1 Nlm) pour une puissance absorbée de 500 W. ....	168
Figure C-6 Spectres expérimentaux et théoriques d'émission de OH dans la post-décharge (d = 90 mm) d'un plasma Ar/O <sub>2</sub> (10/1 Nlm) pour une puissance absorbée de 500 W.....	169
Figure C-7 Evolution radiale des intensités des spectres d'émission de OH et O <sub>2</sub> dans la post-décharge (d = 90 mm) d'un plasma Ar/O <sub>2</sub> (10/1 Nlm) pour une puissance absorbée de 500 W. ....	170
Figure C-8 Evolution des températures rotationnelles de O <sub>2</sub> et OH au sein de la proche post-décharge (d = 90 mm) d'un plasma Ar/O <sub>2</sub> (10 Nlm/1 Nlm) en fonction de la puissance absorbée. ....	171
Figure C-9 Evolution des températures rotationnelles de O <sub>2</sub> et OH au sein de la proche post-décharge (d = 90 mm) d'un plasma Ar/O <sub>2</sub> pour une puissance injectée de 500 W en fonction du débit d'oxygène ajouté à un débit constant d'argon de 5 ou 10 Nlm. ....	172
Figure C-10 Evolution des températures rotationnelles de O <sub>2</sub> et OH au sein de la proche post-décharge (d = 90 mm) d'un plasma Ar/O <sub>2</sub> pour une puissance injectée de 500 W en fonction du débit d'argon ajouté à un débit constant d'oxygène de 1 Nlm. ....	172
Figure D-1 Maillage en 2D de la géométrie du réacteur micro-ondes en cavité résonnante dans le cas d'un filament d'argon centré sur l'axe de symétrie du tube à décharge.....	177
Figure D-2 Profils de température déterminés par simulation pour des puissances dissipées dans le filament de a) $2 \times 10^7$ W/m <sup>3</sup> et b) $5 \times 10^7$ W/m <sup>3</sup> .....	179



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Cette thèse fait partie du programme de recherche TRASU (TRAitement de SURface) financé par le Fonds National de la Recherche du Luxembourg et visant à répondre à la demande croissante de l'industrie luxembourgeoise dans le domaine des traitements de surface. Les workpackages WP4 et WP14 de ce programme réunissent le LSGS<sup>a</sup> (Laboratoire de Science et Génie des Surfaces) de Nancy (France), le CRPGL (Centre de Recherche Public – Gabriel Lippmann) de Belvaux (Luxembourg), la société Novelis basée à Dudelange (Luxembourg) et la société Arcelor-Mittal basée à Galvalange (Luxembourg) sur la thématique du nettoyage de surface par plasmas.

Lors de la production de feuilles d'alliages métalliques, des huiles sont utilisées comme lubrifiants afin de réduire les phénomènes de friction et/ou comme agent de protection contre la corrosion. Ces huiles doivent généralement être enlevées de la surface des feuilles préalablement à tout traitement de surface ultérieur (revêtement, peinture,...). Les procédés de nettoyage utilisés dans l'industrie ont recouru à des procédés par voie humide dont les rejets qu'ils produisent décroissent plus lentement que les seuils de pollution déterminés par le législateur européen. L'oxydation thermique de ces huiles dans des fours est parfois appliquée mais elle est longue et donc coûteuse. De plus, dans le cas du nettoyage de bobines hors ligne de production par cette méthode, le niveau de dégraissage obtenu est généralement hétérogène en fonction de la largeur et du diamètre de la bobine. Le nettoyage par plasma peut être une alternative intéressante à ces méthodes, présentant notamment l'avantage d'une intégration directe sur une ligne de production.

Parmi les différentes techniques de plasma, il a déjà été montré que les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique pouvaient être utilisés efficacement pour certains traitements de surface [1; 2; 3]. De plus, ces plasmas de type torche offrent plusieurs avantages comme la possibilité de traiter des surfaces complexes par un déplacement contrôlé du flux d'espèces actives qu'ils produisent, une faible consommation de gaz et de puissance et un contrôle simple, mais couplé à la concentration d'espèces actives, de la température de la surface jusqu'à plusieurs centaines de Kelvin.

Toutefois, il s'agit de plasmas de petites dimensions, typiquement de l'ordre du millimètre dans le cas de l'argon et du centimètre dans le cas de l'hélium, disposant de caractéristiques très particulières. La température du gaz peut être de l'ordre de quelques milliers de Kelvin. Toutefois, ce sont encore des plasmas hors équilibre. La température électronique y est voisine de 1 eV, pour une

---

<sup>a</sup> Au 1<sup>er</sup> janvier 2009, le LSGS a rejoint quatre autres laboratoires nancéiens (LPMIA, LSG2M, LPM et LSCM) au sein de l'Institut Jean Lamour, une unité de recherche mixte du CNRS. L'équipe dans laquelle les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés fait partie du Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces de cet institut.

concentration en électrons très élevée, de l'ordre de quelques  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Les gradients qui apparaissent dans de tels plasmas sont considérables. La température du gaz, par exemple, peut varier de plus de 1000 K sur quelques millimètres. De ce fait, l'utilisation de tels plasmas, si elle présente comme intérêts majeurs d'être possible à la pression atmosphérique et de mettre en jeu des températures élevées (ce qui les distingue notamment des décharges à barrière diélectrique) soulève plusieurs difficultés. Fondamentalement, la chimie de ces milieux est très complexe et elle influe fortement sur la physique de la décharge. Par exemple, un plasma d'argon peut se contracter en raison notamment des ions dimères qu'il contient et des très forts gradients thermiques qui y règnent tandis qu'un plasma d'hélium ne subit pas ce phénomène. Plus prosaïquement, il est aussi nécessaire de distribuer les espèces actives produites par ces petits plasmas pour assurer des traitements de surface homogènes. En pratique, on utilise les lointaines post-décharges dans des mélanges gazeux de gaz rares (Ar, He, ...) et de gaz moléculaires ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , ...) de ces plasmas plutôt que les décharges elles-mêmes, même si cela est possible comme par exemple dans le cas de la très étudiée « Torche à Injection Axiale », source mise au point par M. Moisan *et al.* en 1994 [4]. Le choix qui a donc été fait de maintenir le plasma dans la cavité micro-ondes plutôt que de le sortir résulte essentiellement de ce principe d'utilisation des post-décharges.

L'étude des plasmas d'argon présente de nombreux attraits fondamentaux que nous détaillerons ultérieurement, comme la contraction ou la filamentation. Toutefois, le nettoyage de composés organiques avec ce seul gaz n'est efficace qu'en décharge ou en très proche post-décharge, ce qui est incompatible avec la notion de lointaine post-décharge que nous préconisons pour exploiter ces sources dans le domaine des traitements de surface. Il est donc indispensable, si l'on souhaite nettoyer des surfaces industrielles, d'y adjoindre un autre gaz, comme l'oxygène ou l'azote, permettant d'obtenir une post-décharge de grande dimension dans laquelle des espèces actives sont présentes. L'adjonction d'un autre gaz modifie fortement les caractéristiques du plasma d'argon, que ce soit en termes de températures, de densités ou même de dimensions, en vertu des difficultés précédemment énoncées que l'on rencontre sitôt que l'on modifie la chimie du plasma micro-ondes. Actuellement, ces plasmas de mélanges gazeux sont plutôt mal connus, les plasmas de gaz rares étant déjà extrêmement compliqués. Néanmoins, nous avons choisi de consacrer un effort significatif, mais encore modeste, à comprendre l'influence que l'oxygène peut avoir sur un plasma à base d'argon. Cette étape est nécessaire à la maîtrise du processus de nettoyage sur lequel nous avons fait porter notre effort en simplifiant la problématique industrielle aux cas spécifiques de deux contaminants modèles : le 1-octadécène, un alcène linéaire comportant 18 atomes de carbone, et l'acide stéarique, un acide carboxylique linéaire comportant 18 atomes de carbone également. Ces choix, nous le verrons, résultent de travaux antérieurs menés au LSGS sur l'hexatriacontane, autre molécule modèle (un alcane linéaire à 36 atomes de carbone cette fois), qui ont permis d'aboutir à une compréhension assez fine des mécanismes d'interaction de cette molécule avec l'oxygène atomique et l'oxygène moléculaire.

En résumé et compte tenu des caractéristiques spécifiques du type de plasma qu'il a été choisi d'utiliser, les objectifs scientifiques de ces travaux sont de :

- réaliser un diagnostic de ces plasmas présentant des caractéristiques spécifiques (phénomène de filamentation, gradients importants, haute température, mesure de concentration d'espèces actives avec et sans oxygène, etc.),
- montrer l'efficacité des plasmas micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique pour des applications de nettoyage de surface,
- développer des méthodologies d'analyse de surface originales afin d'améliorer les connaissances relatives aux mécanismes entrant en jeu dans l'interaction plasma-surface au moyen de molécules modèles.

Ce manuscrit présente dans un premier chapitre un état de l'art sur le nettoyage de surface ainsi que sur les plasmas micro-ondes. Dans le second chapitre sera exposée l'étude des phénomènes de filamentation dans les plasmas d'argon à la pression atmosphérique générés dans une cavité résonnante. Puis les résultats concernant la caractérisation de ces plasmas et l'influence que peut avoir l'ajout d'oxygène constitueront le chapitre suivant. Finalement, le quatrième chapitre introduira les résultats de l'application de ces plasmas au nettoyage de surfaces modèles et industrielles. Le lecteur pourra se reporter aux annexes pour les descriptifs des différents dispositifs expérimentaux et des techniques d'analyses utilisées.



# CHAPITRE I

## PROBLÉMATIQUE DU NETTOYAGE DE SURFACE ET APPLICATION DES PROCÉDÉS PLASMAS MICRO- ONDES À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

Ce premier chapitre introduit tout d'abord la notion de nettoyage de surface et le contexte industriel lié à cette thèse, les objectifs d'application recherchés et les différents procédés conventionnels de nettoyage, puis présente un aperçu de l'état de l'art concernant les procédés alternatifs aux procédés existants, et notamment les procédés plasmas.

Une seconde partie est consacrée à la présentation des plasmas micro-ondes fonctionnant à la pression atmosphérique, objet d'étude fondamental de cette thèse, et de leurs propriétés et particularités comme la filamentation et la contraction.

### I. Le nettoyage de surface

#### I. 1. La problématique

Lors de la production de pièces d'alliages métalliques (fils, tôles, feuilles, ...), la surface de ces matériaux se trouve généralement modifiée. On peut voir se former à leur surface une couche d'oxyde ou encore y trouver des contaminants d'origine organique ou inorganique (voir Figure I-1). Cette modification de l'état de la surface engendre généralement une altération de ses propriétés limitant l'efficacité de traitements de surface ultérieurs (peinture, dépôt, diffusion, ...) [5]. De plus, comme dans le cas du film d'aluminium alimentaire, bien que les lubrifiants utilisés dans ce cas soient approuvés comme compatibles pour l'utilisation alimentaire, certains éléments non désirés peuvent également se retrouver en surface et doivent donc être retirés de la surface avant que le produit ne se trouve sur le marché afin de prévenir tout risque éventuel pour la santé du consommateur [6].

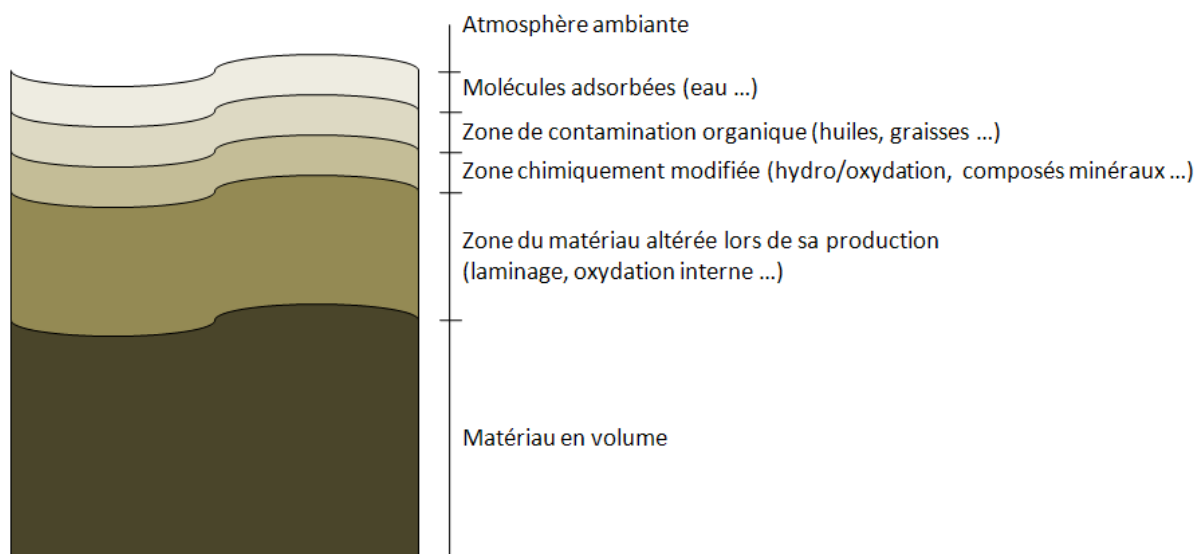


Figure I-1 Vue en coupe d'une surface d'un matériau métallique schématisée (inspirée de [7]).

Il convient donc de préciser ce que l'on désigne par « nettoyage de surface ». Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse ici uniquement à la suppression de la couche de contamination organique à la surface d'un alliage métallique due, par exemple, à l'utilisation de lubrifiants ou d'agents anticorrosion lors du laminage d'une tôle. L'objectif du nettoyage est donc l'obtention d'une surface chimiquement propre, permettant un traitement de surface ultérieur de qualité optimale.

Bien que chaque cas industriel soit unique et que la composition des huiles utilisées dépende de différents critères comme le matériau, l'application ou la méthode de production considérés, on peut néanmoins définir une composition typique [7; 8; 9]. Elles sont généralement composées d'une base constituée d'un ou plus généralement de plusieurs alcanes linéaires ayant une distribution de longueur de chaîne variable ( $\approx C_{10}$  à  $C_{40}$ ) à laquelle différents additifs peuvent être ajoutés suivant les propriétés de l'huile souhaitées (voir Tableau I-1).

Tableau I-1 Exemples de différentes familles d'additifs pour lubrifiants et leurs propriétés.

Propriété recherchée	Famille d'additifs
Onctuosité (réduction du frottement)	Savons, composés polaires (comme l'acide stéarique par exemple)
Extrême-pression / anti-usure	Corps gras sulfurés ou phosphatés (ditertio dodécyl pentasulfure, tri crésyl phosphate)
Anticorrosion	Savons d'amines, sulfonates, naphthénates
Viscosité	Différents polymères (masse de 10 à 20000 uma)



## I. 2. Les procédés conventionnels et leurs limitations

Afin d'obtenir la propreté de surface requise, il existe plusieurs types de procédés actuellement utilisés dans l'industrie.

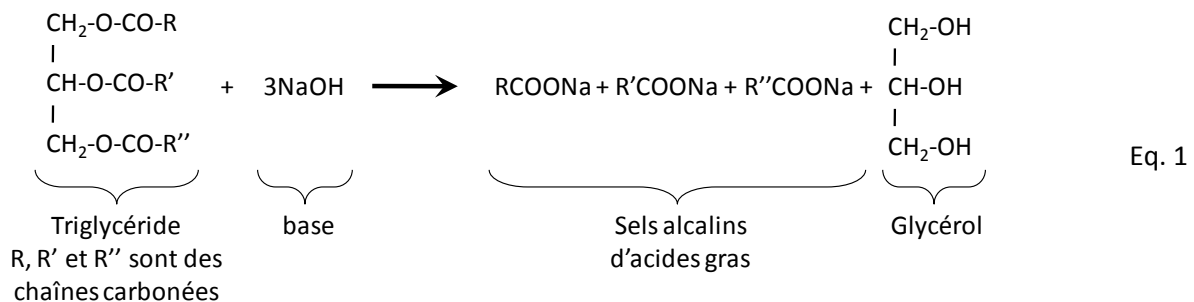
Un premier procédé consiste à placer le matériau produit ainsi que sa contamination de surface au sein d'un four. Ce procédé permet de réaliser simultanément un recuit thermique du matériau, son oxydation et l'évaporation des contaminants organiques à sa surface. Il présente certaines limitations. Tout d'abord, son utilisation est limitée au cas des matériaux pour lesquels on souhaite réaliser un recuit thermique ou aux matériaux pour lesquels la température de traitement dans le four n'entraîne pas de modification du matériau. Cette remarque est également valable concernant la croissance d'une couche d'oxyde à la surface du matériau. Le paramètre important de ce procédé est donc la température de traitement puisqu'il faut qu'elle soit suffisamment élevée afin d'évaporer la contamination en un minimum de temps mais ne pas dépasser un certain seuil afin d'éviter une modification non-désirée des propriétés du matériau. Généralement, on limite donc la température du four, ce qui conduit à un procédé long (de l'ordre de plusieurs jours dans certains cas) entraînant un coût également important que ce soit d'un point de vue énergétique, mais aussi d'un point de vue immobilisation puisque ce procédé requiert une grande capacité de stockage et diminue la flexibilité de production. De plus, ce type de nettoyage peut conduire, dans le cas du traitement hors ligne de production de bobines de feuilles d'alliages métalliques, à une hétérogénéité de qualité de nettoyage suivant la largeur et le diamètre de la bobine. On imagine effectivement assez facilement que l'oxydation de la contamination organique et son évaporation sont plus difficiles au centre de la bobine lorsque la feuille est enroulée. Cette hétérogénéité est également constatée concernant l'oxydation de l'alliage métallique pour ces mêmes raisons, ce qui peut être un inconvénient si l'on doit respecter certains critères sur la qualité finale du produit.

Un second type de procédés consiste à immerger le matériau dans un (ou plusieurs) bain(s) de solution(s) liquide(s). On peut séparer ce second type de procédés en plusieurs catégories [7]:

- Le nettoyage par solvant. Dans ce type de procédé, la pièce à nettoyer est placée dans un bain de divers composés organiques présentant un pouvoir dissolvant suffisamment important. Le mécanisme de nettoyage par solvant consiste en la rupture des liaisons entre les fonctions polaires contenues dans les contaminants et la surface à nettoyer. On retrouve parmi ces solvants des composés chlorés ou fluorés (CFC : chlorofluorocarbure), utilisés préférentiellement pour leur propriété d'inflammabilité. Toutefois, l'utilisation de ces solvants est, de nos jours, très restreinte quand elle n'est pas interdite à cause du danger qu'ils représentent pour la santé (toxicité, irritation, dépression du système nerveux, ...) et l'environnement (destruction de l'ozone stratosphérique, effet de serre, ...). Cette méthode de nettoyage très efficace est donc désormais réservée aux cas où son remplacement par une autre méthode est impossible, notamment dans le cas du nettoyage de pièces

métalliques fortement contaminées. Dans ce cas, des efforts importants sont apportés sur le retraitement de ces solvants et la protection des utilisateurs, entraînant une augmentation du coût de ces procédés pourtant peu onéreux à la base.

- Le nettoyage chimique, dit « aqueux ». Ici, le nettoyage est réalisé en plongeant la surface contaminée dans un bain d'une solution aqueuse, généralement alcaline. Le mécanisme de nettoyage repose sur une interaction chimique, l'huile et l'eau n'étant pas miscibles, une dissolution de la couche de contaminant n'est pas possible. Usuellement, on utilise industriellement une combinaison du nettoyage par solvant et du nettoyage chimique. Le nettoyage par solvant permet d'obtenir un pré-nettoyage d'une surface fortement contaminée de façon à parvenir à une contamination organique résiduelle de l'ordre de  $10^{-4}$  g.cm<sup>-2</sup>. Le nettoyage chimique est ensuite appliqué pour supprimer la couche de contaminants résiduelle ainsi que la couche éventuellement adsorbée de solvant. Il permet alors d'atteindre une contamination résiduelle de l'ordre de  $10^{-8}$  g.cm<sup>-2</sup>. Deux mécanismes interviennent. Le premier est une réaction de saponification conduisant à la création de produits solubles dans l'eau (voir l'exemple de la saponification d'un triglycéride dans l'Eq. 1)



- Le nettoyage par ultrasons [10; 11]. Dans ce type de procédé, le matériau est immergé dans un liquide dans lequel se propagent des ondes ultrasonores. On utilise généralement de l'eau comme milieu de propagation, mais un solvant organique ou une solution aqueuse peuvent également être utilisés en fonction de l'application désirée. L'onde ultrasonore crée dans le milieu de propagation des zones de compression et de dépression qui conduisent à la formation de microbulles, appelées bulles de cavitation contenant de la vapeur d'eau et des gaz dissous. L'implosion de ces bulles produit alors un jet à très grande vitesse participant au nettoyage physique de la surface du matériau.
- Le dégraissage électrolytique. Ce procédé est semblable au nettoyage chimique : en plus de l'action du bain alcalin, un effet de polarisation est ajouté [12]. Dans ce cas, le matériau à traiter est placé dans un bain électrolytique où il joue le rôle de cathode ou d'anode suivant la tension qui lui est appliquée. La production de gaz, O<sub>2</sub> à l'anode et H<sub>2</sub> à la cathode, et leur dégagement provoque une action mécanique. Généralement, le matériau à traiter sert de

cathode. Il y a réduction des oxydes présents à la surface ainsi qu'un mécanisme de saponification accru de par la présence d'ions alcalins en quantité importante. L'inconvénient majeur est la diffusion d'hydrogène dans le matériau conduisant à une fragilité pouvant être rédhibitoire. A l'anode, c'est une réaction d'oxydation du matériau et de sa couche de contamination qui a lieu. Ce procédé est donc difficilement applicable lorsque que l'on ne souhaite pas altérer les propriétés initiales du matériau. De plus, ce procédé ne s'applique que pour les matériaux conducteurs.

Dans les deux cas, traitement thermique ou par bain(s), on constate que l'application de ces procédés présente certaines limitations et qu'il existe le besoin de mettre en œuvre un procédé alternatif qui permettrait un nettoyage de surface à la fois rapide et efficace en vue d'une intégration sur une ligne de production, peu onéreux, ayant un impact modéré ou contrôlable sur le matériau produit et respectueux des normes environnementales imposées par la législation.

## II. Les procédés de nettoyage alternatifs

En dehors des procédés conventionnels présentés précédemment, il existe d'autres techniques permettant d'obtenir l'état de propreté de surface désiré. On retrouve parmi ces techniques des procédés ayant recours aux fluides supercritiques, le décapage laser, le décapage ionique ou les procédés plasmas à pression réduite ou atmosphérique. Toutes ces techniques sont encore marginales dans l'industrie et encore à l'étude pour la plupart.

### II. 1. Les fluides supercritiques

Un fluide supercritique est un fluide porté à une température supérieure à sa température critique<sup>a</sup> et comprimé à une pression supérieure à sa pression critique<sup>b</sup>. Dans cet état, le fluide acquiert des propriétés intermédiaires entre celles du fluide à l'état liquide et celle du fluide à l'état gazeux. Le fluide critique le plus utilisé est le CO<sub>2</sub> pour plusieurs raisons qui sont :

- sa facilité d'obtention due à sa faible température critique (304 K) et sa faible pression critique (73 atm),
- son coût relativement faible, même à haute pureté,
- son inertie chimique et sa faible toxicité.

Le CO<sub>2</sub> supercritique est utilisé dans des procédés de nettoyage pour ses propriétés remarquables de solubilité des composés organiques. Il est reconnu comme étant un excellent

---

<sup>a</sup> La température critique d'un liquide est la température au-delà de laquelle il n'existe plus une phase liquide et une phase gazeuse distinctes et ce, quelle que soit la pression.

<sup>b</sup> La pression critique est la pression de vapeur saturante à la température critique.

solvant pour la suppression de contaminants non-polaires à partir de surfaces variées. Ce procédé est notamment utilisé pour du nettoyage de précision dans le domaine de la microélectronique [13; 14; 15].

## II. 2. Le nettoyage par laser

Le décapage laser [16; 17] pour certaines applications spécifiques (nettoyage d'œuvres d'art, de monuments historiques, microélectronique, nanomatériaux ...), est notamment utilisé pour le traitement local qu'il fournit. Toutefois cet avantage fait que les procédés laser sont difficilement applicables à une chaîne de production industrielle de pièces de grandes dimensions de par la rapidité de ces procédés. Dans ce type de procédés, c'est l'interaction entre l'impulsion lumineuse et la contamination qui est à l'origine du nettoyage. L'énergie des photons absorbés par la couche de contamination est transformée en énergie mécanique qui vient vaporiser la contamination. Le type de laser doit être choisi de façon adéquate : il faut en effet que la longueur d'onde du laser soit telle qu'il y ait un maximum d'absorption par la contamination de façon à ce que le nettoyage soit le plus efficace possible. Il faut aussi qu'elle permette d'obtenir un maximum de réflexion du substrat de façon à ce que l'absorption par le substrat soit minimale et que le matériau ne soit pas endommagé.

## II. 3. Le décapage ionique

Pour le décapage ionique [18; 19], le nettoyage est réalisé par pulvérisation de la surface par un faisceau d'ions énergétiques, généralement issu d'un canon à ions. On retrouve ce type de décapage dans des instruments d'analyse de surface comme le spectromètre de photoélectrons X ou le spectromètre Auger. Il faut également noter que, contrairement au décapage laser, ce procédé fonctionne à pression réduite, limitant son adaptabilité aux critères de l'industrie (coût, flexibilité, rapidité, ...).

## II. 4. Les procédés plasmas

Le nettoyage de surface par plasma a déjà montré son efficacité, notamment pour les plasmas fonctionnant à pression réduite dans différentes configurations [20; 21; 22; 23]. L'utilisation de plasmas permet d'obtenir des niveaux de propreté de surface importants dans le cas des surfaces contaminées par des films minces organiques. Toutefois, les plasmas s'avèrent être inefficaces pour la suppression de contaminations inorganiques ou d'impuretés solides issues de la fabrication du matériau (limailles ...) ou lorsque la quantité de contamination est trop importante. Les plasmas présentent également l'avantage de pouvoir traiter des pièces de géométries diverses et complexes. De plus, les procédés plasmas sont réputés pour être relativement moins nuisibles pour l'environnement que la plupart des procédés actuels [24]. En majorité, ils ont recours à des gaz non-toxiques, qui sont également relativement bon marché par rapport aux solvants ou autres produits

chimiques utilisés dans les procédés actuels. Les procédés plasmas représentent donc une alternative industriellement intéressante aux procédés actuels pour le nettoyage d'extrême surface.

Dans la suite de cette section, une liste non-exhaustive de procédés plasma à basse pression utilisés pour des applications de nettoyage de surface est présentée. Un accent particulier est porté sur les récentes avancées dans le domaine des plasmas à la pression atmosphérique présentant l'avantage de ne pas nécessiter de groupe de pompage onéreux et une flexibilité d'utilisation correspondant aux exigences industrielles.

#### II. 4. a. Les procédés plasmas à pression réduite

De nombreuses études ont montré l'efficacité des plasmas fonctionnant dans des enceintes à basse pression pour le nettoyage, notamment dans des domaines comme l'optique et la micro-électronique où, avant la réalisation de tout dépôt sur une surface, une étude de nettoyage préalable est nécessaire. Cette étape permet d'assurer une bonne adhésion du dépôt. Divers procédés existent mais, de façon générale, les plasmas d'oxygène sont les plus utilisés. Dans le cas d'une contamination organique, ce sont ceux qui conduisent à un niveau de propreté optimal avec les cinétiques les plus rapides par oxydation du composé organique et formation de différents composés volatils comme  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  et  $H_2O$  qui sont ensuite pompés par le dispositif de vide.

Mozetic *et al.* [25] se sont récemment intéressés à la suppression d'un film polymère de nitrocellulose (36 nm) déposé sur un substrat d'aluminium à l'aide d'une décharge radiofréquence inductive d'oxygène pur. Le traitement est réalisé à une puissance de 200 W et une pression de 40 Pa. Le traitement est pulsé de façon à réduire l'échauffement de l'échantillon avec une durée de traitement de 5 s par pulse et une période d'une minute. Dans leur configuration, l'épaisseur du film décroît linéairement avec le temps de traitement à une vitesse de  $0,8 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ , correspondant à un vitesse de disparition de carbone de  $4 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette vitesse est comparée à la densité de flux d'ions d'oxygène atomique (déterminée par sonde de Langmuir) et à celle d'oxygène atomique neutre (déterminée par sonde catalytique) qui ont des valeurs respectives de  $2 \times 10^{18}$  et  $4 \times 10^{23} \text{ m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ces auteurs montrent que si les ions d'oxygène atomique participent au mécanisme de nettoyage, la valeur élevée de la vitesse de disparition de carbone ne peut pas être attribuée uniquement aux ions, leur densité de flux étant plus faible. La probabilité de réaction de l'oxygène atomique avec le polymère est de l'ordre de  $10^{-4}$ , valeur typique de l'oxydation de polymères à température ambiante.

Les cinétiques de nettoyage basse pression pouvant être lentes, il n'est pas aisé de déterminer a priori le temps de traitement qui sera nécessaire pour obtenir une surface propre lorsque l'on ne connaît pas la nature de la contamination ou sa quantité. Pour cela, des méthodes de contrôle du nettoyage pendant les traitements peuvent être nécessaires de façon à optimiser leur durée. Steffen *et al.* [26] se sont intéressés à cette problématique. Ils réalisent un suivi de l'émission du plasma pendant le traitement d'un échantillon d'aluminium recouvert d'un film mince de

lubrifiant dans une décharge capacitive radiofréquence (contrôle qualitatif des vitesses de nettoyage et détection de la fin du procédé) ainsi que des mesures d'ellipsométrie cinétique in situ (détermination de l'épaisseur de la contamination). Les cinétiques de nettoyage par unité de puissance pour différents gaz sont déterminées :  $0,1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{W}^{-1}$  dans le cas de l'oxygène et  $0,01 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{W}^{-1}$  pour l'argon et l'hydrogène, confirmant la plus grande efficacité des plasmas d'oxygène pour le nettoyage.

Un autre critère important est la dimension traitable des pièces. Toujours dans l'idée de réduire les temps de traitement, et donc de diminuer leur coût, la nécessité de traiter des pièces de grandes dimensions conduit au développement de nouvelles sources plasmas les plus homogènes possibles sur de grandes dimensions. Korzec *et al.* [23; 27] ont étudié le nettoyage de surfaces de grandes dimensions avec deux procédés différents : une décharge radiofréquence capacitive dans une chambre de 140 litres équipée d'une table de 40 cm de diamètre et une décharge micro-ondes réalisée à l'aide d'un applicateur SLAN II (*Slot Antenna*) dans une chambre de 67 cm de diamètre (voir Figure I-2). Pour ces deux configurations, les plasmas d'oxygène sont très efficaces et permettent d'atteindre des vitesses de nettoyage importantes. Dans le cas d'une pièce conductrice, le nettoyage par décharge radiofréquence capacitive est le plus approprié (jusqu'à  $4,5 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  lorsqu'une polarisation est appliquée sur un substrat d'acier) alors que pour le nettoyage d'une pièce volumique en matériau non-conducteur, la décharge micro-ondes est plus efficace (sans polarisation, les vitesses de nettoyage en décharge capacitive sont presque nulles). Ceci est expliqué par le fait que pour la décharge capacitive, le nettoyage repose sur le bombardement de la surface par des ions énergétiques. L'application d'une tension de polarisation favorise le nettoyage puisque l'on rajoute un effet physique (la pulvérisation) à un effet chimique. Dans le cas du réacteur SLAN II, l'excitation micro-ondes conduit à une plus grande production de radicaux et de neutres (atomes et/ou molécules) excités qui participent alors aux mécanismes chimiques de nettoyage.

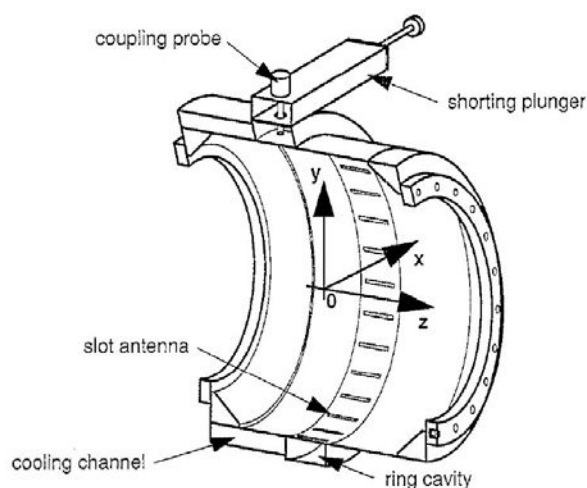


Figure I-2 Vue en coupe d'un réacteur micro-ondes SLAN. (figure tirée de [27]).

Gaillard *et al.* [28] ont étudié le nettoyage d'une surface d'acier recouverte d'un film mince d'une huile utilisée lors de la mise en forme du matériau. Les traitements sont réalisés dans un mélange Ar-2%O<sub>2</sub>, à une pression de 2 mbar et une puissance de 60 W. Les mesures FTIR montrent une disparition totale des liaisons C-H au bout de 30 minutes de traitement dans le cas d'un film d'huile pure de 6 μm d'épaisseur lorsque l'échantillon est chauffé à 373 K. Le chauffage de l'échantillon à 373 K seul –sans traitement en post-décharge – conduit à une diminution 10 fois moins importante et à la formation d'un film résistant à la surface de l'échantillon.

Au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, des travaux ont également été menés sur l'étude de l'interaction d'une post-décharge micro-ondes en flux à pression réduite (voir Figure I-3) avec un composé organique solide, l'hexatriacontane<sup>a</sup> (HTC). Les cas des post-décharges N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> [29; 30] et des post-décharges Ar/O<sub>2</sub> [31; 32] ont été examinés. Dans le cas des décharges N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, la variation de masse de l'HTC a été déterminée pour différentes compositions du mélange gazeux en fonction du temps de traitement. Pour les traitements courts (60 minutes), seules les décharges dans l'azote pur ou dans un mélange gazeux contenant plus de 95% d'oxygène permettent d'obtenir une perte de masse de l'HTC. Dans le cas de l'azote pur, la masse de l'HTC décroît peu, environ 30 fois moins que dans le cas de l'oxygène pur. Toutes les autres compositions gazeuses conduisent à une prise de masse de l'échantillon. Lorsque le temps de traitement augmente (90 et 120 minutes), la plage de compositions gazeuses pour laquelle une prise de masse de l'échantillon est mesurée diminue. Une perte de masse de l'HTC est donc observée pour une grande plage de composition gazeuse en augmentant le temps de traitement. Seul un mélange contenant 60% d'oxygène ne permet pas d'obtenir une diminution de la masse de l'échantillon au bout de 120 minutes de traitement. Les auteurs ont constaté que l'on passe tout d'abord par une étape temporaire de prise

<sup>a</sup> L'hexatriacontane (HTC) est un alcane linéaire de formule brute C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>.

de masse de l'échantillon présentant un maximum vers 30-60 minutes de traitement, dépendant de la composition du mélange.

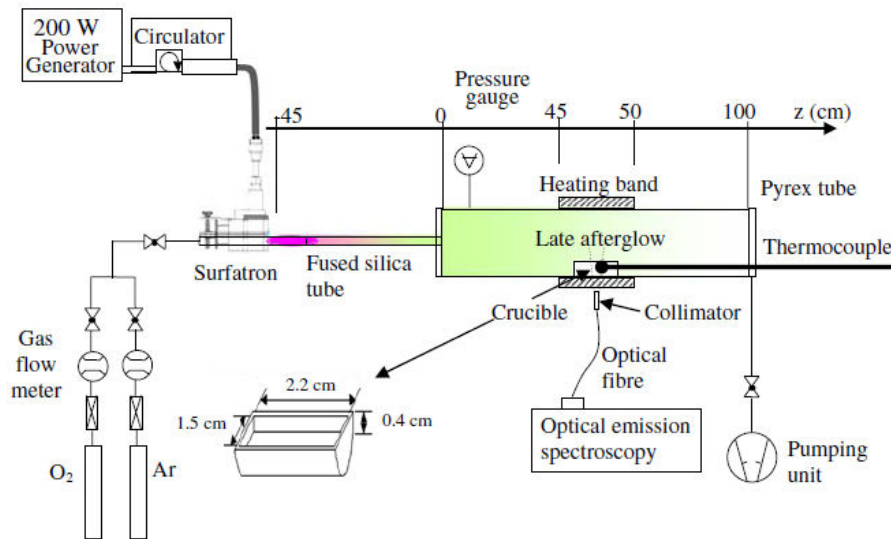


Figure I-3 Post-décharge micro-ondes Ar/O<sub>2</sub> en flux à pression réduite. (figure tirée de [31]).

Mafra *et al.* [31; 32] ont étudié le rôle important de la température de traitement sur la variation de la masse de l'HTC lors d'un traitement en post-décharge micro-ondes Ar/O<sub>2</sub>, montrant qu'il existe une compétition entre la gravure du composé organique et sa fonctionnalisation. A basse température, la gravure de l'HTC domine et on mesure une perte de masse. Lorsque la température augmente, la fonctionnalisation devient prépondérante. La réaction des espèces actives de la post-décharge avec l'HTC produit suffisamment d'énergie pour causer une élévation de la température du composé organique et même de la phase gazeuse au cours du temps. L'évolution temporelle de la variation de la masse de l'HTC montre que l'on passe rapidement d'une étape de gravure à une étape de fonctionnalisation sans modifier les paramètres expérimentaux. Une manière de pallier ce problème consiste à contrôler la température du substrat. Une manière simple d'y parvenir consiste à pulser le plasma, permettant de relaxer l'excès d'énergie produit par ces réactions pendant le temps où le plasma est éteint. En pulsant le plasma à une fréquence de 500 Hz et un rapport cyclique de 20%, la température de traitement reste constante à 313 K pendant tout le traitement et l'HTC est gravé de façon continue dans le temps à une vitesse constante.

#### II. 4. b. Les procédés plasmas à pression atmosphérique

Une revue très complète des différents procédés plasmas à la pression atmosphérique a été réalisée par Tendero *et al.* [33]. Ces plasmas présentent l'intérêt majeur, comparativement aux plasmas à pression réduite, de ne pas nécessiter de groupe de pompage coûteux et d'être plus facilement adaptables aux différentes contraintes industrielles. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont actuellement menées sur la transposition des travaux à pression réduite vers la



pression atmosphérique mais aussi sur les spécificités de ces sources à haute pression qui offrent d'autres perspectives que les seuls plasmas sous vide.

A la pression atmosphérique, on voit apparaître deux types de plasmas :

- Les plasmas à l'équilibre thermodynamique local (ETL) également appelés plasmas thermiques<sup>a</sup>. Ce sont des plasmas au sein desquels la température du gaz  $T_g$  est importante et du même ordre de grandeur que la température électronique  $T_e$  ( $T_g \approx T_e \approx 10000$  K). Ces plasmas, comme les arcs électriques ou les torches à arc transféré ou soufflé, présentent donc des caractéristiques très éloignées de celles imposées pour le traitement de surface des matériaux. Ces plasmas sont utilisés dans les domaines de la métallurgie (four à arc), du traitement des déchets (vitrification), de la découpe, de la soudure ...
- Les plasmas hors-équilibre thermodynamique local (hors-ETL) ou plasmas froids. Dans ces plasmas, la température du gaz reste sensiblement inférieure à celle des électrons (typiquement,  $T_g \approx 300$  à quelques 1000 K et  $T_e \approx$  quelques 10000 K). Avec ce type de plasmas, il est donc envisageable de réaliser des traitements de surface sans endommager le matériau. Parmi les plasmas hors-ETL, deux familles sont particulièrement étudiées depuis quelques années : les décharges à barrières diélectriques et les décharges micro-ondes. Elles sont utilisées pour diverses applications comme le dépôt de films minces, le nettoyage et la fonctionnalisation de surface, ... Ces décharges et leur application au nettoyage de surface sont présentées dans les sections suivantes.

#### *II. 4. b. i. Les décharges à barrières diélectriques*

Les décharges à barrières diélectriques (DBD) sont connues depuis le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle avec les travaux de Siemens [34] sur la génération d'ozone. Jusqu'aux dernières décennies, l'application industrielle principale de ces décharges est restée la production d'ozone, puis, d'autres applications sont apparues comme la modification de surface, l'excitation laser (laser CO<sub>2</sub>), ... Kogelschatz a produit une revue détaillée de l'historique de ces décharges, leur physique et leurs différentes applications industrielles [35].

Baravian *et al.* [36] ont travaillé avec une décharge à barrière diélectrique plane (voir Figure I-4) et ont étudié le nettoyage d'un film mince d'huile sur un substrat de fer. Il s'avère que les spectres XPS des surfaces de fer couvertes d'huile nettoyées par un solvant et par une décharge d'oxygène sont identiques. Ceci conduit à la conclusion qu'un traitement de 10 minutes dans une décharge d'oxygène est aussi efficace que le nettoyage par solvant.

---

<sup>a</sup> Cette appellation n'est pas très rigoureuse : un plasma thermique est à l'équilibre thermodynamique local mais l'inverse n'est pas forcément vrai.

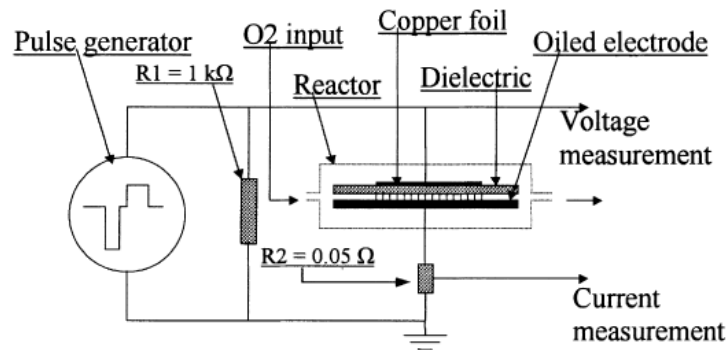


Figure I-4 Décharge à barrière diélectrique plane pour le nettoyage de plaques de fer couvertes d'huile. (figure tirée de [36]).

La Figure I-5 représente le montage expérimental utilisé par Choi *et al.* [37] pour le nettoyage d'un fil d'aluminium par une décharge à barrière diélectrique cylindrique à la pression atmosphérique. Ils ont comparé le nettoyage obtenu par un traitement dans une décharge dans l'air, à moyenne fréquence (20 kHz) et haute-tension (1,1 à 9 kV) à celui obtenu classiquement après un nettoyage par solvant (tri-chloroéthane 1,1,1 TCE). Choi *et al.* ont constaté que pour des traitements plasma de 0,3 à 1,2 s, le fil d'aluminium avait une surface plus propre que dans le cas du traitement avec le 1,1,1 TCE. Les valeurs de la tension de surface obtenues après traitement plasma ( $\approx 56\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) sont comparables à celle de l'aluminium nu ( $60\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) et plus élevées que celles après traitement par solvant ( $\approx 40\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

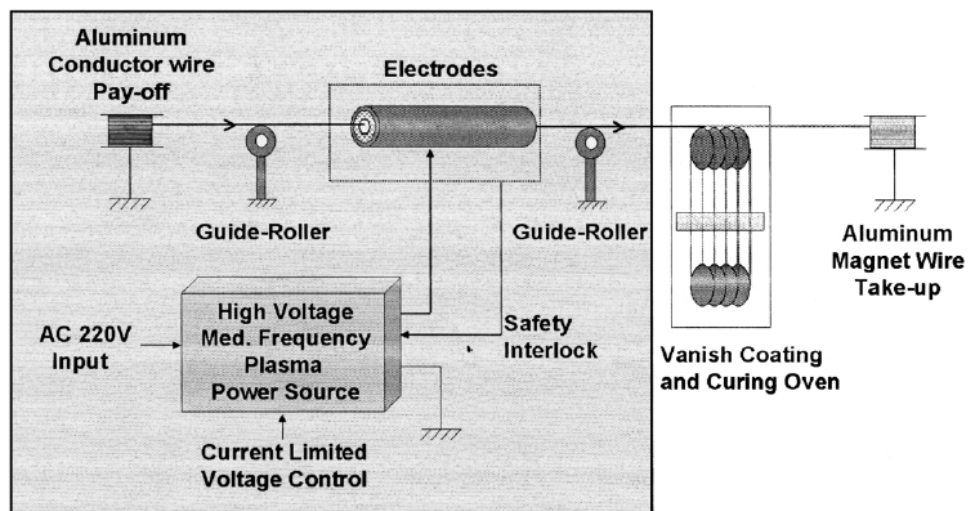


Figure I-5 Utilisation d'une décharge à barrière diélectrique cylindrique à la pression atmosphérique pour le nettoyage d'un fil d'aluminium en continu. (figure tirée de [37]).

Afin d'apporter une réponse aux exigences industrielles, notamment concernant la vitesse de nettoyage de pièces au défilé, des travaux ont également été menés pour étudier le rôle de

certaines paramètres de la décharge sur les vitesses de nettoyage. Kim *et al.* [38] ont étudié l'effet de la pulsation de la décharge sur la vitesse de nettoyage avec un substrat de silicium recouvert d'un film mince d'huile traité au défilé dans une décharge à barrière diélectrique plane (voir Figure I-6).

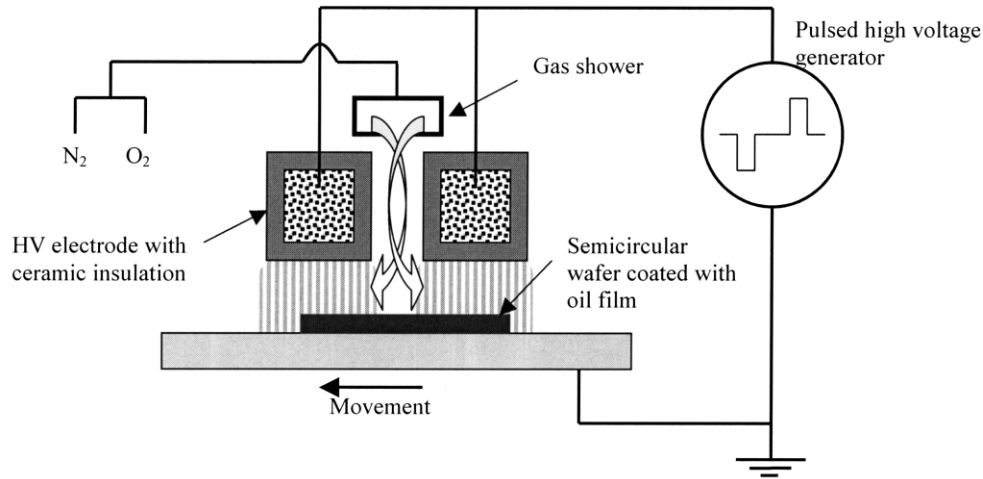


Figure I-6 Traitement au défilé d'un wafer de silicium recouvert d'un film mince d'huile par une décharge à barrière diélectrique plane. (figure tirée de [38]).

Leur travail a montré qu'en choisissant de façon adéquate la durée de la décharge et du temps de pause, il était possible d'accroître les cinétiques de façon significative par rapport au traitement en décharge continue (voir Figure I-7).

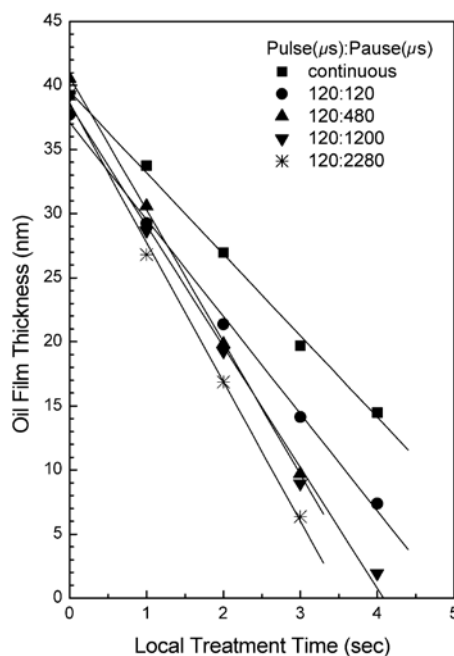


Figure I-7 Effet de la pulsation de la décharge sur la vitesse de nettoyage. (figure tirée de [38]).

#### *II. 4. b. ii. Les décharges micro-ondes*

Les décharges micro-ondes à la pression atmosphérique ont également été utilisées pour nettoyer des surfaces. Ces décharges sont présentées dans la section III et le lecteur pourra s'y reporter pour une description détaillée.

Des feuilles d'aluminium recouvertes d'une contamination de lubrifiant pour laminage à froid ont été traitées dans la post-décharge d'un plasma micro-ondes à la pression atmosphérique, appelé APNEP (pour *Atmospheric Pressure Non-Equilibrium Plasma*) et développé au Royaume-Uni par EA Technology Ltd [39]. Les mesures XPS et d'angles de contact montrent que l'utilisation d'une décharge d'azote pur conduit à une suppression de la couche de contamination carbonée plus efficace que dans le cas des décharges en mélange  $N_2/O_2$ . Ce résultat semble être lié à la formation d'espèces de type  $NO_x$  dans le cas des mélanges  $N_2/O_2$ , espèces qui sont moins réactives avec les composés organiques que l'azote atomique ou l'oxygène atomique. La combinaison d'une réaction des espèces créées à la surface par le traitement en post-décharge d'azote avec la contamination par l'oxygène de l'air ambiant est supposée contribuer également au nettoyage.

Au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, l'application des post-décharges micro-ondes à pression atmosphérique a également été envisagée avec des décharges créées en cavité résonnante. La comparaison du nettoyage d'une feuille de fer naturellement oxydée dans la post-décharge d'un plasma en mélange Ar-1 vol.%  $N_2$  avec le nettoyage réalisé dans une décharge à barrière diélectrique avec le même mélange gazeux a été réalisée [40]. Après une minute de traitement, les spectres XPS obtenus à partir de la surface des échantillons ayant subi l'un ou l'autre des traitements sont identiques, montrant que les deux procédés permettent d'obtenir un nettoyage d'aussi bonne qualité. Toutefois, il apparaît que les mécanismes de nettoyage sont différents pour les deux procédés. Dans le cas de la décharge à barrière diélectrique, un greffage d'azote semble être une première étape du mécanisme alors que pour la post-décharge micro-ondes, cette étape n'est pas observée.

### **III. Les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique**

Les paragraphes précédents ont montré l'intérêt applicatif des plasmas, notamment ceux fonctionnant à la pression atmosphérique. Parmi les différents types de décharges fonctionnant à la pression atmosphérique, les plasmas micro-ondes présentent une différence majeure par rapport aux décharges à barrière diélectrique : la température de traitement peut atteindre plusieurs milliers de K (typiquement de l'ordre de 3000 K dans le cas des décharges micro-ondes en continu) contrairement aux décharges à barrière diélectrique où la température du gaz reste proche de la température ambiante. L'intérêt principal de ces décharges micro-ondes est qu'elles n'emploient

pas d'électrodes, ce qui limite la pollution des traitements réalisés par des espèces provenant des électrodes.

Parmi les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique, il existe différentes configurations, les plus fréquemment rencontrées étant les décharges à ondes de surface [41; 42; 43], les torches [4; 44; 45] ou les plasmas en cavité résonnante [40; 46; 47]. Le développement de nouvelles sources est en plein essor avec notamment l'intérêt récent apporté aux applications de traitement très localisés et les micro-plasmas [48; 49; 50] ou la génération de plasma de grandes dimensions [51].

Outre le développement de sources, la nécessité de maîtriser les applications mettant en œuvre ces procédés a conduit à de nombreuses études expérimentales et théoriques afin d'améliorer les connaissances de la physique de base de ces décharges. Toutefois, bon nombre de points sont encore à éclaircir du fait de la complexité d'étude de ces plasmas de faibles dimensions, où la température est élevée et les gradients spatiaux importants.

Cette section s'intéresse tout particulièrement à la présentation des sources de plasmas micro-ondes à la pression atmosphériques les plus courantes ainsi qu'à leurs différentes propriétés et notamment aux phénomènes de filamentation et de contraction des décharges.

### III. 1. Les différents types

Les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique reposent tous sur le même principe de fonctionnement. Des micro-ondes sont guidées à travers un dispositif et leur énergie est transmise aux électrons du plasma. Les électrons acquièrent une énergie cinétique qu'ils transfèrent ensuite par collisions élastiques aux particules lourdes. Quand les électrons ont une énergie suffisante, ils produisent des collisions inélastiques permettant d'exciter ou d'ioniser les particules lourdes.

Ces sources sont composées d'éléments similaires :

- une source micro-ondes (de fréquence 2,45 GHz ou 915 MHz en Europe et 433 MHz aux Etats-Unis), composée d'une alimentation, d'un magnétron et d'un circulateur (optionnel) pour protéger le magnétron d'une puissance réfléchie trop importante,
- un dispositif de propagation des micro-ondes (guide d'ondes métallique rectangulaire, câble coaxial, ...),
- un système permettant le transfert de l'énergie des micro-ondes au gaz, composé d'un système d'accord (optimisant l'absorption des micro-ondes et limitant la puissance réfléchie) et d'un applicateur (les plus courants étant présentés dans les sections suivantes),
- et un dispositif de gestion des gaz (débits, injection, ...).

### III. 1. a. Les plasmas d'ondes de surface

Le surfaguide (voir Figure I-8) est un dispositif mis au point par Moisan *et al.* en 1976 reposant la propagation d'ondes de surface le long d'un tube [41]. Le système est constitué de deux parties :

- un applicateur de champ qui est une partie de guide d'ondes rectangulaire dont la largeur est réduite en son centre. Un trou circulaire est percé dans la partie du guide d'ondes de hauteur réduite, lequel est traversé par un tube à décharge en silice fondue,
- un piston de court-circuit ajustable placé à l'extrémité de l'applicateur.

L'autre extrémité de l'applicateur est connectée au générateur de micro-ondes par un guide d'ondes rectangulaire standard. La technologie à base de guide d'ondes rectangulaire est intéressante, permettant d'utiliser des puissances micro-ondes bien plus importantes qu'avec des câbles coaxiaux où leur échauffement impose une limite, typiquement de quelques centaines de watts. Toutefois, dans le cas du surfaguide, une limite de puissance est imposée par l'échauffement du tube à décharge, le matériau généralement utilisé étant la silice fondue dont la température de fusion est approximativement de 2000 K. Ce type de décharge est notamment utilisé comme source d'excitation pour l'analyse élémentaire par spectroscopie atomique d'émission [52; 53].

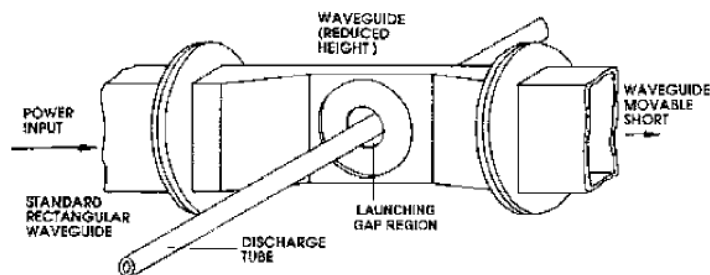


Figure I-8 Applicateur micro-ondes à onde de surface de type Surfaguide. (figure tirée de [41]).

### III. 1. b. Torche à injection axiale

La torche à injection axiale (TIA) a également été mise au point par l'équipe de Moisan *et al.* [4]. La Figure I-9 est une représentation schématique du dispositif expérimental. La torche repose toujours sur une base de guide d'ondes rectangulaire métallique dans lequel est réalisée une transition guide d'ondes vers ligne coaxiale. Le gaz plasmagène est injecté à l'intérieur de la ligne coaxiale et sort par son extrémité en forme de buse. Les micro-ondes sont conduites par le guide d'ondes et par la ligne coaxiale à l'extrémité de laquelle le plasma est créé.

L'avantage de cette source, et aussi son inconvénient, est que la décharge se produit dans l'air ambiant. Ainsi, la puissance micro-ondes n'est pas limitée par l'échauffement d'un tube à

décharge comme dans le cas du surfaguide. Toutefois, la pollution du plasma par son interaction avec les espèces de l'air ambiant est inévitable sans un confinement du plasma et un contrôle de l'atmosphère environnante.

Cette source a été beaucoup étudiée pour ses aspects théoriques sur les plasmas micro-ondes à pression atmosphérique, notamment dans le cas des plasmas de gaz rares [44; 54; 55], ainsi que pour diverses applications de traitement de surface (dépôt [56], nettoyage [57], ...)

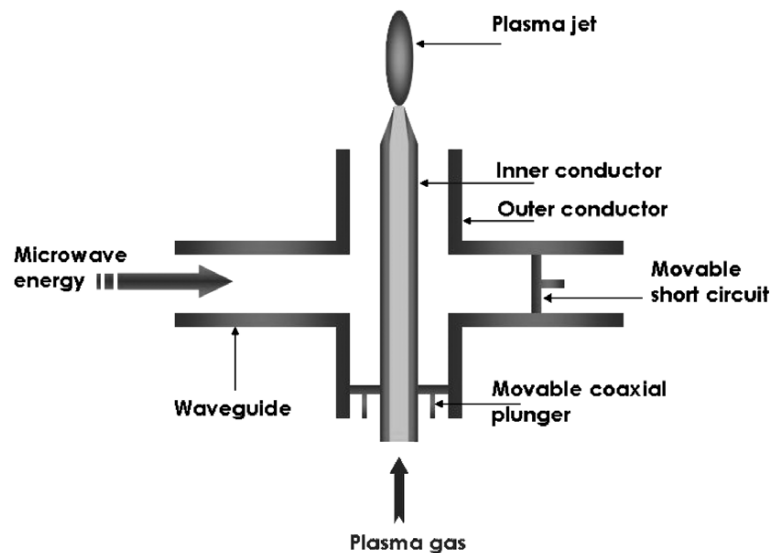


Figure I-9 Représentation schématique de la torche à injection axiale. (figure tirée de [33]).

### III. 1. c. Cavité résonnante

La cavité résonnante micro-ondes présente au LSGS (voir Figure I-10) est un autre dispositif micro-ondes permettant de créer un plasma de type torche. Dans cette configuration, inspirée de [47], on crée une cavité résonnante dans un guide d'onde rectangulaire entre un piston de court-circuit et un (ou plusieurs) stub(s). Un tube à décharge en silice fondue traverse le guide d'ondes à l'endroit où le champ électrique est maximal et où le plasma sera créé.

La cavité résonnante est un intermédiaire entre le surfaguide et la torche à injection axiale. La décharge est en effet confinée au sein d'un tube diélectrique, limitant son interaction avec l'atmosphère ambiante, sans que toutefois le plasma soit au contact avec le tube, permettant donc de fonctionner à des puissances plus élevées que dans le cas des systèmes à ondes de surface.

Ce type de plasma a été également étudié, notamment au LSGS, sur certains aspects théoriques [2; 46] et applications de traitement de surface (dépôt [2], nettoyage [40], réduction d'oxyde [1], nitruration [2], ...).

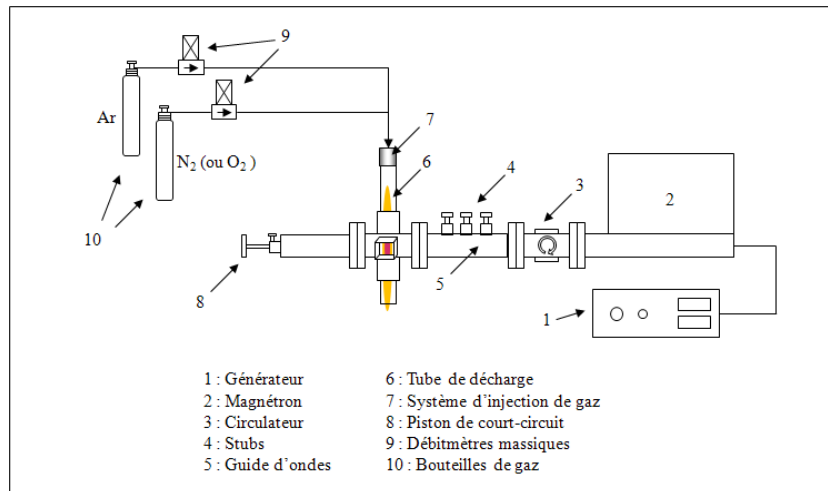


Figure I-10 Dispositif expérimental d'une cavité résonnante micro-ondes à la pression atmosphérique.

### III. 1. d. Développement de nouvelles sources

Barankova *et al.* [51] ont développé en Suède un prototype de source combinant d'une part une décharge micro-ondes et d'autre part une décharge DC pulsée de type cathode creuse où l'antenne micro-ondes joue également le rôle de cathode creuse (voir Figure I-11). Grâce à cette configuration originale, il est possible d'obtenir des plasmas sur une longueur importante ( $\approx 15$  cm) avec une température de gaz réduite ( $\approx 1000$  K) pour des puissances modérées ( $\approx 500$  W) et un débit de gaz relativement faible ( $\approx 0,5$  Nl/m).

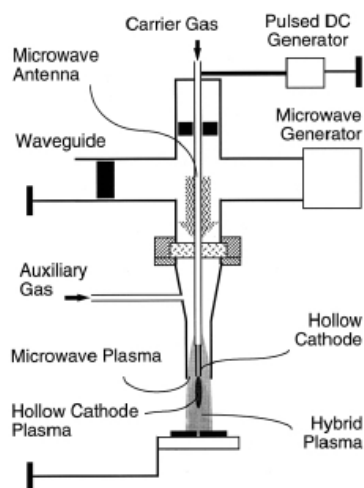
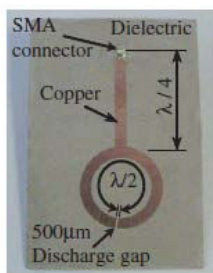


Figure I-11 Représentation schématique d'une source plasma hybride combinant une décharge micro-ondes et une décharge DC pulsée de type cathode creuse. (figure tirée de [51]).

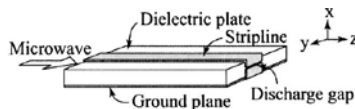


Un autre objectif du développement de nouvelles sources plasmas est l'obtention de plasmas de petites (de l'ordre du millimètre), voire très petites dimensions (de l'ordre de quelques centaines de micromètres), de façon à pouvoir réaliser des traitements localisés. Différents types de micro-décharges ont été mis au point. Le problème majeur lié au fonctionnement de ces sources est leur érosion au contact du plasma. La vitesse de gravure, considérée comme négligeable dans les réacteurs de dimensions habituelles, devient rapidement un facteur limitant lorsque la dimension des pièces diminue. Pour limiter cette érosion, la source doit fonctionner avec un minimum de puissance pour augmenter son temps de vie en fonctionnement. Les résonateurs micro-ondes microstrip à anneau fendu (voir Figure I-12 a)), ou MSRR (pour *Microstrip Split-Ring Resonator*), sont des sources fonctionnant à la pression atmosphérique et capables d'entretenir une décharge dans l'argon ou l'air pendant plus de 50 h à une puissance inférieure à 3 W sans qu'aucun dommage n'apparaisse [48].

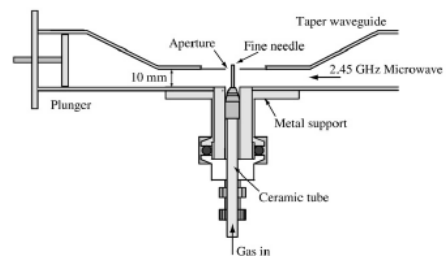
Kim *et al.* [50] ont adapté ce type de configuration pour créer une source rectiligne basée sur la technologie microstrip (voir Figure I-12 b)). Cette configuration a pour avantage de pouvoir s'assembler en matrice de façon à obtenir une décharge de grande dimension, faite de plusieurs micro-décharges, et fonctionnant donc à température modérée (typiquement de l'ordre de 800 K pour une puissance micro-ondes de 1 W).



a) (figure tirée de [48])



b) (figure tirée de [50])



c) (figure tirée de [49])

Figure I-12 Exemples de micro-décharges micro-ondes à la pression atmosphérique : a) Résonateur micro-ondes microstrip à anneau fendu, b) Résonateur micro-ondes microstrip rectiligne et c) micro-décharge basée sur le dispositif de la Torche à Injection Axiale.

La création de plasma de type torche de taille submillimétrique présente également un intérêt pour le traitement local de surface (fonctionnalisation, gravure, ...) du fait que la décharge s'étend dans un espace vide sans obstacle (sans nécessité d'une contre-électrode par exemple). Kanazawa *et al.* [49] ont modifié le dispositif de la Torche à Injection Axiale de Moisan *et al.* [4] pour créer un jet microplasma de quelques centaines de micromètres de diamètre (voir Figure I-12 c)) : à la place de la buse conique utilisée avec la TIA, une pointe en acier est placée à travers une ouverture circulaire perpendiculairement au guide d'ondes, au niveau où la hauteur de celui-ci se réduit. Typiquement, les dimensions des jets micro-plasmas obtenus sont de l'ordre de 300-500 μm de diamètre et 10 mm de longueur pour un débit de 0,15 Nlm d'argon et une puissance de 5 W.

### III. 2. Les caractéristiques des plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique

Les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique les plus étudiés d'un point de vue théorique sont ceux créés dans des gaz rares comme l'hélium ou l'argon. Ces plasmas, de petites dimensions (de l'échelle du millimètre à quelques centimètres généralement), présentent des gradients de température (de l'ordre de 1000 K/cm [58]) ou de densités très importants, rendant leur étude précise difficile du fait de la nécessité d'une grande résolution spatiale. La progression des performances des outils de diagnostics permet d'améliorer les connaissances sur les principes physiques mis en jeu dans ces décharges.

Les principales études de caractérisation de ces décharges ont été réalisées par une équipe néerlandaise [45; 53; 59; 60; 61], un équipe espagnole [44; 53; 54; 60; 62; 63] et une équipe canadienne [64; 65].

#### III. 2. a. Températures, ETL, densités

Les études de caractérisation de ces plasmas ont mis en évidence leur caractère hors-équilibre. Toutefois, contrairement aux décharges hors-équilibre de type décharge à barrière diélectrique où la température des neutres est proche de la température ambiante (300-400 K typiquement), la température des neutres est plutôt de l'ordre de 1000 K dans les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique. Le Tableau I-2 présente les valeurs typiques de quelques grandeurs dans les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique.

*Tableau I-2 Valeurs typiques de quelques grandeurs dans les plasmas micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique.*

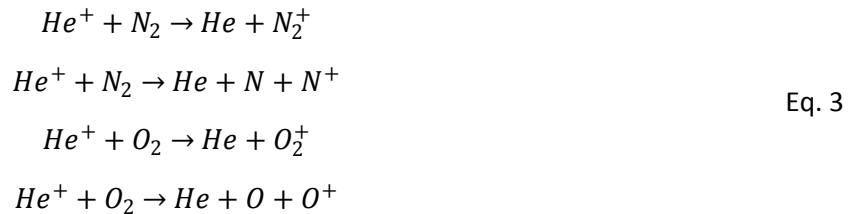
Grandeur	Valeurs typiques
Température électronique	$\approx 10000 \text{ K } (\approx 1 \text{ eV})$
Température des neutres	qq 1000 K
Densité électronique	qq $10^{14} \text{ cm}^{-3}$
Densité de métastables	$10^{10} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$

Ces valeurs sont toutefois des valeurs moyennées. En effet les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique sont de dimensions faibles, généralement à l'échelle du millimètre, et ces grandeurs présentent de forts gradients. Alvarez *et al.* [44; 55] ont caractérisé la décharge issue d'une torche à injection axiale par spectroscopie d'émission optique résolue spatialement dans le cas de l'hélium lorsque que des impuretés moléculaires ou atomiques y sont ajoutées. Quand de l'argon est ajouté au flux d'hélium, il interagit essentiellement via des réactions de transfert d'énergie avec les deux niveaux métastables de l'hélium et l'ion argon. Les ions argon sont

majoritairement présents au centre de la décharge. Les états radiatifs de l'argon neutre présentent une émissivité comparable aux états radiatifs de l'hélium, avec un maximum excentré radialement de l'axe de la torche de 0,25 mm. La localisation des états radiatifs de l'argon ionisé au centre de la décharge est expliquée par une consommation des ions argon situé au bord du plasma par l'azote moléculaire de l'air ambiant à travers une réaction de transfert de charge :



où chaque espèce est dans son niveau fondamental. Dans le cas de l'argon et de l'azote moléculaire, cette réaction est quasi-résonnante en raison du faible écart entre la valeur de l'énergie d'ionisation de l'argon (15,76 eV) et celle de l'azote moléculaire (15,58 eV). Elle est connue pour être l'une des causes principales de pertes des ions dans les plasmas d'argon. Dans le cas des mélanges hélium-azote et hélium-oxygène, les interactions sont principalement des réactions de transfert de charge et de transfert de charges dissociatif :



par lesquelles l'azote ou l'oxygène sont dissociés ou ionisés.

Timmermans *et al.* [59] ont caractérisé les métastables d'argon produits par la torche à injection axiale fonctionnant dans l'argon à la pression atmosphérique par des mesures d'absorption laser. Ils ont déterminé une densité de métastables  $N_{4s}$  de l'ordre de  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , valeur maximale au centre du plasma. Cette densité décroît rapidement dans la post-décharge. Pour les plasmas générés par la TIA, ils considèrent que le plasma est fortement ionisé et que la population de métastables est liée à celle du niveau fondamental par la relation :

$$\frac{N_{4s}}{g_{4s}} = r_{4s}^0 \frac{N_0}{g_0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT_e}\right) \quad \text{Eq. 4}$$

où  $r_{4s}^0$  est un coefficient calculé à partir d'un modèle collisionnel radiatif ( $r_{4s}^0 \approx 5 \times 10^{-4}$  dans ces conditions expérimentales). Ils déterminent alors une température électronique de l'ordre de 1,3 eV, proche de la température électronique de 1,1 eV déterminée par Van der Mullen et Jonkers en résolvant un modèle de conservation des espèces [66].

## III. 2. b. Les phénomènes de filamentation et de contraction

La filamentation<sup>a</sup> et la contraction<sup>b</sup> des décharges haute-fréquence à la pression atmosphérique sont des aspects actuellement au centre de plusieurs études. La Figure I-13, issue des travaux de Kabouzi *et al.* [64], est une illustration de ces phénomènes pour différents gaz dans le cas des plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique générés par ondes de surface. Pour les décharges d'argon et de krypton, le phénomène de filamentation apparaît : le plasma est séparé en deux filaments depuis l'applicateur micro-ondes (*Launching gap* sur la figure) jusqu'à une certaine distance correspondant à la zone où la densité électronique est la plus importante. Pour les autres gaz, la décharge occupe le diamètre du tube et aucune filamentation n'est observée.

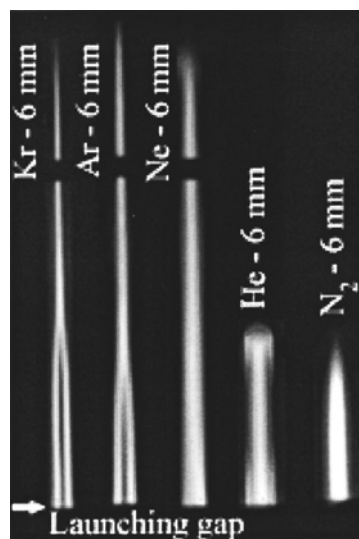


Figure I-13 Illustration de la contraction et de la filamentation des plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique. (figure tirée de [64]).

Ces travaux ont montré que la filamentation, dans le cas des gaz rares lourds – hélium exclu – pouvait apparaître en fonction de plusieurs paramètres :

- Le diamètre du tube à décharge. Si le diamètre est suffisamment petit, la décharge occupe alors la totalité du diamètre et lorsqu'il augmente, la décharge se contracte d'abord, puis deux filaments apparaissent. Pour de plus grands diamètres de tube, plus de deux filaments peuvent apparaître simultanément.
- La puissance micro-ondes absorbée. La séparation de la décharge en deux filaments se produit lorsque la puissance absorbée par la décharge, et donc sa densité électronique, augmente.

<sup>a</sup> La filamentation est définie comme étant le phénomène qui conduit à une division de la décharge en un ou plusieurs filaments de diamètres inférieurs.

<sup>b</sup> La contraction est une diminution du diamètre du plasma le long de son axe.

- La fréquence d'excitation. Plus la fréquence d'excitation est élevée, plus le diamètre du tube à décharge nécessaire pour apercevoir le phénomène de filamentation est petit.

Dans le cas de l'hélium et de l'azote, seul le phénomène de contraction est observé, quels que soient les paramètres.

Kabouzi *et al.* expliquent l'apparition de la filamentation par deux facteurs :

- L'effet de peau. Cet effet limite la pénétration du champ électrique micro-ondes dans la décharge et définit donc une limite supérieure au diamètre d'un filament. La profondeur de pénétration diminue lorsque la fréquence du champ électrique et la densité électronique augmentent.
- Le gradient radial de la température du gaz qui augmente lorsque la conductivité thermique du gaz diminue.

#### IV. Conclusions

Ce chapitre a mis en évidence les enjeux de l'étude des plasmas micro-ondes à la pression atmosphériques et leur application au nettoyage de surface. De façon à optimiser un procédé industriel, une connaissance précise des phénomènes physiques de base ayant lieu dans le plasma, ses différentes caractéristiques physiques ainsi qu'une bonne compréhension de l'interaction plasma-surface sont essentielles.

Dans ce premier chapitre, une revue des différents plasmas appliqués au nettoyage de composés organiques a été proposée. Les plasmas d'oxygène s'avèrent être les plus efficaces pour l'élimination des huiles organiques. D'autres gaz permettent également de parvenir à des états de surface satisfaisants mais avec des cinétiques plus lentes. Outre la composition du mélange gazeux plasmagène, la température de traitement joue un rôle important sur les mécanismes d'interaction entre les espèces du plasma et le composé organique, la gravure et la fonctionnalisation des molécules organiques étant deux mécanismes en concurrence. Chauffer peut donc s'avérer contre productif si l'on favorise la fonctionnalisation au dépend de la gravure. Une connaissance des modifications chimiques apportées par le plasma apparaît donc essentielle afin de pouvoir optimiser le nettoyage.



## CHAPITRE II

# FILAMENTATION DES PLASMAS MICRO-ONDES D'ARGON À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

Il existe de nombreuses configurations de plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique comme les torches micro-ondes générées dans des dispositifs à base de guides d'ondes [45], les plasmas entretenus par ondes de surface [41] ou encore ceux créés en cavité résonnante [46] comme dans le cas de cette étude. En dehors des différents travaux sur l'amélioration de ces configurations, de nombreux efforts, à la fois théoriques et expérimentaux, ont été réalisés afin de faire progresser la connaissance des processus physiques gouvernant ces décharges. Toutefois, dans ces milieux où la température du gaz plasmagène est élevée, il reste encore beaucoup à faire, en partie à cause du manque de données théoriques à ces températures pour ces décharges de faibles dimensions présentant de forts gradients.

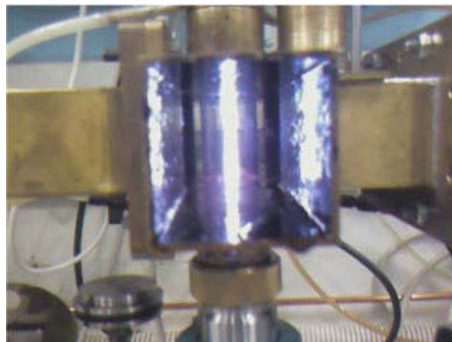
De plus, la contraction et la filamentation sont deux aspects des décharges à haute pression qui suscitent actuellement de nombreuses études. La contraction est une diminution du diamètre du plasma le long de son axe, observée pour plusieurs gaz et plusieurs sources d'excitation [3; 64]. La filamentation est, quant à elle, un phénomène spécifiquement lié aux décharges à haute fréquence. On désigne par filamentation le phénomène qui conduit à une division de la décharge en un ou plusieurs filaments de diamètres inférieurs [67; 68]. C'est la présence d'un champ électrique à haute fréquence qui limite le transfert d'énergie à la décharge par effet de peau, donnant naissance à cette filamentation. Ainsi, lorsqu'on augmente la puissance délivrée au plasma, le diamètre du tube à décharge, la fréquence de l'excitation [64] ou bien la pression [69], différents modes de propagation de l'onde électromagnétique peuvent être obtenus, dépendant du nombre de filaments composant la décharge. Des approches théoriques [70; 71; 72] décrivant les transformations initiales des décharges à ondes de surface, principalement contrôlées par diffusion ambipolaire, en structures filamentaires mettent en évidence le rôle clé d'une perturbation des paramètres plasma causée par une perturbation du champ entretenant la décharge.

Dans ce chapitre nous présentons des résultats concernant deux aspects de la filamentation des plasmas micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique. Le premier aspect concerne l'influence de la puissance absorbée par la décharge sur l'apparition de nouveaux filaments et l'évolution du champ résultant. Le second aspect est la séparation d'un filament en deux filaments, c'est-à-dire la situation intermédiaire où les deux filaments ne sont pas encore séparés et toujours attachés l'un à l'autre. Finalement, le comportement des filaments sur une échelle de temps longue est étudié.

## I. Méthode et expérimentation

### I. 1. Génération du plasma

On s'intéresse ici aux plasmas d'argon générés dans une cavité résonnante micro-ondes à la pression atmosphérique. Une description générale du dispositif est donnée en Annexe A. La puissance délivrée par le générateur micro-ondes est fixée à 300 W et le débit d'argon à 4,14 Nlm. A l'aide du dispositif d'injection de gaz (Figure A-2), la rotation imposée au flux gazeux permet de maintenir un plasma d'argon centré le long du tube (voir Figure II-1) et oscillant légèrement à une vitesse d'environ  $0,6 \text{ m.s}^{-1}$  (déterminée par vidéo rapide).



*Figure II-1 Plasma micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique centré le long du tube à décharge.*

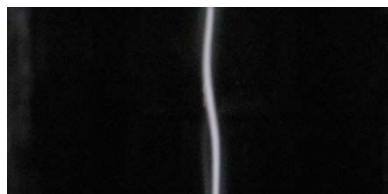
Quelques modifications ont été apportées à ce dispositif pour cette étude. Les trois stubs servant à l'accord de la cavité sont remplacés ici par un stub unique que l'on peut déplacer sur quelques millimètres le long de la cavité. Cette configuration permet une meilleure reproductibilité du réglage de la puissance absorbée par le plasma. Pour une puissance incidente fixe (ici 300 W), on ajuste la puissance absorbée avec une précision de  $\pm 2 \text{ W}$  en vissant ou dévissant le stub qui se déplace alors verticalement dans le guide d'ondes. La puissance absorbée par le plasma est définie comme la différence entre la puissance incidente délivrée par le générateur micro-ondes et la puissance réfléchie mesurée au niveau du circulateur. La puissance micro-ondes est délivrée soit en mode continu, soit en mode pulsé, le générateur micro-ondes étant alors commandé à l'aide d'un générateur d'impulsions.

### I. 2. Détermination du diamètre du plasma

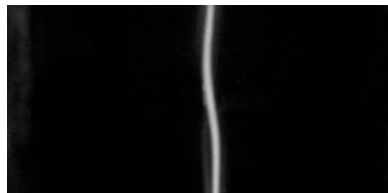
Le diamètre du plasma est déterminé de la façon suivante. L'émission d'une transition de l'argon est acquise sur le diamètre du plasma au moyen d'un monochromateur équipé d'une CCD. Par inversion d'Abel, on obtient alors le profil radial d'émission du filament dont on prend la largeur



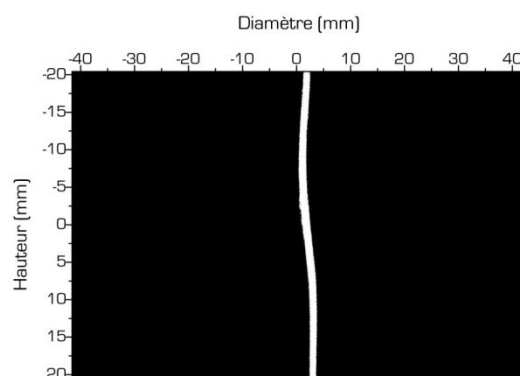
à mi-hauteur. Cela définit la largeur du plasma avec une incertitude qui est liée au choix de la largeur à mi-hauteur plutôt que la dimension réelle qui est inconnue, l'erreur étant majorée par le choix d'une largeur égale à la base du profil d'émission. Une photo du plasma est prise dans les mêmes conditions. A partir d'une analyse d'image de cette photographie du filament, il est possible de déterminer alors un seuillage qui fournit la même valeur du diamètre du filament que la méthode précédente. Ce seuillage est ensuite utilisé pour le traitement des images de filaments acquises dans d'autres conditions expérimentales. Le point crucial de ces mesures est la prise des photographies. En effet, afin de pouvoir comparer deux photos entre elles, il est nécessaire qu'elles soient prises dans des conditions identiques. L'appareil photo est fixé sur un support et les différents paramètres de l'appareil sont maintenus constants (distance focale, temps d'exposition, ...). Leurs valeurs sont choisies de façon à ce que l'émissivité du plasma ne sature pas le détecteur de l'appareil. La calibration en unité de longueur est réalisée à l'aide d'une photo de référence, prise dans les mêmes conditions, où l'on relie le diamètre extérieur réel du tube à décharge (30 mm) à son diamètre en pixels sur la photographie donnant alors la dimension d'un pixel par proportionnalité.



a) Photographie d'un filament d'argon



b) Intensité lumineuse déterminée à partir du traitement d'image de la photographie présentée en a)



c) Seuillage

Figure II-2 Procédure expérimentale de détermination du diamètre d'un filament d'argon.

La procédure, programmée sous Matlab®, est la suivante (voir Figure II-2) :

- A partir de la photographie du plasma, on détermine l'intensité émise par le plasma. La photographie est une image en couleur. A chaque pixel est associé un niveau de rouge, un niveau de vert et un niveau de bleu. L'intensité d'un pixel est définie par la relation (d'après la fonction *rgb2gray* de Matlab®):

$$I = 0,2989 \times I_{rouge} + 0,5870 \times I_{vert} + 0,1140 \times I_{bleu} \quad \text{Eq. 5}$$

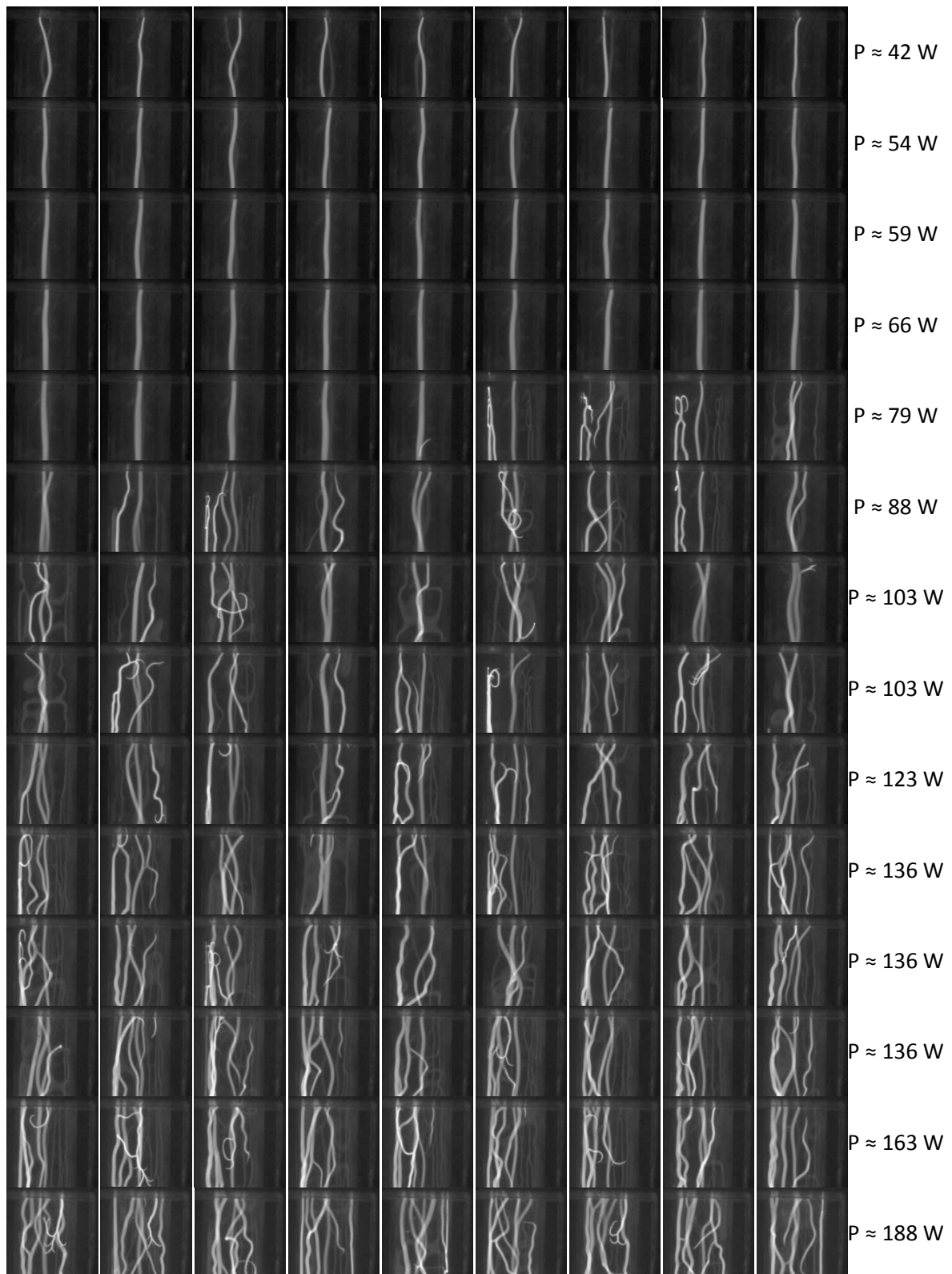
- Une fois l'intensité du plasma obtenue, on binarise l'image à l'aide du seuil que l'on a déterminé. Si l'intensité est supérieure au seuil, la valeur du pixel est 1 et 0 dans le cas contraire.
- A partir de l'image binarisée, on détermine ensuite le diamètre du plasma en calculant une valeur moyenne de ce diamètre sur la hauteur du filament.

### I. 3. Vidéo rapide

Les acquisitions de vidéo rapide sont réalisées à l'aide d'une caméra rapide numérique PHANTOM V5.1 avec une vitesse d'acquisition de 32000 images de 128x128 pixels par seconde. Le temps d'exposition est de 10  $\mu$ s.

## II. Influence de la puissance absorbée sur la filamentation

La Figure II-3 est une série de photographies en fonction du temps d'un plasma d'argon pour différentes puissances absorbées, tirée des acquisitions de vidéo rapide. On peut voir qu'à partir d'une certaine puissance absorbée, typiquement de l'ordre de 70 W, on passe d'un régime où il n'existe qu'un seul filament à un régime où plusieurs filaments peuvent exister simultanément dans la cavité.



*Figure II-3 Séquence photographique d'un plasma d'argon en mode continu pour différentes puissances absorbées par la décharge. La puissance incidente est fixée à 300 W et la puissance réfléchie est ajustée en faisant varier la position du stub. L'intervalle entre deux photos est de 31  $\mu$ s et le temps d'exposition est de 10  $\mu$ s.*

## II. 1. Cas d'un filament unique – $P_{\text{absorbée}} < 70 \text{ W}$

On s'intéresse dans un premier temps au cas où un seul filament existe dans la cavité, c'est-à-dire pour une puissance absorbée inférieure à 70 W. L'évolution du diamètre de ce filament pour des puissances absorbées allant de 14 W<sup>a</sup> à 70 W, où un second filament commence à apparaître, est représentée en Figure II-4. On observe une dépendance linéaire. Cette dépendance linéaire est également observée pour d'autres paramètres du plasma comme sa longueur (Figure II-5) et sa température (Figure II-6). Pour ce dernier paramètre, l'hypothèse est faite que la température rotationnelle du radical OH<sup>b</sup>, déterminée par simulation de spectre (voir Annexe B), donne une bonne estimation de la température du gaz lorsque celle-ci est inférieure à 3000 K. Ainsi, on constate que dans le cas d'un seul filament d'argon, le fait d'accroître la puissance absorbée par la décharge conduit à une augmentation linéaire du diamètre, de la hauteur et de la température du filament.

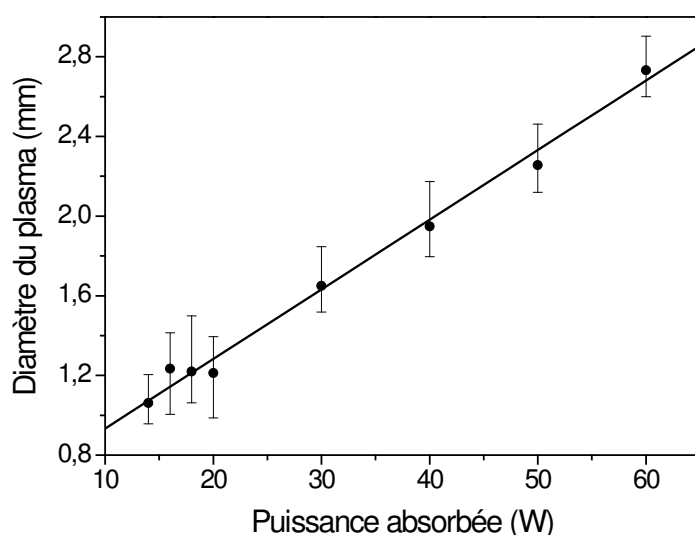


Figure II-4 Evolution du diamètre du plasma en fonction de la puissance absorbée dans le cas d'un filament unique.

<sup>a</sup> 10<sup>o</sup>W est la valeur minimale nécessaire pour entretenir la décharge, mais dans ce cas le plasma est très instable

<sup>b</sup> Les radicaux OH sont formés dans le plasma à partir de la dissociation de la vapeur d'eau présente dans la décharge comme impureté.

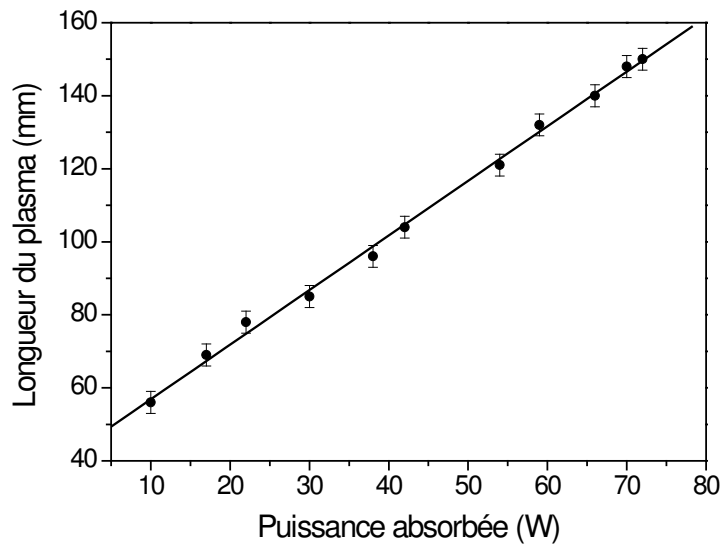


Figure II-5 Evolution de la longueur du plasma en fonction de la puissance absorbée dans le cas d'un filament unique.

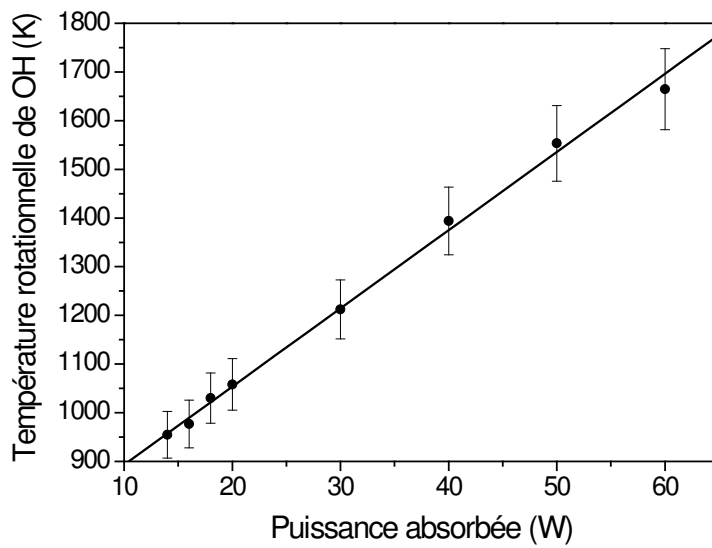


Figure II-6 Evolution de la température rotationnelle de OH en fonction de la puissance absorbée dans le cas d'un filament unique.

## II. 2. Cas de filaments multiples - $P_{\text{absorbée}} > 70 \text{ W}$

Comme le montre la Figure II-3, au-delà d'une puissance absorbée par la décharge de 70 W, un second filament apparaît. Puis, lorsque la puissance absorbée augmente encore, on constate une augmentation du nombre de filaments pouvant apparaître simultanément dans la cavité. Si l'on trace l'évolution de la somme des diamètres des différents filaments en fonction de la puissance absorbée (Figure II-7), on observe dans ce cas aussi une évolution linéaire. Ce résultat signifie que la puissance est déposée de façon continue dans un certain nombre de filaments, nombre qui croît de façon continue lui aussi. A ce stade, il est important de remarquer que plusieurs points se superposent parfaitement (voir les données entourées sur la Figure II-7).

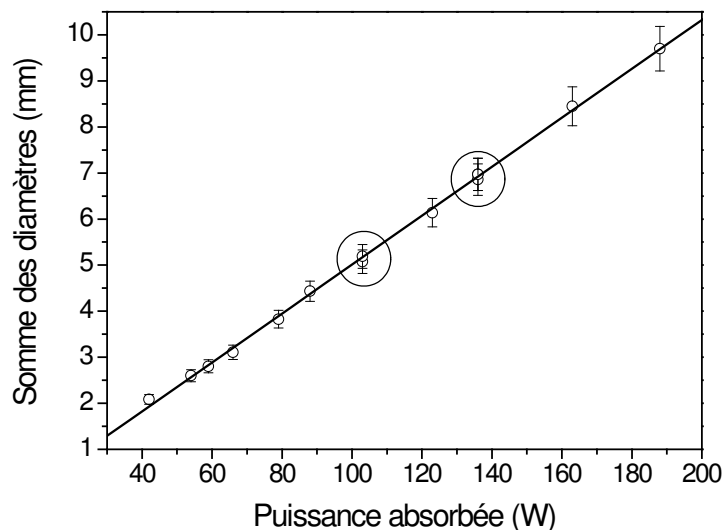


Figure II-7 Somme des diamètres des filaments en fonction de la puissance absorbée. Chaque point correspond à la valeur moyenne mesurée sur 9 images prises toutes les 1000 images dans un jeu de 8000 images correspondant à un temps d'acquisition de 0,25 s dans un plasma en mode continu. Ce résultat est obtenu dans le cas d'une puissance absorbée croissante.

Nous allons à présent supposer que la dépendance linéaire observée précédemment dans le cas d'un unique filament est également valable pour chaque filament. A partir de cette hypothèse, la mesure du diamètre de chaque filament permet de déterminer la façon dont l'énergie se partage dans les filaments présents simultanément dans la cavité.

La Figure II-8 représente l'évolution du nombre de filaments dans la cavité en fonction de la puissance absorbée, permettant de s'intéresser à la transition de  $n$  à  $n+1$  filaments. Dû à la difficulté d'obtenir un nombre important de données en fonction de la puissance absorbée (une petite rotation du stub unique ne donnant pas toujours lieu à une modification « visible »), un comportement possible du nombre de filaments est représenté en rouge sur cette figure. On

observe une évolution en marche d'escaliers. Les nombres non-entiers de filaments sont liés au fait que, à une puissance absorbée donnée, il peut exister  $n$  ou  $n+1$  filaments dans la cavité, ce nombre de filaments pouvant varier dans le temps en raison d'instabilités du plasma. On peut observer ce phénomène sur la Figure II-3 pour une puissance de 79 W par exemple. Dans ce cas, le nombre moyen de filaments que l'on reporte sur la Figure II-8 est compris entre 1 et 2. A partir des résultats de la Figure II-8, on observe également qu'à une puissance absorbée donnée, plusieurs valeurs moyennes du nombre de filaments peuvent être obtenues. Ceci résulte de la superposition de plusieurs points sur la Figure II-7. Cela signifie qu'il existe plusieurs possibilités de transitions entre les marches de la Figure II-8 et plusieurs possibilités de dissiper l'énergie parmi plusieurs filaments, du moins pour des valeurs critiques de la puissance absorbée. Toutefois, il est nécessaire de préciser que pour ces acquisitions et les situations décrites par la Figure II-3, la position du stub varie de façon monotone d'une position basse (faible puissance absorbée) à une position haute (puissance absorbée élevée). Ceci a pour conséquence que la puissance absorbée peut parfois être constante sur une certaine plage de position du stub mais partagée selon différentes configurations définies par la forme de l'onde stationnaire dans la cavité. Inversement, il est probable que l'on observerait une hystérèse sur la Figure II-8 pour les transitions que l'on produirait dans le sens inverse (c'est-à-dire en partant d'un stub en position haute et en le descendant petit à petit dans le guide d'ondes), conduisant à passer de  $n+1$  à  $n$  filaments. Toutefois, ces expériences n'ont pu être menées pour confirmer cette hypothèse<sup>a</sup>. On note également sur la Figure II-8 que la puissance absorbée nécessaire pour passer de  $n$  à  $n+1$  filaments est plus faible lorsque  $n$  est petit.

---

<sup>a</sup> En fait, il y a certainement une différence faible (de quelques Watts) sur la puissance absorbée qui explique cette évolution. La transition de  $n$  à  $n+1$  filaments ne se produit pas avec une pente infinie mais avec une pente très élevée que nous ne pouvons pas déterminer compte tenu de la précision de nos mesures.

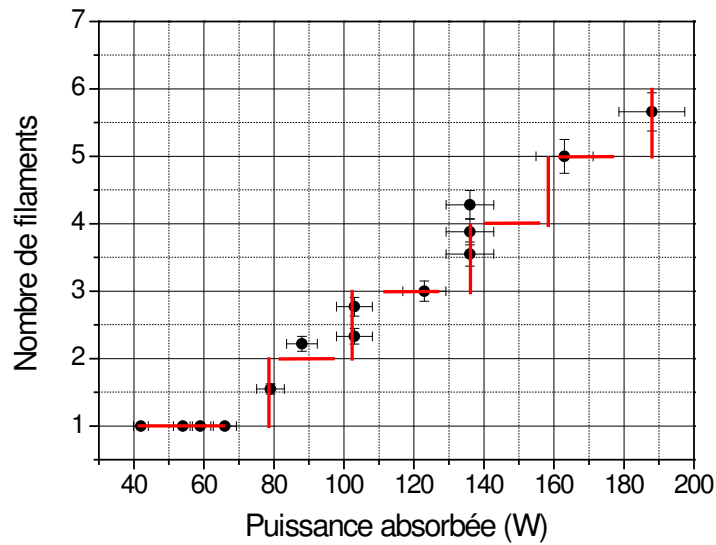


Figure II-8 Evolution du nombre de filaments présents simultanément dans la cavité en fonction de la puissance absorbée. Les valeurs sont déterminées dans les mêmes conditions que la Figure II-7.

La Figure II-9 montre l'évolution du diamètre moyen d'un filament – c'est-à-dire la puissance moyenne dissipée dans chaque filament lorsqu'il y en a plusieurs – en fonction de la puissance absorbée. On s'aperçoit que plus le nombre de filaments est important, plus les filaments sont fins et donc plus la puissance dissipée dans chacun d'entre eux est faible. Finalement, la Figure II-3 illustre le fait que les filaments sont principalement localisés sur une des moitiés du tube à décharge (tout au moins pour une puissance absorbée de 79 à 163 W) et pas dans la phase gazeuse entière. Cette moitié du tube est celle qui est la plus proche de la source micro-ondes.

Sur la Figure II-10 est représentée l'évolution de la température rotationnelle de OH en fonction de la puissance dans le cas de multiples filaments. On peut observer une diminution de la température dès qu'un second filament apparaît. Cette diminution est due à la diminution de la puissance moyenne dissipée dans chaque filament (voir Figure II-9). Il y a également une augmentation des pertes par conducto-convection avec le gaz neutre s'écoulant autour du filament puisque la surface présentée par  $n+1$  filaments est supérieure à celle présente par  $n$  filaments. L'augmentation des pertes radiatives due à une surface émissive plus importante lorsque le nombre de filaments s'accroît doit aussi être prise en compte. En effet, ce dernier mode de dissipation de l'énergie, la radiation, est connu pour être non négligeable dans des plasmas micro-ondes d'argon similaires [45].



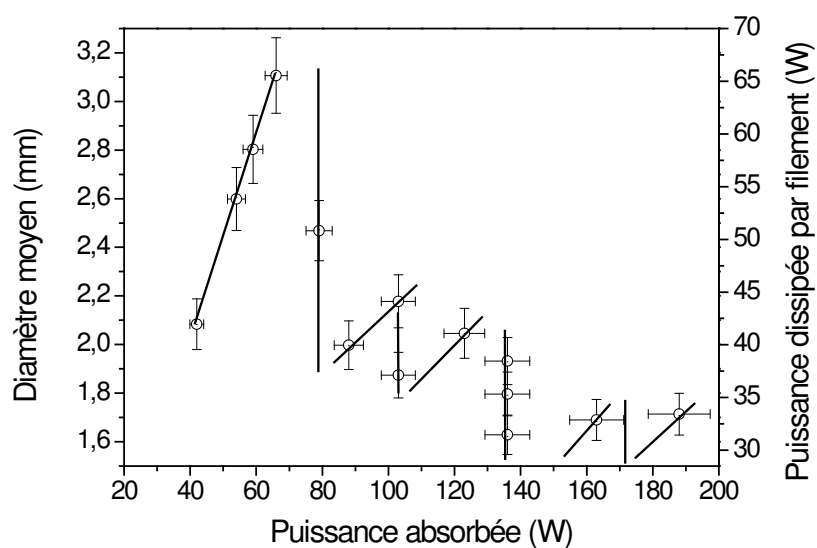


Figure II-9 Evolution du diamètre moyen d'un filament et de la puissance dissipée par filament en fonction de la puissance absorbée. Les valeurs sont déterminées dans les mêmes conditions que la Figure II-7.

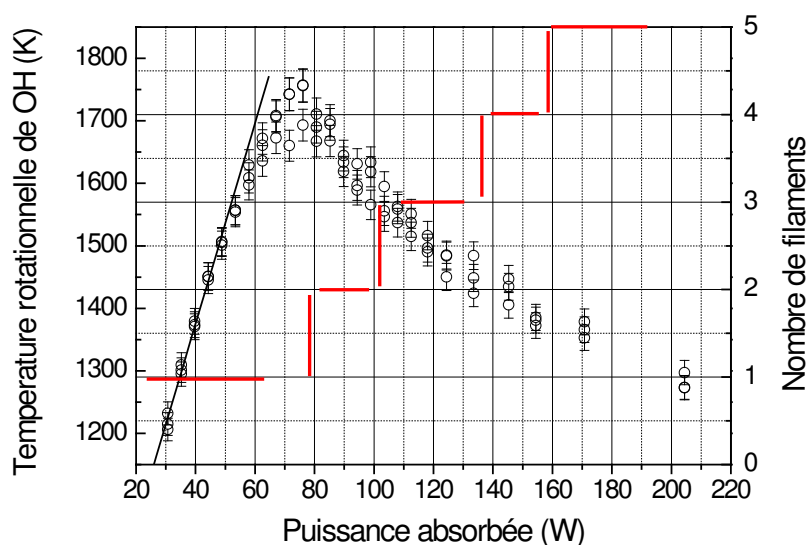


Figure II-10 Evolution de la température rotationnelle de OH en fonction de la puissance absorbée. Les valeurs sont déterminées dans les mêmes conditions que la Figure II-7. La dépendance linéaire observée en Figure II-6 dans le cas d'un filament unique est reportée. L'évolution en marche d'escaliers du nombre de filaments est la même que celle présentée en Figure II-8.

### III. Séparation d'un filament en deux filaments

La Figure II-11 est une séquence photographique de l'amorçage d'un plasma micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique en mode pulsé. La fréquence de pulsation est 200 Hz. La tension de commande du générateur est un signal rectangulaire avec un rapport cyclique de 41%. Durant l'impulsion, la puissance crête incidente est de 400 W. La cavité est ajustée de façon à être en résonance lorsqu'aucun plasma n'est présent de façon à assurer un champ électrique maximum permettant l'amorçage du plasma en début d'impulsion. Le débit d'argon est 4,14 Nlm. L'intervalle entre deux photos est 31,25  $\mu$ s avec un temps d'intégration de 10  $\mu$ s. Une image sur deux est présentée dans cette séquence.

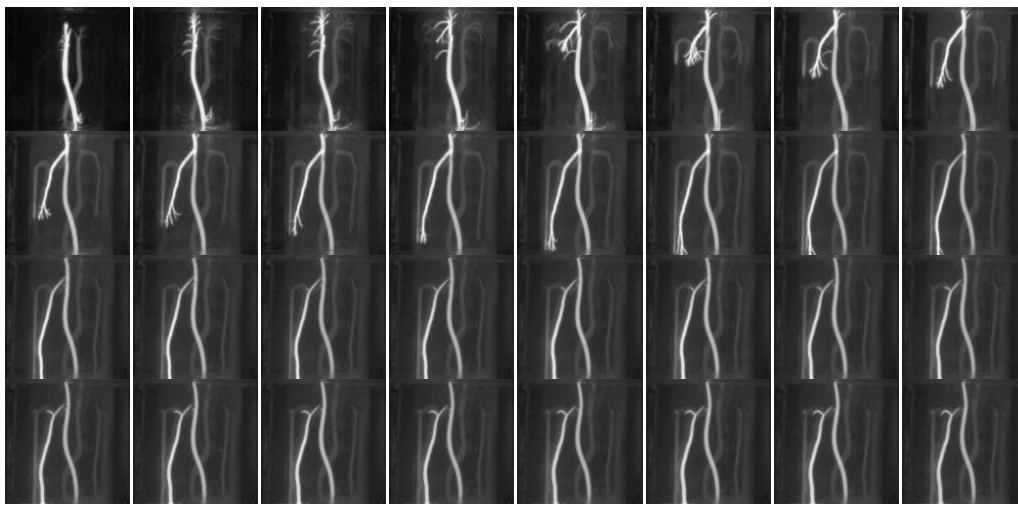


Figure II-11 Séquence photographique de l'amorçage d'un plasma micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique en mode pulsé. L'intervalle entre deux photos est 31,25  $\mu$ s avec un temps d'intégration de 10  $\mu$ s. Une image sur deux est présentée dans cette séquence.

Le mécanisme de filamentation présenté ici et qui a lieu à l'amorçage du plasma, c'est-à-dire au début du pulse de puissance micro-ondes, est observé dans ce type de plasma de façon récurrente et est considéré comme représentatif de ce qui se produit en général. Au départ, plusieurs micro-filaments se développent radialement, c'est-à-dire perpendiculairement au filament d'argon principal comme le montrent les premières photos de la Figure II-11. Puis l'un d'eux s'impose en continuant de croître en diamètre et en longueur tandis que progressivement les autres micro-filaments disparaissent. Ce second filament est connecté au filament parent par un point chaud où l'intensité de l'émission est visiblement plus importante qu'ailleurs. La tête du filament secondaire devient sphérique, la croissance du filament étant sans doute contrôlée par photoionisation comme dans le cas des streamers dans les décharges couronne [73]. Finalement, la séparation des deux filaments a lieu après une diminution de la section du filament secondaire au niveau du point de connexion entre les deux filaments.

La Figure II-12 montre la progression conduisant à la sélection du filament secondaire parmi l'ensemble des « micro-filaments » qui se forment au départ. Un traitement numérique de ces images est réalisé afin de déterminer l'intensité d'émission et la position de son maximum en fonction du temps. Pour cette séquence d'images, la courbe obtenue à partir de ce traitement passe par tous les points de connexion entre le filament parent et le filament secondaire qui se crée finalement au détriment des autres micro-filaments. L'hypothèse principale concernant le développement d'instabilités dans ces décharges micro-ondes repose sur une perturbation du champ électrique [71; 72]. Une perturbation de la concentration des neutres dans ce régime contrôlé par la recombinaison conduit également au développement d'instabilités si la permittivité du plasma (c'est-à-dire la fréquence de collision élastique électron-neutre) dépend de façon appropriée de la température électronique : une condition nécessaire est l'augmentation de la fréquence de collision électron-neutre avec la température électronique [70]. Pour cette série d'expériences, si l'on considère que l'intensité lumineuse émise est corrélée à la densité électronique, les analyses d'images indiquent que :

- premièrement, cette instabilité a pour origine une variation locale de la densité électronique,
- deuxièmement, l'amplitude de cette variation favorise vraisemblablement un micro-filament plutôt que ses voisins et le conduit à former le filament secondaire.

Un aspect intéressant de ces observations est que l'instabilité initiale du champ électrique, qui conduit à une variation locale de la densité électronique, semble intervenir à plus grande échelle que celle du micro-filament. Le développement de plusieurs micro-filaments dans un petit périmètre est initié par une perturbation qui s'étend sur au moins ce périmètre où plusieurs points de connexions sont présents (Figure II-12). Ainsi, la filamentation ne débute pas en un seul point mais en une série de points où tous les filaments, hormis un, dégènèrent. Une fois les deux filaments séparés, ils restent en position d'équilibre jusqu'à la fin du pulse.

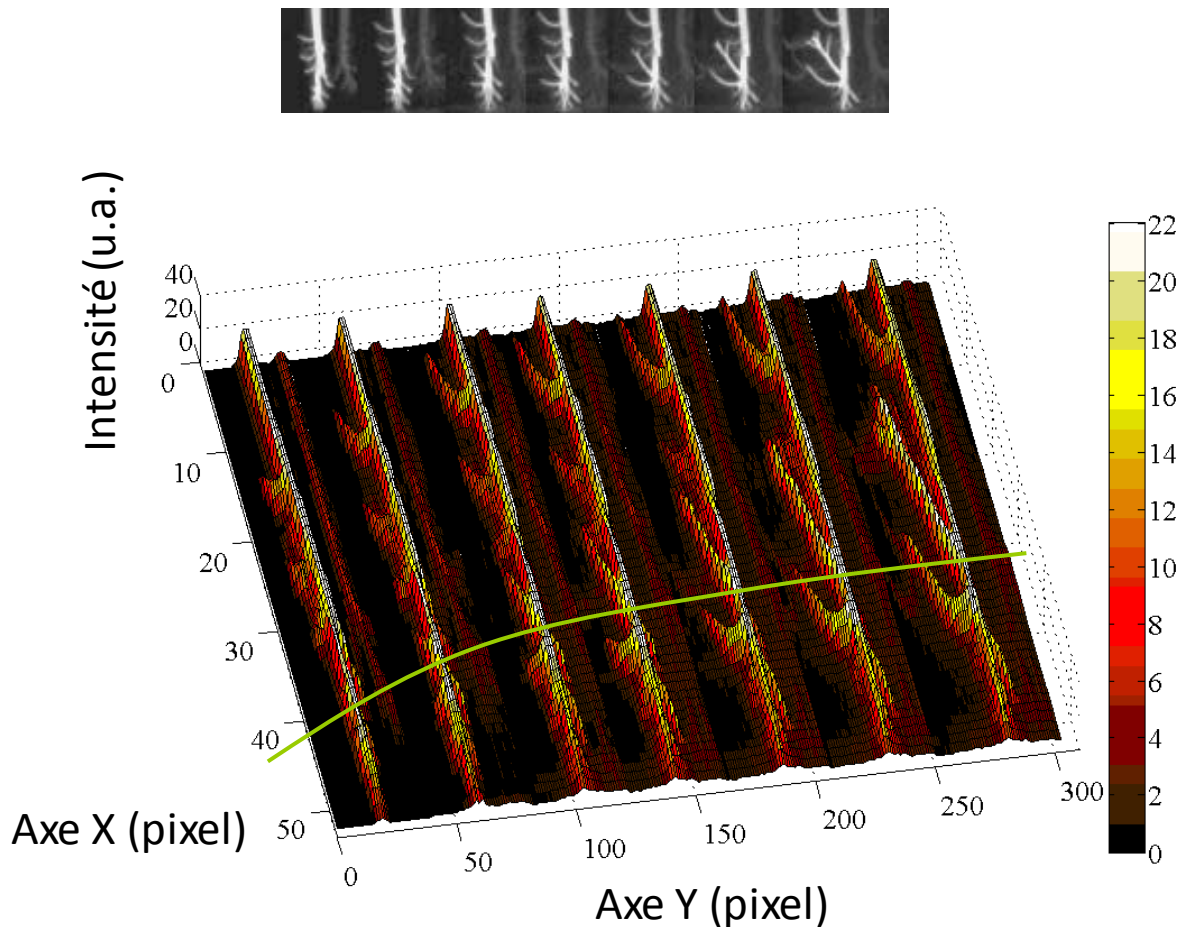


Figure II-12 Séquence photographique de l'amorçage d'un plasma micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique en mode pulsé et le traitement numérique de l'intensité d'émission du plasma à partir de ces images. La courbe connecte les points ayant les intensités d'émission maximales exprimées en unité arbitraire. Seulement sept images, correspondant aux 218,75 premières microsecondes sont fournies. Les conditions sont identiques à celles de la Figure II-11.

La stabilité relative de cette configuration, à savoir deux filaments juxtaposés, peut être expliquée à l'aide d'une autre expérience. Lorsque le plasma est pulsé à une puissance fixée, la croissance d'un filament secondaire à partir du filament parent peut être observée. C'est une étape antérieure à la filamentation présentée précédemment. Il apparaît qu'il existe deux échelles de temps différentes pour la croissance de ce filament secondaire. La première échelle de temps est liée au développement du filament secondaire pendant un pulse (voir le cas (a) de la Figure II-13). La seconde échelle de temps est due à une sorte d'« effet mémoire » créé par la persistance d'un canal laissé par le filament une fois la puissance micro-ondes coupée (voir le cas (b) de la Figure II-13). Ce canal est vraisemblablement occupé par la post-décharge du filament.

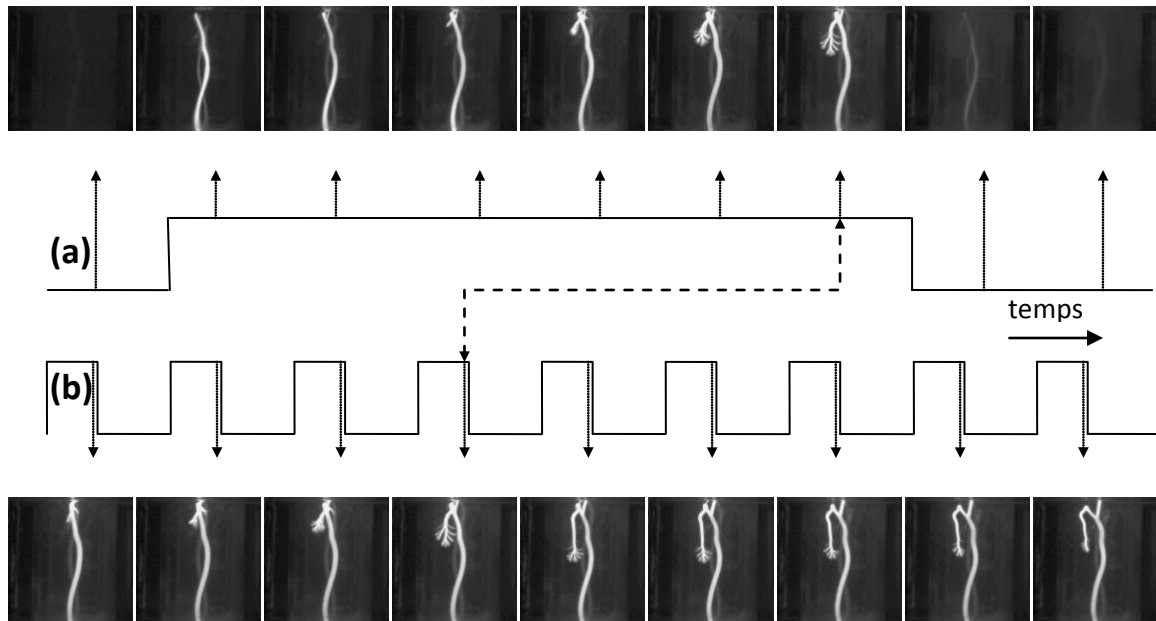


Figure II-13 Séquence photographique de l'amorçage d'un plasma micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique pour une fréquence de pulsation de 2 kHz avec un rapport cyclique de 41%. Durant l'impulsion, la puissance incidente est de 400 W et la cavité résonnante est accordée de façon à être en résonance sans plasma afin d'avoir un champ électrique maximal et permettre un amorçage de la décharge à chaque impulsion. Le temps d'intégration est 10  $\mu$ s. (a) : Série d'images prises toutes les 31,25  $\mu$ s pendant une période. (b) : Série d'images prises à la fin de chaque impulsion toutes les 9 pulsations.

Comme cela a été discuté par Schlüter et Shivarova [67], la modification du mode de propagation des micro-ondes lors de la création d'un nouveau filament résulte des contraintes imposées par la loi de dispersion des ondes pour des conditions aux limites données. Inversement, une fois le mode de propagation défini en fonction du nombre de filaments, ces derniers sont contraints d'occuper une certaine position.

#### IV. Modélisation électromagnétique de la cavité résonnante micro-ondes : étude de la filamentation

Cette dernière section prête intérêt à la détermination des paramètres importants contrôlant la position de deux filaments une fois séparés l'un de l'autre. Pour cela, les équations de Maxwell sont résolues à l'équilibre dans le cas d'un filament unique et dans le cas où deux filaments sont séparés (voir Figure II-14). La puissance absorbée est fixée à 80 W. A cette puissance en effet, il y a possibilité d'avoir un filament unique ou deux filaments. Pour une simplification des calculs, on suppose que, dans le cas de deux filaments, leurs caractéristiques sont identiques. Une bonne

estimation de la densité électronique dans ce type de décharge est fournie par les travaux de Kabouzi *et al.* [68; 64; 42].

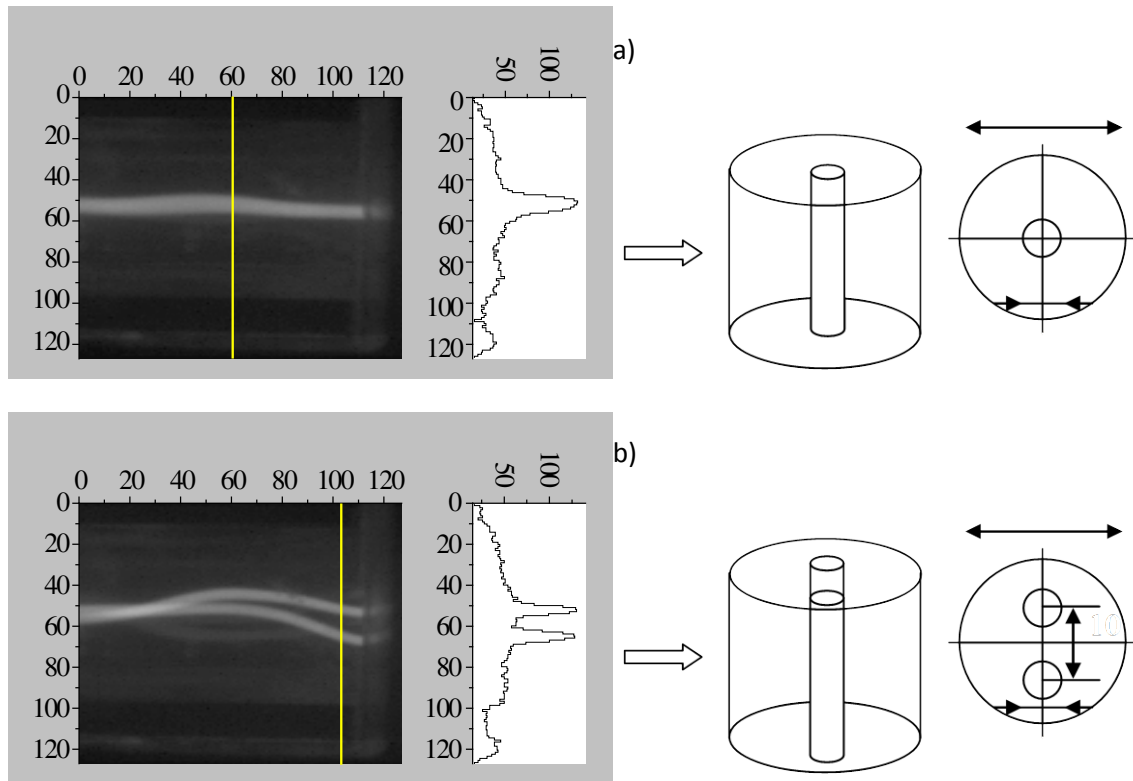


Figure II-14 Analyses d'images correspondant à deux situations : a) avec un filament unique centré dans le tube à décharge et b) avec deux filaments symétriques par rapport à l'axe du tube à décharge, le plan contenant les axes des filaments étant perpendiculaire à l'onde électromagnétique incidente.

Pour le modèle utilisé ici, une évaluation de l'épaisseur de peau est nécessaire. La filamentation dépend de la profondeur de pénétration limitée du champ électrique dans le plasma. Elle est donnée par la relation :

$$\delta_C = \sqrt{\frac{2}{\sigma\omega\mu_0}} \quad \text{Eq. 6}$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide ( $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$ ),  $\omega$  est la pulsation angulaire de l'onde électromagnétique et  $\sigma$  la conductivité électrique du plasma. Cette dernière est donnée par [74] :

$$\sigma = -\frac{4\pi e^2 n_e}{3 m_e} \int_0^\infty \frac{1}{v_m + i\omega} \frac{\partial f}{\partial v} v^3 dv \quad \text{Eq. 7}$$

avec  $e$  la charge d'un électron ( $e = 1,6 \times 10^{-19}$  C),  $m_e$  sa masse ( $m_e = 9,11 \times 10^{-31}$  kg),  $n_e$  la densité électronique,  $\nu_m$  la fréquence de collision électron-neutre pour le transfert de quantité de mouvement,  $f$  la fonction de distribution en vitesse des électrons et  $\nu$  leur vitesse.

Dans la relation Eq. 7,  $\nu_m$  varie fortement avec  $\nu$  puisque la section efficace de collision électron-neutre pour le transfert de quantité de mouvement de l'argon présente un minimum de Ramsauer à 0,25 eV [75]. On introduit alors une fréquence de collision électron-neutre effective de la façon suivante :

$$\frac{1}{\nu_m^{eff}} = -\frac{4\pi}{3} \int \frac{1}{\nu_m} \frac{\partial f}{\partial \nu} \nu^3 d\nu \quad \text{Eq. 8}$$

Ainsi, la conductivité du plasma s'exprime de la façon suivante :

$$Re(\sigma) = \frac{e^2}{m_e} \frac{\nu_m^{eff} n_e}{\nu_m^{eff^2} + \omega^2} \quad \text{Eq. 9}$$

Le plasma est considéré comme étant radialement uniforme avec une température électronique de 0,9 eV [42]. La fonction de distribution en énergie des électrons est supposée maxwellienne [42]. Le Tableau II-1 donne les résultats de calculs donnant la profondeur de pénétration pour une décharge d'argon. Les paramètres utilisés pour le modèle sont déduits des différentes acquisitions de vidéo rapide présentées précédemment et sont présentés dans le Tableau II-2. La densité électronique est supposée constante dans tout le volume du plasma. La permittivité du plasma est calculée à partir de la relation :

$$\hat{\epsilon}_p = 1 + \frac{4\pi}{3} \frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e \omega} \int_0^\infty \frac{1}{\omega - i\nu_m} \frac{\partial f}{\partial \nu} \nu^3 d\nu \quad \text{Eq. 10}$$

Tableau II-1 Calculs de la profondeur de pénétration pour un plasma généré dans une cavité résonnante micro-ondes à la pression atmosphérique. Plusieurs densités électroniques et deux valeurs de la fréquence de collision électron-neutre pour le transfert de quantité de mouvement sont utilisées.

$n_e$	$\nu_m^{\text{eff}} = 2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$\nu_m^{\text{eff}} = 7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$
$1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	1,080 mm	1,640 mm
$3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	0,625 mm	0,948 mm
$6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	0,442 mm	0,670 mm
$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	0,342 mm	0,519 mm

Tableau II-2 Paramètres utilisés dans le modèle pour les deux situations présentées en Figure II-14.

Paramètre	Un filament	Deux filaments
Puissance absorbée	80 W	40 W par filament
Rayon du filament	1,5 mm	1,0 mm
Hauteur du filament	138 mm	138 mm
Densité électronique	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
$\nu_m^{\text{eff}}$	$7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$
Distance entre les filaments	-	10 mm

La cavité entière est maillée avec la position du stub correspondant à celle mesurée dans les conditions expérimentales retenues (voir Figure II-15). Plusieurs maillages de tailles différentes ont été utilisés afin de vérifier l'influence de la précision du maillage sur les résultats de simulation. La géométrie est maillée à l'aide d'environ 9000 éléments vectoriels quadratiques, ce qui correspond à environ 63 500 degrés de liberté, pour satisfaire correctement les conditions aux limites du champ électromagnétique dont certaines composantes sont discontinues. Ces conditions aux limites sont les suivantes. Les parois internes du guide d'ondes de cuivre et de la cavité résonnante sont supposées être des conducteurs parfaits. Le champ électrique vérifie donc :

$$\vec{n} \times \vec{E} = \vec{0} \quad \text{Eq. 11}$$

où  $\vec{n}$  est un vecteur normal à la surface de la paroi. Sur les plans de symétrie, une condition aux limites du type conducteur magnétique parfait est imposée, c'est-à-dire :

$$\vec{n} \times \vec{H} = \vec{0} \quad \text{Eq. 12}$$



Cette condition assure une composante tangentielle du champ magnétique nulle. Elle est équivalente à une condition de symétrie du champ électrique. Les positions du stub et du piston de court-circuit sont déterminées à partir des données expérimentales (voir Figure II-15). Une condition d'adaptation est également appliquée de façon à décrire la connexion entre le générateur micro-ondes et ce qui est appelé l'entrée des micro-ondes sur la Figure II-15. Cette condition aux limites simule une frontière totalement non-réfléchissante et se traduit par l'équation suivante :

$$\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) - j\beta\vec{n} \times (\vec{E} \times \vec{n}) = \vec{0} \quad \text{Eq. 13}$$

Les calculs sont réalisés à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics® couplé à Matlab®.

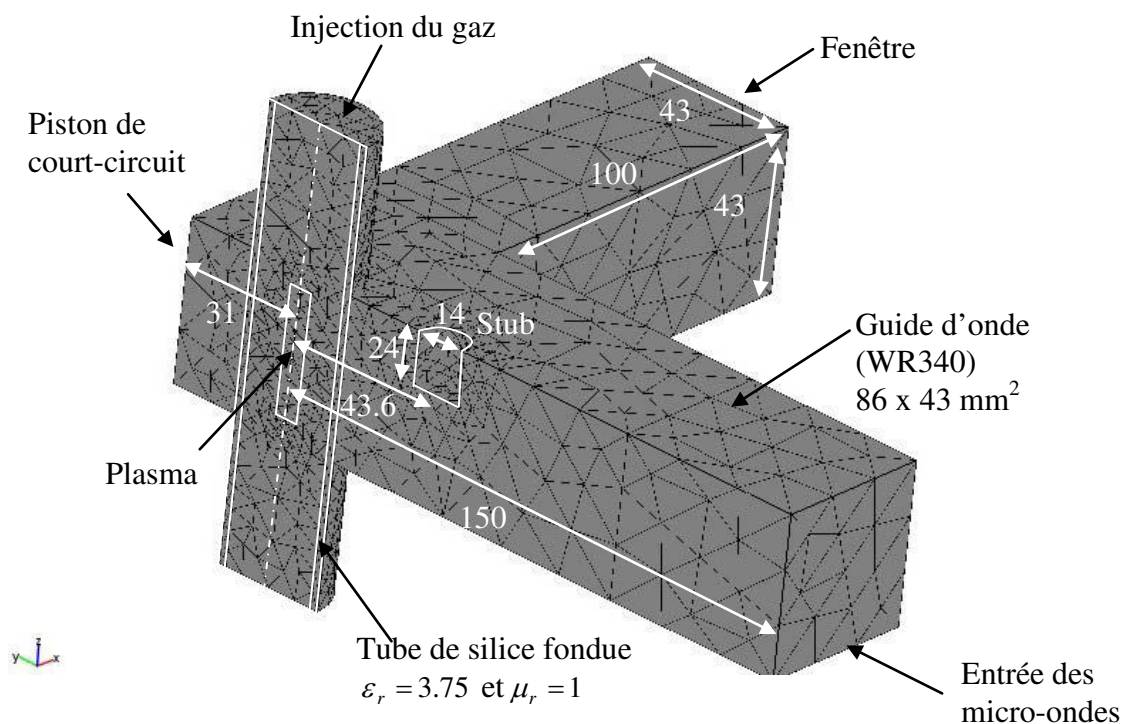


Figure II-15 Maillage et données utilisés pour la modélisation électromagnétique de la cavité résonnante micro-ondes. Les distances sont exprimées en millimètres.

La Figure II-16 montre une cartographie de l'intensité du champ électrique total dans la cavité. On remarque que le filament joue un rôle d'antenne permettant de propager le champ électrique hors de la cavité. L'évolution de l'intensité du champ électrique total en fonction de la distance Z le long de l'axe Y = 0 est représentée Figure II-16 c). On observe distinctement une diminution de l'intensité du champ électrique dans les filaments due à l'absorption de la puissance par les plasmas. On observe également que l'absorption est légèrement plus importante dans le cas d'un filament unique (voir le cadre présentant un zoom de la valeur de l'intensité du champ électrique autour de Z = 0).

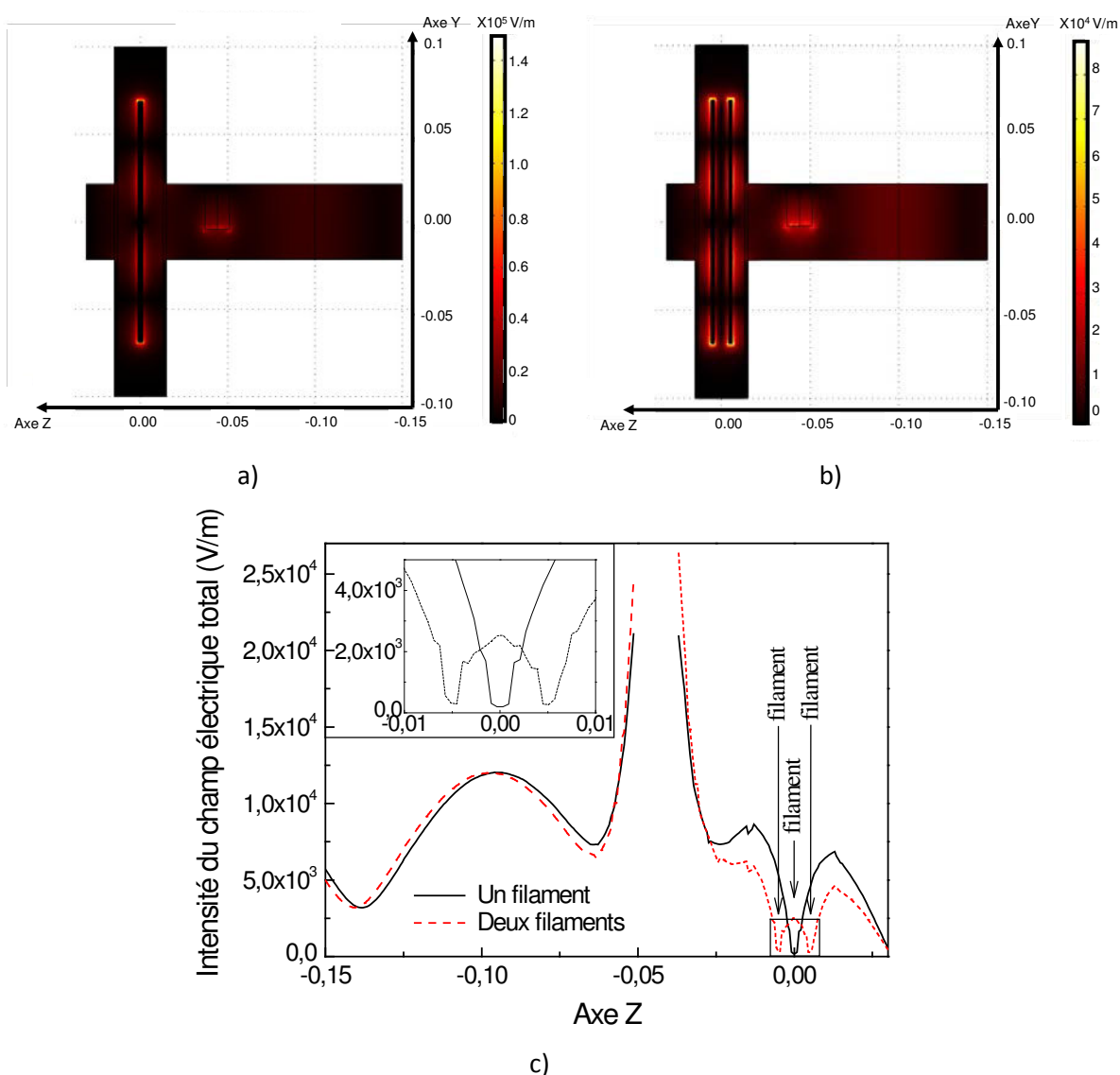


Figure II-16 Représentation de l'intensité du champ électrique totale dans le plan (YZ) de la cavité dans le cas de : a) un seul filament, b) deux filaments. c) représente l'évolution de l'intensité du champ électrique total en fonction de Z le long de l'axe Y = 0.

Les calculs sont réalisés de façon à obtenir la condition de résonance de la cavité ( $f = 2,45$  GHz). Cela conduit à plusieurs solutions possibles, dépendant de la valeur de la fréquence de collision électron-neutre effective et de la densité électronique. Ces deux paramètres sont couplés de façon linéaire comme le montre la Figure II-17. On remarque également que, pour une fréquence de collision électron-neutre effective donnée, la densité électronique augmente d'environ 20% lorsque l'on passe d'un à deux filaments. Autrement dit, pour une densité électronique constante, la fréquence de collision électron-neutre effective doit croître pour pouvoir maintenir un filament au lieu de deux. Par conséquent, quand deux filaments sont présents dans la cavité, moins d'électrons chauds sont nécessaires. Dans le même temps, la profondeur de pénétration des micro-

ondes dans les filaments décroît et seuls des filaments plus fins peuvent exister, comme observé expérimentalement précédemment.

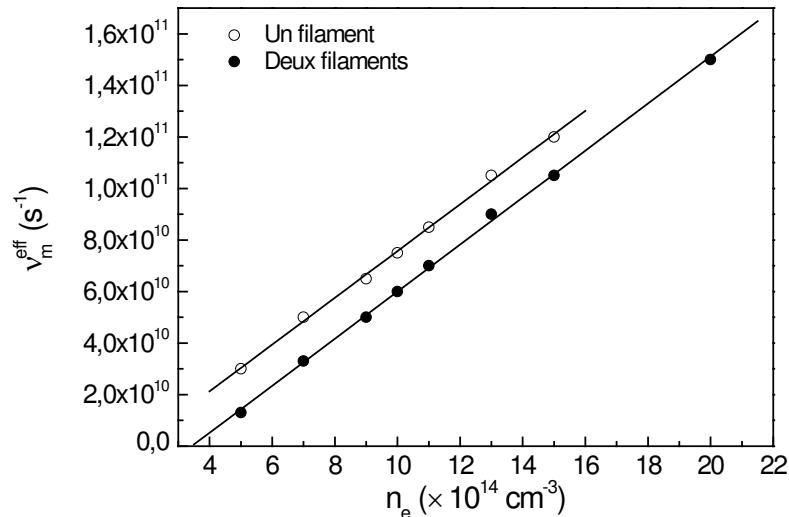


Figure II-17 Evolution de la fréquence de collision électron-neutre effective en fonction de la densité électronique pour un et deux filaments. Les conditions sont celles indiquées dans le Tableau II-2.

Dans la Figure II-18 représentant la fréquence de collision électron-neutre effective dans le cas de deux filaments présents dans la cavité, en fonction de la distance entre les deux filaments, on peut voir que la fréquence de collision électron-neutre pour le transfert de quantité de mouvement décroît lorsque les filaments s'éloignent l'un de l'autre. La fréquence de collision électron-neutre pour le transfert de quantité de mouvement doit augmenter d'environ un ordre de grandeur lorsque la distance entre les deux filaments varie de 16 à 6 mm. Ceci met en évidence que la position relative des deux filaments est fortement dépendante de la température électronique d'après l'Eq. 10 : plus les filaments sont proches l'un de l'autre, plus la fréquence de collision électron-neutre pour le transfert de quantité de mouvement doit être importante et, par conséquent, la température électronique élevée. Une telle amplitude de variation de la distance entre les deux filaments ne semble pas réaliste du fait qu'une variation importante de la température électronique serait alors nécessaire. Cela signifie que les filaments peuvent uniquement osciller autour d'une certaine position. Une auto-organisation des filaments dans la cavité est alors possible par ce mécanisme. Cet aspect nécessite une étude plus approfondie avec notamment une analyse tridimensionnelle de la position des filaments afin d'améliorer les résultats présents.

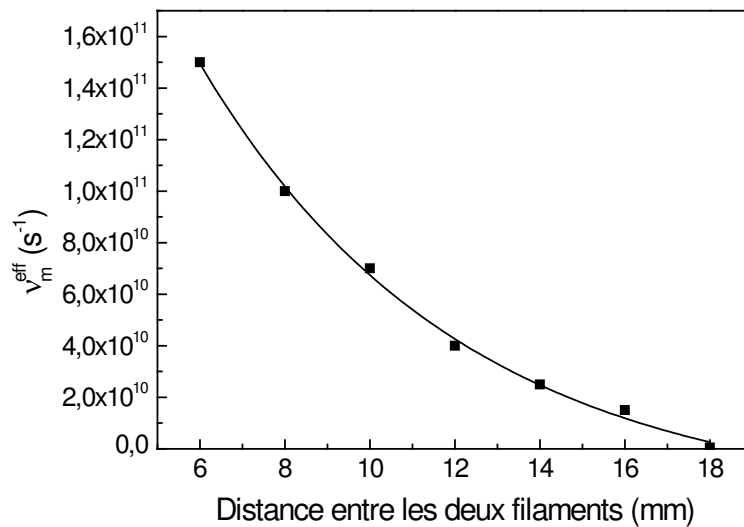


Figure II-18 Evolution de la fréquence de collision électron-neutre effective en fonction de la distance entre les deux filaments.

## V. Conclusions

Dans ce chapitre, une étude des propriétés d'une décharge d'argon micro-ondes à la pression atmosphérique a été réalisée dans le cas d'un filament unique ainsi qu'une étude du phénomène de filamentation lorsque la puissance micro-ondes absorbée par la décharge croît. Pour un filament, son diamètre, sa longueur et sa température augmentent linéairement avec la puissance absorbée jusqu'à une puissance limite d'environ 80 W à laquelle le filament se sépare en deux. Pour plusieurs filaments, l'évolution de la somme des diamètres des filaments avec la puissance absorbée est toujours linéaire. Plus le nombre de filaments augmente, moins la puissance moyenne dissipée par filament est élevée et moins leur diamètre est grand. Ceci conduit à une diminution de la température du gaz quand le nombre de filament augmente. Une étude de la transition d'un filament à deux a également été menée en travaillant en mode pulsé. Finalement, une modélisation électromagnétique simple a été réalisée et a permis de décrire l'influence des paramètres principaux de la décharge sur la filamentation. De façon à valider le rôle supposé de la température électronique, l'étude du cas de décharges de mélange d'autres gaz rares peut être utile. En effet, l'addition de faibles teneurs de krypton à la décharge d'argon peut permettre de diminuer la température électronique sans trop affecter les autres caractéristiques de la décharge d'argon.





# CHAPITRE III

## DIAGNOSTIC DES PLASMAS MICRO-ONDES D'ARGON PAR ABSORPTION LASER

Dans l'objectif d'une application industrielle optimale d'un procédé plasma, une étude plus théorique du plasma est nécessaire de façon à déterminer quelles sont les valeurs de ses paramètres caractéristiques comme la température et la densité des différentes espèces qui composent sa phase gazeuse. Parmi toutes ces espèces, les métastables<sup>a</sup> jouent un rôle important. Les métastables ne pouvant se désexciter radiativement, leur temps de vie est généralement très important. De cette manière, les espèces métastables peuvent être considérées comme des réserves d'énergie pouvant être utilisées dans des processus d'excitation, d'ionisation ou de dissociation, non seulement dans le plasma lui-même mais aussi de manière délocalisée dans des post-décharges temporelles ou spatiales. De plus, dans le cas des gaz rares, les atomes métastables ont une énergie importante (11,5 eV pour l'argon) souvent proche de l'énergie d'ionisation (15,75 eV pour l'argon). Ces métastables jouent alors un rôle majeur en tant que relais dans l'ionisation dans ces décharges à la pression atmosphérique où la température électronique est relativement faible ainsi que la distribution de population des niveaux excités. Ainsi, une connaissance de la population de métastables dans la phase gazeuse est une information primordiale pour la compréhension des mécanismes réactionnels ayant lieu dans le plasma. Les niveaux métastables ne pouvant se désexciter radiativement, la spectroscopie optique d'émission ne permet pas de caractériser facilement ces états. Des diagnostics laser comme l'absorption laser [76; 77; 78; 79; 59] ou la fluorescence induite par laser [80] sont généralement utilisés pour le diagnostic de métastables, bien que l'utilisation d'un laser ne soit pas toujours impérative, comme dans le cas de la méthode reposant sur l'auto-absorption [81].

---

<sup>a</sup> L'utilisation de « métastable » comme substantif est un abus de langage de notre jargon. En toute rigueur, on devrait faire référence à un niveau ou un état métastable.

Ce chapitre présente les travaux réalisés sur la caractérisation d'un plasma micro-ondes d'argon par absorption par diode laser, dans le cas où un filament unique est présent dans la cavité. Cette technique de caractérisation et le dispositif expérimental sont décrits en détail en Annexe A. Ici, l'absorption est réalisée sur la transition à 772,38 nm de l'argon entre le niveau métastable  $4s[3/2]_2$  et le niveau supérieur  $4p[3/2]_1$  ( $1s_5$  et  $2p_7$  respectivement en notation de Paschen). Dans un premier temps, les descriptions du profil de la raie d'absorption et de la procédure de calcul du profil théorique sont exposées, suivies des résultats de la caractérisation des plasmas d'argon alimentés par une puissance continue ou pulsée.

## I. Théorie et Méthodologie

### I. 1. Profil spectral de raie

Pour une transition optique, une raie d'absorption (ou d'émission) n'est jamais infiniment fine et présente toujours une certaine largeur spectrale. Plusieurs raisons expliquent l'existence de ce profil spectral de la raie. Certaines conduisent à un profil spectral de type lorentzien, d'autres à un profil spectral de type gaussien. Ces profils sont décrits respectivement par les Eq. 14 et Eq. 15 où  $\Delta\nu_L$  et  $\Delta\nu_G$  correspondent aux largeurs totales à mi-hauteur des profils lorentzien et gaussien,  $\nu_0$  est la fréquence de la transition au centre de la raie et A son aire.

$$L(\nu) = \frac{2 \cdot A}{\pi} \left[ \frac{\Delta\nu_L}{4(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_L^2} \right] \quad \text{Eq. 14}$$

$$G(\nu) = \frac{A}{\Delta\nu_G} \sqrt{\frac{2 \cdot \ln(4)}{\pi}} \exp \left[ -2 \cdot \ln(4) \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_G^2} \right] \quad \text{Eq. 15}$$

Toutefois, de façon générale, plusieurs sources d'élargissement sont présentes et le profil de la raie est alors une convolution d'un profil lorentzien (somme des effets conduisant à un profil lorentzien) avec un profil gaussien (somme des effets conduisant à un profil gaussien), appelé profil de Voigt (Eq. 16).

$$V(\nu, \Delta\nu_G, \Delta\nu_L) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\nu - x, \Delta\nu_G) \cdot L(x, \Delta\nu_L) \cdot dx \quad \text{Eq. 16}$$

Les différentes sources d'élargissement sont présentées dans le tableau suivant et sont décrites plus précisément dans la suite du texte. Pour des informations complémentaires, le lecteur pourra se reporter aux livres de Griem [82; 83] ou aux travaux de Konjevic [84].



Tableau III-1 Les différentes sources d'élargissement d'une raie.

Élargissement	Source	Type
Naturel	Incertitude sur l'énergie des niveaux	lorentzien
van der Waals	Interaction avec les particules neutres	lorentzien
Stark	Interaction avec les particules chargées	lorentzien
Résonance	Présence d'un niveau résonnant	lorentzien
Doppler	Agitation thermique	gaussien
Élargissement d'appareil	Appareil de mesure	gaussien

I. 1. a. Sources d'élargissement lorentzien

I. 1. a. i. Élargissement naturel

La première source d'élargissement d'une raie est l'élargissement dit « naturel » de la raie. Cet élargissement est lié au principe d'incertitude d'Heisenberg reliant la durée de vie  $\tau$  d'un niveau d'énergie à l'incertitude sur l'énergie  $\Delta E$  de ce niveau par l'Eq. 17.

$$\tau \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad \text{Eq. 17}$$

Cette incertitude sur la valeur des niveaux énergétiques supérieur  $j$  et inférieur  $i$  d'une transition conduit à une répartition de la transition sur une plage d'énergie au lieu d'une énergie fixe. Le profil de la raie est alors lorentzien et présente une largeur totale à mi-hauteur  $\Delta\nu_{nat}$  fonction des durées de vie radiatives des niveaux inférieurs et supérieurs de la transition (Eq. 18). Elle est généralement négligeable devant les autres sources d'élargissement pour le domaine du visible.

$$\Delta\nu_{nat} \approx \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right) \quad \text{Eq. 18}$$

Pour la transition de l'argon à 772,38 nm étudiée en absorption, le coefficient d'Einstein d'émission spontanée vaut  $5,18 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  ce qui donne un élargissement naturel de la raie d'environ  $5 \times 10^{-3} \text{ GHz}$  (soit environ  $10^{-5} \text{ nm}$ ) effectivement négligeable devant les autres sources d'élargissement.

I. 1. a. ii. Élargissement van der Waals

Ce second élargissement lorentzien, nommé élargissement van der Waals, est dû à la perturbation des niveaux d'énergies des espèces excitées d'un plasma par interaction van der Waals avec les espèces neutres. Pour une transition donnée, Griem [82; 83] estime la largeur totale à mi-

hauteur par l'Eq. 19 où  $\bar{\alpha}$  est la polarisabilité atomique moyenne du perturbateur (pour l'argon,  $\bar{\alpha} = 16,54 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$  [85]),  $T_g$  est la température du gaz en K,  $\mu$  est la masse réduite de l'ensemble perturbateur – espèce excitée en uma (dans le cas de l'argon dans l'argon  $\mu = 19,97 \text{ uma}$ ) et  $N$  est la densité des espèces neutres exprimée en  $\text{cm}^{-3}$ .

$$\Delta v_{vdW} (GHz) = 2,454 \times 10^{-10} \cdot (\bar{\alpha} \bar{R}^2)^{2/5} \cdot \left(\frac{T}{\mu}\right)^{3/10} \cdot N \quad \text{Eq. 19}$$

$\bar{R}^2$  est défini par l'Eq. 20 comme la différence des carrés des vecteurs coordonnées des niveaux supérieur  $j$  et inférieur  $i$  de la transition considérée exprimée en unité de  $a_0$  (rayon de Bohr,  $a_0 \approx 52,918 \text{ pm}$ ). Quel que soit le niveau  $k$ , le carré de son vecteur coordonnée est donné par l'Eq. 21 avec  $l_k$  le nombre quantique azimutal associé au niveau  $k$  et  $n_k^{*2}$  le carré du nombre quantique effectif donné par l'Eq. 22. Dans cette relation,  $E_H$  est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène ( $E_H = 109737,32 \text{ cm}^{-1}$ ),  $E_{ion}$  est l'énergie d'ionisation de l'élément étudié (pour l'argon,  $E_{ion} = 127109,84 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $E_k$  est l'énergie du niveau  $k$  de la transition (pour la transition de l'argon à  $772,38 \text{ nm}$ ,  $E_j = 106087,26 \text{ cm}^{-1}$  et  $l_j = 1$  pour le niveau supérieur  $j$  et  $E_i = 93143,76 \text{ cm}^{-1}$  et  $l_i = 0$  pour le niveau inférieur  $i$ ).

$$\bar{R}^2 = \bar{R}_j^2 - \bar{R}_i^2 \quad \text{Eq. 20}$$

$$\forall k = i, j; \bar{R}_k^2 = \frac{n_k^{*2}}{2} [5n_k^{*2} + 1 - 3l_k(l_k + 1)] \quad \text{Eq. 21}$$

$$n_k^{*2} = \frac{E_H}{E_{ion} - E_k} \quad \text{Eq. 22}$$

Pour la transition de l'argon étudiée par absorption par diode laser à  $\lambda_0 = 772,38 \text{ nm}$  (soit  $\nu_0 = 3,88 \times 10^5 \text{ GHz}$ ), l'élargissement van der Waals dépend donc de la température du gaz et de la densité de neutres (ou de la pression en supposant la validité de la loi des gaz parfaits en posant  $p = N \cdot k \cdot T$ ) et la largeur totale à mi-hauteur de la raie est donnée par les Eq. 23 et Eq. 24.

$$\Delta v_{vdW} (GHz) = 1,154 \times 10^{-19} \cdot [T(K)]^{0,3} \cdot N(\text{cm}^{-3}) \quad \text{Eq. 23}$$

$$\Delta v_{vdW} (GHz) = 0,836 \cdot [T(K)]^{-0,7} \cdot p(\text{mbar}) \quad \text{Eq. 24}$$

Typiquement, à la pression atmosphérique et à une température de  $1500 \text{ K}$ , la largeur totale à mi-hauteur due à l'élargissement van der Waals vaut environ  $5 \text{ GHz}$  (voir l'abaque en Figure III-1).

En plus de l'élargissement des niveaux, les interactions de type van der Waals conduisent à un faible déplacement de leur valeur. De ceci résulte un déplacement en fréquence du centre de la

raie d'absorption. Ce déplacement  $\beta$  est proportionnel à l'élargissement van der Waals. D'après Griem [82], il est donné par :

$$\beta \approx \frac{\Delta v_{vdW}}{3} \quad \text{Eq. 25}$$

Toutefois, pour les transitions de l'argon, la littérature fournit des valeurs de ce facteur de proportionnalité pouvant varier de 50% suivant la transition considérée [86; 87].

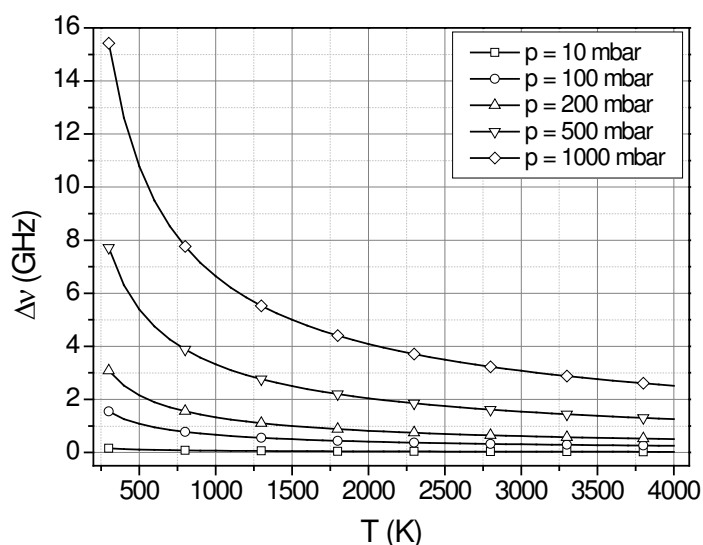


Figure III-1 Elargissement van der Waals de la raie à 772,38 nm de l'argon en fonction de la température du gaz pour différentes pressions.

### I. 1. a. iii. Elargissement Stark

De même que pour l'élargissement van der Waals, les niveaux d'énergies des espèces excitées d'un plasma sont perturbés cette fois par interaction avec les champs électriques induits par la présence d'espèces chargées (électrons et ions). Cet élargissement est appelé élargissement Stark et conduit à un profil lorentzien dont la largeur totale à mi-hauteur est donnée, dans le cas de l'argon, par l'Eq. 26 [82; 83].

$$\Delta\nu_S(\text{Hz}) = 2 \times 10^{-22} \cdot N_e \cdot w \cdot \frac{\nu_0^2}{c} \left[ 1 + 5,5 \times 10^{-6} \cdot \alpha \cdot N_e^{1/4} (1 - 6,8 \times 10^{-3} \cdot N_e^{1/6} \cdot T_e^{-1/2}) \right] \quad \text{Eq. 26}$$

Dans cette expression,  $N_e$  est la densité électronique exprimée en  $\text{m}^{-3}$ ,  $w$  est le paramètre d'impact électronique ( $w = 7,05 \times 10^{-12}$  m d'après Griem [82; 83]),  $\nu_0$  est la fréquence de la transition considérée exprimée en Hz (pour la transition de l'argon étudiée à 772,38 nm,  $\nu_0 = 3,88 \times 10^{14}$  Hz),  $\alpha$

est le paramètre d'élargissement par les ions ( $\alpha = 0,026$  d'après Griem [82; 83]) et  $T_e$  est la température électronique en K.

La Figure III-2 représente les valeurs de l'élargissement Stark en fonction de la densité électronique pour différentes températures électroniques. On remarque que cette dernière a peu d'influence sur l'élargissement de la transition. Typiquement, pour un plasma d'argon présentant une densité électronique de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , l'élargissement Stark pour la transition à 772,38 nm vaut environ 0,72 GHz.

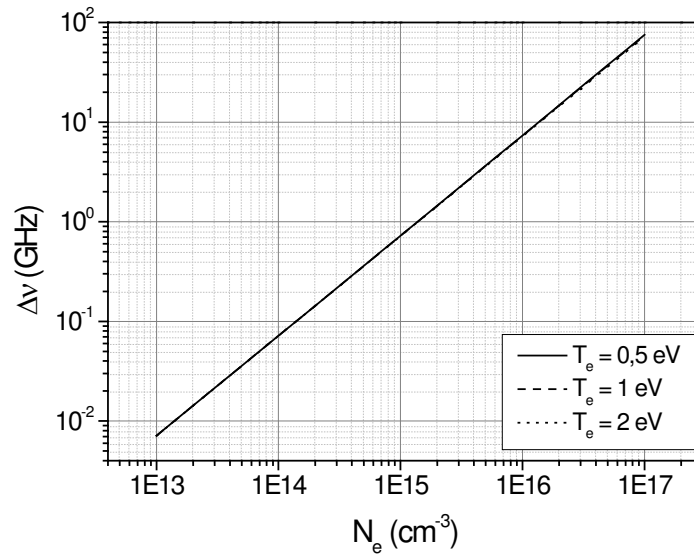


Figure III-2 Elargissement Stark de la raie à 772,38 nm de l'argon en fonction de la densité électronique pour différentes températures électroniques.

#### 1. 1. a. iv. Elargissement de résonance

L'élargissement de résonance apparaît lorsque l'un des deux niveaux de la transition est dit résonnant, c'est-à-dire lorsqu'il présente un couplage dipolaire avec le niveau fondamental. Le profil de la raie est alors lorentzien. Sa largeur totale à mi-hauteur indépendant de la fréquence de la transition observée. Elle est estimée [82; 83] par l'Eq. 27 où  $\lambda_{res}$  est la longueur d'onde de la transition résonnante du niveau  $R$  exprimée en nm,  $f_{res}$  est la force d'oscillateur de la transition résonnante du niveau  $R$ ,  $g_i$  et  $g_j$  sont respectivement les poids statistiques du niveau inférieur et du niveau supérieur de la transition observée et  $N$  la densité du niveau fondamental exprimée en  $\text{cm}^{-3}$ . Le niveau  $R$  est le niveau supérieur ou inférieur de la transition observée. Il est également le niveau supérieur d'une transition résonnante.

$$\Delta\nu_{res}(GHz) = 2,01 \times 10^{-19} \cdot \lambda_{res} \cdot f_{res} \cdot \sqrt{\frac{g_i}{g_j}} \cdot N \quad \text{Eq. 27}$$

Pour la raie d'argon à 772,38 nm considérée dans l'étude d'absorption par diode laser, les niveaux supérieur et inférieur de la transition ne sont pas résonnants. L'élargissement de résonance est donc nul.

I. 1. b. Sources d'élargissement gaussien

I. 1. b. i. Elargissement Doppler

L'élargissement Doppler est dû au mouvement de l'espèce émissive : par effet Doppler, la fréquence observée  $\nu_{obs}$  d'un photon émis par une espèce animée d'un mouvement de vitesse  $v$  par rapport au référentiel de la mesure diffère de la fréquence émise  $\nu_0$  dans le référentiel de l'espèce émissive (voir Figure III-3).  $\nu_{obs}$  et  $\nu_0$  sont liées par la relation Eq. 28.

$$\frac{\nu_{obs} - \nu_0}{\nu_0} = \frac{v \cdot \cos \theta}{c} \quad \text{Eq. 28}$$

Dans nos plasmas, on considère que le mouvement est lié à l'agitation thermique. Si l'on considère une distribution Maxwellienne, le profil de la raie est alors gaussien et sa largeur totale à mi-hauteur est donnée par l'Eq. 29.

$$\Delta\nu_D = 7,16 \times 10^{-7} \cdot \nu_0 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{Eq. 29}$$

Dans cette relation,  $\Delta\nu_D$  est exprimée dans la même unité que  $\nu_0$ ,  $T$  est la température du gaz en K et  $M$  la masse de l'espèce émissive en uma.

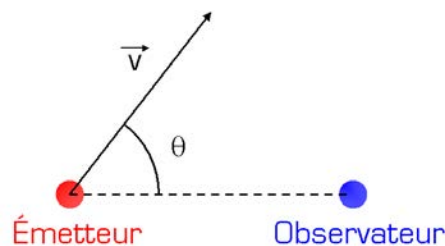


Figure III-3 Effet Doppler

Pour la transition de l'argon à 772,38 nm, l'Eq. 29 devient :

$$\Delta\nu_D(\text{GHz}) = 4,4 \times 10^{-2} \sqrt{T(\text{K})} \quad \text{Eq. 30}$$

$$T(\text{K}) = 517[\Delta\nu_D(\text{GHz})]^2 \quad \text{Eq. 31}$$

Pour une température de gaz de 1500 K, l'élargissement Doppler de la raie à 772,38 nm de l'argon est de l'ordre de 1,7 GHz (voir abaque en Figure III-4).

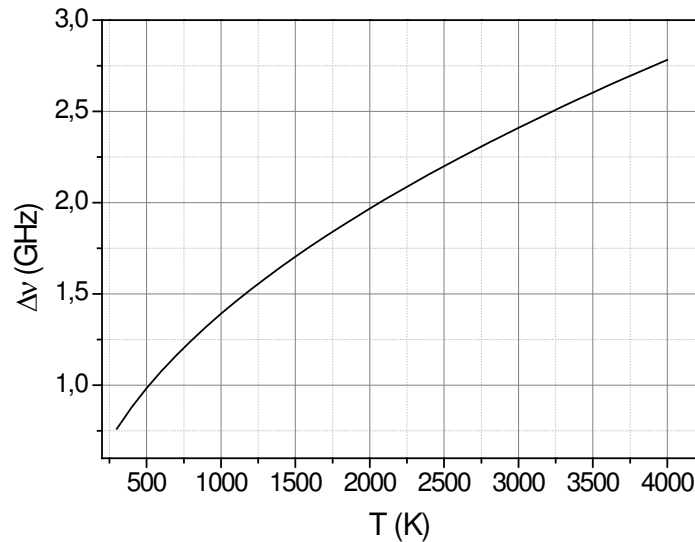


Figure III-4 Elargissement Doppler de la raie à 772,38 nm de l'argon en fonction de la température du gaz.

#### *1. 1. b. ii. Elargissement d'appareil*

Une autre source pouvant induire un élargissement du profil d'une raie provient de l'appareil de mesure. Notamment, lorsque l'on observe l'émission lumineuse d'un plasma avec un monochromateur, sa fonction de transfert doit être prise en compte. En effet, l'élargissement induit par l'appareil de mesure peut parfois ne pas être négligeable, voire être prépondérant, devant les autres sources d'élargissement (en fonction du plasma étudié et des performances du monochromateur).

Typiquement, la résolution spectrale  $\Delta\lambda$  d'un monochromateur est de l'ordre de quelques  $10^{-2}$  nm (soit  $\Delta\nu$  de l'ordre de 10 GHz). Il est alors évident qu'avec un tel appareil, il n'est pas aisé de déterminer les élargissements dus aux propriétés du plasma.

Pour des mesures d'absorption laser, on peut atteindre des résolutions bien meilleures. Pour la diode laser utilisée lors des mesures d'absorption dans l'argon, le faisceau de sonde présente une largeur spectrale de l'ordre du MHz. L'élargissement d'appareil est donc négligeable devant les autres sources d'élargissement.

### I. 1. c. Profils de Voigt

Le profil mesuré pour une raie tient compte, de façon générale, de tous ces effets. Il est la convolution d'un profil gaussien et d'un profil lorentzien, appelé profil de Voigt.

La largeur totale à mi-hauteur du profil de Voigt  $\Delta v_V$  et celles des profils gaussiens ( $\Delta v_G$ ) et lorentziens ( $\Delta v_L$ ) vérifient les relations suivantes :

$$\Delta v_G^2 = \Delta v_V (\Delta v_V - \Delta v_L) \quad \text{Eq. 32}$$

$$\Delta v_G^2 = \Delta v_{\text{appareil}}^2 + \Delta v_D^2 \quad \text{Eq. 33}$$

$$\Delta v_L = \Delta v_{\text{nat}} + \Delta v_{\text{vdW}} + \Delta v_S + \Delta v_{\text{res}} \quad \text{Eq. 34}$$

Pour nos plasmas et la transition de l'argon considérée, compte tenu des ordres de grandeurs de ces différentes sources d'élargissement, on considère donc que :

$$\Delta v_G = \Delta v_D \quad \text{Eq. 35}$$

$$\Delta v_L = \Delta v_{\text{vdW}} + \Delta v_S \quad \text{Eq. 36}$$

## I. 2. Procédure d'interpolation d'un profil expérimental

Dans le cas des plasmas micro-ondes d'argon, le profil expérimental de la raie d'absorption de l'argon à 772,38 nm peut être assimilé à un profil de Voigt qui peut être déconvolué en un profil gaussien dû à l'effet Doppler et un profil lorentzien dû aux interactions de type van der Waals et éventuellement à l'effet Stark, qui peut devenir non-négligeable lorsque la densité électronique avoisine  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (voir Figure III-2). Ce profil est décrit par la relation :

$$V(\nu, \Delta v_D, \Delta v_{\text{vdW}} + \Delta v_S) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\nu - x, \Delta v_D) \cdot L(\nu, \Delta v_{\text{vdW}} + \Delta v_S) \cdot dx \quad \text{Eq. 37}$$

L'élargissement Doppler dépend de la température du gaz. L'élargissement de van der Waals dépend de la température du gaz et de la pression. Cette dernière étant connue pour chaque expérience, ces deux élargissements ne dépendent donc que de la température et sont donc deux variables dépendant l'une de l'autre par la relation :

$$\begin{aligned}\Delta v_{vdW}(GHz) &= 0,836 \cdot (517[\Delta v_D(GHz)]^2)^{-0,7} \cdot p(mbar) \\ &= 1,05 \times 10^{-2} [\Delta v_D(GHz)]^{-1,4} \cdot p(mbar)\end{aligned}\tag{Eq. 38}$$

Ces deux variables étant dépendantes, le profil de la raie d'absorption peut donc être décrit à l'aide de la seule température du gaz.

$$\begin{aligned}V(v, T(K), \Delta v_S) &= \int_{-\infty}^{+\infty} G\left(v - x, 4.4 \times 10^{-2} \sqrt{T(K)}\right) \\ &\cdot L(v, 0,836 \cdot [T(K)]^{-0,7} \cdot p(mbar) + \Delta v_S) \cdot dx\end{aligned}\tag{Eq. 39}$$

Un code d'optimisation, minimisant la différence des carrés entre le profil expérimental et le profil théorique défini par l'Eq. 39 à l'aide de la fonction *fminsearch* de Matlab® permet alors de déterminer la température du gaz ainsi que l'élargissement Stark. Sur toutes les expériences, dont les résultats seront présentés dans la suite, il s'avère que l'élargissement Stark est négligeable devant les autres sources d'élargissement<sup>a</sup>. En conséquence, quelles que soient les conditions expérimentales, la densité électronique, bien qu'inconnue, est au plus de quelques  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Ce résultat acquis, l'élargissement Stark n'est plus pris en compte dans le calcul des profils d'absorption dans la suite du texte : le profil ne dépend donc plus que de la température du gaz.

## II. Plasmas micro-ondes d'argon en continu

Dans un premier temps, des mesures d'absorption laser sont réalisées, à l'aide de la diode laser accordée sur la transition à 772,38 nm et balayant une faible plage de fréquence autour de cette transition, dans le cas d'un filament d'argon en fonction de la pression dans le tube à décharge. Le débit d'argon est fixé à 3 Nlm et la pression dans le tube est réglée à l'aide d'une vanne de laminage et d'une soupape de surpression qui sert lorsque la pression atteint la pression atmosphérique. La pression peut ainsi être ajustée entre une valeur de 150 mbar et la pression atmosphérique. La puissance absorbée est fixée à une valeur constante de 70 W quelle que soit la pression, de façon à ce que la décharge ne soit constituée que d'un seul filament d'argon centré sur

<sup>a</sup> L'introduction d'un élargissement Stark comme variable supplémentaire dans le l'interpolation du profil d'absorption ajoute un degré de liberté permettant de mieux ajuster le profil d'élargissement théorique aux données expérimentales. Nous avons procédé à une série de calculs en choisissant de faire évoluer librement la densité électronique entre  $10^{14}$  et  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Dans tous les cas, le programme de minimisation fournit la valeur minimale de la gamme choisie. En d'autres termes, l'introduction d'une source d'élargissement supplémentaire, accroissant la largeur à mi-hauteur du profil, ne permet pas d'obtenir un accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux. De plus, il n'est guère envisageable, avec les faibles puissances dissipées pour l'entretien d'un filament unique d'argon, d'espérer atteindre des densités électroniques supérieures à  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . A titre de comparaison, Jonkers *et al.* [117] annoncent une densité d'environ  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour une puissance dissipée environ 5 fois plus importante (330 W). Sous une pression réduite, les densités électroniques sont encore plus faibles.



l'axe du tube. Elle est conservée constante en fonction de la pression en modifiant la position du stub d'accord de façon à obtenir une puissance réfléchiée identique pour chaque condition expérimentale, la puissance incidente ne variant pas.

La Figure III-5 représente les signaux acquis via un oscilloscope numérique. Les acquisitions sont réalisées en faisant la moyenne sur 256 points de mesure de façon à augmenter le rapport signal sur bruit. La courbe noire représente l'intensité  $I_0$  du laser au cours du balayage en fréquence du laser, la courbe rouge représente la différence  $I - I_{em}$  entre l'intensité du laser  $I$  après absorption par le plasma et  $I_{em}$  l'intensité de l'émission spontanée du plasma. La calibration de la fréquence du laser est réalisée à l'aide de la courbe bleue représentant l'intensité issue d'une cavité Fabry-Perrot servant de référence : entre deux pics consécutifs, la fréquence balayée par la diode laser est de 375 MHz.

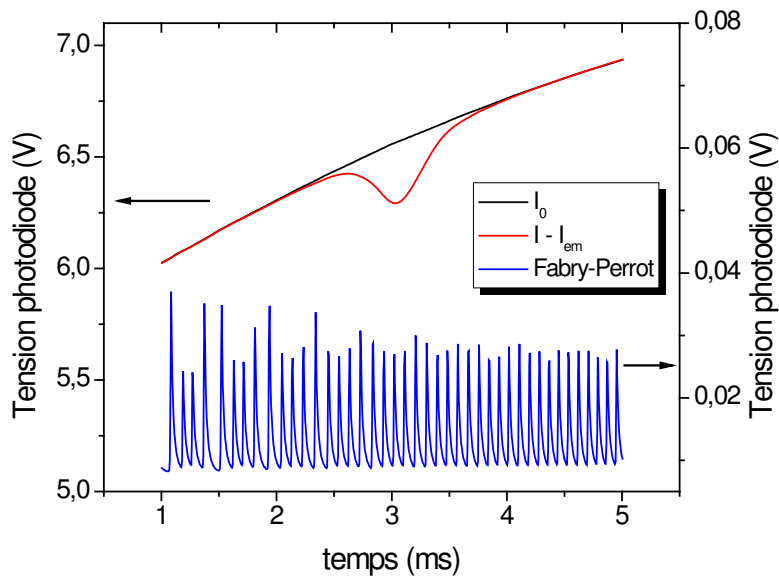


Figure III-5 Acquisition des signaux d'absorption. En noir, l'intensité du laser seul. En rouge, l'intensité du laser après absorption par le plasma à laquelle l'intensité d'émission du plasma a été soustraite. En bleu, l'intensité du laser après la cavité de Fabry-Perrot servant à la calibration en fréquence ( $\Delta\nu$  entre deux modes de 0,375 GHz).

Lorsque le diamètre du faisceau laser est inférieur au diamètre du filament, l'absorption conduit alors à un profil défini par la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu) - I_{em}(\nu)}\right) = \alpha(\nu) \cdot d \quad \text{Eq. 40}$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption et  $d$  est la longueur d'absorption, i.e. le diamètre du filament d'argon. Dans le cas présent, pour les mesures en puissance continue, le diamètre du faisceau laser

est de l'ordre de 2 mm, soit la limite inférieure de la valeur du diamètre du filament d'argon (voir Figure III-16). On considère donc que le faisceau entier est absorbé par la décharge.  $\alpha$  est défini par :

$$\alpha(\nu) = \frac{h \cdot B_{4s-4p} \cdot \nu_0}{c} N_{4s} \cdot L(\nu) \quad \text{Eq. 41}$$

avec  $h$  la constante de Planck ( $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $B_{4s-4p}$  est le coefficient d'Einstein d'absorption entre le niveau métastable  $4s[3/2]_2$  et le niveau supérieur  $4p[3/2]_1$  ( $B_{4s-4p} = 1,44 \times 10^{20} \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-1}$ ),  $\nu_0$  la fréquence centrale de la transition ( $\nu_0 = 3,88 \times 10^{14} \text{ Hz}$ ),  $N_{4s}$  la densité du niveau métastable  $4s[3/2]_2$  en  $\text{m}^{-3}$  et  $L(\nu)$  le profil d'absorption dont l'aire est normalisée à 1. Nous verrons en mode pulsé que dans certaines situations, le diamètre du filament devient inférieur à celui du laser.

La Figure III-6 représente le profil d'absorption de la transition de l'argon à 772,38 nm pour une pression de 500 mbar. La déconvolution du profil d'absorption  $L(\nu)$  permet de déterminer à partir des valeurs des élargissements Doppler et van der Waals la température du gaz. Dans ce cas précis, ces élargissements valent respectivement  $2,07 \pm 0,04$  et  $1,90 \pm 0,05$  GHz conduisant à  $T_{\text{gaz}} \approx 2220 \pm 80 \text{ K}$ . L'aire  $S$  du pic d'absorption exprimée en Hz permet quant à elle de déterminer la densité moyenne du niveau métastable de l'argon  $4s[3/2]_2$  sondé, en supposant la connaissance préalable de la longueur d'absorption  $d$  et en considérant une densité homogène sur la longueur d'absorption, par la relation :

$$\begin{aligned} S &= \int \ln \left( \frac{I_0(\nu)}{I(\nu) - I_{em}(\nu)} \right) d\nu \\ &= d \int \alpha(\nu) d\nu \\ &= d \int \frac{h \cdot B_{4s-4p} \cdot \nu_0}{c} N_{4s} \cdot L(\nu) d\nu \\ &= d \frac{h \cdot B_{4s-4p} \cdot \nu_0}{c} N_{4s} \end{aligned} \quad \text{Eq. 42}$$

Pour l'exemple de la Figure III-6, on détermine ainsi une densité  $N_{4s}$  de l'ordre de  $6,1 \pm 0,4 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  en considérant un diamètre de filament de  $2,75 \pm 0,14 \text{ mm}$ .

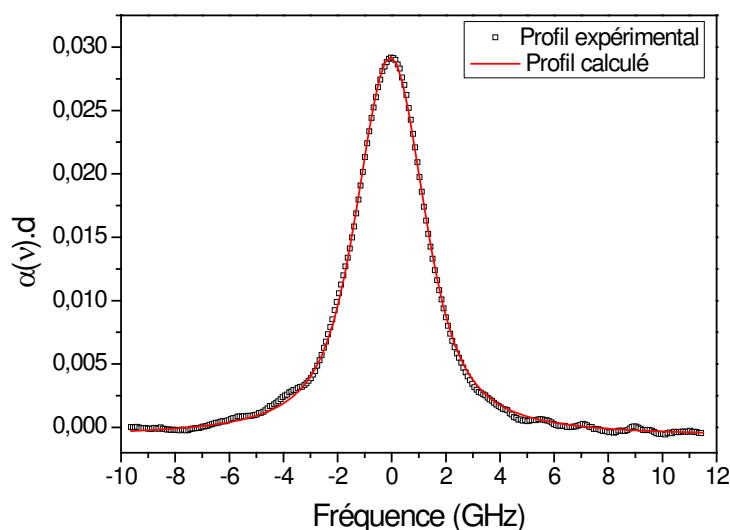


Figure III-6 Profil d'absorption de la raie à 772,38 nm de l'argon pour un plasma micro-ondes d'argon à une pression de 500 mbar (3 Nlm Ar,  $P_{abs} = 70$  W).

La Figure III-7 représente les résultats de la déconvolution des profils d'absorption à 772,38 nm pour un filament d'argon avec une pression dans le tube à décharge variant de 150 mbar à la pression atmosphérique. Pour les pressions faibles, la raie d'absorption est fine : d'une part, la faible température du gaz conduit à un élargissement Doppler faible, et d'autre part, bien qu'une température peu élevée entraîne un élargissement van der Waals important (dépendance en  $T^{-0,7}$  à pression constante, voir l'Eq. 24), la pression réduite amoindrit l'effet de la température et conduit à un élargissement van der Waals également faible. Lorsque la pression augmente, la température du gaz croît de façon quasi-linéaire pour atteindre une valeur de l'ordre de 3500 K à la pression atmosphérique. Cette valeur est presque deux fois plus élevée que la température rotationnelle de OH, déterminée par simulation de spectre synthétique, qui est plutôt de l'ordre de 2000 K dans ces conditions expérimentales (voir Figure III-12 b)). Cette incohérence mérite que l'on s'attarde sur ce point.

Sachant qu'il existe une transition de l'argon, dont la longueur d'onde est 772,42 nm, relativement proche de la transition étudiée ici ( $\Delta\nu \approx 22,6$  GHz), une température sensiblement inférieure à 2000 K conduirait à un profil d'absorption non symétrique pour les deux transitions, comme le montre la Figure III-8 qui présente les profils d'absorption théoriques de ces deux transitions à différentes températures de gaz. Dans ce cas, en effet, la valeur importante de l'élargissement van der Waals et la proximité des deux transitions conduisent à une superposition des profils au niveau de leurs ailes. Or, expérimentalement, le profil d'absorption de la transition à 772,38 nm à la pression atmosphérique que l'on obtient est symétrique, comme le montre la Figure III-9. Par conséquent, le profil expérimental étant symétrique, la température du gaz, déterminée à partir des élargissements Doppler et van der Waals, ne peut être sensiblement inférieure à 2000 K, température en dessous de laquelle la dissymétrie du profil ne serait plus négligeable (voir Figure

III-8). De plus la largeur totale à mi-hauteur du profil expérimental à la pression atmosphérique est environ 4,2 GHz et, d'après la Figure III-10, seule une température d'environ 4000 K autorise un profil d'absorption aussi fin. A plus faible température, l'élargissement van der Waals augmente considérablement entraînant alors un profil d'absorption plus large (supérieur à 5,5 GHz à 1500 K par exemple) malgré la diminution de l'élargissement Doppler. Ces deux observations montrent donc l'impossibilité de déterminer à partir des élargissements Doppler et van der Waals des profils d'absorption laser, donnés par les Eq. 24 et Eq. 30, une température de gaz qui serait en accord avec celle déterminée à partir du spectre rotationnel de OH.

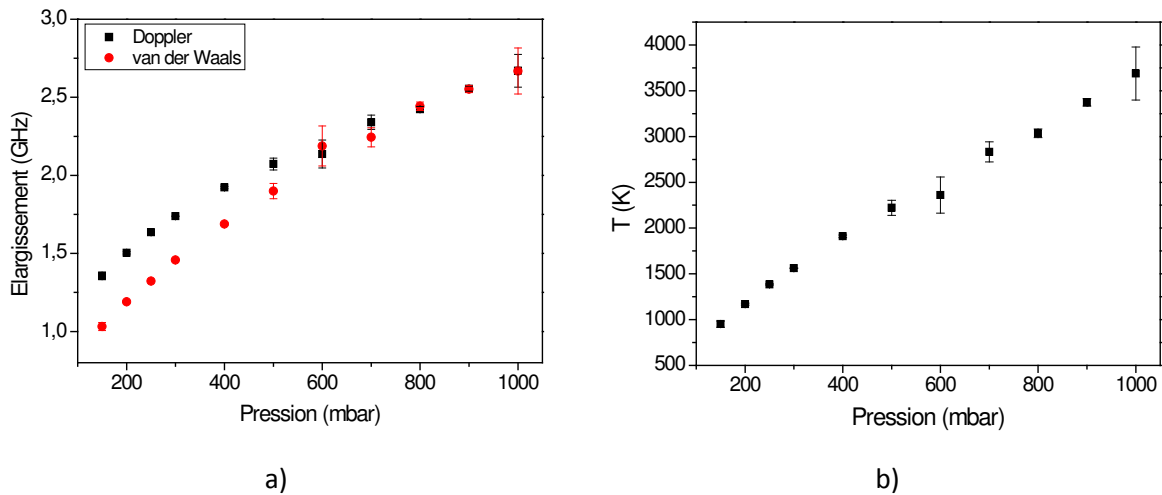


Figure III-7 Profils de la raie d'absorption à 772,38 nm de l'argon en fonction de la pression (3 Nlm Ar,  $P_{obs}$  70 W). a) Evolution des élargissements Doppler et van der Waals. b) Evolution de la température du gaz déduite des valeurs des élargissements. Les valeurs correspondent à la valeur moyenne obtenue pour deux acquisitions et les barres d'erreurs à leur écart-type.

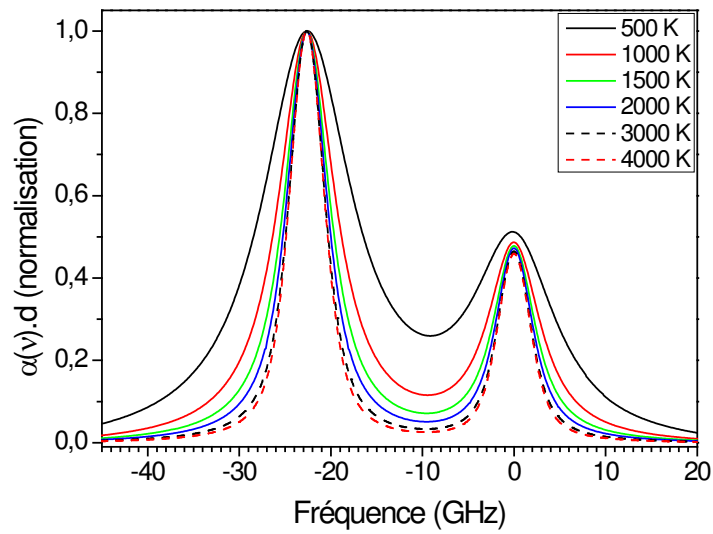


Figure III-8 Profils d'absorptions théoriques à la pression atmosphérique pour les transitions à 772,38 et 772,42 nm tenant compte des élargissements Doppler et van der Waals pour différentes température de gaz. Les élargissements Doppler sont supposés identiques pour les deux transitions. Pour la transition à 772,42 nm, l'élargissement van der Waals est donné par la relation  $\Delta\nu(\text{GHz}) = 0,913 \times T^{-0,7} \times p(\text{mbar})$ .

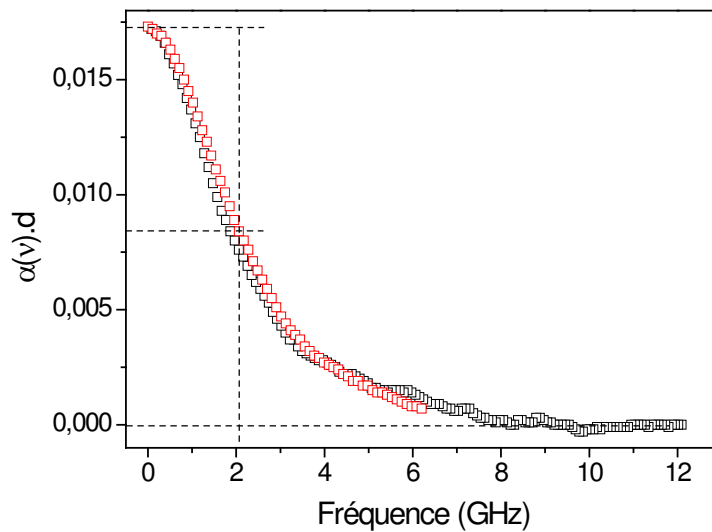


Figure III-9 Comparaison des deux ailes du profil de la raie d'absorption à 772,38 nm à la pression atmosphérique. On constate une symétrie du profil et donc une influence négligeable de la transition à 772,42 nm au niveau des ailes.

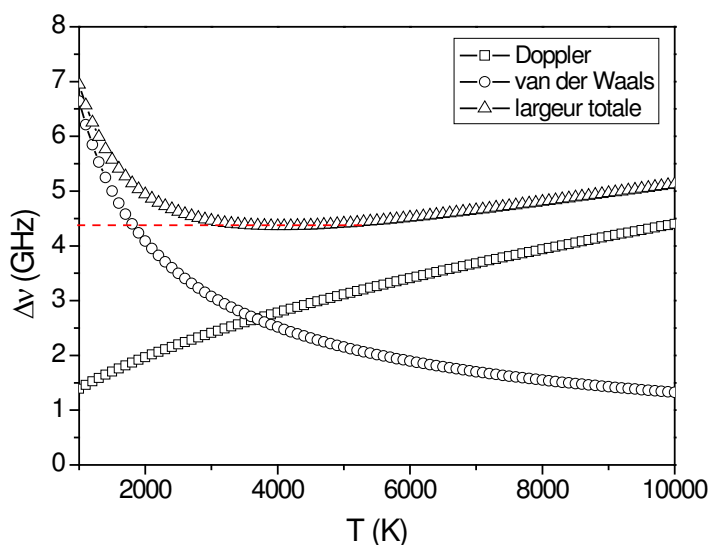


Figure III-10 Evolution des élargissements Doppler et van der Waals en fonction de la température, à la pression atmosphérique. La largeur totale à mi-hauteur du profil correspondante est calculée à partir de ces deux sources d'élargissement.

Afin d'apporter une solution à cette apparente contradiction, il convient ici de s'interroger sur l'origine d'une telle différence. Nous avons tout d'abord essayé d'estimer la température du gaz en calculant par résolution des équations de Navier-Stokes, la dissipation d'énergie induite par l'absorption de la puissance micro-ondes délivrée. Des modélisations effectuées au moyen du code de calcul Fluent, prenant en compte la puissance dissipée dans un filament de diamètre 3 mm et de 138 mm de longueur, prédisent des températures moyennes de l'ordre de 2000 K dans le filament lorsque la température électronique est de 1 eV et la densité électronique de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Ces calculs montrent également que la température du gaz serait plutôt de 3500 K dans le filament lorsque la température électronique est de 0,9 eV et la densité électronique de  $3,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Ces calculs sont détaillés en Annexe D. Ils ne permettent donc pas de conclure dans la mesure où nous ne disposons pas d'une précision suffisante sur  $T_e$  et  $N_e$  pour pouvoir répondre clairement au problème posé.

Par ailleurs, nous avons également noté que la qualité de l'interpolation des profils expérimentaux lorsque l'on contraint les élargissements Doppler et van der Waals à une température identique n'était pas satisfaisante comme en témoigne le coefficient de régression reporté en Figure III-11. Nous avons observé une tendance marquée à obtenir une composante lorentzienne trop importante lors de l'interpolation. Il semble alors tout à fait raisonnable de supposer que la température d'un filament dans lequel on dissipe quelques dizaines de Watts n'excède pas 2000 K. Cette hypothèse nous a donc conduits à nous attarder sur la validité de l'expression de l'élargissement van der Waals donnée par l'Eq. 24. Pour cela, nous avons ajouté un degré de liberté supplémentaire sur la composante d'élargissement van der Waals. Celle-ci est alors déterminée avec un facteur de proportionnalité  $a$  de la façon suivante :

$$\Delta\nu_{vdW} (GHz) = 0,836 \cdot a \cdot [T(K)]^{-0,7} \cdot p(mbar) \quad Eq. 43$$

Avec cette variable supplémentaire, l'interpolation des profils expérimentaux est évidemment de meilleure qualité comme le montre la Figure III-11. Cette nouvelle série d'interpolation met en évidence que  $a$  est pratiquement constant sur les différentes mesures effectuées en fonction de la pression et vaut  $0,81 \pm 0,04$ . Ceci met donc en évidence que l'Eq. 24 définissant l'élargissement van der Waals en fonction de la température du gaz et de la pression pourrait être corrigée de la façon suivante :

$$\Delta\nu_{vdW} (GHz) = 0,677 \cdot [T(K)]^{-0,7} \cdot p(mbar) \quad Eq. 44$$

Ce résultat pris en compte, on peut à présent déterminer par cette nouvelle expression d'interpolation les composantes Doppler et van der Waals des profils d'absorption de la raie à 772,38 nm de l'argon en fonction de la pression ainsi que la température que l'on en déduit. Ces résultats sont présentés en Figure III-12. On peut remarquer que, de cette manière, l'évolution de la température déterminée par absorption laser est très similaire à celle déterminée à partir du spectre rotationnel de OH, à la fois dans son allure et dans sa valeur.

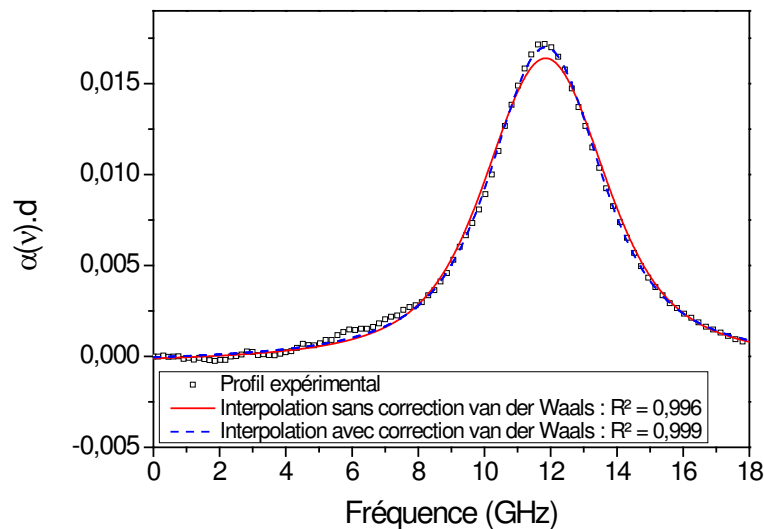


Figure III-11 Interpolation du profil expérimental d'absorption à la pression atmosphérique.  $R^2$  est le coefficient de régression, résultat des interpolations des profils expérimentaux d'absorption. Le cas « sans correction van der Waals » correspond à l'interpolation réalisée avec l'élargissement van der Waals calculé à partir de l'Eq. 24. Le cas « avec correction van der Waals » correspond au cas où l'interpolation est réalisée avec l'élargissement van der Waals calculé à partir de l'Eq. 43.

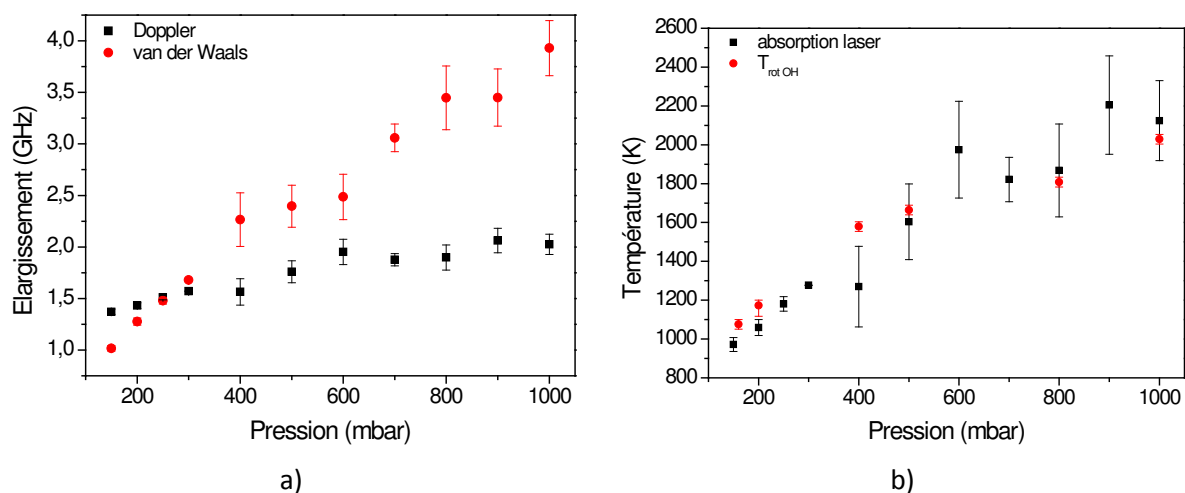


Figure III-12 Profils de la raie d'absorption à 772,38 nm de l'argon en fonction de la pression (3 Nlm Ar,  $P_{\text{abs}}$  70 W. a) Evolution des élargissements Doppler et van der Waals (tenant compte du facteur de correction  $a$ , voir Eq. 44). b) Evolution de la température du gaz déduite des valeurs des élargissements. Les valeurs correspondent à la valeur moyenne obtenue pour deux acquisitions et les barres d'erreurs à leur écart-type.

On détermine également le déplacement en fréquence du centre de la raie d'absorption par rapport à une référence. Conformément à la théorie, il est proportionnel à l'élargissement van der Waals comme le montre la Figure III-13. Expérimentalement, le facteur de proportionnalité reliant ces deux grandeurs est  $0,44 \pm 0,02$ . Cette valeur est typique de celles déterminées pour des transitions de l'argon dont le niveau inférieur est métastable [86; 87].

Il semble donc que les formules classiques permettant de prédire le coefficient d'élargissement van der Waals ne donnent qu'une valeur approchée à 80 % de notre valeur expérimentale. Nous n'avons pas aujourd'hui d'explication claire qui pourrait justifier d'un tel écart. D'après les travaux de Asher *et al.* [88], le coefficient intervenant dans l'Eq. 24 donnant la valeur de l'élargissement van der Waals pourrait être un peu plus faible que la valeur proposée par Griem, du fait d'une polarisabilité de l'argon de  $14,9 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$  au lieu de  $16,42 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ , soit 9% d'écart, mais ceci est largement insuffisant puisque la polarisabilité n'intervient qu'à la puissance 2/5 dans le calcul de ce coefficient.



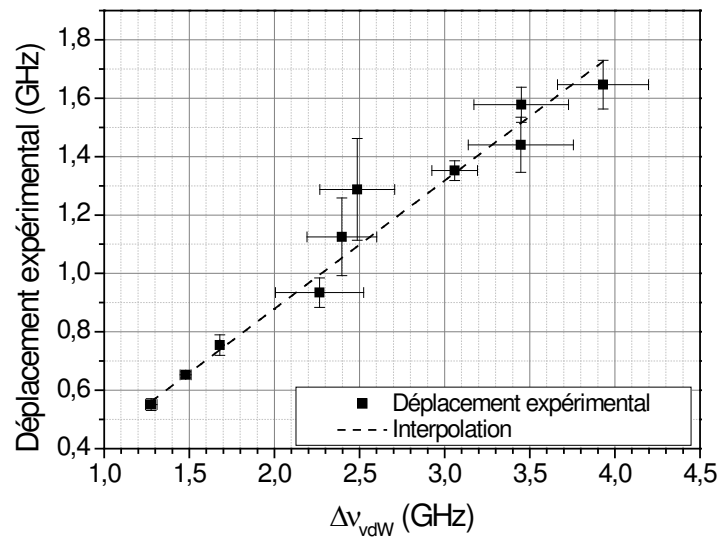


Figure III-13 Déplacement expérimental du centre de la raie d'absorption à 772,38 nm en fonction de l'élargissement van der Waals.

Une autre explication pourrait être due au fait que dans ces conditions expérimentales, ces plasmas micro-ondes se trouvent proches des conditions de limite de validité des équations définissant les élargissements, définies par la théorie de l'impact. En effet, le critère de validité de cette théorie est donné, pour les interactions de van der Waals, par [89] :

$$\rho = \left( \frac{3\pi \bar{\alpha} \bar{R}^2 a_0}{8 w} \right)^{1/5} \ll \left( \frac{1}{N} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 45}$$

dans laquelle  $w$  est la vitesse moyenne des neutres donnée par :

$$w = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \quad \text{Eq. 46}$$

avec  $\bar{\alpha}$ ,  $\bar{R}^2$ ,  $a_0$ ,  $N$  et  $\mu$  définis comme précédemment. La Figure III-14 donne les valeurs des deux termes de l'inégalité de l'Eq. 45 pour la série d'expérience considérée. On remarque que le critère de validité de la théorie de l'impact n'est validé pour aucune de nos conditions expérimentales. Lorsque la théorie de l'impact ne s'applique pas, il faut envisager une approche quasi-statique qui conduit à des profils de raies non-symétriques et qui est valable pour :

$$\rho \gg \left( \frac{1}{N} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 47}$$

Ce critère n'est pas non plus vérifié pour nos expériences. De plus, on ne serait pas dans le domaine quasi-statique en raison de la symétrie de nos profils. On serait donc toujours dans un cas intermédiaire en limite de validité des deux approches.

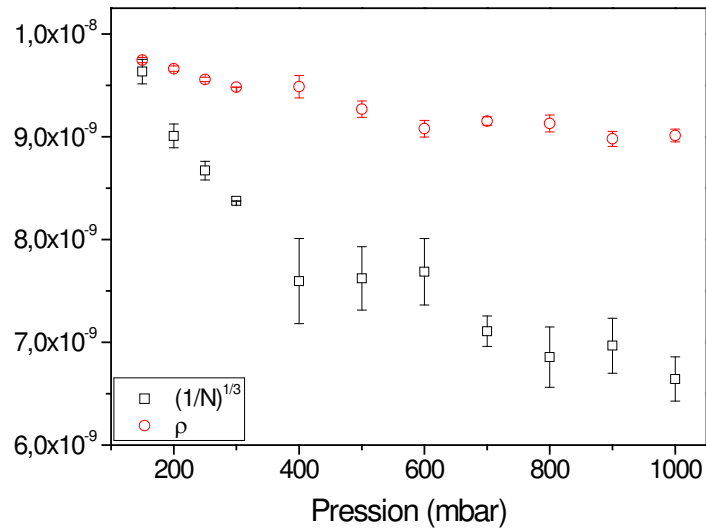


Figure III-14 Evolution de la valeur des deux termes de l'inégalité définissant le critère de validité de la théorie de l'impact (voir Eq. 45).

Sur la Figure III-15 est représentée l'évolution de l'aire couverte par le pic d'absorption à 772,38 nm. Cette aire est liée à la densité du niveau métastable sondé par l'Eq. 42, moyennant la connaissance de la longueur d'absorption, c'est-à-dire le diamètre du filament dont l'évolution en fonction de la pression est fournie en Figure III-16. La valeur du diamètre du filament est déterminée par la méthode d'analyse d'images présentée dans le chapitre précédent. On constate ici le phénomène connu de la contraction du plasma lorsque la pression augmente. A partir des Figure III-15 et Figure III-16, on détermine l'évolution la densité  $N_{4s}$  du niveau métastable  $4s[3/2]_2$  en fonction de la pression, représentée en Figure III-17. On remarque donc que la densité  $N_{4s}$  augmente légèrement lorsque la pression varie de 150 à 400 mbar, puis atteint un plateau situé à environ  $6 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  quand la pression augmente au-delà de 400 mbar. Cette valeur est typique de celles trouvées dans la littérature [59; 81].

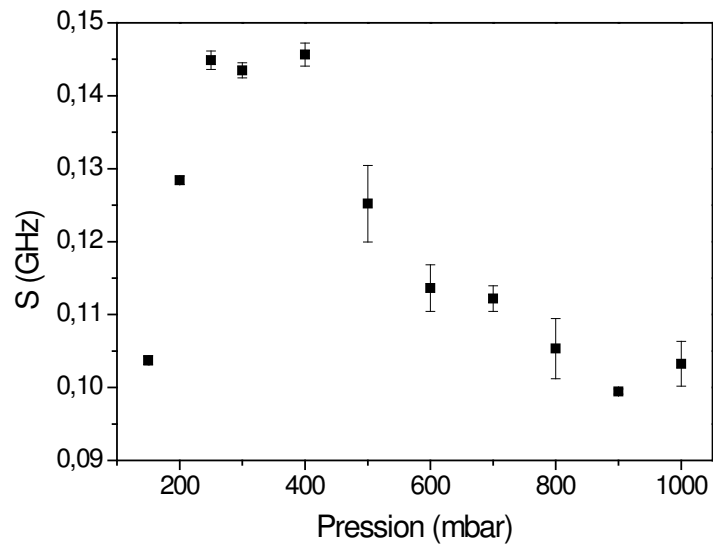


Figure III-15 Evolution de l'aire de la raie d'absorption à 772,38 nm de l'argon en fonction de la pression. Les conditions expérimentales sont identiques à celles de la Figure III-12. Les valeurs correspondent à la valeur moyenne obtenue pour deux acquisitions et les barres d'erreur à leur écart-type.

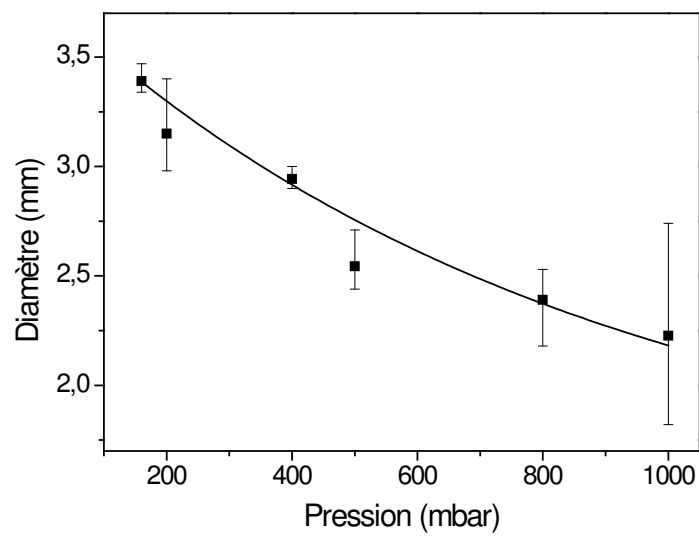


Figure III-16 Evolution du diamètre du filament en fonction de la pression de travail.

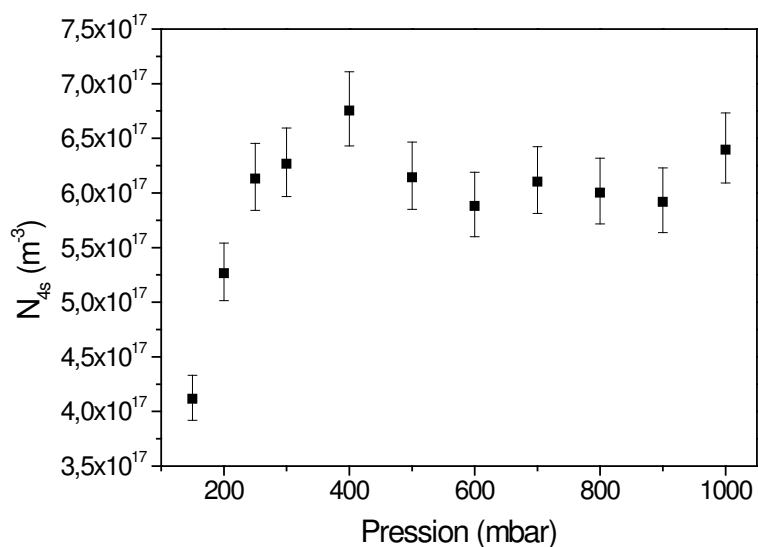


Figure III-17 Evolution de la densité de l'argon métastable dans le niveau  $4s[3/2]_2$  en fonction de la pression. Les conditions expérimentales sont identiques à celles de la Figure III-12.

Toutefois, la densité totale du gaz (déterminée à partir de la loi de gaz parfaits et de la température déduite des profils de la raie d'absorption) augmentant avec la pression (voir Figure III-18), on constate que le rapport de la densité de métastables sur la densité totale présente un maximum vers les plus basses pressions et diminue lorsque l'on se rapproche de la pression atmosphérique (Figure III-19). La production des métastables d'argon étant fortement influencée par la population d'électrons chauds [76], cette courbe donne une idée de l'évolution de la température électronique qui semble tendre vers des valeurs plus faibles lorsque la pression augmente.

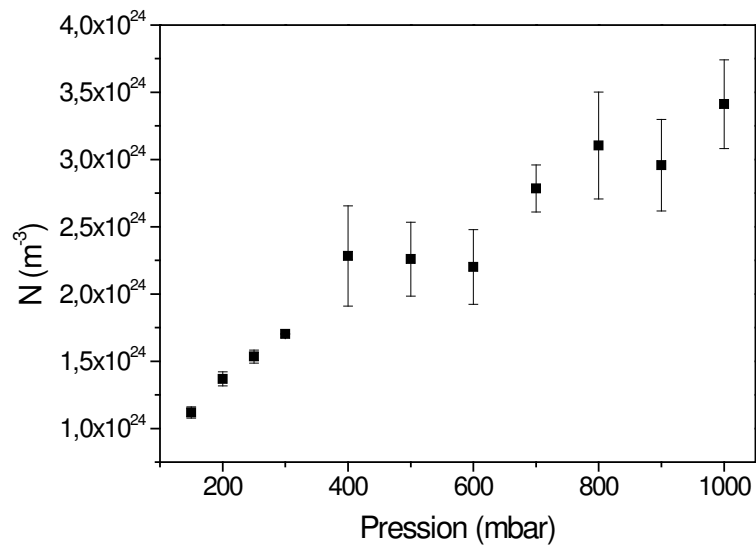


Figure III-18 Variation de la densité totale du gaz, déterminée à partir des valeurs de la température du gaz (voir Figure III-7 b) et de la loi des gaz parfaits, en fonction de la pression de travail. Les conditions expérimentales sont identiques à celles de la Figure III-12. Les valeurs correspondent à la valeur moyenne obtenue pour deux acquisitions et les barres d'erreurs à leur écart-type.

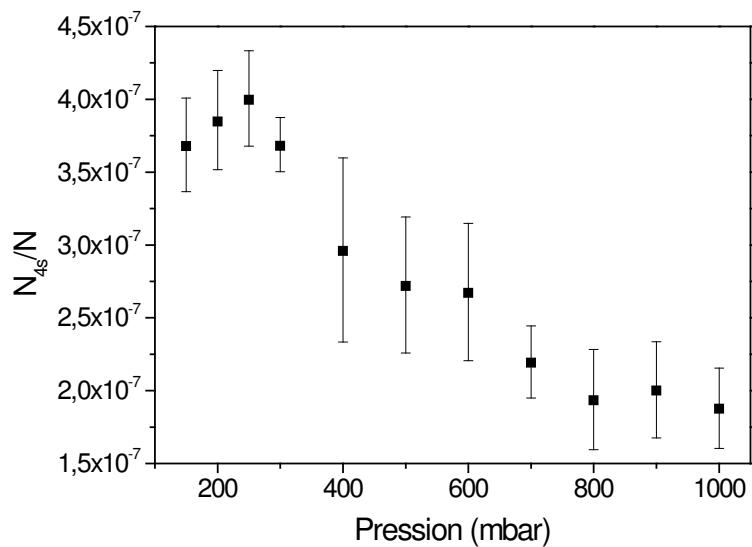


Figure III-19 Evolution du rapport de la densité de l'argon métastable dans le niveau  $4s[3/2]_2$  et de la densité totale en fonction de la pression. Les conditions expérimentales sont identiques à celles de la Figure III-12.

### III. Plasmas micro-ondes d'argon pulsés

#### III. 1. Méthode expérimentale et description de l'impulsion

Des mesures d'absorption sont réalisées en fonction de la pression dans le cas d'un plasma d'argon dont la puissance micro-ondes est pulsée. Le débit d'argon est fixé à 3 Nlm. Contrairement aux mesures en plasma continu, la puissance absorbée n'est pas constante en fonction de la pression. En effet, afin que la décharge puisse s'amorcer à chaque pulsation, la cavité résonnante doit être accordée à vide, c'est-à-dire sans présence de plasma, de façon à obtenir un champ électrique maximal permettant l'amorçage en début de pulse. Les paramètres d'accord étant fixés, on ne peut donc jouer de façon indépendante sur les valeurs de la puissance incidente et de la puissance réfléchie pour obtenir la puissance absorbée désirée. Nous avons fait le choix ici de travailler à puissance incidente moyenne constante est égale à 120 W. La puissance micro-ondes est pulsée à 300 Hz avec un rapport cyclique de 41%. Dans ces conditions, un filament unique d'argon centré sur l'axe du tube à décharge est obtenu.

Pour ces mesures d'absorption, le dispositif expérimental est identique à celui utilisé en continu. Toutefois, ici la diode laser n'est plus balayée automatiquement en fréquence et on utilise comme détecteur une photodiode amplifiée à large bande passante dont le temps de réponse est adapté à l'acquisition de signaux rapides. L'acquisition est réalisée de façon synchrone avec le signal de commande de la puissance micro-ondes. De cette façon, on obtient l'évolution temporelle du signal d'absorption à la fréquence du laser. On réitère cette acquisition plusieurs fois en modifiant la fréquence du laser entre chaque acquisition de  $\Delta\nu = 0,375$  MHz, correspondant au passage d'un mode à un autre de la cavité de Fabry-Perrot. On reconstruit alors par cette méthode le profil de la raie d'absorption en fonction du temps au cours d'un pulse (voir Figure III-20). Pour chaque fréquence de la diode laser, l'acquisition des signaux est réalisée par l'oscilloscope en moyennant sur 256 pulses de façon à augmenter le rapport signal sur bruit.

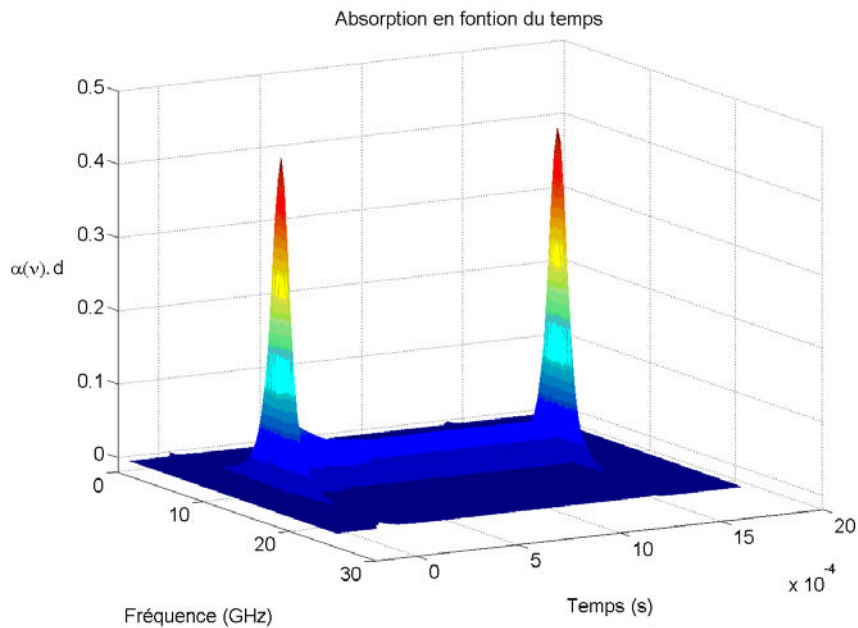


Figure III-20 Profil de la raie d'absorption en fonction du temps pour un plasma micro-ondes d'argon pulsé à 300 Hz avec un rapport cyclique de 41% à une pression de 300 mbar.

La Figure III-21 représente le pulse de commande du générateur et les signaux prélevés pour le contrôle de la puissance incidente et la puissance réfléchi<sup>a</sup> dans le cas d'un plasma d'argon à 300 mbar. Un aperçu de ces signaux lors de l'amorçage du plasma et lors de son extinction est fourni. La première constatation est qu'il existe un retard à l'amorçage d'environ 20-30  $\mu$ s entre le moment où l'on commande au générateur de délivrer sa puissance et le moment où la puissance incidente est effectivement non nulle. La puissance incidente se stabilise ensuite au bout d'un temps de l'ordre de 80-90  $\mu$ s en passant par un maximum aux alentours de 30-40  $\mu$ s. A l'extinction, la diminution de la puissance intervient avec un retard de l'ordre de 5 à 10  $\mu$ s suite à la réception de la commande de coupure. La puissance incidente devient ensuite nulle au bout d'environ 30  $\mu$ s. Concernant la puissance réfléchi, son évolution est surprenante et présente des temps de stabilisation plus importants que la puissance incidente. L'évolution de la puissance réfléchi est particulièrement étonnante lors de l'extinction où la mesure de la puissance réfléchi est encore non nulle au-delà de 30  $\mu$ s après la coupure de la commande alors que la puissance incidente est nulle. Il est donc probable que les informations fournies par le bicoupleur ne sont pas fiables dans ces conditions où la puissance réfléchi est du même ordre de grandeur que la puissance incidente.

<sup>a</sup> La valeur absolue de la puissance réfléchi mesurée par le bicoupleur est fautive dans ces conditions où  $P_r$  est du même ordre de grandeur que  $P_i$ . Seule son évolution nous intéresse ici.

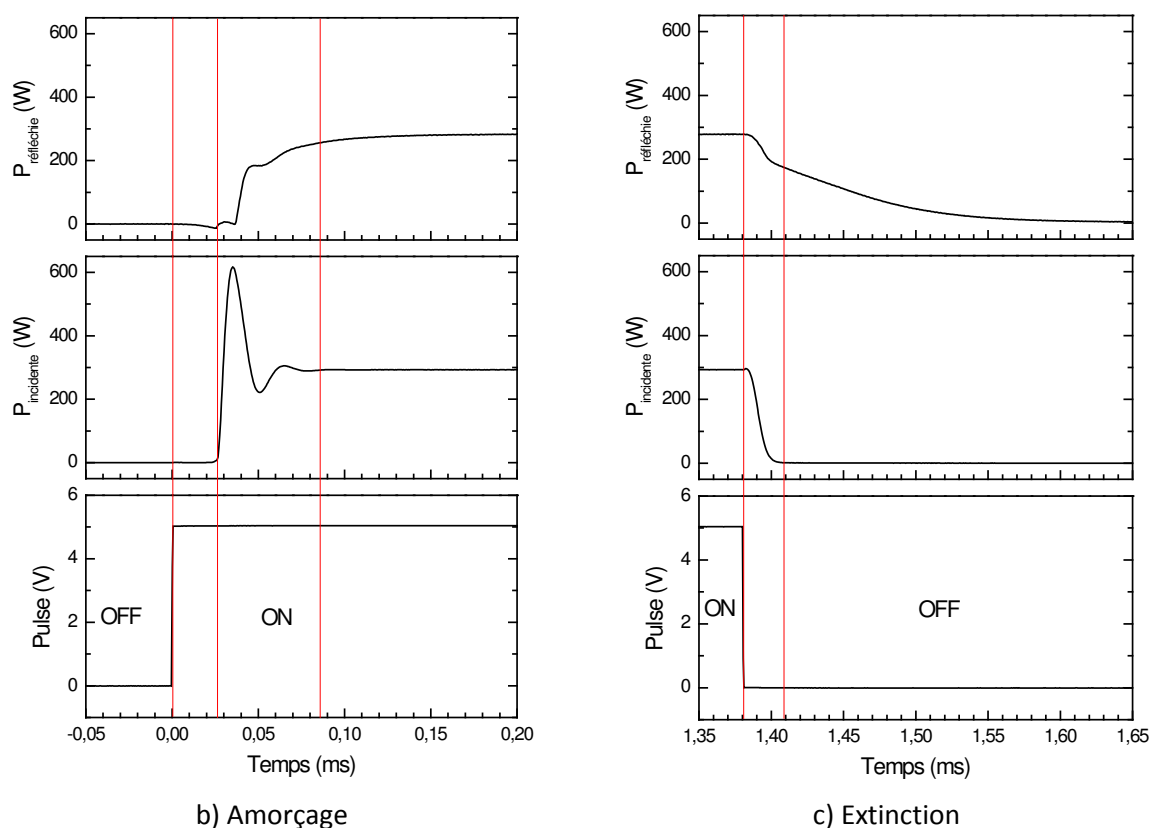


Figure III-21 Commande du générateur micro-ondes et évolution de la puissance incidente et de la puissance réfléchie dans le cas d'un plasma d'argon pulsé. La pression de travail est de 300 mbar. La pulsation est réalisée à une fréquence de 300 Hz et un rapport cyclique de 41%. Le débit d'argon est 3 Nlm. La puissance incidente moyenne est fixée à 120 W.

### III. 2. Considérations sur l'influence de la dimension du filament sur les mesures d'absorption

Nous avons vu précédemment dans le cas des mesures d'absorption en continu qu'une donnée importante était le diamètre du filament qui, lorsqu'il est supérieur au diamètre du faisceau laser, définit la longueur d'absorption. Dans le cas des plasmas pulsés, la valeur du diamètre n'est pas constante dans le temps et, de plus, peut avoir une valeur inférieure à celle du diamètre du faisceau laser. C'est notamment le cas à l'amorçage du plasma où la valeur initiale du diamètre est nulle et à l'extinction où le diamètre du filament diminue et tend vers zéro. Il convient donc de vérifier si la dimension du filament joue un quelconque rôle sur les mesures d'absorption effectuées.

Dans le cas de la post-décharge, nous avons pu estimer une évolution temporelle du diamètre du filament à la coupure de la puissance micro-ondes à l'aide des acquisitions de vidéo rapide. La Figure III-22 présente cette évolution. Le temps séparant deux images étant de 31  $\mu$ s, on remarque qu'ici la luminosité de la post-décharge dure entre 31 et 62  $\mu$ s.



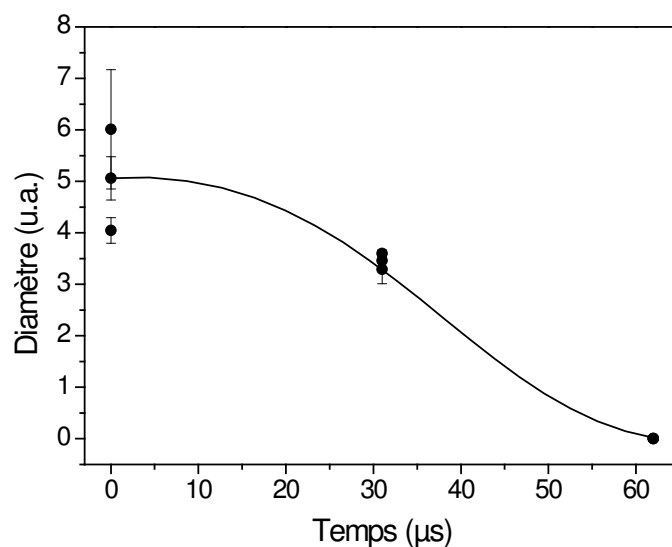


Figure III-22 Evolution du diamètre du filament en post-décharge d'après les acquisitions d'images en vidéo rapide. Le diamètre est donné ici en unité arbitraire correspondant aux pixels éclairés du détecteur. La chute du champ électrique dure entre 5 et 10  $\mu\text{s}$  et commence sur cette figure à  $t=0$ .

En revanche, à l'amorçage du plasma, l'apparition du filament est inférieure à 31  $\mu\text{s}$ . Il est donc impossible de déterminer une quelconque évolution du diamètre du filament au démarrage par la vidéo rapide. Toutefois, l'évolution de l'intensité d'émission du filament lors de l'amorçage (Figure III-23) met en évidence un temps de montée de l'ordre de 15  $\mu\text{s}$ , soit environ deux fois moins qu'à l'extinction. On peut donc considérer de façon approximative que le diamètre du filament augmente de taille deux fois plus rapidement à l'amorçage qu'il ne décroît en post-décharge.

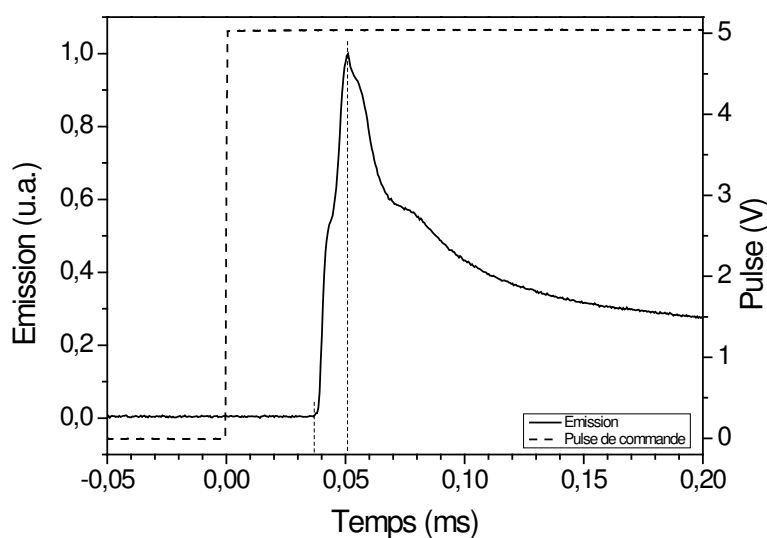


Figure III-23 Intensité de l'émission du filament lors de l'amorçage. Les conditions expérimentales sont celles de la Figure III-21.

Lorsque le diamètre du filament est inférieur à celui du faisceau laser (voir Figure III-24 a)), la loi de Beer-Lambert est toujours valable, mais il faut considérer que la longueur d'absorption varie suivant la position radiale dans le faisceau laser (voir Figure III-24 b)). Ainsi, il faut écrire :

$$\ln\left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu) - I_{em}(\nu)}\right) = 2 \int_0^{R_{filament}} \alpha(\nu) \cdot d(x) dx \quad \text{Eq. 48}$$

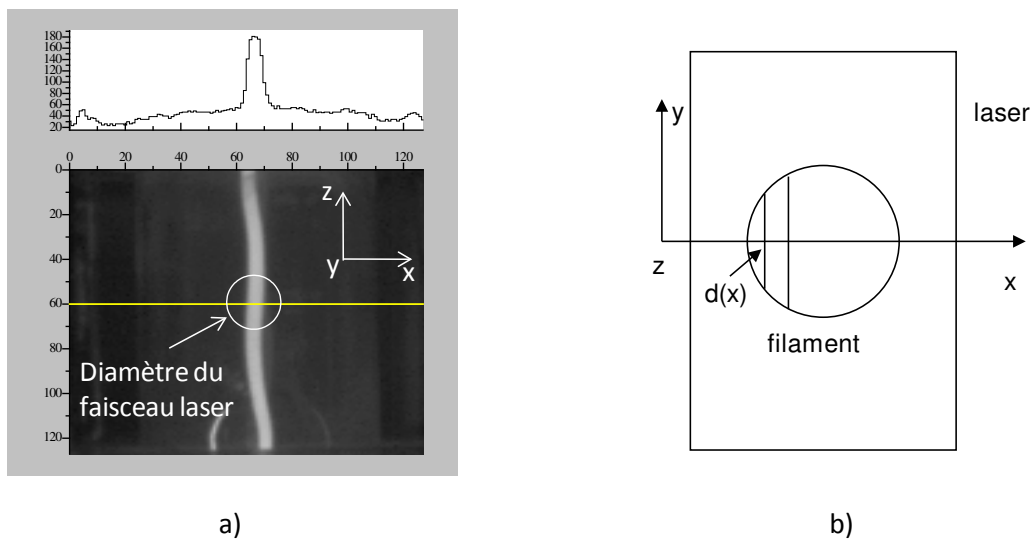


Figure III-24 Absorption laser lorsque le diamètre du filament est inférieur au diamètre du faisceau laser.

Si l'on suppose qu'il existe un gradient de température et/ou de densité dans le filament, le coefficient d'absorption dépend de l'endroit où l'on se place dans le filament et il faut donc réaliser le calcul suivant l'Eq. 48. Considérons le cas exemplaire où il existe un gradient de température dans le filament suivant son rayon, comme représenté en Figure III-25. Ainsi, le profil d'absorption est déterminé par :

$$\ln\left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu) - I_{em}(\nu)}\right) = 2 \int_0^{R_{filament}} \alpha(\nu, r) \cdot \delta(r) dr \quad \text{Eq. 49}$$

Chaque zone concentrique représente une zone de température constante. On discrétise le gradient de température en  $n$  zones. Ainsi,

$$\ln\left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu) - I_{em}(\nu)}\right) = 2 \sum_{j=1}^n \left( \sum_{i=1}^j \alpha_i(\nu, \delta_{ij}) \delta_{ij} \right) dr \quad \text{Eq. 50}$$

avec

$$dr = \frac{R}{n} \quad \text{Eq. 51}$$

et

$$\delta_{ij} = 2(p_{ij} - p_{(i+1)j}) \quad \text{Eq. 52}$$

ou

$$p_{ij} = R \left(1 - \frac{i-1}{n}\right) \sin \theta_{ij} \quad \text{Eq. 53}$$

et

$$\theta_{ij} = \arccos \left( \frac{1 - \frac{j}{n}}{1 - \frac{i-1}{n}} \right) \quad \text{Eq. 54}$$

On observe que, pour un gradient de température donné, la variation du diamètre du filament n'affecte pas la forme du profil d'absorption obtenu (voir Figure III-26). En revanche, si l'on modifie l'allure du profil de température, on change la température moyenne et la forme du profil d'absorption est affectée (voir Figure III-27). Toutefois, la température déterminée à partir de l'interpolation du profil d'absorption correspond à la valeur moyenne de la température dans le filament. Il faut noter ici que l'on considère une densité de métastables constante dans le filament. Si l'on considère de manière approximative qu'elle varie en  $1/T$ , un calcul complet montre que les conclusions restent identiques. En revanche, si le diamètre du faisceau laser est inférieur au diamètre du filament, la température moyenne sondée par le faisceau peut être différente de la température moyenne du filament. Cette situation se produit dans les mesures en continu décrite au paragraphe II. Mais la variation du diamètre du filament avec la pression est suffisamment faible (voir Figure III-16) pour que nous puissions négliger cet effet. Il est facile en effet de montrer que cet effet est d'autant plus marqué que le gradient de température est élevé, c'est-à-dire lorsque l'on se place à la pression atmosphérique. Or c'est précisément dans ces conditions que le diamètre du faisceau laser est quasiment identique au diamètre du filament. Il n'est donc pas possible de justifier par ce biais les écarts de température présentés au paragraphe II.

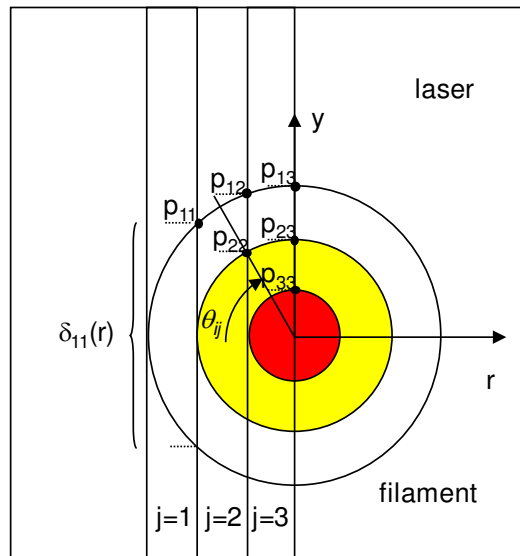


Figure III-25 Gradient de température imposé au sein du filament pour le calcul de l'absorption laser pour un diamètre de filament variable.

Ces observations nous permettent de poser les hypothèses suivantes. Bien que l'évolution temporelle du diamètre du filament soit inconnue et avec la possibilité qu'il ait une valeur inférieure au diamètre du faisceau laser, la forme des profils d'absorption n'est pas ou peu affectée par la valeur du diamètre du filament et ce dernier n'a pas d'influence sur la valeur de température moyenne déduite de la forme des profils. Toutefois, l'aire couverte par le profil d'absorption ne permet pas une déduction des valeurs de densité des métastables. Afin de déterminer l'évolution de cette densité, une connaissance précise de la variation du diamètre du filament est nécessaire, notamment lors de l'amorçage et de l'extinction du plasma. Compte tenu de la durée de ces étapes, un recours à des moyens d'acquisition vidéo rapide avec un meilleur échantillonnage est nécessaire.

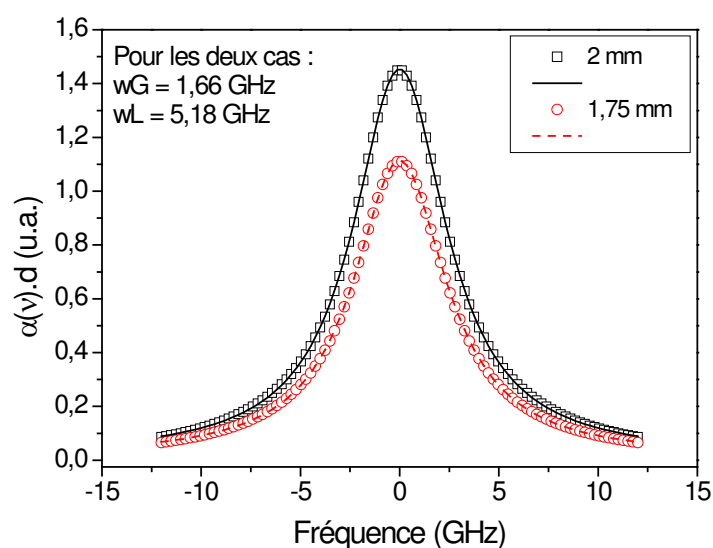


Figure III-26 Influence du diamètre du filament sur le profil d'absorption dans le cas d'un gradient de température linéaire (3500 K au centre du plasma et 500 K au bord) en supposant une densité de métastables constante. Pour les deux diamètres, la température déduite du profil d'absorption est la température moyenne, c'est-à-dire 1430 K. Le gradient de température est discrétisé en 7 zones isothermes (voir Figure III-27 a)).

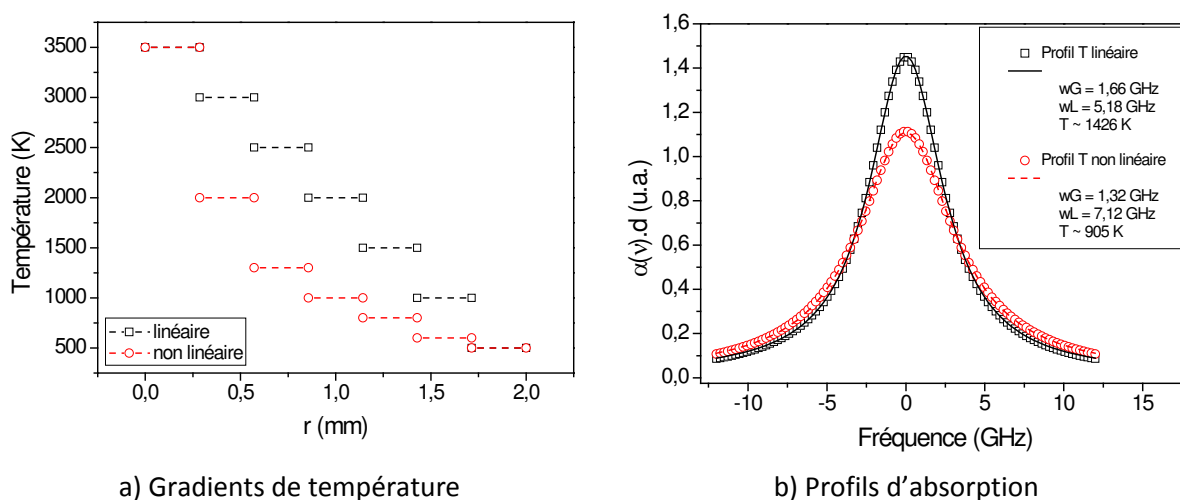


Figure III-27 Influence du profil de température dans le filament sur le profil d'absorption en supposant une densité de métastables constante.

### III. 3. Résultats

Des mesures d'absorption ont été réalisées sur un filament d'argon en fonction de la pression, en mode pulsé avec un rapport cyclique de 41% et une fréquence de 300 Hz. La puissance incidente moyenne est fixée à 120 W et la puissance réfléchie, imposée par le système, varie en fonction de la pression. Le débit d'argon est fixé à 3 Nlm.

La Figure III-28 présente les résultats des mesures d'absorption pour une pression de 300 mbar. L'interpolation des profils d'absorption permet de déterminer l'évolution de la température des neutres dans le filament à partir des élargissements van der Waals et Doppler en fonction du temps pendant un pulse ainsi que celle de l'aire totale de la raie d'absorption.

A l'amorçage de la décharge, la température du gaz croît rapidement pour atteindre une valeur stationnaire autour de 850 K. La température initiale est supposée être la température ambiante bien qu'elle ne puisse être déterminée expérimentalement. L'absorption étant faible et la mesure bruitée, la procédure d'interpolation ne permet pas de déterminer une valeur précise de la température. A la coupure de la puissance micro-ondes, on constate une augmentation de la température puis une décroissance (tendant probablement vers la température ambiante, mais là encore, l'intensité d'absorption devient trop faible pour déterminer précisément la valeur de la température comme le montre l'évolution de l'aire de la raie d'absorption). Il convient de s'interroger sur la variation de la température en post-décharge. Lorsque l'on regarde les profils de la raie d'absorption en fonction du temps juste avant et pendant cette post-décharge, il s'avère qu'ils changent assez peu (voir Figure III-29), si ce n'est le rapport signal sur bruit qui augmente lorsque l'intensité d'absorption augmente elle aussi. De plus, lorsque l'on compare les profils d'absorption théoriques à 850 et 1150 K (voir Figure III-29), on constate que la différence est assez faible. La variation de la température observée en post-décharge n'est donc pas nécessairement significative, compte tenu de l'incertitude sur la valeur de la température déterminée par l'interpolation des profils expérimentaux. Il semble en effet peu probable que l'on puisse observer des effets thermiques sur des temps très inférieurs à la milliseconde.

Concernant l'aire couverte par la raie d'absorption, on remarque la présence de deux maxima : un lors de l'amorçage du plasma et un en post-décharge. Ces deux maxima mettent en évidence une densité de métastables importante à ces deux moments. En effet, on suppose que le diamètre du filament est constant et maximum en dehors de ces deux moments. Bien qu'à l'amorçage et à l'extinction le diamètre du filament soit variable et inconnu, il est inférieur à celui du régime stationnaire. D'après l'Eq. 42, on en déduit donc que le rapport de la densité de métastables d'argon à l'amorçage ou à l'extinction sur celle en régime stationnaire est au moins égal au rapport des aires aux mêmes instants respectifs, soit un facteur environ 8 dans le cas de la Figure III-28 à une pression de 300 mbar.

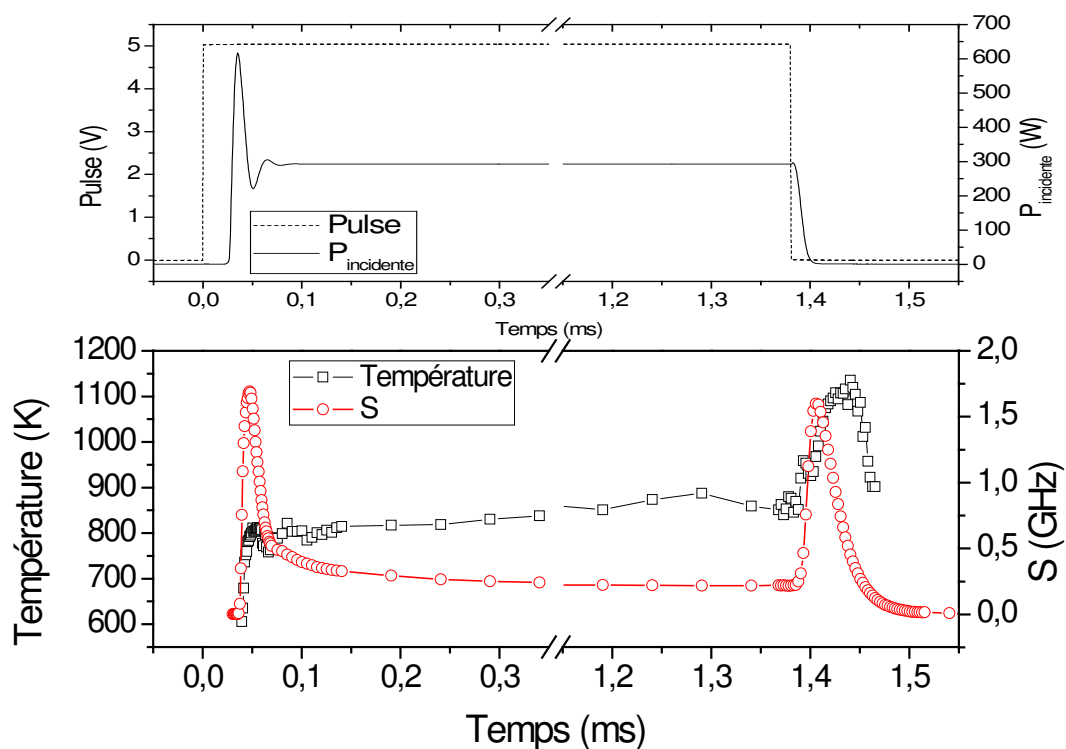


Figure III-28 Evolution temporelle de l'aire  $S$  de la raie d'absorption à 772,38 nm de l'argon et de la température du gaz déduite du profil de la raie pour un plasma d'argon pulsé à 300 mbar. Les conditions expérimentales sont celles de la Figure III-21.

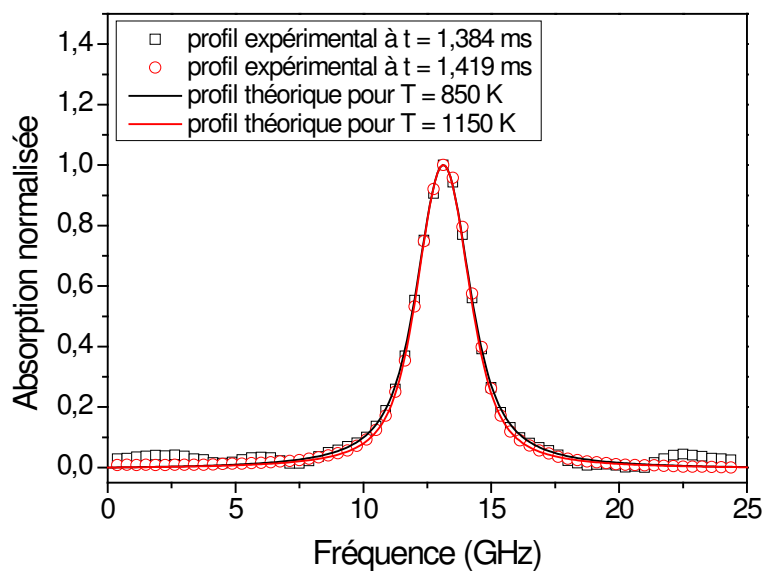


Figure III-29 Comparaison des profils d'absorption expérimentaux normalisés juste avant la post-décharge ( $t = 1,384$  ms) et durant la post-décharge ( $t = 1,419$  ms) avec les profils théoriques pour des températures de gaz de 850 K et 1150 K. Les conditions expérimentales sont celles de la Figure III-21.

L'origine de ces deux maxima est différente et bien connue. A l'amorçage, c'est la surintensité du champ électrique qui est à l'origine du pic de métastables. A l'extinction, c'est en revanche les processus de recombinaison  $Ar_2^+ + e \rightarrow Ar^* + Ar$  et  $Ar^+ + e + M \rightarrow Ar^* + M$  qui produit les états métastables supplémentaires responsables de la présence de ce second maximum [90]. La Figure III-30 représente l'évolution en fonction de la pression du rapport des valeurs maximales de l'aire de la raie d'absorption à l'amorçage et à l'extinction sur sa valeur à l'état stationnaire. Hormis le point à la pression atmosphérique où l'incertitude est élevée compte tenu du faible rapport signal sur bruit des mesures d'absorption et la précision de l'interpolation du profil qui en découle, on remarque que la surproduction de métastables d'argon à l'amorçage est plus importante pour les faibles pressions. Ceci peut être lié à la température électronique, la production des métastables étant fortement influencées par la population d'électrons chauds [76]. Dans la post-décharge, le constat est opposé : plus la pression est élevée, plus on crée de métastables relativement à la densité à l'état stationnaire.

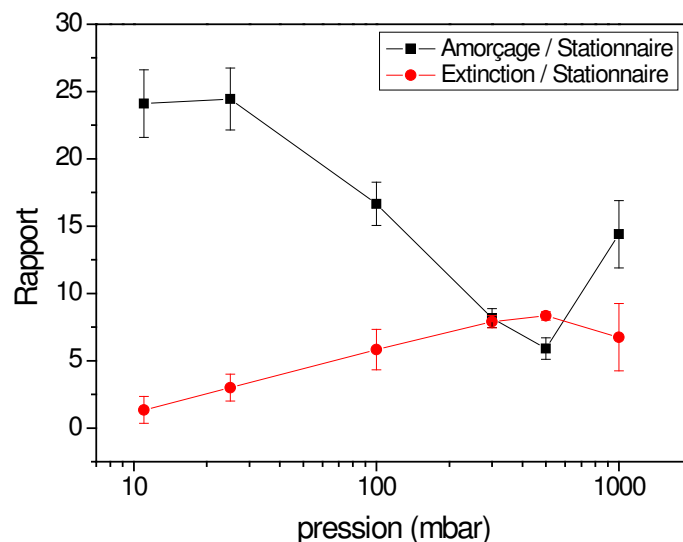


Figure III-30 Evolution en fonction de la pression du rapport des valeurs maximales de l'aire de la raie d'absorption à l'amorçage et à l'extinction sur sa valeur à l'état stationnaire.

Durant la post-décharge, la décroissance de la valeur de l'aire de la raie d'absorption suit une évolution de type exponentielle décroissante  $S = S_0 \exp(-t/\tau)$  (voir Figure III-31).  $\tau$  est ici le temps caractéristique de cette décroissance. La Figure III-32 montre son évolution en fonction de la pression. Pour les pressions les plus basses, cette constante de temps est importante, supérieure d'au moins un ordre de grandeur au temps caractéristique de la chute du champ électrique ( $\approx 15 \mu s$ ), puis tend vers cette dernière valeur lorsque la pression augmente.



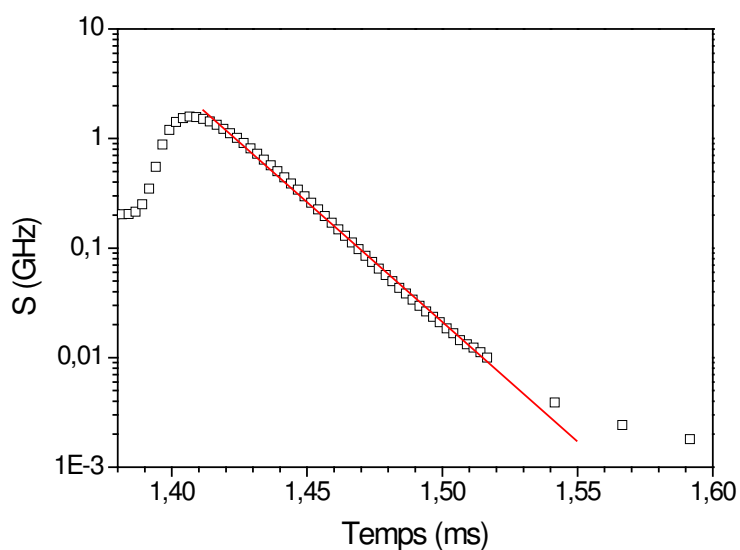


Figure III-31 Détermination du temps caractéristique de la décroissance de l'aire de la raie d'absorption à l'extinction du plasma. A 300 mbar, ce temps caractéristique vaut  $22 \pm 2 \mu\text{s}$ .

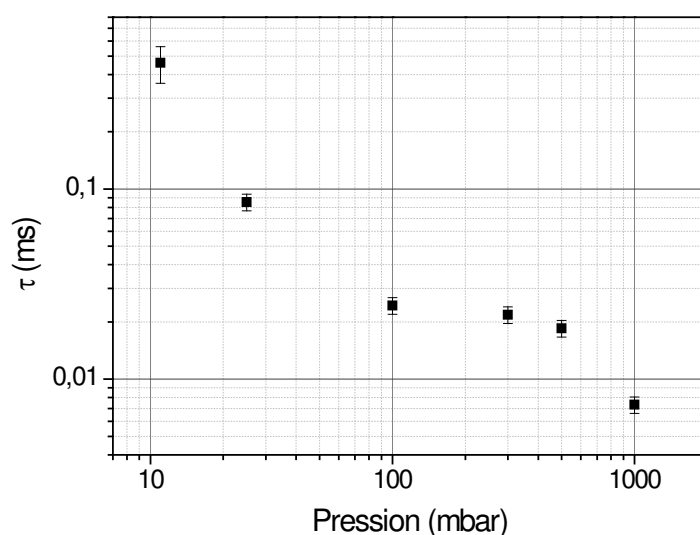


Figure III-32 Temps caractéristique de la décroissance du signal d'absorption en post-décharge en fonction de la pression.

#### IV. Cas des mélanges argon-oxygène

Des mesures d'absorption dans le cas des plasmas micro-ondes d'argon, à la pression atmosphérique, ont été réalisées lorsque qu'un débit d'oxygène est ajouté à l'argon. La Figure III-33 représente l'évolution au cours du temps de l'amplitude de la raie d'absorption à 772,38 nm de l'argon en fonction de l'addition d'oxygène pour un plasma pulsé. Le signal d'absorption est acquis avec la fréquence du laser correspondant à la fréquence du maximum d'absorption. Que ce soit à

l'amorçage du plasma, à son extinction ou durant l'état stationnaire, on remarque que l'amplitude d'absorption diminue fortement dès qu'un peu d'oxygène est ajouté à la décharge. Cette amplitude représente, de façon approximative, la densité du niveau métastable sondé, si l'on considère que :

- D'une part, le profil d'absorption varie peu avec l'ajout d'oxygène. Si le profil ne varie pas, l'amplitude du pic d'absorption en son centre est en effet proportionnelle à son aire. Cela signifie que l'ajout d'oxygène n'influe pas sur la valeur de la température du gaz. Cette hypothèse est discutable, compte tenu des variations de la température rotationnelle de OH déterminée dans les conditions expérimentales identiques (voir Figure III-34).
- D'autre part, les longueurs d'absorption doivent être comparables d'une expérience à l'autre. Cette hypothèse est vérifiée en supposant une faible variation du diamètre du filament avec l'ajout d'oxygène en faible quantité, comme dans les travaux de Cardoso dans le cas de l'hélium [2]<sup>a</sup>.

Ces hypothèses posées, on constate donc une diminution de la densité de métastables d'argon lorsque l'on ajoute de l'oxygène à la décharge, ceux-ci étant consommés par l'oxygène au travers de processus comme la dissociation  $Ar^* + O_2 \rightarrow Ar + O + O$ . Ainsi, l'ajout de 1 Nccm d'oxygène dans l'argon pur (soit un peu moins de 300 ppm) conduit à une diminution d'un facteur de l'ordre de 1,5 de la densité de métastables et d'un facteur supérieur à 5 pour 10 Nccm ( $\approx 3000$  ppm).

---

<sup>a</sup> Rigoureusement, l'addition d'oxygène influe sur le diamètre du filament. Toutefois, dans le cadre de la thèse de Cardoso sur les plasmas micro-ondes d'hélium, nous avons pu voir que le diamètre du plasma était constant pour des faibles teneurs en oxygène (<3000 ppm). Etant donné que nous n'avons réalisé de mesures précises de l'évolution du diamètre avec l'addition d'oxygène dans le cas de l'argon, on ne peut confirmer ce résultat. Toutefois, on considère ici en première approximation cette hypothèse.

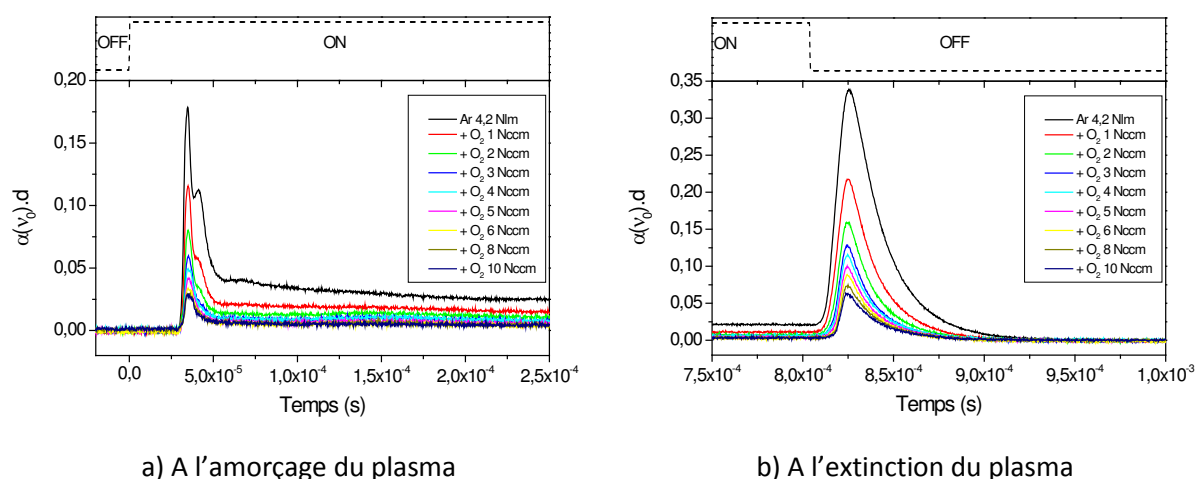


Figure III-33 Profil temporel de la raie d'absorption à 772,38 nm de l'argon en fonction de l'addition d'oxygène à une décharge d'argon à la pression atmosphérique. Le plasma est pulsé à une fréquence de 510 Hz et un rapport cyclique de 41 %. Le débit d'argon est fixé à 4,2 Nlcm. La puissance incidente est fixée à 200 W. Le signal d'absorption est acquis avec la fréquence du laser correspondant à la fréquence du maximum d'absorption.

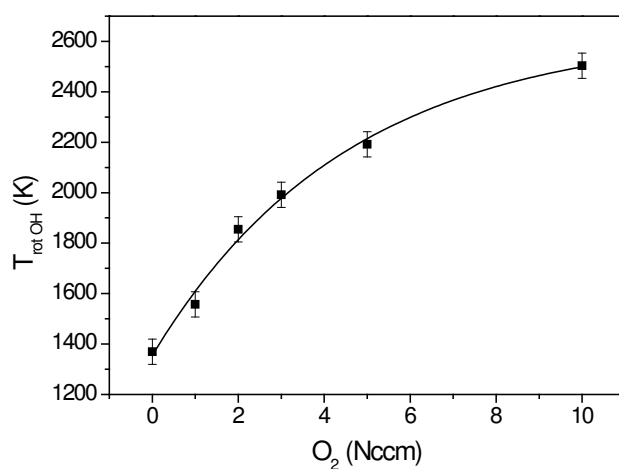


Figure III-34 Evolution de la température rotationnelle de OH en fonction de la quantité d'oxygène ajoutée à un plasma micro-ondes d'argon. Les conditions expérimentales sont celles de la Figure III-33.

La Figure III-35 représente l'évolution de la valeur maximale de l'absorption à l'amorçage et à l'extinction du plasma en fonction de la quantité d'oxygène ajoutée. On remarque que ces deux valeurs sont fortement corrélées. L'addition d'oxygène semble donc avoir le même effet limitant la production de métastables d'argon que ce soit à l'amorçage du plasma ou dans la post-décharge. Cet effet est probablement lié à une influence de l'oxygène sur la densité et/ou la température

électroniques, les métastables d'argon étant essentiellement produits par collisions électroniques  $Ar + e \rightarrow Ar^* + e$  ou par recombinaison à trois corps  $Ar^+ + e + M \rightarrow Ar + M$  ou recombinaison dissociative  $Ar_2^+ + e \rightarrow Ar^* + Ar$ .

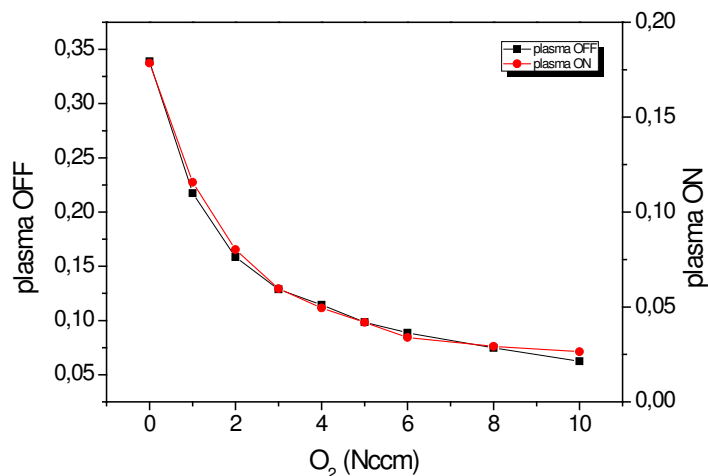


Figure III-35 Evolution du maximum d'absorption en fonction de la quantité d'oxygène ajoutée à un filament d'argon en mode pulsé à l'amorçage du plasma et à son extinction. Valeurs extraites de la Figure III-33.

Durant la post-décharge, le signal d'absorption présente une décroissance de type exponentielle. Cette décroissance exponentielle est liée aux mécanismes de création et de pertes des métastables d'argon durant la post-décharge. Dans le cas de l'argon pur, cette décroissance a une constante de temps  $1/k_{tot}$  prenant en compte le rôle de tous ces mécanismes. En présence d'oxygène, cette constante de temps est modifiée, et nous supposons que cela est principalement dû au quenching des métastables d'argon par l'oxygène moléculaire :



Il en résulte alors la cinétique suivante :

$$\begin{aligned} [Ar^*] &= [Ar^*]_0 \exp(-k \cdot t) \\ k &= k_q [O_2] + k_{tot} \end{aligned} \quad \text{Eq. 56}$$

La Figure III-36 représente l'évolution de la constante cinétique  $k$  en fonction de la densité d'oxygène moléculaire dans la décharge. On remarque que  $k$  ne présente pas d'évolution linéaire en fonction de la quantité d'oxygène et il est impossible de déterminer la constante de quenching des métastables de l'argon par l'oxygène moléculaire. De plus, lorsque la quantité d'oxygène est importante, la constante cinétique  $k$  devient plus faible. Ceci est lié au fait que l'addition d'oxygène à la décharge modifie également les paramètres de la décharge comme la température électronique, la densité électronique et la température du gaz. Ces trois paramètres ayant une influence sur la

valeur de  $k_{tot}$ , il ne peut pas être considéré comme constant en fonction de la quantité d'oxygène introduit dans la décharge. Toutefois, si l'on considère que l'introduction d'une faible quantité d'oxygène, c'est-à-dire pour les premiers points de la courbe, modifie peu ces paramètres, on peut considérer que  $k_{tot}$  reste constant et on détermine une constante de quenching des métastables d'argon par l'oxygène moléculaire  $k_q \approx 6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette valeur est toutefois inférieure d'au moins un ordre de grandeur à celles rencontrées dans la littérature (présentées dans le Tableau III-2). Il est donc probable qu'il faille tenir compte d'autres mécanismes comme le transfert de charge entre  $\text{Ar}^+/\text{Ar}_2^+$  et  $\text{O}_2$  qui modifie le terme source de production de  $\text{Ar}^*$  par recombinaison à trois corps et recombinaison dissociative. Il faudrait également tenir compte de la dissociation de l'oxygène moléculaire qui pourrait expliquer cette faible valeur de la constante cinétique. En effet, le taux de dissociation de l'oxygène peut être important dans nos conditions. Toutefois, ne disposant pas d'estimation de ce taux, nous ne pouvons conclure quant à ce dernier point.

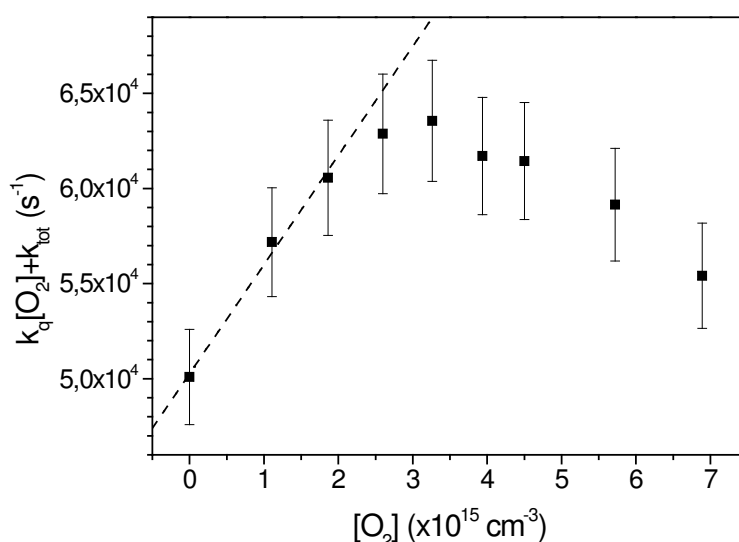


Figure III-36 Evolution de la constante cinétique  $k = k_q[\text{O}_2] + k_{tot}$  en fonction de la densité d'oxygène moléculaire. Les conditions expérimentales sont celles de la Figure III-33.

Tableau III-2 Constantes de quenching des métastables d'argon par l'oxygène moléculaire.

$k_q \text{ (cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	Référence
$6 \times 10^{-12}$	Valeur expérimentale
$4 \times 10^{-11}$	[91]
$1,12 \times 10^{-9}$	[92]
$2,2 \times 10^{-10}$	[93; 94]
$6,4 \times 10^{-10}$	[95]

## V. Conclusions

Dans ce chapitre, une étude des plasmas micro-ondes d'argon en cavité résonnante par absorption laser a été réalisée pour le cas d'un filament unique centré sur l'axe du tube à décharge. Nous avons pu mettre en évidence la difficulté d'analyse d'un tel objet au niveau expérimental. En effet, ses dimensions relativement faibles conduisent à une longueur d'absorption également faible et, par conséquent, à une faible amplitude du signal d'absorption. Cette contrainte est d'autant plus importante lorsque la densité du niveau métastable sondé est faible, menant à des profils d'absorption expérimentaux très bruités.

Les mesures d'absorption réalisées pour une décharge alimentée par une puissance continue ont montré un possible écart de l'élargissement van der Waals par rapport à son expression théorique pour cette transition. Cette différence reste toutefois encore inexpliquée. Ces mesures ont permis de déterminer des valeurs de densité de métastables de l'ordre de quelques  $10^{17} \text{ m}^{-3}$  correspondant aux ordres de grandeur de la littérature.

A partir de ces travaux et pour une meilleure compréhension de ces décharges, deux choses apparaissent nécessaires. Tout d'abord, sans un meilleur rapport signal sur bruit, il sera difficile d'obtenir des mesures plus précises, notamment de l'évolution de la température du gaz au cours d'une période du plasma. De plus, pour avoir une idée de la variation de la densité des métastables de l'argon, une connaissance de la variation temporelle du diamètre du filament, c'est-à-dire de la longueur d'absorption, est nécessaire.







# CHAPITRE IV

## ÉTUDE DU NETTOYAGE DE SURFACE PAR DES PLASMAS MICRO-ONDES D'ARGON À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

Les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique ont déjà été utilisés dans différentes applications de traitement de surface comme le dépôt de films minces par PACVD [2], les traitements thermo-chimiques (nituration [2], réduction d'oxyde [1]) ou encore la détoxification de gaz nocifs [3]. Ce dernier chapitre présente l'étude d'une autre application possible des plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique : le nettoyage de surface. Pour cela, nous allons nous appuyer sur deux molécules modèles, le 1-octadécène et l'acide stéarique. Dans le premier cas, nous allons quantifier l'effet d'une post-décharge sur l'élimination de ce composé lorsqu'il est présenté en volume dans un creuset. Nous verrons notamment que les paramètres clés du traitement sont la température et le débit de gaz utilisé, la réactivité chimique de la post-décharge n'ayant pratiquement aucun rôle dans le nettoyage du 1-octadécène. La maîtrise des conditions d'évaporation est donc essentielle pour nettoyer une impureté en volume. Dans une deuxième étape, nous chercherons davantage à comprendre ce qu'il se passe lorsque l'impureté est présente sous forme de film mince et soumise à la post-décharge. Les forces d'adhésion spécifiques entre l'acide stéarique et la surface du substrat peuvent en effet affecter le traitement de nettoyage.

### I. Etude préliminaire pour des composés organiques en volume – Cas du 1-octadécène

Une méthode simple pour quantifier l'élimination d'une contamination organique présente à la surface d'un échantillon consiste à mesurer la variation de masse avant et après traitement. Cette méthode a été employée avec succès dans l'étude du nettoyage de l'hexatriacontane par des post-décharges micro-ondes à pression réduite [32]. Toutefois, cette méthode n'a pu être appliquée dans le cas présent. En effet, compte tenu de la taille réduite de la post-décharge que nous utilisons (elle correspond au diamètre interne du tube en silice fondue qui sert à confiner le gaz, c'est-à-dire 27 mm), la dimension des échantillons à traiter est trop faible pour recourir à cette technique. Ainsi pour un échantillon de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ , un film mince de composé organique de 50 nm d'épaisseur, occupe un volume de  $5 \times 10^{-6} \text{ ml}$ . Pour un composé organique dont la masse volumique serait de l'ordre de  $1 \text{ g.ml}^{-1}$ , la masse de contaminant serait voisine de 5  $\mu\text{g}$ . Compte tenu de la précision des

balances « classiques » disponibles sur le marché (0,1 à 0,01 mg pour les plus performantes), il n'est donc pas envisageable de pouvoir mesurer une telle variation de masse de l'échantillon sans recourir à une microbalance permettant d'atteindre des précisions de 0,1 µg. Pour pallier ce problème, l'étude de la variation de la masse a été réalisée dans un premier temps sur des volumes plus importants, en plaçant le composé organique dans un creuset. Cette section présente les résultats de cette étude sur un composé organique choisi comme modèle, le 1-octadécène, un alcène linéaire de formule brute C<sub>18</sub>H<sub>36</sub> dont la formule semi-développée est présentée Figure IV-1.

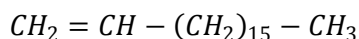


Figure IV-1 Formule semi-développée du 1-octadécène

Cette molécule a été choisie pour diverses raisons comme la proximité de certaines de ses caractéristiques physiques avec celles d'huiles industrielles (viscosité, point d'ébullition, d'auto-inflammation, point éclair, ...) ainsi que pour des raisons de sécurité de manipulation (non-toxicité et non dangerosité) [96].

Tableau IV-1 Propriétés physiques du 1-octadécène.

Propriété	Valeur
Point d'ébullition	452 K
Point de fusion	288-290 K
Point éclair <sup>a</sup>	427 K
Température d'auto-inflammation <sup>b</sup>	523 K
Densité	0,788 g/cm <sup>3</sup>
Tension de vapeur	9,31x10 <sup>-2</sup> Pa @ 298 K

## I. 1. Cinétiques de perte de masse dans un four

Dans un premier temps, une étude de la cinétique de perte de masse du 1-octadécène par traitement thermique a été menée, en fonction de la température, pour pouvoir ensuite comparer cette cinétique avec celles obtenues avec des traitements en post-décharge micro-ondes.

<sup>a</sup> Le point éclair est la température la plus basse à partir de laquelle un liquide fournit suffisamment de vapeur pour que celle-ci s'enflamme en présence d'une flamme pilote.

<sup>b</sup> La température d'auto-inflammation d'un liquide est la température à partir de laquelle sa vapeur peut s'enflammer spontanément en l'absence d'une flamme pilote.

## I. 1. a. Préparation des échantillons et expérimentation

Le 1-octadécène utilisé dans ces travaux est un composé pur à 92% de 1-octadécène, les impuretés étant essentiellement d'autres isomères. On introduit au moyen d'une pipette environ 5 ml de produit dans un petit bécher cylindrique en verre (diamètre interne : 21 mm), préalablement nettoyé dans un bain ultrasonique d'acétone.

Le chauffage est effectué dans un four tubulaire conçu par la société Heraeus, d'une longueur de 30 cm, réglé en température jusque 1073 K et de puissance maximale 330 W. Le bécher est introduit au centre du four une fois la température de consigne atteinte. Le traitement s'effectue à pression atmosphérique et sous atmosphère ambiante. La masse du bécher et de son contenu est mesurée périodiquement à l'aide d'une balance de précision (0,1 mg - Sartorius A200S), la première mesure au temps  $t=0$  correspondant à la masse du bécher et de son contenu avant introduction dans le four.

## I. 1. b. Résultats

La Figure IV-2 représente la perte de masse du bécher et du 1-octadécène en fonction du temps passé dans le four à température constante, pour différentes températures allant de 393 à 473 K.

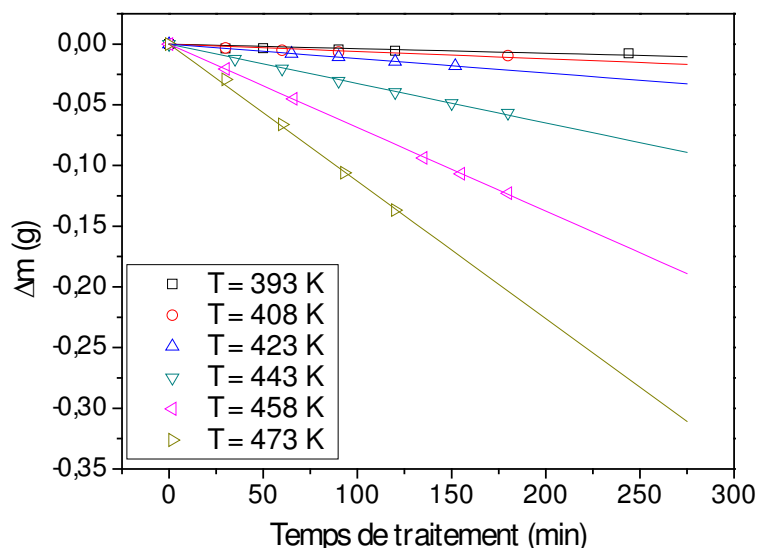


Figure IV-2 Perte de masse du 1-octadécène par traitement dans un four.

À une température donnée, la perte de masse  $\Delta m$  varie linéairement avec le temps de traitement. On détermine alors une vitesse de perte de masse par unité de surface  $v = \Delta m / (S \cdot \Delta t)$  par

régression linéaire pour chacune des températures.  $S$  est la surface du 1-octadécène au contact de l'air ambiant fixée par le diamètre du bécher utilisé ( $S = \pi.d^2/4 = 346,4 \text{ mm}^2$ ) L'évolution de ces vitesses en fonction de la température de traitement est représentée dans un diagramme de type Arrhenius (Figure IV-3). Typiquement, pour une température de 443 K, la vitesse de perte de masse du 1-octadécène est d'environ  $1,5 \times 10^{-5} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . On remarque que l'évolution correspond à un comportement de type loi d'Arrhenius décrit par l'équation Eq. 57 où  $E_a$  correspond à une énergie d'activation de la décomposition du 1-octadécène,  $R$  la constante des gaz parfaits ( $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température de traitement (en K).

$$v = cte \times \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad \text{Eq. 57}$$

Comme le montre l'Eq. 58, on détermine ainsi aisément l'énergie d'activation par la pente  $E_a/R$  de la droite obtenue. Pour le traitement du 1-octadécène dans le four, la pente vaut  $E_a/R \approx 8300 \text{ K}$  soit une énergie d'activation  $E_a \approx 69 \text{ kJ.mol}^{-1} \approx 0,7 \text{ eV}$ .

$$\ln(v) = cte - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad \text{Eq. 58}$$

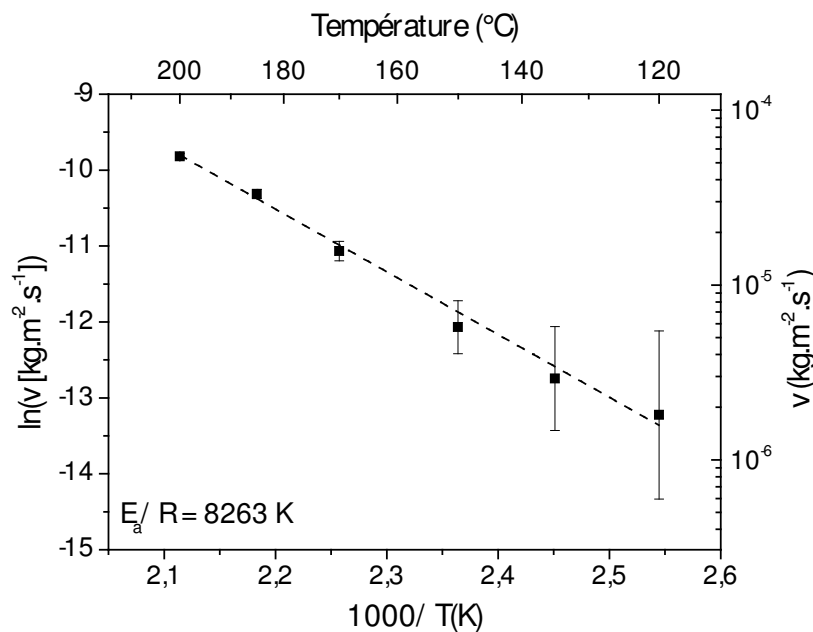


Figure IV-3 Diagramme d'Arrhenius pour le traitement dans un four du 1-octadécène.

Il convient ici de comparer ces cinétiques avec celles dues à la simple évaporation du 1-octadécène. La vitesse d'évaporation  $v_{\text{évap}}$  (en  $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) est donnée par la relation Eq. 59 de Hertz-Knudsen [97] :

$$v_{\text{évap}} = P_S(T_S) \times \sqrt{\frac{M}{2\pi \cdot R \cdot T_S}} \quad \text{Eq. 59}$$

où  $P_S$  est la pression de vapeur saturante en Pa à la température en surface du liquide  $T_S$  exprimée en K,  $M$  est la masse molaire en  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La pression de vapeur saturante est déterminée en fonction de la température à la surface du liquide à partir de l'équation d'Antoine suivante :

$$\log_{10}(P_S(\text{Pa})) = A - \frac{B}{C - T_S(\text{K})} \quad \text{Eq. 60}$$

où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes dépendantes du liquide considéré (leurs valeurs sont généralement spécifiées en fonction des unités de pression et de température utilisées). Le Tableau IV-2 donne les valeurs de ces constantes pour le 1-octadécène trouvées dans différentes références [98; 99].

Tableau IV-2 Constantes d'Antoine pour le 1-octadécène.

A	B	C	réf.
9,1845	1932,9	420,5	[98]
9,1690	1917,9	418,9	[99]

La pression de vapeur saturante peut également être déterminée à partir d'autres expressions empiriques comme la relation suivante [100]:

$$\ln(P_S) = A \cdot \ln(T_S) + \frac{B}{T} + C + D \cdot T_S^2 \quad \text{Eq. 61}$$

avec  $P_S$  exprimée en kPa et  $T_S$  en K.  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , et  $D$  sont des constantes ( $A = -37,84$ ,  $B = -2,287 \times 10^4$ ,  $C = 2,793 \times 10^2$ ,  $D = 1,594 \times 10^{-5}$ )

La figure IV.5 représente l'évolution de la pression de vapeur saturante du 1-octadécène en fonction de la température de surface du liquide pour ces trois différentes expressions. On constate que quelle que soit celle utilisée, les valeurs de pression de vapeur saturante sont quasi identiques dans la gamme de température qui nous intéresse.

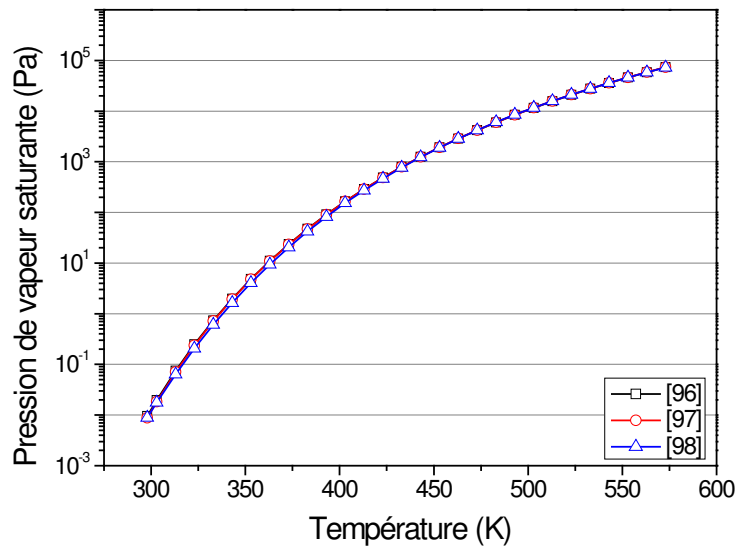


Figure IV-4 Pression de vapeur saturante du 1-octadécène.

Ainsi pour une température de 443 K, la pression de vapeur saturante du 1-octadécène est environ  $1245 \pm 12$  Pa. A cette température la vitesse de perte de masse par évaporation, d'après l'Eq. 59 de Hertz-Knudsen, vaut donc  $v_{\text{évap}} = 1245 \times \sqrt{\frac{0.25248}{2\pi \times 8.31 \times (170+273)}} = 4,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette vitesse est bien plus importante que celle obtenue expérimentalement dans le four (environ 5 ordres de grandeur). La vitesse calculée par la relation de Hertz-Knudsen est en fait la vitesse d'évaporation maximale que l'on peut obtenir en condition d'équilibre. Dans ce cas, il n'existe pas à la surface du liquide une pression de vapeur limitant l'évaporation, comme cela s'observe dans le cas de l'évaporation sous vide par exemple. Ici, l'évaporation se produit en atmosphère ambiante et il faut donc tenir compte dans cette équation de la pression de vapeur du liquide évaporé présente à la surface du liquide. L'Eq. 59 devient alors :

$$v_{\text{évap}} = \sqrt{\frac{M}{2\pi \cdot R}} \left( \sigma_e \frac{P_S(T_S)}{\sqrt{T_S}} - \sigma_c \frac{P_V}{\sqrt{T_V}} \right) \quad \text{Eq. 62}$$

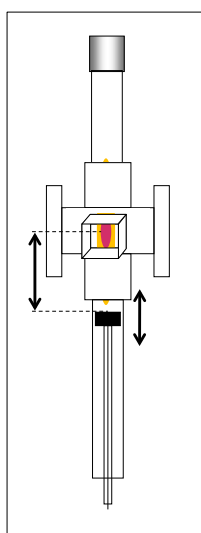
où  $\sigma_e$  et  $\sigma_c$  sont respectivement les coefficients d'évaporation et de condensation,  $P_V$  est la pression de vapeur et  $T_V$  sa température. De manière générale, de nombreuses études expérimentales ont été menées afin de déterminer ces coefficients d'évaporation et de condensation, conduisant bien souvent à des valeurs très dispersées. Par exemple, dans le cas de l'eau, il existe plus de trois ordres de grandeur d'écart entre ces valeurs [101]. De plus, pour le 1-octadécène, aucune valeur de ces coefficients n'a pu être trouvée dans la littérature. Outre ces deux coefficients, une autre grandeur reste indéterminée : la pression de vapeur à la surface du liquide. Cette valeur est fortement influencée par l'hydrodynamique (distribution de vitesse des molécules évaporées, présence d'un

flux dans l'air ambiant, mouvement de convection, ...). Devant ces inconnues, il devient alors difficile de confronter nos valeurs expérimentales à des valeurs théoriques de vitesse de perte de masse. Toutefois, ces valeurs expérimentales pourront servir de référence afin de comparer les cinétiques obtenues lors du traitement du 1-octadécène par plasma.

## I. 2. Mesure de la température de traitement d'un échantillon dans le tube à décharge

Avant d'entreprendre le traitement du 1-octadécène par un plasma micro-ondes à la pression atmosphérique, il convient de déterminer des conditions expérimentales permettant d'obtenir des températures lors du traitement plasma équivalentes à celles des traitements dans le four.

Pour cela, on place au sein du tube à décharge un échantillon d'aluminium, dans lequel est inséré un thermocouple, sur un support mobile permettant de modifier la position en hauteur de l'échantillon et donc la distance à laquelle il se trouve du centre du plasma, i.e. de la cavité, (voir Figure IV-5). On mesure alors la température de l'échantillon en fonction de cette distance pour différentes conditions expérimentales. La température est relevée une fois l'équilibre atteint. Le traitement est dit en mode « statique », l'échantillon étant immobile et en contact permanent avec le flux de la post-décharge.



*Figure IV-5 Dispositif expérimental pour la mesure de la température de traitement au sein du tube à décharge de la cavité résonnante micro-ondes à la pression atmosphérique.*

Les Figure IV-6, Figure IV-7 présentent les valeurs de températures relevées respectivement pour des mélanges argon/azote et argon/oxygène à une puissance micro-ondes de 250 W.

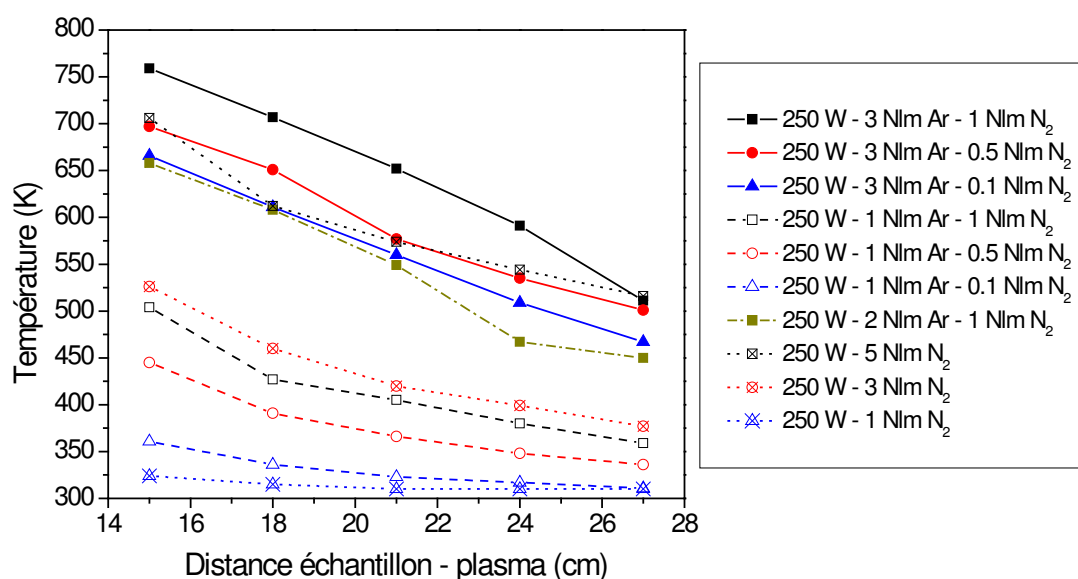


Figure IV-6 Evolution de la température de traitement en fonction de la distance plasma-échantillon pour les mélanges argon/azote à une puissance de 250 W.

Nous n'avons pas conduit d'étude paramétrique exhaustive sur le rôle de la composition gazeuse. Nous verrons en effet que l'on a pu obtenir des conclusions claires sur la base des expériences réalisées. On constate tout d'abord que, pour se limiter à des températures raisonnables et comparables à celles des traitements thermiques, l'échantillon doit se situer en post-décharge lointaine à une distance de l'ordre de 15-20 cm du centre du plasma et que les débits de gaz utilisés doivent être faibles (débit total maximum de l'ordre de 2 Nlm). La température du plasma étant fortement corrélée à la puissance micro-ondes injectée, un autre moyen de limiter la température de traitement serait de diminuer la puissance micro-ondes injectée mais le plasma devient alors instable : la puissance minimale est donc fixée à 250 W. Dans ces conditions expérimentales, le plasma et sa post-décharge sont de faibles dimensions et la quantité d'espèces actives est probablement très faible. L'échantillon n'est probablement soumis qu'à un flux de gaz chaud, recombinaison en aval de la décharge. Nous verrons par la suite que les mesures de pertes de masses réalisées dans ces conditions expérimentales corroborent cette hypothèse.



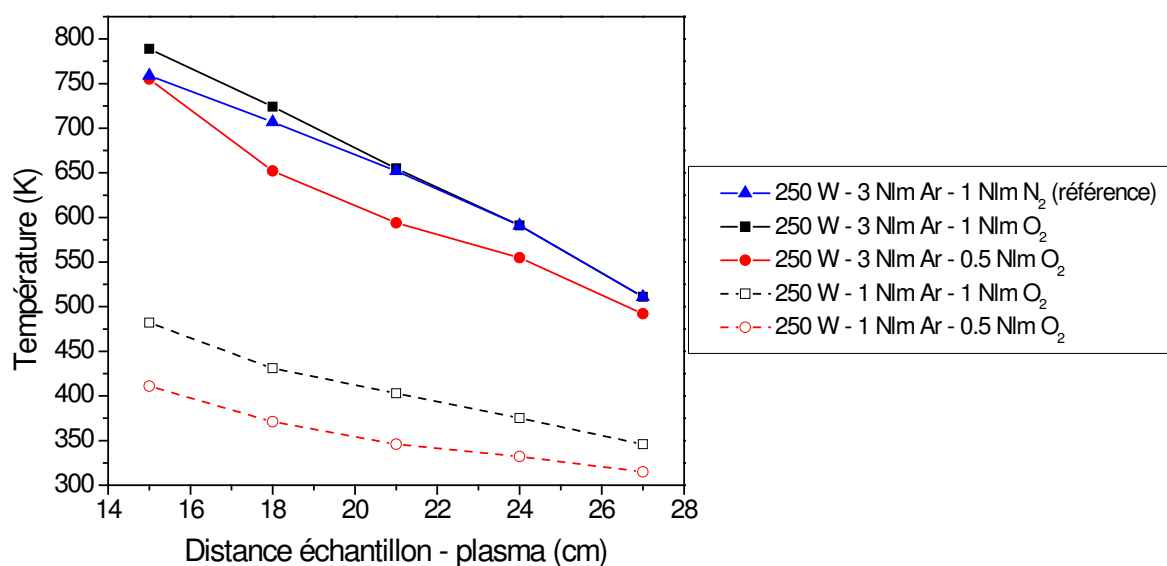


Figure IV-7 Evolution de la température de traitement en fonction de la distance plasma-échantillon pour les mélanges argon/oxygène à une puissance de 250 W.

On observe également qu'à débits identiques, lorsque l'on remplace l'azote par de l'oxygène, la température de l'échantillon croît pour les échantillons les plus proches de la décharge. En lointaine post-décharge, les températures sont équivalentes. Ceci est corrélé avec les estimations de température de gaz présentées dans la thèse de Cardoso [2] à partir des mesures de températures rotationnelles de OH dans des plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique d'hélium en fonction des diverses impuretés ajoutées (jusqu'à environ 1%). Il y est montré que la température du gaz au sein de la décharge est plus importante en présence d'oxygène qu'en présence d'azote dans le flux gazeux. Il faut toutefois noter que dans nos conditions expérimentales, les quantités d'oxygène ou d'azote ajoutées sont nettement plus importantes que les niveaux d'impureté utilisés par Cardoso.

### I. 3. Cinétiques de perte de masse dans une post-décharge

Une fois les mesures de référence de vitesse de perte de masse par traitement purement thermique du 1-octadécène obtenues, des mesures de cinétiques ont été réalisées en plaçant le 1-octadécène dans un creuset au contact de la post-décharge d'un plasma micro-ondes à la pression atmosphérique. Les mélanges gazeux utilisés sont constitués d'argon et d'azote, ou d'argon et d'oxygène ou bien encore d'argon, d'azote et d'oxygène.

#### I. 3. a. 1<sup>ère</sup> série d'expérimentations : mode « statique »

Suite aux mesures de température de traitement présentées au paragraphe I. 2 fixant la gamme de paramètres expérimentaux utilisable pour se placer dans des conditions de température

comparables à celles des traitements dans le four, une première série de mesures de perte de masse du 1-octadécène par traitement plasma a été menée.

Le 1-octadécène est placé dans un creuset en aluminium de diamètre interne 20 mm, préalablement nettoyé dans un bain ultrasonique d'acétone. Le creuset est ensuite placé à l'intérieur du tube à décharge (à la place de l'échantillon d'aluminium de la Figure IV-5). Un thermocouple est également inséré à sa base afin de déterminer la température de traitement. On mesure alors, à intervalles de temps réguliers, la variation de la masse du creuset comme lors des traitements dans le four.

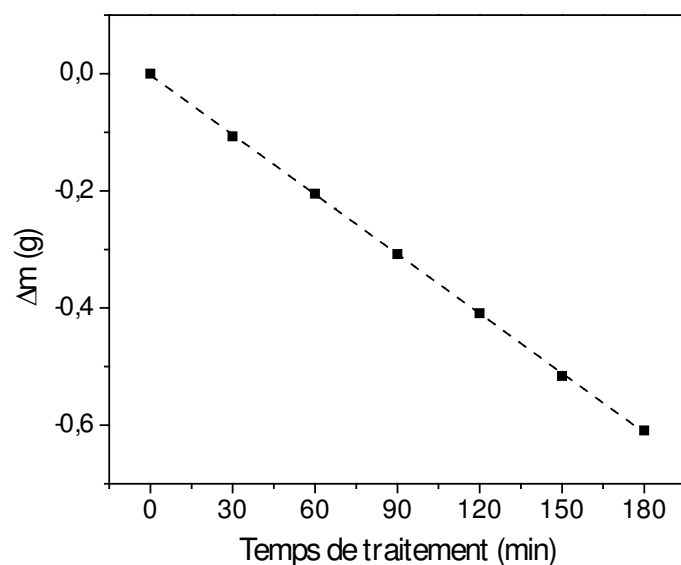


Figure IV-8 Perte de masse du 1-octadécène pour un traitement en post-décharge en mode « statique » ( $P = 250$  W, 1 Nlm argon, 0,5 Nlm azote, creuset à 15 cm du plasma, température de traitement 448 K).

La Figure IV-8 présente les mesures de perte de masse en fonction du temps de traitement pour le 1-octadécène soumis à une post-décharge en mélange argon-azote (débits de gaz respectifs : 1 Nlm et 0,5 Nlm) à une puissance de 250 W et une distance plasma-creuset de 15 cm. Dans ces conditions, la température de traitement mesurée est de environ 448 K. On remarque tout d'abord que la perte de masse présente une évolution linéaire en fonction du temps de traitement, tout comme lors de traitement du 1-octadécène dans le four. Comme précédemment, on peut donc déterminer une vitesse de perte de masse. Si l'on considère le cas présenté sur la Figure IV-8, la vitesse de perte de masse vaut alors environ  $1,8 \times 10^{-4}$   $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Par comparaison, dans le four, la vitesse de perte de masse à 443 K du 1-octadécène est de  $1,5 \times 10^{-5}$   $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dans ces conditions, on s'aperçoit qu'à température de traitement identique, un ordre de grandeur peut être gagné sur la cinétique de perte de masse du 1-octadécène par traitement dans une post-décharge.

Afin de déterminer le rôle du plasma et de sa post-décharge sur cet accroissement de cinétique – et notamment son rôle chimique – une étude de l'évolution de ces vitesses en fonction de la composition du mélange gazeux est menée. Cette étude a été réalisée sur un autre composé organique que le 1-octadécène, objet d'une étude préliminaire. Elle concerne une huile industrielle utilisée dans des procédés de laminage à froid, composée essentiellement d'alcane contenant de 12 à 14 atomes de carbone<sup>a</sup>. Les résultats et observations présentés jusqu'à présent pour le 1-octadécène sont également valables dans le cas de cette huile industrielle, si ce n'est que l'huile industrielle est beaucoup plus volatile (à 323 K sa tension de vapeur est d'environ 0,14 torr (18,6 Pa) alors que pour le 1-octadécène, la tension de vapeur à 323 K est d'environ 0,0015 torr (0,2 Pa)). L'huile industrielle présente donc, relativement à la température de traitement, des cinétiques de perte de masse plus importantes que le 1-octadécène.

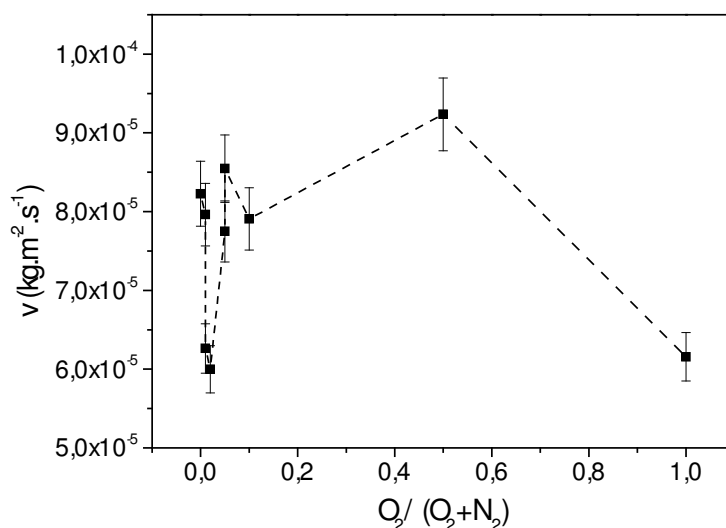


Figure IV-9 Evolution de la vitesse de perte de masse d'une huile industrielle dans une post-décharge en mode « statique » en fonction du mélange gazeux à 250 W. Le débit d'argon est fixé à 1,9 Nlm et les débits d'azote et d'oxygène varient entre 0 et 0,1 Nlm, la somme de ces deux débits étant fixée à 0,1 Nlm de façon à maintenir un débit total constant de 2 Nlm.

La Figure IV-9 présente la variation de la vitesse de perte de masse de cette huile industrielle lorsqu'elle est soumise à une post-décharge en mélange argon-azote-oxygène à une puissance de 250 W. Le creuset est placé à une distance de 20 cm du plasma. Le débit d'argon est fixé à 1,9 Nlm auquel on ajoute 0,1 Nlm d'un mélange azote-oxygène dont on fait varier les proportions de chacun des deux gaz. Le débit total est constant et égal à 2 Nlm. L'oxygène étant très réactif avec des composés organiques comme nous avons pu le voir dans la Chapitre I, on s'attendrait intuitivement à ce que, au fur et à mesure de l'addition d'oxygène dans le mélange gazeux, la vitesse de perte de

<sup>a</sup> Déterminé par chromatographie en phase gazeuse par Novelis Global Technology Center. Nous ne disposons pas de plus d'information sur la composition de cette huile.

masse de l'huile augmente, les réactions de type  $O/O_2$  + composés organiques  $\rightarrow CO_2 + H_2O$  étant alors favorisées. D'après la Figure IV-9, ce n'est visiblement pas le cas, les vitesses de pertes de masse ne variant pas de façon remarquable d'une composition gazeuse à une autre et restant dans une gamme de  $6$  à  $9 \times 10^{-5} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . De plus, lorsque l'on regarde l'évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la température de traitement relevée pour ces échantillons (voir Figure IV-10), on constate une assez forte corrélation.

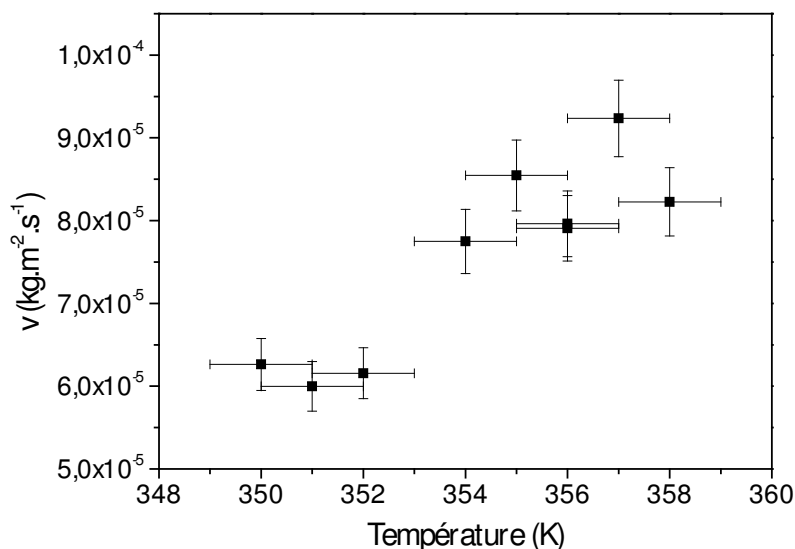


Figure IV-10 Evolution de la vitesse de perte de masse d'une huile industrielle dans une post-décharge en mode « statique » en fonction de la température de traitement. Les conditions expérimentales sont celles de la Figure IV-9.

Considérant ces deux résultats, une interrogation se pose quant au rôle chimique du plasma dans la perte de masse de l'huile industrielle puisqu'il semble que la vitesse de perte de masse ne dépende que de la température de traitement et assez peu de la chimie du plasma. Toutefois, lorsque l'on compare la vitesse de perte de masse de cette même huile obtenue lors du traitement dans le four (à  $T = 353 \text{ K}$ ,  $v = 1 \times 10^{-5} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ), on constate bien une augmentation de celle-ci pour les traitements en post-décharge. Il existe donc un facteur autre que la réactivité de l'atmosphère et la température de traitement permettant d'accroître les cinétiques.

### I. 3. b. Influence de l'hydrodynamique

Suite aux observations faites au paragraphe I. 3. a, on remarque qu'une des différences majeures entre le traitement du composé organique dans le four et dans la post-décharge, outre la présence ou non d'espèces réactives, est la présence d'un flux gazeux dans le cas des traitements en post-décharge. Il convient donc de vérifier si la présence de ce flux gazeux peut avoir ou non une

influence sur la perte de masse du composé organique. Pour cela, on compare dans le Tableau IV-3 les différentes valeurs de vitesse de perte de masse obtenues lors des traitements de l'huile industrielle suivants :

- Cas du traitement dans le four à une température de 353 K.
- Cas du traitement dans une post-décharge en mélange argon/azote/oxygène pour un débit gazeux total de 2 Nlm conduisant à des températures de traitement de l'ordre de 353 K.
- Cas du traitement avec un flux d'argon de 2 Nlm à une température de 353 K.

Pour ce dernier cas, le traitement est effectué en plaçant le creuset dans le tube à décharge utilisé lors des traitements en post-décharge. Sans amorçage de plasma, on chauffe à l'aide d'une résistance chauffante, régulée en température, l'ensemble tube+gaz+creuset à 353 K. La température servant de référence pour la régulation est prise à la base du creuset.

*Tableau IV-3 Comparaison des vitesses de pertes de masse de l'huile industrielle à température identique ( $T = 353$  K) lors de traitement dans le four, en post-décharge et à l'aide d'un flux de gaz chaud.*

	$v$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )
<b>Traitement dans le four</b> (353 K)	$1 \times 10^{-5}$
<b>Traitement en post-décharge</b> ( $\approx 353$ K, débit total 2 Nlm)	$6-9 \times 10^{-5}$
<b>Traitement avec un flux de gaz chaud</b> (353 K, débit total 2 Nlm)	$8 \times 10^{-5}$

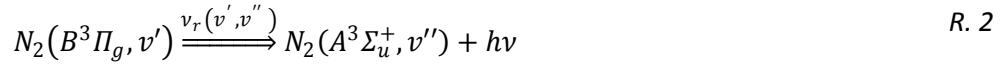
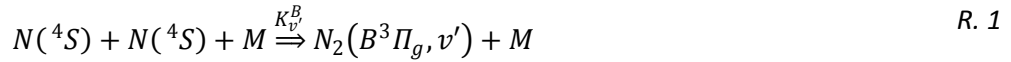
Ces mesures mettent en évidence que le simple fait d'ajouter un flux gazeux permet d'accroître la vitesse de perte de masse obtenue par traitement thermique au niveau de celles obtenues en post-décharge. On constate donc ici que le rôle chimique du plasma est quasiment inexistant. Dans ces conditions expérimentales, son rôle est purement thermique, seule la présence du flux de gaz plasmagène permet d'accroître la vitesse de perte de masse.

### I. 3. c. 2<sup>ème</sup> série d'expérimentations : mode dynamique

Aucun rôle chimique du plasma dans la destruction de composés organiques lors des traitements en mode statique n'a pu être constaté. Sachant que dans ces conditions expérimentales, le plasma et surtout sa post-décharge sont de dimensions réduites, ce résultat peut être dû à une trop faible quantité d'espèces réactives dans la post-décharge.

Considérons le cas d'un plasma en mélange argon-azote, l'azote atomique se recombine en azote moléculaire dans l'état excité  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$  via la réaction à trois corps R. 1. Ce niveau excité de

l'azote moléculaire se désexcite soit radiativement vers le niveau  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , conduisant à la couleur orangée caractéristique de la post-décharge de Lewis-Rayleigh (voir R. 2), soit par transfert d'énergie par collision (R. 3). La transition radiative  $N_2(B)-N_2(A)$  est appelée premier système positif de l'azote moléculaire.



A l'équilibre, la concentration du niveau  $N_2(B)$  est alors donnée par l'Eq. 63. L'intensité d'émission du premier système positif de l'azote étant proportionnelle à la concentration de  $N_2(B)$ , elle-même évoluant avec le carré de la concentration en azote atomique, on constate que, qualitativement, plus l'intensité d'émission de  $N_2(B)$  est importante, plus la densité d'azote atomique est importante.

$$[N_2(B^3\Pi_g, v')] = \frac{K_v^B [N(^4S)]^2 [M]}{\sum_{v''} \nu_r(v', v'') + \nu_c [M]} \quad Eq. 63$$

Connaissant cela, on recherche donc des conditions expérimentales permettant d'obtenir une post-décharge présentant la plus forte émission possible du premier système positif de l'azote. Ainsi, on sera certain de la présence d'azote atomique, que l'on suppose réactif, à la surface du composé organique lors de son traitement au sein de cette post-décharge. On travaille donc à une puissance de 500 W et un mélange gazeux argon-azote avec des débits respectifs de 10 Nlm et 1 Nlm permettant d'obtenir une post-décharge lumineuse sur une distance de plusieurs centimètres (voir Figure IV-11).



Figure IV-11 Post-décharge d'un plasma micro-ondes Ar/N<sub>2</sub> à la pression atmosphérique à 500 W avec un débit d'argon de 10 Nlm et un débit d'azote de 1 Nlm.

L'inconvénient majeur de ces conditions expérimentales est la température de traitement. En effet, à une distance de 10 cm du plasma, on mesure des températures supérieures à 1500 K. Ces températures sont bien trop importantes pour envisager le traitement de composés organiques car elles sont supérieures aux températures d'auto-inflammation et de point éclair (dans le cas du 1-octadécène  $T_{\text{auto-inflammation}} = 523 \text{ K}$  et  $T_{\text{point éclair}} = 427 \text{ K}$ ). On travaille alors en mode « dynamique ». Pour cela, on limite l'échauffement de l'échantillon en limitant son temps de contact avec la post-décharge à l'aide d'un système obturateur que l'on place à la sortie du tube à décharge entre la post-décharge et le creuset contenant le composé organique. Ce système obturateur (voir Figure IV-12) est composé d'un disque, dans lequel on perce un trou ayant le même diamètre que celui du tube à décharge, l'ensemble étant ensuite mis en rotation à l'aide d'un moteur à courant continu. Le traitement du composé organique est donc périodique avec un temps  $t_1$  où le composé organique est mis au contact de la post-décharge et un temps  $t_2$  où l'obturateur empêche ce contact et où le composé organique est au contact de l'air ambiant. Compte tenu de la géométrie du disque obturateur, on obtient un rapport cyclique  $t_1/(t_1+t_2) \approx 1/15$  permettant de réaliser des traitements à des températures variant de l'ambiante à des valeurs comparables à celles utilisées lors des traitements dans le four.



*Figure IV-12 Photographie du système obturateur lors du traitement du 1-octadécène dans une post-décharge argon/azote. On observe une zone d'interaction lumineuse (couleur violette) entre le composé organique et la post-décharge.*

La Figure IV-13 permet de comparer les vitesses de pertes de masse du 1-octadécène obtenues lors du traitement dans le four et celles obtenues au contact de post-décharges Ar/N<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub>. Les vitesses de pertes de masses présentées sont déterminées en prenant en compte un temps effectif de traitement, c'est-à-dire le temps total de contact entre la post-décharge et le 1-octadécène, soit 1/15 de la durée de l'expérience. On peut tout d'abord voir sur cette figure que les traitements en post-décharge permettent d'accroître les vitesses de perte de masse de 2 à 3 ordres de grandeur environ. Toutefois, la même remarque qu'en mode statique peut être faite : que l'on traite le 1-octadécène dans une post-décharge Ar/N<sub>2</sub> ou une post-décharge Ar/O<sub>2</sub>, il existe peu de différence sur la vitesse de perte de masse, à température identique. De plus, lorsque l'on détermine l'énergie d'activation à partir de la pente de la droite  $\ln(v) = f(1/T)$ , on constate qu'elle est non seulement identique pour les deux traitements en post-décharge mais comparable à celle de l'évaporation dans le four tubulaire. De ces constatations, et malgré la présence d'espèces réactives dans les post-décharges et d'une émission lumineuse à la surface du liquide entre les post-décharges et le liquide (voir Figure IV-12), le rôle chimique du plasma dans l'accroissement de la cinétique est certainement très limité.



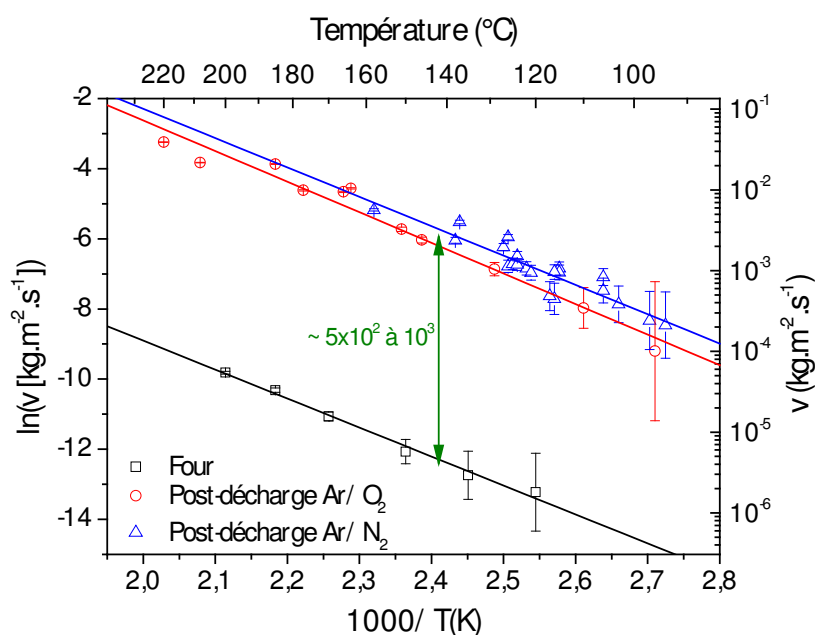


Figure IV-13 Comparaison des vitesses de perte de masse du 1-octadécène lors du traitement thermique et en post-décharge Ar/N<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub> en mode dynamique.

Comme pour le mode statique, on vérifie le rôle du flux gazeux sur la vitesse de perte de masse du 1-octadécène. On mesure la vitesse de perte de masse du 1-octadécène, chauffé à 393 K avec un flux gazeux composé d'argon (10 Nlm) et d'azote (1 Nlm) et on la compare avec les vitesses obtenues par traitement du 1-octadécène dans le four sans flux gazeux et celles obtenues en post-décharge (voir Tableau IV-4).

Tableau IV-4 Comparaison des vitesses de pertes de masse du 1-octadécène à température identique ( $T = 393$  K) lors de traitement dans le four, en post-décharge et à l'aide d'un flux de gaz chaud.

	$v$ (kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
<b>Traitement dans le four</b> (393 K)	$1,8 \times 10^{-6}$
<b>Traitement en post-décharge</b> <b>(vitesses corrigées du rapport cyclique)</b> ( $\approx 393$ K, Ar 10 Nlm, N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 1 Nlm)	$6 \times 10^{-4}$ à $1,1 \times 10^{-3}$
<b>Traitement en post-décharge</b> <b>(vitesses non-corrigées du rapport cyclique)</b> ( $\approx 393$ K, Ar 10 Nlm, N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 1 Nlm)	$4 \times 10^{-5}$ à $7,3 \times 10^{-5}$
<b>Traitement avec un flux de gaz chaud</b> (393 K, Ar 10 Nlm, N <sub>2</sub> 1 Nlm)	$7,8 \times 10^{-5}$

Comme précédemment dans le cas de l'huile industrielle, l'addition d'un flux gazeux permet d'accroître les cinétiques d'évaporation. Avec un débit comparable à celui utilisé lors des traitements en post-décharge en mode dynamique, on constate une augmentation de cinétique d'un facteur  $\approx 45$  par rapport au traitement dans le four. Toutefois la vitesse de perte de masse reste inférieure à celles obtenues lors des traitements en post-décharge de plus d'un ordre de grandeur. Or, les vitesses déterminées dans ce dernier cas tiennent compte du traitement périodique du 1-octadécène. Si la perte de masse n'est due qu'à un phénomène d'évaporation, il n'y a pas lieu de tenir compte du rapport cyclique et les vitesses de perte de masse sont alors comprises entre  $4 \times 10^{-5}$  et  $7,3 \times 10^{-5} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . On constate donc également qu'en mode dynamique, le rôle chimique des post-décharges n'est pas mis en évidence contrairement à ce que la présence d'une zone émissive à la surface du composé organique au contact de la post-décharge laisse supposer a priori. La perte de masse du 1-octadécène n'est due qu'à son évaporation, la présence d'un flux gazeux permettant d'accroître les cinétiques en imposant un écoulement forcé de la vapeur en équilibre à la surface du composé organique.

La zone lumineuse située entre la post-décharge et le composé organique semble donc être due à une interaction entre les espèces réactives de la post-décharge et la vapeur du composé organique comme le montre les spectres d'émission collectés à partir de cette zone lumineuse (voir Figure IV-14). Pour les deux mélanges gazeux utilisés, on observe des transitions liées à ces interactions :

- Système violet de CN (359,04, 388,34 et 421,6 nm) dans le cas des post-décharges Ar/N<sub>2</sub>.
- Système à 306,4 nm de OH et 431,42 nm de CH dans le cas des post-décharges Ar/O<sub>2</sub>.

On observe également l'émission du système de Swan de C<sub>2</sub> (473,71, 516,52 et 563,55 nm) pour les deux mélanges gazeux à partir d'une certaine température seuil de traitement ( $\approx 403 \text{ K}$  dans le cas de l'azote et  $\approx 423 \text{ K}$  dans le cas de l'oxygène). L'apparition de cette émission est liée à la formation de résidus noirs que l'on retrouve en suspension dans le liquide à la fin du traitement, probablement produits par la combustion incomplète du composé organique.

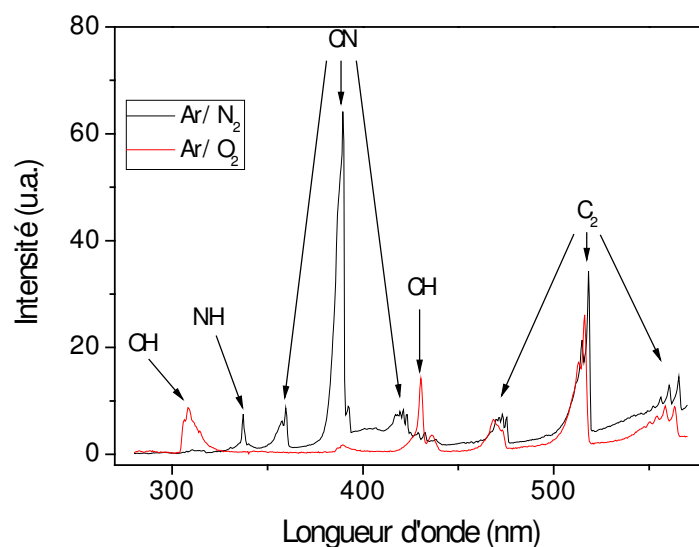


Figure IV-14 Spectres d'émission de la zone d'interaction lumineuse entre le 1-octadécène et les post-décharges Ar/N<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub>.

#### I. 4. Conclusions

Les vitesses de perte de masse du 1-octadécène lors de son traitement dans des post-décharges micro-ondes à la pression atmosphérique en mélange Ar/N<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub> ont été mesurées et comparées à celles obtenues par évaporation dans un four régulé en température. Il a été mis en évidence que les traitements en post-décharge permettaient d'accroître les cinétiques de perte de masse du composé organique de façon significative, mais que cette perte de masse n'était pas liée à un rôle chimique des post-décharges mais à un rôle thermique. C'est la présence d'un flux gazeux, permettant de déplacer l'équilibre d'évaporation, qui explique alors l'augmentation des cinétiques.

D'un point de vue applicatif, ce résultat est intéressant puisqu'il montre qu'une solution technologique simple, sans utilisation d'un plasma, permet d'accroître les cinétiques d'élimination d'un composé en volume. Il faut toutefois s'assurer que ce résultat se vérifie dans le cas d'un film mince sur un substrat. Cette nuance est d'importance, car l'interaction d'un composé organique sur une surface peut engendrer des forces d'adhésion suffisantes pour rendre inefficace une élimination purement thermique du composé organique.

Il s'avère donc que l'utilisation d'huiles très volatiles présente une difficulté majeure, à savoir que leur élimination est totalement contrôlée par évaporation. Il faut donc recourir à des contaminants moins volatiles pour espérer observer le rôle éventuel de la post-décharge. Par ailleurs, il semble que l'utilisation de contaminant en film mince plutôt qu'en volume puisse induire des effets spécifiques liés à l'interaction contaminant-surface. C'est ce que nous allons étudier dans le paragraphe suivant.

## II. Traitement de films minces de composés organiques – Cas de l'acide stéarique

Dans cette section, nous présentons les résultats de l'étude de l'interaction des post-décharges micro-ondes Ar/N<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub> à la pression atmosphérique avec un composé organique présent sous forme d'un film mince à la surface d'un substrat. L'acide stéarique, un acide carboxylique linéaire de formule C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, est choisi comme molécule modèle pour cette étude, les acides carboxyliques étant des additifs régulièrement utilisés dans les huiles de laminage afin de réduire le frottement (additifs anti-friction) [102]. Ces molécules ont la propriété de se chimisorber sur des surfaces métalliques [103] et sont donc généralement plus difficiles à éliminer de la surface par les moyens classiques de nettoyage que les molécules physisorbées. L'étude de la modification chimique du film d'acide stéarique soumis aux espèces réactives des post-décharges permet d'améliorer nos connaissances des mécanismes réactionnels intervenant lors du nettoyage. Pour cela, les films sont analysés à l'aide de différentes techniques de caractérisation de surface (mesure d'angle de contact, XPS, ToF-SIMS et FTMS) présentées brièvement en Annexe A.

### II. 1. Préparation et traitement des échantillons

Les échantillons sont des substrats de silicium de dimension 10x10 mm<sup>2</sup>. Ces échantillons sont tout d'abord nettoyés dans des bains à ultrasons d'éthanol, puis d'acétone, pendant une durée de 5 minutes chacun. Ensuite, on réalise sur chacun des substrats un dépôt par spin-coating à partir d'une solution saturée d'acide stéarique (CH<sub>3</sub>-[CH<sub>2</sub>]<sub>16</sub>-COOH, Sigma Aldrich, 99 % de pureté) diluée dans l'hexane (CH<sub>3</sub>-[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>, Sigma Aldrich, 99 % de pureté). L'hexane, très volatile, est supposé s'évaporer pour ne laisser, à la surface de l'échantillon, qu'un film d'acide stéarique. Les paramètres opératoires du spin-coater sont : 60 s de durée de rotation à une vitesse de 3000 tours/min avec une accélération initiale de 10000 tours/min/s. Dans ces conditions, on estime par ellipsométrie l'épaisseur du film d'acide stéarique à environ 50 nm. Le choix de l'étude de l'acide stéarique, à la place du 1-octadécène utilisé précédemment, a également été fait pour des raisons expérimentales : le 1-octadécène déposé sur le silicium conduit à la formation de gouttelettes et l'obtention d'un film homogène est impossible.

Les échantillons sont ensuite traités dans les post-décharges de plasma Ar/N<sub>2</sub> ou Ar/O<sub>2</sub> (puissance micro-ondes 500 W, 10 Nlm Ar, 1 Nlm N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>). L'échantillon est placé sur un disque mis en rotation à une distance de 105 mm de la partie inférieure du guide d'ondes permettant de limiter la température de traitement<sup>a</sup> en réduisant le temps de contact de l'échantillon et de la post-décharge ainsi que le contrôle du temps de traitement. Un passage de l'échantillon dans la post-décharge correspond à un temps de traitement de 0,22 s.

## II. 2. Angle de contact

Afin de suivre l'évolution de la surface d'un échantillon engendrée par un traitement en post-décharge, on procède à la mesure de l'angle de contact formé par une goutte d'eau désionisée sur sa surface. On détermine la valeur de l'angle de contact pour deux échantillons de référence. Le premier échantillon est un substrat de silicium recouvert d'un film mince d'acide stéarique n'ayant pas subi de traitement plasma (correspondant donc à un temps de traitement nul). La valeur de l'angle de contact est  $\theta_{AS} = 88 \pm 3^\circ$ . La seconde référence est un échantillon de silicium sans dépôt d'acide stéarique, après nettoyage aux ultrasons. L'angle de contact est  $\theta_{Si} = 52 \pm 3^\circ$ . La Figure IV-15 représente l'évolution de l'angle de contact pour un film d'acide stéarique déposé sur silicium et traité dans les post-décharges Ar/N<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub> en fonction du temps de traitement.

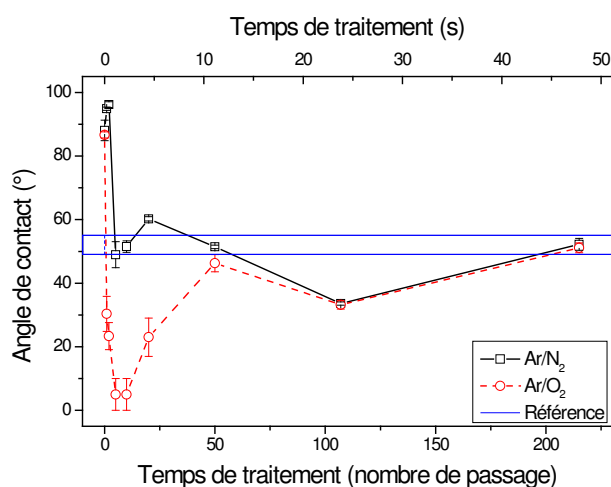


Figure IV-15 Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau désionisée sur un film d'acide stéarique en fonction du temps de traitement dans les post-décharges Ar/N<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub>.

Pour les temps de traitement courts, typiquement inférieurs à 0,5 s, on remarque que l'angle de contact présente des valeurs et des évolutions différentes suivant que le traitement est effectué

<sup>a</sup> La température de traitement n'est pas constante durant le traitement. La température, mesurée à l'aide d'un thermocouple juste après traitement, varie de la température ambiante (lorsque l'échantillon ne réalise qu'un seul passage dans la post-décharge) à une température maximale se stabilisant autour de 450 K environ.

dans une post-décharge Ar/N<sub>2</sub> ou dans une post-décharge Ar/O<sub>2</sub>. En effet, dans le cas de l'azote, l'angle croît tout d'abord, conduisant à un caractère hydrophobe de la surface, puis diminue vers des valeurs comparables à  $\theta_{Si}$  alors que dans le cas de l'oxygène, la valeur de l'angle de contact chute à approximativement zéro, conduisant à une surface au caractère fortement hydrophile, puis augmente à nouveau. Pour des temps de traitement plus longs, typiquement supérieurs à 10 s, les deux types de traitements donnent des valeurs d'angle de contact similaires. Elles sont, de plus, comparables à la valeur de l'angle de contact obtenue sur le silicium nettoyé par ultrasons.

Ces résultats peuvent être interprétés qualitativement et permettent de poser les hypothèses suivantes : durant les premières secondes de traitement, les différents processus chimiques induits par les deux types de traitement agiraient différemment sur la molécule d'acide stéarique (décomposition de la molécule ? fonctionnalisation ? ...). Puis, pour des temps de traitement plus longs, la surface de l'échantillon serait suffisamment nettoyée, quel que soit le type de traitement, de façon comparable à celle de l'échantillon nettoyé par ultrasons. C'est ce que nous allons vérifier par la suite.

### II. 3. XPS

Afin de déterminer le niveau de propreté de surface obtenu après les traitements en post-décharge, nous avons procédé à des mesures XPS sur les échantillons. Le Tableau IV-5 présente la composition élémentaire d'échantillons de référence et de films d'acide stéarique après différents temps de traitement dans les post-décharges Ar/N<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub>. Pour l'échantillon de silicium nettoyé par ultrasons et correspondant à la référence dite « propre », on constate la présence de carbone à sa surface en proportion non négligeable, provenant d'une couche de contamination. L'échantillon présente également une couche d'oxyde natif à sa surface dont l'épaisseur est estimée à environ  $1,0 \pm 0,1$  nm à partir du spectre haute résolution du pic Si 2p (voir Figure IV-16) [104; 105]. Concernant le film d'acide stéarique, en théorie, le spectre XPS devrait permettre de déterminer une composition élémentaire de 90% de carbone et 10% d'oxygène (pour rappel, la formule brute de l'acide stéarique est C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>). En pratique, on constate que le dépôt d'acide stéarique par spin-coating n'est pas homogène et ne couvre pas toute la surface du substrat puisque que le silicium apparaît dans le spectre de l'échantillon de référence et que les proportions de carbone et d'oxygène sont voisines de celles théoriques correspondant à la molécule de base. Le faible écart observé peut être expliqué ainsi : puisque le spectre XPS laisse apparaître le pic du silicium provenant du substrat, on collecte également des photoélectrons provenant des atomes d'oxygène de la couche d'oxyde natif ainsi que des atomes de carbone de la couche de contamination.

Tableau IV-5 Evolution de la composition élémentaire d'un film d'acide stéarique déposé sur silicium en fonction du temps de traitement en post-décharge Ar/N<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub>.

Echantillon	Si (at.%)	C (at.%)	O (at.%)	N (at.%)	
Référence Si <sup>a)</sup>	55	11	33,5	≈0,5	
Référence Si + acide stéarique <sup>b)</sup>	≈1,5	91,5	7	-	
Ar/N <sub>2</sub>	0,44 s	≈1,5	87	10	≈1,5
	2 s	3,5	86	9	≈1,5
	6 s	≈0,5	85	14	≈0,5
Ar/O <sub>2</sub>	0,44 s	7,5	70	22	≈0,5
	2 s	≈1	80,0	18,5	≈0,5
	6 s	48	15	36,5	≈0,5

<sup>a)</sup> Substrat de silicium après nettoyage ultrasonique sans dépôt d'acide stéarique

<sup>b)</sup> Film d'acide stéarique sur substrat de silicium sans traitement en post-décharge ( $t = 0$  s)

Pour les échantillons ayant subi un traitement en post-décharge, malgré des problèmes de reproductibilité dus à certains paramètres de la préparation de l'échantillon (quantité d'acide stéarique déposée par spin-coating, homogénéité du dépôt, ...) et du traitement du film (atmosphère ambiante, homogénéité du traitement, ...) que l'on ne contrôle pas aisément, les proportions de carbone et de silicium à la surface des échantillons montrent que :

- Les traitements en argon-azote sont assez peu efficaces pour le nettoyage de la surface puisque quel que soit le temps de traitement, la quantité de carbone reste comparable à celle de l'échantillon n'ayant pas subi de traitement.
- Dans le cas des mélanges argon-oxygène, la proportion de carbone est fortement réduite jusqu'à obtenir une composition élémentaire, pour un temps de traitement de 6 s, comparable à la référence nettoyée par ultrasons. De plus, l'épaisseur d'oxyde déterminée pour cet échantillon est  $1,1 \pm 0,1$  nm, ce qui est comparable à celle de la référence nettoyée par ultrasons.

Pour ces temps de traitement courts, les post-décharges Ar/O<sub>2</sub> sont donc plus efficaces pour le nettoyage de l'acide stéarique que celles en mélange Ar/N<sub>2</sub>. Dans le cas de l'azote, on remarque de plus la présence, dans des quantités faibles mais significatives, d'azote à la surface. Ceci résulte très certainement d'une fonctionnalisation de la molécule d'acide stéarique mais le faible rapport signal/bruit induit par la faible quantité d'azote ne permet pas d'identifier comment l'azote est lié à la molécule.

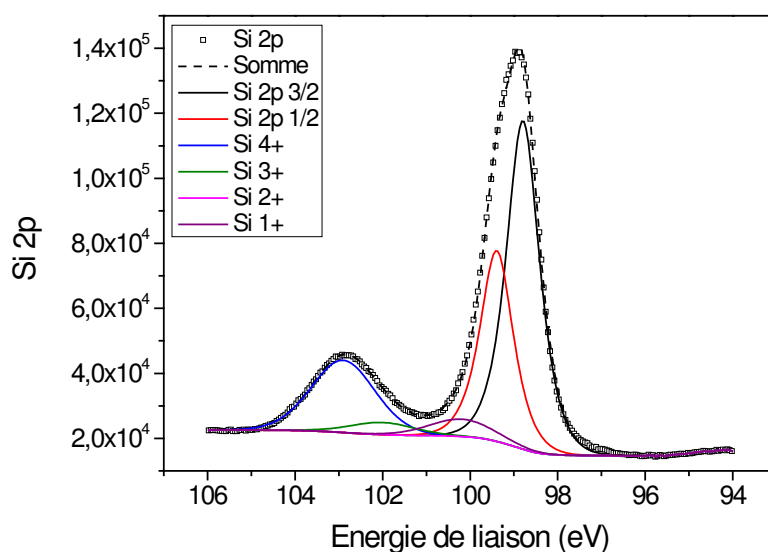


Figure IV-16 Spectre XPS du pic Si 2p de l'échantillon de Si nettoyé dans des bains ultrasons successifs d'éthanol et d'acétone. Les composantes métalliques Si 2p  $\frac{1}{2}$  et Si 2p  $\frac{3}{2}$  sont séparés de 0,6 eV. Les composantes oxydes Si 4+, Si 3+, Si 2+ et Si 1+ sont séparées de 0,9 eV.

Le spectre XPS haute résolution du pic C 1s permet d'obtenir des informations sur l'évolution de l'environnement chimique des atomes de carbone à travers l'évolution de ses différentes composantes. Un exemple de fit du pic C 1s est donné en Figure IV-17. La composante aliphatique C-C/H est positionnée à une énergie de liaison de 285 eV. Les autres composantes sont attribuées [106] aux liaisons C-O (+ 1,5±0,1 eV), C=O (+ 3±0,1 eV) et O=C-O (+ 4,3±0,1 eV), que ce soit COOH, COOR ou COOI. Les largeurs totales à mi-hauteur sont de 1,5±0,2 eV.



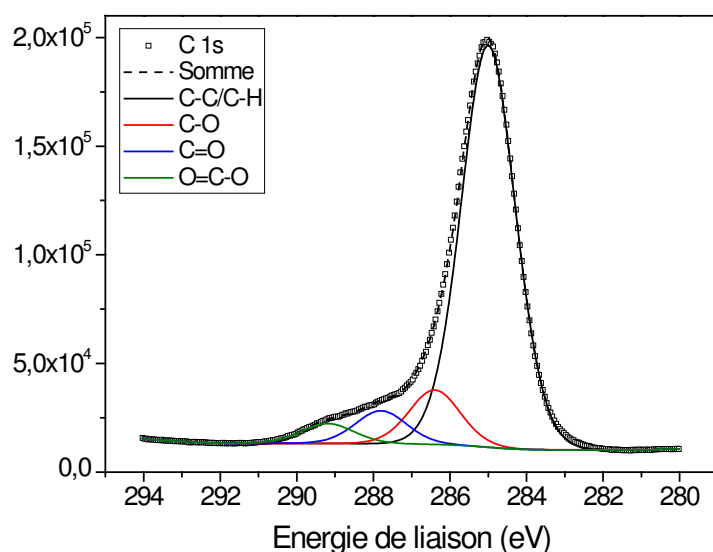
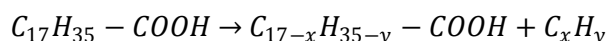


Figure IV-17 Désommmation du pic XPS C 1s pour un échantillon de silicium recouvert d'un film d'acide stéarique ayant subi un traitement de 2 s dans une post-décharge Ar/N<sub>2</sub>.

La Figure IV-18 montre l'évolution de l'aire relative des pics des différentes composantes du pic XPS C 1s en fonction du temps de traitement dans les post-décharges Ar/N<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub> d'un film d'acide stéarique déposé sur un substrat de silicium. Sur cette figure, un pourcentage de 100 correspond à l'aire totale du pic C 1s. On peut voir sur cette figure, dans le cas des traitements Ar/O<sub>2</sub>, un accroissement de la quantité relative d'atomes de carbone liés à un ou deux atomes d'oxygène. Un résultat comparable a été constaté par Li *et al.* [107] dans le cas du nettoyage de feuille d'aluminium recouverte d'un film d'huile industrielle par un plasma basse pression d'oxygène, montrant que l'intensité de la composante aliphatique décroît plus rapidement que celles des composantes oxydées. Pour les traitements Ar/N<sub>2</sub>, ce phénomène est également visible mais à un niveau moindre. Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à l'origine de l'augmentation des quantités relatives d'atomes de carbone oxydés. La première est que le traitement plasma peut conduire à la fonctionnalisation de la molécule d'acide stéarique par greffage d'un atome d'oxygène grâce à l'oxygène atomique présent en post-décharge formé dans la décharge ou dans la post-décharge à partir de l'oxygène moléculaire de l'air ambiant. La seconde hypothèse est que le traitement plasma conduit à la fragmentation de la chaîne aliphatique linéaire de la molécule d'acide stéarique conduisant à la formation d'un acide carboxylique de plus faible masse et d'un radical alkyle volatil (Eq. 64).



Eq. 64

La fonction acide carboxylique restant à la surface possède alors une quantité plus faible d'atomes de carbone, la quantité relative d'atomes de carbone oxydés à la surface de l'échantillon augmente

en conséquence. Nous verrons que les mesures de spectrométrie de masse corroborent cette seconde hypothèse.

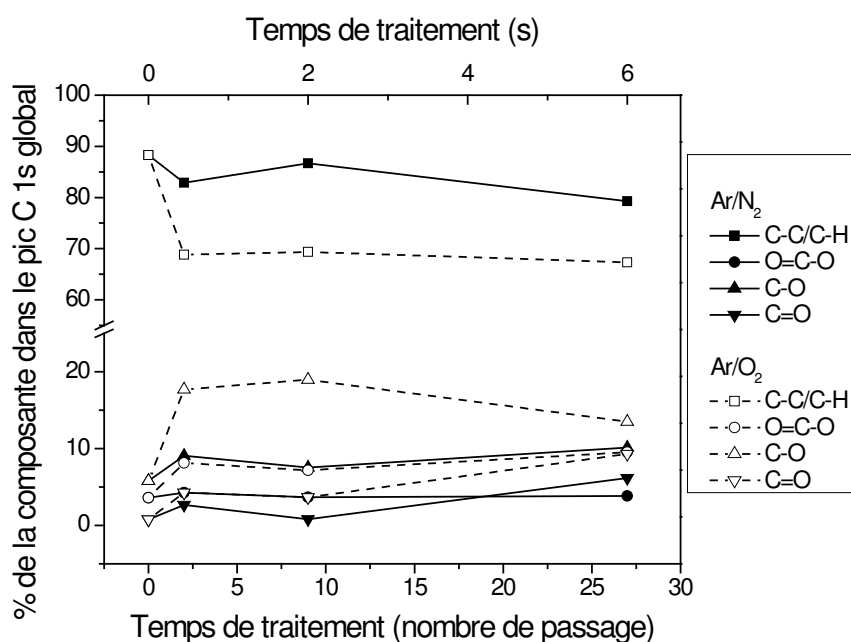


Figure IV-18 Evolution des composantes du pic XPS C 1s en fonction du temps de traitement d'un film d'acide stéarique déposé sur silicium par une post-décharge Ar/N<sub>2</sub> ou Ar/O<sub>2</sub>.

## II. 4. Spectrométrie de masse

Afin de déterminer la nature des modifications chimiques apportées sur le film d'acide stéarique lors de son traitement en post-décharge, des mesures de spectrométrie de masse ont été réalisées. Trois types d'échantillons sont considérés : un échantillon de référence avec un film d'acide stéarique déposé sur silicium et non-traité ainsi que deux échantillons ayant subi un traitement de 2 s dans une post-décharge Ar/N<sub>2</sub> ou Ar/O<sub>2</sub>. Ce temps de traitement est choisi car il correspond dans chacun des cas à un état de surface partiellement nettoyé et contenant donc une quantité suffisamment importante de produits issus de l'interaction entre l'acide stéarique et les espèces réactives des post-décharges.

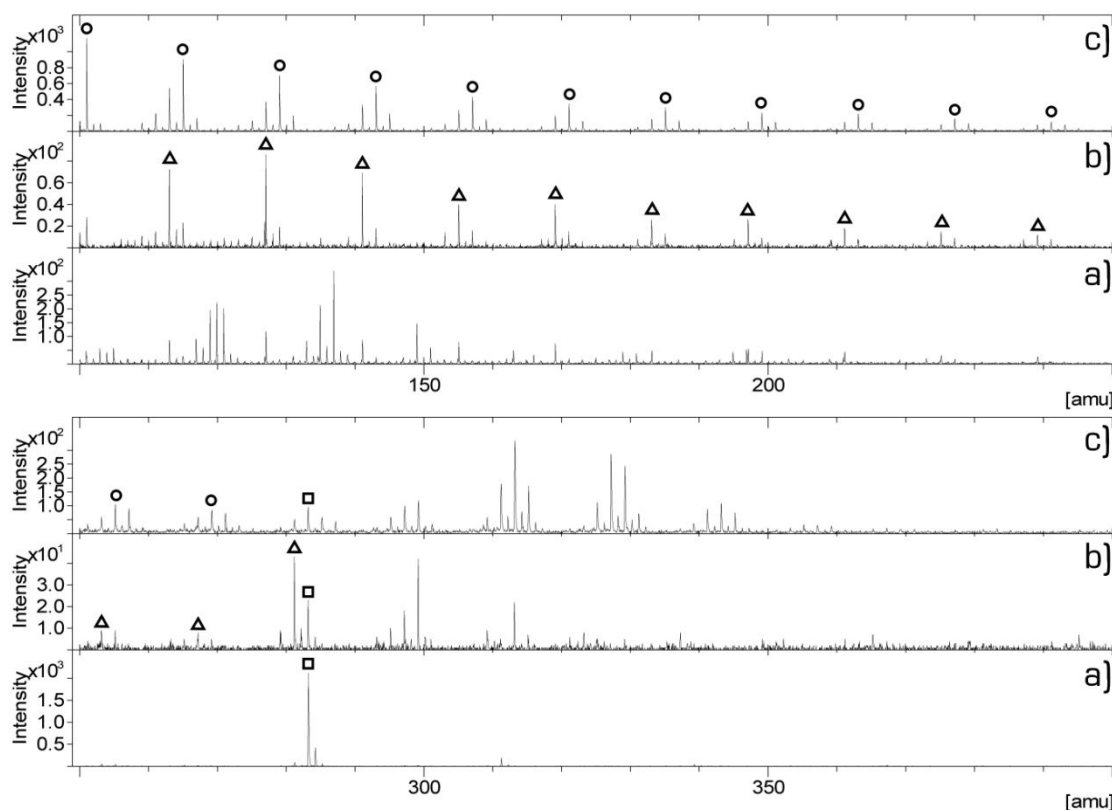


Figure IV-19 Spectres ToF-SIMS des ions négatifs collectés à partir d'un film d'acide stéarique déposé sur silicium a) non-traité, b) après un traitement de 2 s dans une post-décharge Ar/N<sub>2</sub> et c) après un traitement de 2 s dans une post-décharge Ar/O<sub>2</sub>.

□ : ion stéarate C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>

O : ions carboxylates C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>

△ : ions carboxylates contenant une insaturation C<sub>n</sub>H<sub>2n-3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>

La Figure IV-19 représente les spectres ToF-SIMS en ions négatifs obtenus pour un film d'acide stéarique juste après son dépôt sur le substrat de silicium et après un traitement de 2 s dans une post-décharge Ar/N<sub>2</sub> ou Ar/O<sub>2</sub>. Pour l'échantillon n'ayant pas subi de traitement en post-décharge (Figure IV-19-a), le principal ion observé est l'ion stéarate CH<sub>3</sub>-[CH<sub>2</sub>]<sub>16</sub>-COO<sup>-</sup> avec un rapport masse sur charge m/z = 283,26 uma (identifié par un symbole carré). A m/z = 311,35 apparaît également l'ion C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>Si<sup>-</sup>, indiquant la formation d'une liaison chimique entre la fonction acide carboxylique et le substrat. Miller *et al.* [103] observent également un ion similaire pour des dépôts d'acide stéarique réalisés sur un substrat d'or (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>Au<sup>-</sup> dans leur cas).

Pour les deux échantillons traités en post-décharge (Figure IV-19-a et b), on s'aperçoit que l'intensité relative de l'ion stéarate diminue clairement. Bien que le ToF-SIMS ne soit pas une technique quantitative en raison de l'effet de matrice [108], ce résultat peut tout de même être qualitativement attribué à une diminution de la quantité d'acide stéarique à la surface du silicium

sous l'action des traitements en post-décharge. Pour les deux mélanges gazeux, on voit apparaître sur les spectres respectifs une série de pics séparés les uns des autres par  $\Delta m/z = 14$  uma. Dans le cas de l'oxygène, cette série de pics a pour origine l'ion stéarate (voir les symboles circulaires). Cette série de pics est également présente sur l'échantillon de référence, mais avec des intensités plus faibles (relativement à celle de l'ion stéarate). Ainsi, cette série de pics est en partie attribuable à la fragmentation de la molécule d'acide stéarique due au bombardement ionique utilisé pour l'analyse. Toutefois, les intensités relatives de ces pics par rapport à celle de l'ion stéarate sont plus importantes dans le cas du traitement Ar/O<sub>2</sub>. Cette différence dans les intensités relatives est considérée comme représentative d'une modification de la surface de l'échantillon par le plasma. L'écart  $\Delta m/z = 14$  uma peut être donc attribué pour une autre partie à la perte de groupements CH<sub>2</sub> dans la molécule. Les différents pics de la série correspondent alors à des ions carboxylates CH<sub>3</sub>-[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-COO<sup>-</sup> contenant un nombre variable d'atomes de carbones.

Dans le cas du traitement en mélange argon-azote, la série de pics espacés de  $\Delta m/z = 14$  uma n'a pas pour origine l'ion stéarate mais un ion dont le rapport masse sur charge est environ  $m/z = 281,25$  uma (voir les symboles triangulaires), soit un écart  $\Delta m/z \approx 2,01$  uma. Avec la résolution en masse due à la technique d'analyse, l'incertitude sur la masse réelle de l'ion est de  $\pm 0,03$  uma. Cette incertitude ne permet pas une identification évidente de l'ion. Toutefois, plusieurs hypothèses peuvent être formulées :

- Comme cet écart apparaît dans le cas des traitements azote, on serait tout d'abord amené à penser que le traitement pourrait conduire à la perte d'un atome d'oxygène de l'acide stéarique et à sa substitution par un atome d'azote. Ceci conduirait à un écart entre les deux ions  $\Delta m/z = 1,99184$  uma.
- La substitution d'un atome d'oxygène par un radical CH<sub>2</sub> pourrait également être envisagée et conduirait à un écart  $\Delta m/z = 1,97926$  uma.
- La création d'une double liaison C=C dans la chaîne linéaire de l'acide stéarique pourrait se produire, conduisant à la perte de deux atomes d'hydrogène et un écart  $\Delta m/z = 2,01565$  uma.

Ces différents écarts étant compris dans l'incertitude due à la technique d'analyse<sup>a</sup>, aucune des hypothèses ne peut être validée sur la seule base des résultats de la Figure IV-19.

Dans le cas des traitements en mélange argon-azote, on note également la présence de l'ion di-stéarate déprotoné C<sub>36</sub>H<sub>69</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> à  $m/z = 565,5$  uma. La présence de ce pic révèle la synthèse par réticulation de molécules de masses plus importantes lors de traitement en mélange argon-azote.

---

<sup>a</sup> La résolution en masse  $m/\Delta m$  est dépendante de la masse. Dans le cas du ToF SIMS, elle peut atteindre des valeurs de l'ordre de 10000 pour les plus performants, conduisant à une incertitude en masse de l'ordre de 0,03 uma à la masse considérée.

En complément des analyses ToF-SIMS, des mesures de spectrométrie de masse ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse à transformée de Fourier (FTMS). La FTMS présente l'avantage d'offrir une meilleure résolution en masse<sup>a</sup> que le ToF-SIMS ainsi qu'une source d'ionisation moins violente conduisant à une fragmentation moins importante de la molécule parente. Mais contrairement au ToF-SIMS, la FTMS n'est pas une analyse d'extrême surface. Les ions sont collectés sur pratiquement l'épaisseur entière du film. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons identiques à ceux analysés par ToF-SIMS.

Le premier résultat des acquisitions de spectre FTMS est la mesure plus précise de l'écart  $\Delta m/z \approx 2,01 \pm 0,03$  uma entre les ions des spectres ToF-SIMS des traitements Ar/O<sub>2</sub> et Ar/N<sub>2</sub>. Sur les spectres FTMS, on détermine un écart entre ces pics de  $2,016 \pm 0,001$  uma. Si l'on se reporte aux hypothèses exprimées précédemment, la seule hypothèse pouvant conduire à cet écart est la perte de deux atomes d'hydrogène et la création d'une double liaison C=C dans la chaîne aliphatique des acides carboxyliques.

Le second résultat est que la fragmentation observée dans les spectres ToF-SIMS est réduite, mais toujours présente sur les spectres FTMS. On en déduit que la fragmentation de l'acide stéarique n'est pas seulement due à la dégradation de la molécule par le bombardement d'ions primaires (dans le cas du ToF-SIMS) ou le flux de photons (dans le cas de la FTMS) mais que les traitements en post-décharge conduisent bien à la formation d'acides carboxyliques de plus faibles masses à partir de l'acide stéarique présent au départ sur la surface. Dans le Tableau IV-6, on peut voir un accroissement de l'intensité des ions correspondant aux acides carboxyliques de faibles masses dans le cas des traitements en post-décharge Ar/O<sub>2</sub>. Cet accroissement est également présent dans le cas des traitements Ar/N<sub>2</sub> mais de façon moins marquée. Ce résultat valide l'hypothèse faite précédemment dans l'interprétation des spectres XPS obtenus sur ces échantillons : le traitement de l'acide stéarique conduit à la création d'acides carboxyliques de plus faible masse dans les deux types de post-décharges, mais en plus grande quantité dans le cas des traitements Ar/O<sub>2</sub> par rapport aux traitements Ar/N<sub>2</sub>. Concernant la création d'acides carboxyliques contenant une double liaison C=C, les spectres FTMS mettent en évidence la présence d'ions de type C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> pour les deux mélanges gazeux, mais en quantité relative plus importante dans le cas des traitements en post-décharge Ar/N<sub>2</sub>. De plus, comme sur les spectres ToF-SIMS, on peut voir que pour le traitement azote, l'ion stéarate disparaît et que le même ion contenant une double liaison C=C apparaît.

---

<sup>a</sup> Dans le cas des analyses FTMS, la résolution peut atteindre 10<sup>6</sup> et vaut typiquement quelques 10<sup>5</sup>. L'incertitude en masse est alors d'au moins deux ordres de grandeur inférieure à celle des mesures ToF-SIMS.

Tableau IV-6 Intensités relatives des ions négatifs sur les spectres FTMS.

Echantillon	$C_nH_{2n+1}O_2^{-a)}$						$C_nH_{2n-1}O_2^{-b)}$	
	n = 18	n = 17	n = 16	n = 14	n = 12	n = 10	n = 18	n = 16
Référence <sup>c)</sup>	40,0	-	6,4	6,8	7,0	2,9	-	-
Ar/N <sub>2</sub> 2s	-	-	19,2	20,7	17,4	-	6,6	13,4
Ar/O <sub>2</sub> 2s	2,7	2,2	16,8	31,1	26,0	3,6	3,6	14,4

<sup>a)</sup> Ions carboxylates  $CH_3-[CH_2]_{n-2}-COO^-$

<sup>b)</sup> Ions carboxylates avec une double liaison C=C

<sup>c)</sup> Film d'acide stéarique sur substrat de silicium sans traitement en post-décharge

Malgré la détection d'azote à la surface des échantillons après traitements Ar/N<sub>2</sub> par XPS, aucun ion contenant un atome d'azote n'a pu être détecté sur les spectres FTMS. Pour les analyses ToF-SIMS, seuls des fragments de faible masse contenant de l'azote sont collectés (CN, HCN, NH, ...). Ces fragments confirment la présence d'azote à la surface mais, de par leur faible masse, ne permettent toutefois pas de déterminer de quelle molécule parente ils sont issus. Il est donc impossible à ce stade de déterminer sous quelle forme l'azote est greffé durant les traitements en post-décharges Ar/N<sub>2</sub>. Ceci peut être expliqué de la manière suivante : les traitements conduisent à la formation de différentes molécules contenant un/des atome(s) d'azote à la surface du film d'acide stéarique, chacune de ces molécules est présente en quantité suffisamment faible pour ne pas être détectables à l'aide de la spectrométrie de masse, mais suffisamment importante pour qu'un pic N 1s apparaisse sur les spectres XPS.

## II. 5. Conclusions

Dans les travaux présentés dans cette section, le nettoyage d'un film d'acide stéarique déposé sur un substrat de silicium à l'aide de post-décharges micro-ondes à la pression atmosphérique a été étudié. Les spectres XPS collectés à partir de ces échantillons ont pu confirmer que les post-décharges en mélange Ar/O<sub>2</sub> présentent des cinétiques de nettoyage plus importantes qu'en mélange Ar/N<sub>2</sub>. Ces spectres ont également permis d'émettre l'hypothèse de la création d'acides carboxyliques de plus faibles masses à partir de la fragmentation de l'acide stéarique. Cette hypothèse a pu être validée grâce à des analyses par spectrométrie de masse des molécules présentes à la surface de l'échantillon. Ces mesures ont également mis en évidence la formation d'insaturations dans les molécules d'acides carboxyliques modifiées.

Ces travaux ont permis de montrer l'intérêt des analyses par spectrométrie de masse pour l'étude des mécanismes réactionnels entre un composé organique et un plasma. La spectrométrie FTMS n'étant pas habituellement utilisée pour l'analyse de tels échantillons, il a été montré que sa

mise en place pour l'étude de la composition moléculaire de films solides est tout à fait justifiée, la technique étant parfaitement complémentaire avec des techniques plus classiques dans le domaine de l'analyse de surface comme le ToF-SIMS.

Cette étude a permis d'obtenir quelques informations sur les mécanismes réactionnels de nettoyage. Pour parfaire cette connaissance, il serait intéressant d'étudier le rôle de l'orientation des molécules chimisorbées à la surface des échantillons qui pourraient avoir un rôle non négligeable dans ces mécanismes, la fonction chimique soumise aux espèces réactives du plasma pouvant conduire à différentes réactions.

### III. Application Industrielle

Des essais de nettoyage par plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique ont été réalisés sur des échantillons industriels. Les analyses de surfaces sont réalisées sur deux types d'échantillons : d'une part, des échantillons de feuille d'alliage d'aluminium contaminé par une huile de laminage et d'autre part, des échantillons d'alliage d'aluminium ayant subi un dégraissage industriel par recuit thermique classique.

#### III. 1. Angle de contact

Etant donné qu'il existe une relation entre la quantité de carbone présent sur une surface d'aluminium et l'angle de contact d'une goutte d'eau désionisée à sa surface [109], des mesures d'angle de contact ont été réalisées dans un premier temps afin de qualifier qualitativement le nettoyage de la surface d'échantillons d'aluminium recouverts d'une contamination industrielle. La Figure IV-20 présente l'évolution de cet angle de contact en fonction du temps de traitement de l'échantillon dans une post-décharge Ar/N<sub>2</sub> ou Ar/O<sub>2</sub> (500 W, 10 Nlm d'Ar, 1 Nlm de N<sub>2</sub> ou de O<sub>2</sub>). Sans traitement, l'angle de contact mesuré sur l'alliage d'aluminium contaminé est de 79±4° tandis que pour l'échantillon nettoyé par recuit, l'angle de contact est de 33±3°.

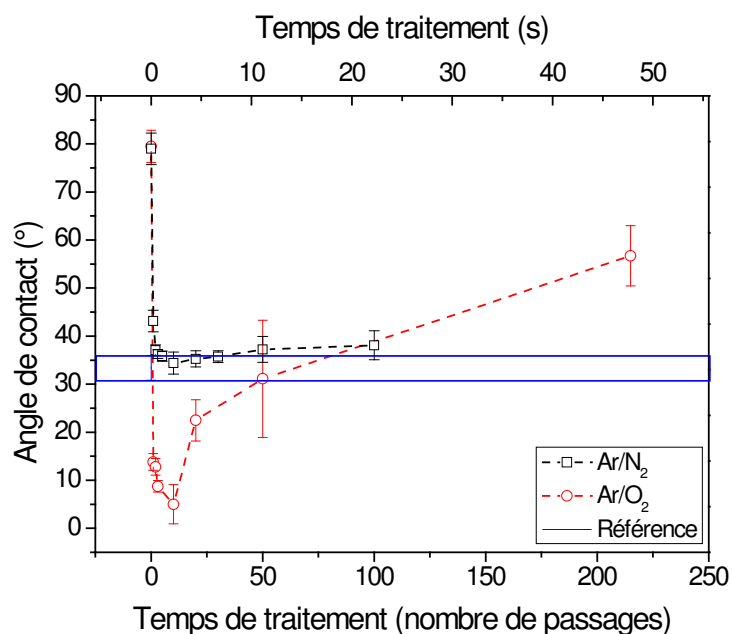


Figure IV-20 Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau désionisée sur la surface d'un échantillon d'alliage d'aluminium industriel nettoyé par post-décharge Ar/N<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub> en fonction du temps de traitement. La valeur de l'angle de contact sur un échantillon ayant subi un nettoyage industriel par recuit est donné en référence.

Dans le cas des traitements en post-décharge Ar/N<sub>2</sub>, on peut voir que, dès les premiers instants de traitement (< 2 s), l'angle de contact décroît vers des valeurs comparables à celles de l'échantillon de référence. Dans le cas de l'oxygène, cette chute est encore plus forte, laissant supposer une présence de carbone en surface de l'échantillon plus faible que sur l'échantillon nettoyé industriellement. Lorsque l'on poursuit le traitement, on remarque une nouvelle augmentation de l'angle de contact. Nous avons pu corréler cette augmentation à une augmentation de la quantité de carbone à la surface de l'échantillon par XPS. Cette augmentation est due à une limitation expérimentale : pour les temps de traitement longs, la température de l'échantillon est suffisamment élevée pour que sa fixation sur son support, réalisée par du ruban adhésif, soit endommagée et vienne polluer la surface de l'échantillon. C'est la raison pour laquelle nous ne nous intéressons ensuite qu'aux temps inférieurs à 11,1 s.

### III. 2. XPS

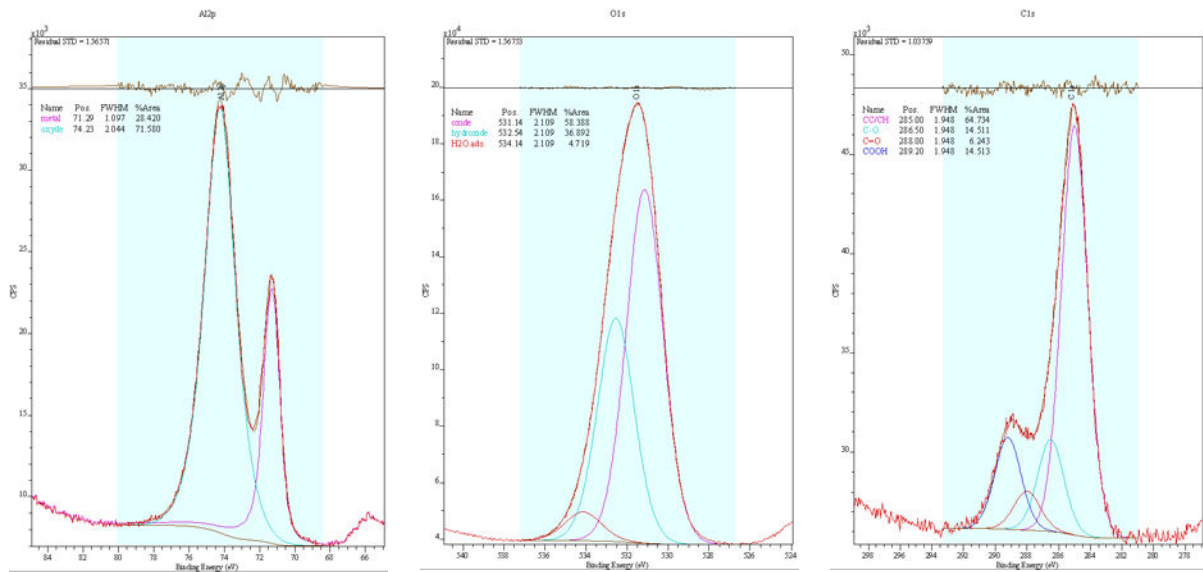
Afin de déterminer le niveau de propreté de surface des alliages d'aluminium obtenu après les traitements en post-décharge de façon quantitative, on procède à des mesures XPS sur les échantillons. La Figure IV-21 présente les spectres des pics Al 2p, O 1s et C 1s des deux échantillons de référence. La désommatation de ces pics est la suivante :



- Pour le pic Al 2p, deux composantes sont utilisées. La première correspond à l'aluminium métallique, positionnée à  $71 \pm 0,3$  eV. C'est le seul pic ayant un profil asymétrique. La seconde composante est attribuée à l'aluminium oxydé avec une énergie de liaison de  $74,1 \pm 0,2$  eV. On fixe un profil de Voigt avec un rapport gaussien/lorentzien à 70/30 pour la composante oxyde. Le rapport des aires de ces deux composantes permet de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface de l'alliage d'aluminium [110].
- Le pic O 1s est désommé à l'aide de trois composantes. Les énergies de liaison de ces trois composantes sont  $531 \pm 0,2$ ,  $532,4 \pm 0,2$  et  $534 \pm 0,2$  eV respectivement pour les composantes oxyde, l'hydroxyde et l'eau adsorbée. Les profils de ces composantes sont des Voigt avec un rapport gaussien/lorentzien de 70/30.
- Pour le pic C 1s, la composante aliphatique C-C/C-H est positionnée à une énergie de liaison de 285 eV. Les autres composantes sont attribuées aux liaisons C-O ( $+ 1,5 \pm 0,1$  eV), C=O ( $+ 3 \pm 0,1$  eV) et O=C-O ( $+ 4,3 \pm 0,1$  eV). Les largeurs totales à mi-hauteur sont de  $1,5 \pm 0,2$  eV. Les profils de ces composantes sont des Voigt avec un rapport gaussien/lorentzien de 70/30.

Le Tableau IV-7 présente la composition élémentaire des échantillons de références ainsi que celle des échantillons ayant subi un traitement en post-décharge Ar/N<sub>2</sub> ou Ar/O<sub>2</sub>. On remarque que quel que soit le temps de traitement et le mélange gazeux, les quantités relatives de carbone obtenues après traitement plasma sont inférieures à celles obtenues par nettoyage industriel. Ces post-décharges semblent donc être efficaces pour le nettoyage de ce type d'échantillons. On ne constate pas de différence de cinétique de nettoyage entre les deux types de traitement : le film de contamination organique étant de faible épaisseur (de l'ordre de quelques monocouches), il est supprimé dès les premiers instants du traitement.

Sur la Figure IV-22 est représentée l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium pour ces mêmes échantillons. Sans nettoyage, la couche d'oxyde a une épaisseur d'environ 2,7 nm. On s'aperçoit que les deux traitements en post-décharge conduisent à une augmentation de l'épaisseur de cette couche d'oxyde, avec une cinétique plus importante dans le cas de l'oxygène. Si l'on compare ces valeurs à celle de l'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue par recuit (4,7 nm), on peut voir qu'un temps de traitement minimum en post-décharge est nécessaire ( $\approx 30$  s pour l'azote et 7 s pour l'oxygène) afin d'obtenir une épaisseur identique. L'interprétation de l'allure de ces cinétiques d'oxydation est toutefois complexe. D'une part, les temps de traitement étant courts, la température de l'échantillon n'est pas constante au cours du temps. D'autre part, à ces faibles épaisseurs d'oxyde, la croissance de la couche d'oxyde ne suit pas une loi de diffusion classique en racine carré du temps (théorie de Wagner) et il faudrait tenir compte d'un effet tunnel (la neutralité électrique n'est plus valable) modifiant la croissance de la couche d'oxyde [111].

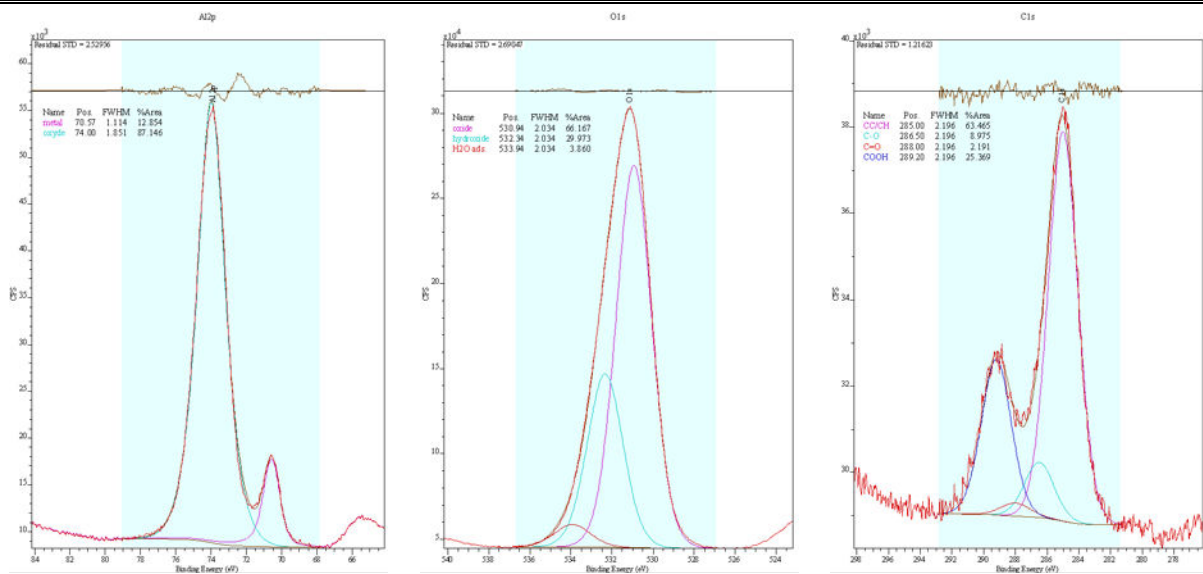


Al 2p

O 1s

C 1s

Alliage Al sans nettoyage



Al 2p

O 1s

C 1s

Alliage Al nettoyage usine

Figure IV-21 Desommission des pics XPS Al 2p, O 1s et C 1s pour les échantillons industriels de référence.

Tableau IV-7 Evolution de la composition élémentaire de la surface d'un échantillon d'alliage d'aluminium recouvert ou non d'une contamination industrielle en fonction du temps de traitement en post-décharge Ar/N<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub>.

Echantillon		Al (at.%)	O (at.%)	C (at.%)
Alliage Al sans nettoyage		37	38	25
Alliage Al nettoyage industriel		38	46	16
Ar/N <sub>2</sub>	0,44 s	44	46	10
	2,22 s	43	47	10
	11,1 s	42	48	10
Ar/O <sub>2</sub>	0,44 s	42	49	9
	2,22 s	42	49	9
	11,1 s	40	48	12

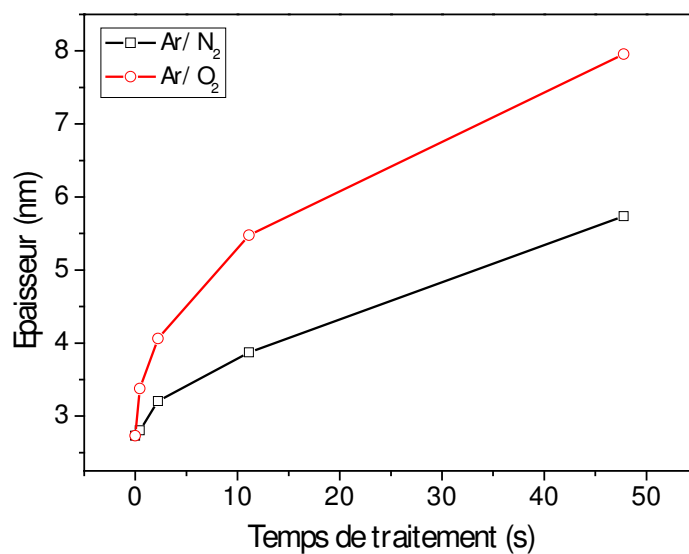


Figure IV-22 Evolution de l'épaisseur d'oxyde d'aluminium en fonction du temps de traitement au sein des post-décharges Ar/N<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub>.

### III. 3. Conclusion

De ces résultats, on conclut que l'utilisation de ces post-décharges dans des applications de nettoyage permet d'obtenir des surfaces propres avec un temps de traitement relativement court, et ce, de manière indépendante de leur oxydation.

## IV. Conclusions

Ce dernier chapitre décrit l'interaction de post-décharges de plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique avec des contaminants modèles et industriels. La capacité de ces procédés à produire une surface industrielle propre tout en offrant la possibilité de limiter l'oxydation du substrat a pu être démontrée. Toutefois, étant donnée la dimension de la zone traitée par ce type de plasma dans la configuration actuelle, la transposition au niveau industriel du procédé n'est pas encore d'actualité. Outre la dimension de la zone traitée, l'adaptation des vitesses de nettoyage aux exigences de l'industrie (vitesse de défilement d'une ligne de production par exemple) est un des critères essentiels pour toute mise en échelle de ce procédé.

Cette étude a également permis d'améliorer notre connaissance sur les interactions qui existent entre les espèces d'une post-décharge et un composé organique, même si cet aspect reste encore inachevé. L'intérêt d'outils d'analyse basés sur la spectrométrie de masse pour ce type d'étude a clairement été démontré.

Un autre phénomène pourrait également être étudié : la stabilité au cours du temps de la surface. Il serait intéressant de savoir si le traitement plasma, bien que permettant d'obtenir le niveau de propreté désiré, ne crée pas des surfaces réactives promptes à une recontamination de la surface au cours du temps plus importante que dans le cas des méthodes de nettoyage classiques.





## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Dans ces travaux, nous nous sommes intéressés à l'étude des plasmas micro-ondes générés dans une cavité résonnante fonctionnant à la pression atmosphérique dans l'argon et à leur application au nettoyage de surface. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, ces décharges présentent des propriétés particulières de filamentation et de contraction dont l'origine est loin d'être parfaitement connue. De plus, ces plasmas de faibles dimensions présentent de forts gradients de température et de composition, rendant leur étude complexe. Le recours à des techniques de caractérisation de haute résolution est nécessaire.

Nous avons mené une étude de la filamentation de ces plasmas d'argon à la pression atmosphérique à l'aide d'acquisitions en vidéo rapide. Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la puissance dissipée dans la décharge sur ce phénomène. A faible puissance, un filament unique et centré sur l'axe du tube à décharge est obtenu. Lorsque la puissance augmente, le diamètre et la hauteur du filament ainsi que la température du gaz dans le filament, déterminée à partir de la température rotationnelle de OH, évoluent linéairement avec la puissance dissipée. Ces observations sont relatives à des puissances inférieures à une puissance seuil à partir de laquelle le filament d'argon se sépare en deux. Au-delà, les dimensions du filament évoluent toujours de façon linéaire avec la puissance mais ce n'est plus le cas pour la température, d'une surface plus importante lorsque le nombre de filaments augmente accroissant alors les pertes radiatives et les pertes par conducto-convection. Une étude de la transition d'un filament à deux a été réalisée à l'aide d'un plasma en mode pulsé. Nous avons pu voir que la naissance d'un second filament résultait de plusieurs micro-filaments dont un seul ne dégénère pas et croît. Le développement d'un second filament apparaît être lié à une instabilité du champ électrique liée à une variation locale de la densité électronique. Il a été mis en évidence un effet mémoire créé par la persistance d'un canal occupé par une post-décharge une fois la puissance micro-ondes coupée. Finalement, un modèle électromagnétique 2D de la cavité résonnante micro-ondes a été réalisé. Il a permis de montrer l'influence de la fréquence de collisions élastiques électron-neutre et de la densité électronique sur la transition de un à deux filaments. Il serait intéressant pour la suite de ces travaux de considérer le cas du mélange d'autres gaz rares, de façon à valider le rôle supposé de la température électronique sur ces phénomènes. De plus, une détermination de cette grandeur et de son évolution fourniraient des indications précieuses pour améliorer notre compréhension de ces phénomènes.

Afin de mieux comprendre ces plasmas filamentaires, nous avons entrepris une caractérisation d'un plasma micro-ondes d'argon composé d'un filament unique par absorption laser depuis le niveau métastable  $4s[3/2]_2$ . Nous avons pu voir la difficulté expérimentale que représentait la caractérisation d'un objet de faibles dimensions en raison de la relativement faible

intensité des signaux d'absorption. Outre l'élargissement naturel, dans ces décharges, avec les conditions expérimentales utilisées, l'élargissement Stark est également négligeable devant les autres sources d'élargissement, conduisant à la détermination d'une borne supérieure de la valeur de la densité électronique de l'ordre de quelques  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Le profil de la raie d'absorption présente un élargissement van der Waals et un élargissement Doppler. Nos mesures présentent un écart sur la valeur de l'élargissement van der Waals par rapport à sa valeur théorique. Plusieurs hypothèses ont été formulées pour justifier cet écart sans toutefois l'expliquer. Des mesures d'absorption pour un plasma d'argon pulsé en fonction de la quantité d'oxygène introduite sous forme de traces ont également été réalisées. Nous avons pu mettre en évidence l'influence des impuretés d'oxygène sur le temps caractéristique de la décroissance des métastables d'argon en post-décharge. A partir de ces travaux et pour une meilleure compréhension de la physique de ces décharges, deux choses apparaissent nécessaires. Premièrement, l'obtention de mesures de plus grande précision sera indispensable. Sans un meilleur rapport signal sur bruit, la déconvolution des profils d'absorption où les élargissements Doppler et van der Waals sont du même ordre de grandeur conduit à une incertitude importante sur la valeur de la température des neutres. De plus, pour obtenir l'évolution de la densité des métastables de l'argon lors d'un pulse, il nous faudra une connaissance préalable de la variation temporelle du diamètre du filament, c'est-à-dire de la longueur d'absorption.

A l'issue de ces aspects concernant la physique et le comportement de ces décharges, l'application de ces plasmas d'argon au nettoyage de surface a été étudiée. Dans cette étude, de l'azote ou de l'oxygène est ajouté au flux d'argon et le traitement d'un composé organique est réalisé dans la post-décharge issue de ces plasmas. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'interaction de ces post-décharges avec un volume important d'un composé organique liquide à travers des mesures de cinétique de perte de masse. Nous avons pu constater dans ce cas précis que les cinétiques pouvaient être d'un ordre de grandeur supérieures à celles obtenues dans un four à température comparable. Toutefois, cette augmentation n'est pas due à un rôle chimique du plasma ou de sa post-décharge. C'est l'addition d'un flux gazeux en plus de la température de traitement qui conduit à cette augmentation de cinétique, principalement due à l'évaporation. Le recours à un procédé plasma n'est donc pas justifié pour la dégradation d'un volume important de composé organique très volatile, une solution technologique simple et sans plasma permet d'obtenir des cinétiques aussi importantes. Le cas d'un film mince chimisorbé, où l'interaction avec la surface conduit à des forces d'adhésion plus importantes, est également étudié. Nous avons pu observer les modifications apportées à un film d'acide stéarique déposé sur un substrat de silicium à l'aide d'analyses de surface par spectrométrie de masse (ToF-SIMS et FTMS). Ces mesures nous ont permis d'améliorer nos connaissances concernant les mécanismes en jeu lors de l'interaction d'une post-décharge avec la molécule d'acide stéarique. Nous avons pu mettre en évidence la compétition qui existe entre la fonctionnalisation et la dégradation de la molécule en fonction du mélange gazeux. Les post-décharges en mélange argon-oxygène conduisent à un nettoyage relativement efficace,



notamment dans le cas d'une surface d'alliage d'aluminium recouverte d'une contamination d'huile de laminage tout en ayant la possibilité de contrôler l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde présente en surface.

Les perspectives à ces travaux sont multiples. Concernant l'étude de la filamentation des plasmas micro-ondes d'argon, l'utilisation d'une caméra rapide intensifiée nous permettrait d'accroître la résolution temporelle et ainsi de visualiser l'évolution du filament principal lors de l'amorçage du plasma et lors de la post-décharge. L'addition d'une petite quantité de krypton dans le flux d'argon permettrait également de modifier la température électronique au sein de la décharge et ainsi d'étudier son influence. La caractérisation d'un filament d'argon par absorption laser peut être améliorée de façon significative avec un dispositif expérimental permettant d'obtenir des signaux d'absorption de meilleure qualité, mettant en œuvre par exemple des acquisitions avec multiples passages du laser dans le filament. L'étude des mécanismes d'interaction entre les post-décharges micro-ondes et un composé organique modèle nécessitera tout d'abord un meilleur contrôle de la reproductibilité des paramètres opératoires. Le premier point sera la réalisation d'un film organique de façon plus reproductible et homogène que le dépôt par spin-coating avec, par exemple, le recours à des techniques de dépôt sous vide. Une étude de l'interaction de ces films avec des post-décharges à pression réduite sera sans doute nécessaire pour observer l'évolution temporelle de la surface à l'aide des techniques d'analyse basées sur la spectrométrie de masse, les cinétiques étant moins rapides à pression réduite qu'à pression atmosphérique. De plus, le recours à des plasmas à basse pression permettra de limiter et contrôler la température de traitement et d'étudier son influence sur les mécanismes réactionnels.



## Annexe A

### Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyses

Cette première annexe décrit les dispositifs expérimentaux utilisés lors de ces travaux et présente succinctement les différentes techniques d'analyses qui ont été employées.

#### Génération du plasma

Le procédé plasma utilisé dans cette étude est présenté Figure A-1. Il est constitué de différentes parties, décrites en détail dans les paragraphes suivants.

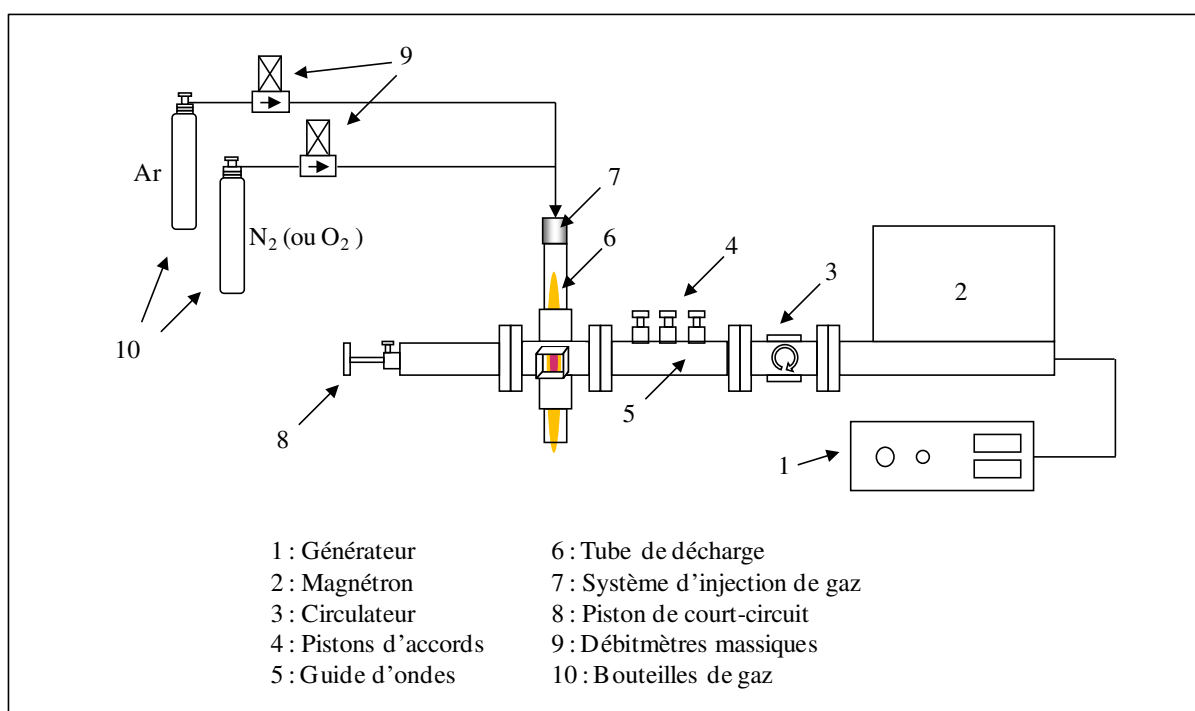


Figure A-1 Schéma descriptif du dispositif expérimental de création du plasma et du traitement d'échantillons.

#### *La cavité résonnante*

Le plasma est créé au sein d'une cavité résonnante micro-ondes. Le principe de fonctionnement de ce dispositif repose sur la création d'une onde stationnaire à l'intérieur d'une cavité de façon à amplifier le champ électrique et obtenir un champ électrique maximal. C'est ce que l'on appelle la résonance de la cavité. Grâce au piston de court-circuit et aux trois pistons d'accords,

on accorde la cavité de façon à situer ce maximum de champ électrique au niveau du tube à décharge.

Le générateur et le magnétron associé qui ont été utilisés fonctionnent à la fréquence de 2,45 GHz et peuvent délivrer une puissance maximale de 1200 W. Ils proviennent de la société SAIREM (réf : GMP 12 KE/D).

Le circulateur est une charge d'eau qui permet d'absorber la puissance réfléchie par la cavité résonnante, lorsqu'elle est non-nulle, afin de protéger le magnétron.

Le guide d'ondes est un guide d'ondes standard de type WR-340.

Le tube à décharge est en silice fondue. Son diamètre externe est de 30 mm. Ayant une température de fusion de l'ordre d'environ 2000 K, c'est souvent l'élément qui limite la puissance maximale injectée dans le plasma si l'on veut préserver son intégrité. Un flux d'air comprimé est injecté à l'intérieur du guide d'ondes pour refroidir le tube à décharge et ainsi augmenter la puissance maximale utilisable sans endommagement de ce dernier.

#### *L'alimentation en gaz*

Les gaz utilisés sont fournis par la société Air Liquide. L'argon et l'azote sont de puretés 99,999 % (ALPHAGAZ 1) et l'oxygène de pureté 99,9999 % (ALPHAGAZ 2). L'alimentation en gaz et le contrôle des débits de gaz sont réalisés à l'aide de débitmètres massiques Air Liquide. Pour l'argon, le débit maximal est de 10 Nlm<sup>a</sup> et pour l'azote (ou l'oxygène) de 1 Nlm. Les sorties des débitmètres sont ensuite raccordées au système d'injection où le mélange des gaz est réalisé.

#### *Injection et contrôle de l'hydrodynamique*

Au système d'injection des gaz a été ajouté un petit moteur à courant continu mettant en rotation une pale qui permet d'ajouter au flux gazeux une composante azimutale (voir Figure A-2). L'utilisation de ce système permet d'avoir un meilleur contrôle des décharges et une meilleure stabilité [2].

---

<sup>a</sup> Nlm : Normaux litres par minute, litres par minute en conditions normales de température et de pression (273 K, 1 atm)

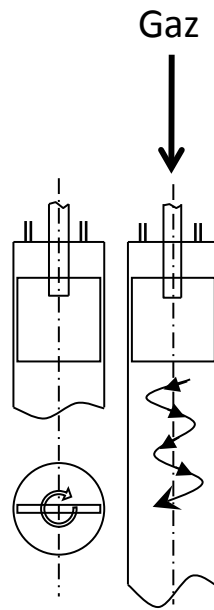
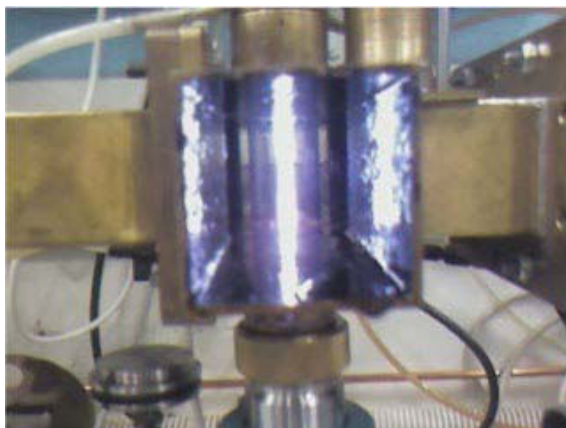
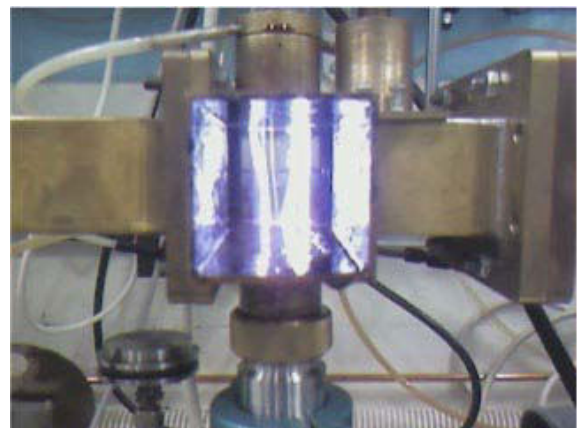


Figure A-2 Dispositif d'injection des gaz.

Comme le montre la Figure A-3 dans le cas des plasmas d'argon, sans changer les paramètres expérimentaux, une décharge composée de plusieurs filaments instables ou d'un seul filament stable peut être obtenue suivant que l'on utilise cette pale ou non. Pour toutes les expériences menées dans cette thèse, la pale est utilisée à une vitesse constante de l'ordre de 4000 tr/min.



a) Pale ON



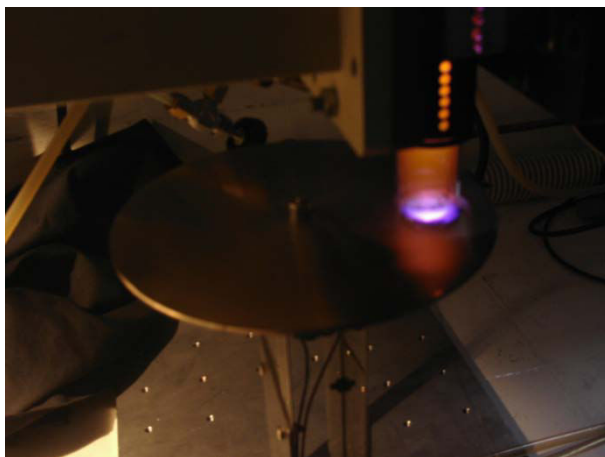
b) Pale OFF

Figure A-3 Exemple de contrôle de la décharge à l'aide de la pale. Cas d'un plasma d'argon.

### *Le dispositif porte-échantillon*

Un porte-échantillon composé d'un moteur à courant continu et d'un disque est utilisé afin de réaliser un traitement discontinu de l'échantillon posé sur le disque mis en rotation sous la post-décharge en sortie du tube à décharge. Le but du traitement discontinu est de limiter la température de traitement de l'échantillon. En effet, pour un échantillon immobile dans la post-décharge, la température atteint rapidement une température supérieure à 1000 K.

Ce dispositif est également utilisé pour le traitement des composés organiques en volume. Pour cela, un trou est percé dans le disque, lui-même placé entre un creuset – contenant le composé organique – et la post-décharge. La Figure A-4 montre cette utilisation lors du traitement d'une huile industrielle par une post-décharge argon-azote (couleur orangée). On remarque l'interaction lumineuse bleue-blanche entre la post-décharge et l'huile due à l'émission, entre autres, des radicaux CN et C<sub>2</sub>.



*Figure A-4 Traitement d'huile industrielle en creuset à l'aide du système porte-échantillon.*

### *Dispositif pour la caractérisation du plasma*

Pour toutes les expériences liées à la caractérisation du plasma (présentées dans les paragraphes suivants), le dispositif porte-échantillon est supprimé et la sortie du tube à décharge est reliée à un système de pompage primaire, munie d'une soupape. Ceci permet de réaliser un premier pompage de l'air ambiant présent dans le tube avant l'amorçage du plasma puis, en contrôlant la vitesse de pompage à l'aide d'une vanne quart de tour, de travailler en atmosphère contrôlée dans une gamme de pression de quelques millibars jusqu'à la pression atmosphérique. L'intérêt principal de ce système est de pouvoir s'affranchir des contaminations dues à l'air ambiant.

## Caractérisation du plasma

Cette section décrit brièvement les différents outils de diagnostic utilisés pour la caractérisation du plasma.

### *Spectroscopie d'émission optique*

Le nombre d'ouvrages scientifiques présentant cette technique de caractérisation étant relativement important, il n'en sera pas présenté ici un descriptif détaillé. Le lecteur pourra se reporter à l'article de Fantz [112] et aux différentes références qu'il cite.

La spectroscopie optique d'émission est l'une des techniques les plus utilisées dans le diagnostic des plasmas [82]. L'émission lumineuse produite par le plasma dans le domaine du visible est une source considérable d'informations relatives au plasma lui-même. En effet, dans un plasma, les espèces (atomes, molécules ou ions) excités (par impact électronique, ...) dans un certain niveau énergétique  $u$  peuvent se désexciter vers un niveau inférieur  $l$  en émettant un photon :

$$\left(\frac{dN_u}{dt}\right)_{ul} = -A_{ul} \cdot N_u \quad \text{Eq. 65}$$

ou, si l'on prend en compte les différents niveaux inférieurs :

$$\left(\frac{dN_u}{dt}\right) = -\left(\sum_{l < u} A_{ul}\right) \cdot N_u \quad \text{Eq. 66}$$

avec  $N_u$  la densité du niveau  $u$  (en  $m^{-3}$ ),  $t$  le temps (en s), et  $A_{ul}$  la coefficient d'Einstein d'émission spontanée<sup>a</sup> du niveau  $u$  vers le niveau  $l$  (en  $s^{-1}$ ).

Si le plasma est isotrope, l'émissivité du plasma s'écrit :

$$\varepsilon_{ul} = \frac{h \cdot \nu_{ul}}{4\pi} A_{ul} \cdot N_u \quad \text{Eq. 67}$$

où  $h$  est la constante de Planck ( $h = 6,626068 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et  $\nu_{ul}$  est la fréquence du photon émis en  $s^{-1}$ .  $\nu_{ul}$  est reliée aux énergies des niveaux supérieurs et inférieurs de la transition par :

$$\Delta E = E_u - E_l = h \cdot \nu_{ul} \quad \text{Eq. 68}$$

<sup>a</sup> que l'on appelle souvent probabilité de transition d'émission spontanée.

La longueur d'onde associée à cette transition est :

$$\lambda_{ul} = \frac{c}{\nu_{ul}} \quad \text{Eq. 69}$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière ( $c = 299\,792\,458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et  $\lambda_{ul}$  est exprimé en m.

Comme le montre l'Eq. 67, le spectre émis par le plasma permet de remonter à des informations concernant les niveaux supérieurs des transitions.

La lumière émise par le plasma est collectée à l'aide d'une fibre optique, puis est analysée spectralement grâce à un monochromateur de focale 550 mm (Jobin Yvon TRIAX 550) muni d'un réseau de diffraction de 100 traits/mm blasé à 450 nm et de deux réseaux de diffraction de 1200 traits/mm blasés à 250 nm pour l'un et 500 nm pour l'autre. Le détecteur utilisé est une matrice CCD de 1024x256 pixels (CCD 3000 – Jobin Yvon).

L'identification des différentes raies d'émission est réalisée à l'aide de deux bases de données différentes : pour les raies atomiques, la base de données en ligne du National Institute of Standards and Technology [113] et pour les bandes moléculaires, l'ouvrage de Pearse et Gaydon [114].

Outre l'identification des espèces présentes dans le plasma et la post-décharge, la spectroscopie d'émission optique est également utilisée pour déterminer les températures rotationnelles de certaines bandes moléculaires (voir annexes B et C).

#### *Absorption par diode laser*

Parallèlement à l'émission spontanée présentée ci-dessus, une espèce du plasma dans un niveau énergétique  $l$  peut également absorber un photon de fréquence  $\nu_{ul}$  pour atteindre le niveau supérieur  $u$ . Cette transition est alors décrite par la relation :

$$\frac{dN_l}{dt} = -B_{lu} \cdot \rho(\nu_{ul}) \cdot N_l \quad \text{Eq. 70}$$

où  $\rho(\nu_{ul})$  est la densité de puissance du rayonnement à la fréquence  $\nu_{ul}$  exprimé en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $B_{lu}$  est la probabilité de transition d'absorption de l'état  $l$  vers l'état  $u$  en  $\text{m}^3\cdot\text{J}^{-1}$ .  $B_{lu}$  est reliée aux autres coefficients d'Einstein par les relations :

$$A_{ul} = \frac{8\pi \cdot h \cdot \nu_{ul}^3}{c^3} B_{ul} \quad \text{Eq. 71}$$

et

$$g_l \cdot B_{lu} = g_u \cdot B_{ul} \quad \text{Eq. 72}$$



Cette technique permet donc de remonter à des informations spécifiques relatives au niveau inférieur de la transition.

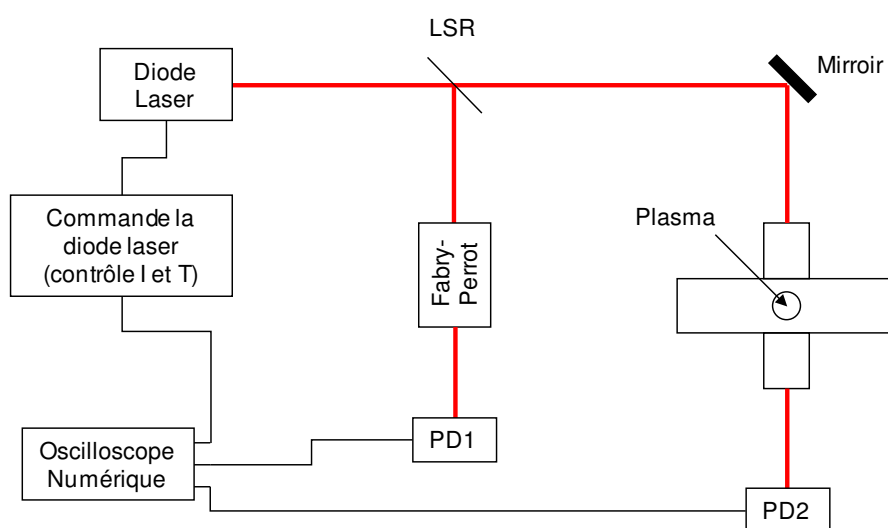
Pratiquement, un faisceau laser, dont la fréquence est accordée sur une transition spécifique de l'espèce, traverse un plasma de longueur  $d$  (voir le montage expérimental en Figure A-5). L'intensité  $I$  du faisceau laser après absorption par le plasma est reliée à l'intensité  $I_0$  du faisceau laser seul et à l'intensité de l'émission spontanée du plasma  $I_{em}$  par :

$$\ln\left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu) - I_{em}(\nu)}\right) = \alpha(\nu) \cdot d \quad \text{Eq. 73}$$

avec  $\alpha(\nu)$  le coefficient d'absorption de la transition définit par :

$$\alpha(\nu) = \frac{h \cdot B_{lu} \cdot \nu_{ul}}{c} \cdot N_l \cdot L(\nu) \quad \text{Eq. 74}$$

où  $L(\nu)$  est le profil de la raie d'absorption normalisé à l'unité ( $\int L(\nu) \cdot d\nu = 1$ ). Ces relations sont valables à conditions de vérifier au préalable que l'on se situe en conditions de non saturation<sup>a</sup>.



LSR : lame semi-réfléchissante, PD1 et PD2 : photodiodes

Figure A-5 Montage optique pour les mesures d'absorption par diode laser.

Ces mesures sont réalisées à l'aide d'une diode laser TOPTICA DL100, régulée en température et en courant, permettant un balayage autour de la transition considérée de l'argon à 772,38 nm.

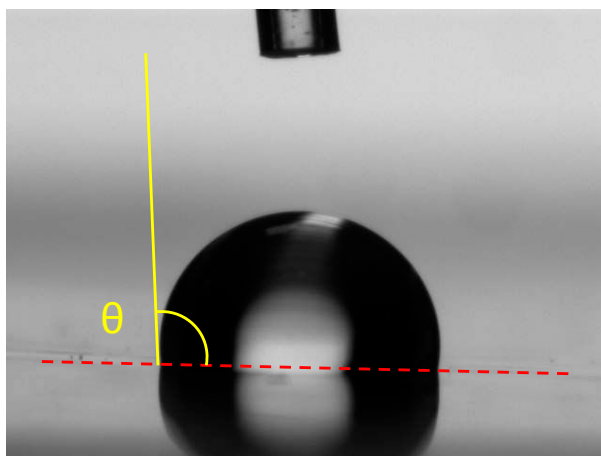
<sup>a</sup> Lorsque la puissance du laser est trop importante, on constate un phénomène de saturation pour l'absorption de la transition considérée. Dans ces conditions de saturation la densité du niveau supérieur  $N_u$  n'est plus négligeable devant celle du niveau inférieur  $N_l$  et le coefficient d'absorption n'est plus proportionnel à  $N_l$ .

## Analyse de surface

Cette section présente les différentes techniques d'analyse de surface utilisées pour la caractérisation des films de composés organiques avant et après traitement dans les post-décharges de plasma micro-ondes.

### *Mesure d'angle de contact*

La mesure de l'angle  $\theta$  de contact d'une goutte d'eau désionisée sur un substrat plan (voir Figure A-6) permet de déterminer son caractère hydrophile ou hydrophobe. Cette technique est parfois utilisée dans l'industrie comme moyen de qualification rapide du nettoyage. En effet, dans le cas de l'aluminium, il est connu [109] que pour une surface non dégraissée, l'échantillon est plutôt hydrophobe (angle de contact supérieur à  $90^\circ$ ), alors que pour une surface dégraissée, l'échantillon est plutôt hydrophile (angle de contact inférieur ou égal à  $20^\circ$ ).



*Figure A-6 Mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur un substrat d'aluminium non dégraissé.*

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un système Krüss EasyDrop USB manuel dans une pièce dont la température et l'hygrométrie sont contrôlées. L'acquisition de la forme de la goutte se fait via une caméra numérique reliée à un ordinateur. Le logiciel DSA II (pour Drop Shape Analysis) réalise l'acquisition et la mesure de l'angle de contact. La procédure expérimentale est la suivante :

- Dépôt d'une goutte d'eau désionisée sur le substrat à l'aide d'une seringue équipée d'une vis micrométrique
- Mesures de l'angle de contact par la méthode des tangentes six fois et moyenne
- Répétition pour deux nouvelles gouttes déposées à un endroit différent de l'échantillon et moyenne

La dispersion des mesures étant souvent importante, la multiplication des mesures permet de la réduire.

### *Spectroscopie de photoélectrons X*

#### Principe

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), également appelée ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) est une technique d'analyse de surface (quelques monocouches atomiques), non destructive. Elle permet de déterminer la composition atomique de la surface d'un échantillon ainsi que l'environnement chimique des atomes sondés. Cette technique a été essentiellement développée à partir des travaux de Siegbahn [115], qui lui ont notamment valu un prix Nobel en 1981.

Cette technique repose sur le phénomène de photoémission électronique. La surface d'un échantillon est soumise à une irradiation à partir d'un faisceau de photons X. Les niveaux de cœur des atomes, dont l'énergie est inférieure à celle des photons X, sont alors excités et peuvent émettre un électron par effet photoélectrique. Ces électrons ont alors une certaine énergie cinétique  $E_c$  vérifiant l'équation :

$$E_c = h\nu - E_l - \phi \quad \text{Eq. 75}$$

où  $h\nu$  est l'énergie des photons X (qui est une constante connue dépendant de la source X utilisée),  $E_l$  est l'énergie de liaison de l'électron du niveau de cœur et  $\phi$  le travail de sortie du détecteur qui collecte les électrons émis (qui est une constante dépendant de l'appareillage). En mesurant l'énergie cinétique des électrons émis, on détermine alors l'énergie de liaison des électrons de cœur ayant absorbé le rayonnement X. Cette énergie de liaison est spécifique pour chacun des éléments et varie en fonctions des liaisons chimiques entre l'élément sondé et ses proches voisins. Différentes bases de données compilent les énergies de liaisons pour différents éléments dans différents environnements chimiques [106; 116; 117].

#### Dispositif expérimental

Les mesures XPS ont été réalisées sur dans un spectromètre Thermo VG Microlab350 (Figure A-7) muni d'une source de rayons X à double anode Al  $K\alpha$  et Mg  $K\alpha$  non monochromatique fonctionnant à 300 W. L'analyseur est un analyseur à secteur sphérique.



Figure A-7 Dispositif expérimental XPS : Thermo VG Microlab350 au CRPGL.

Les spectres globaux, pour l'identification des éléments à la surface de l'échantillon, ont été enregistrés par pas de 1 eV et 100 eV de « pass energy » (voir Figure A-8). Les spectres haute résolution des différentes raies photoélectroniques d'intérêt (C 1s, O 1s, Al 2p ou Si 2p, N 1s) ont été acquis par pas de 0,05 eV avec une « pass energy » constante de 20 eV (voir Figure A-9). La pression typique dans la chambre d'analyse est de l'ordre de  $5 \times 10^{-9}$  mbar. L'angle de collection des photoélectrons est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La surface de l'échantillon analysée est de  $2 \times 5 \text{ mm}^2$ .

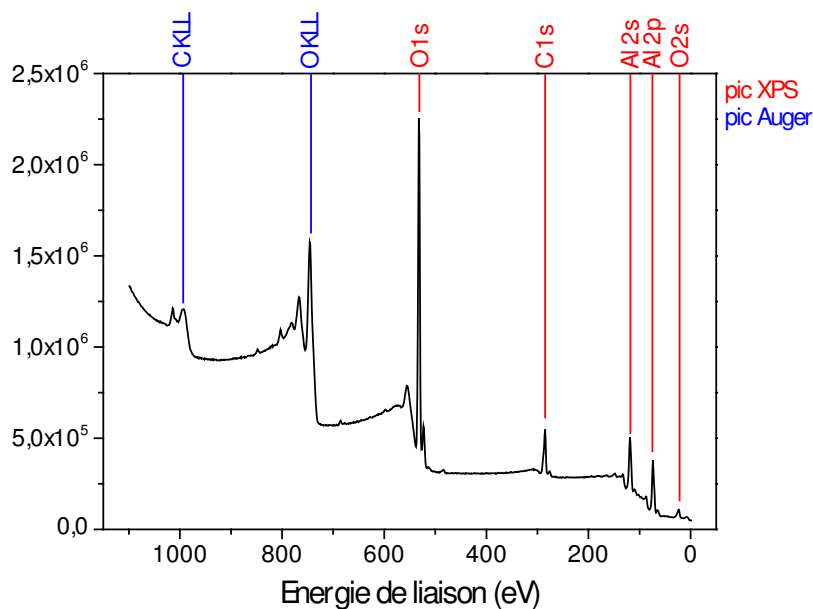


Figure A-8 Spectre global XPS d'un échantillon d'aluminium – cathode Mg  $K\alpha$ .

Les spectres sont calibrés en énergie à partir de la composante aliphatique du carbone C 1s à 285 eV utilisée comme référence. Le traitement des spectres (calcul des concentrations atomiques, désomation des pics, etc.) est réalisé après suppression d'une ligne de base de type Shirley [118] à l'aide du logiciel CasaXPS. Les concentrations atomiques sont calculées en utilisant les facteurs de sensibilité relative (RSF, *Relative Sensitivity Factors*) fournis par la base de données du logiciel CasaXPS®. La désomation des pics haute résolution est réalisée en attribuant les différentes composantes de chaque pic à différents états ou environnements chimiques de l'élément. Pour chaque composante, on utilise un fit de forme Voigt avec un rapport lorentzien/gaussien de 30/70. La largeur totale à mi-hauteur (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) de chaque composante vaut typiquement  $2,0 \pm 0,3$  eV.

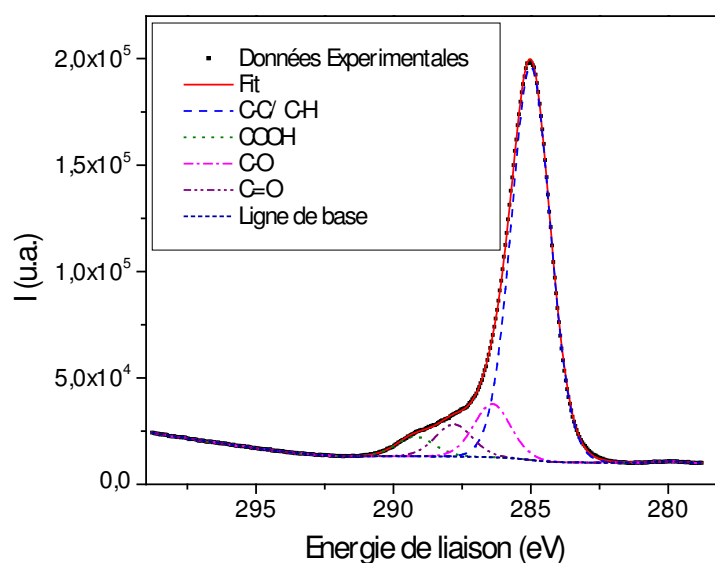


Figure A-9 Spectre haute résolution du pic XPS C 1s et une désomation possible.

#### *Les techniques de spectrométrie de masse*

Deux différentes techniques de spectrométrie de masse ont été utilisées pour l'analyse des films organiques.

#### *Spectrométrie de masse à temps de vol des ions secondaires – ToF-SIMS*

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS pour *Secondary Ion Mass Spectrometry*) est une technique d'analyse de la composition chimique de la surface d'un échantillon, développée durant les années 60 avec les travaux de Castaing et Slodzian [119].

Cette technique repose sur le bombardement de la surface d'un échantillon par un flux d'ions primaires, puis à la collection des ions provenant de la pulvérisation de la surface de l'échantillon. Ces ions sont appelés ions secondaires. Le mode dynamique du SIMS est la configuration originelle du SIMS et concerne l'analyse d'ions atomiques ou de petits fragments (di-

ou triatomiques) sur un volume sondé important (1 à 10 nm d'épaisseur) dû à l'utilisation d'un flux d'ions primaires lui-même important ( $> 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>).

Dans les années 70, Benninghoven [120; 121] fait évoluer cette technique en introduisant un analyseur à temps de vol pour la collection des ions et en utilisant des flux d'ions primaires plus faibles ( $< 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> [122]) permettant de réduire l'endommagement de la surface par bombardement. De cette façon, il est possible de collecter des ions de masse plus importante, et même des ions moléculaires non fractionnés. C'est la naissance du ToF-SIMS (pour *Time of Flight – Secondary Ions Mass Spectrometry*). L'utilisation de flux d'ions primaires faibles amène la notion de mode statique de l'analyse SIMS permettant alors l'analyse de l'extrême surface (de l'ordre de quelques monocouches atomiques) d'un échantillon.

Dans notre cas, le spectromètre utilisé est un TOF-SIMS III d'Iontof dont la représentation schématique est fournie en Figure A-10. Les ions secondaires sont produits par bombardement ionique à partir d'un flux d'ions Ar<sup>+</sup>. Ces ions primaires, accélérés à 10 keV, arrachent une faible quantité de matière (espèces neutres, électrons et ions secondaires positifs ou négatifs) de l'extrême surface de l'échantillon à analyser. L'ionisation reste toutefois assez violente et très peu d'ions moléculaires subsistent. L'analyse fournit une information à la fois organique et inorganique sur l'extrême surface, à partir d'ions correspondant souvent à des fragments de petite taille, ou d'ions issus de recombinaisons. On peut néanmoins observer dans certains cas des ions moléculaires, ou pseudo-moléculaires pour des molécules « solides ». La surface sondée est environ 100 x 100 μm<sup>2</sup>. La pression de la chambre d'analyse est de l'ordre de 10<sup>-8</sup> mbar.

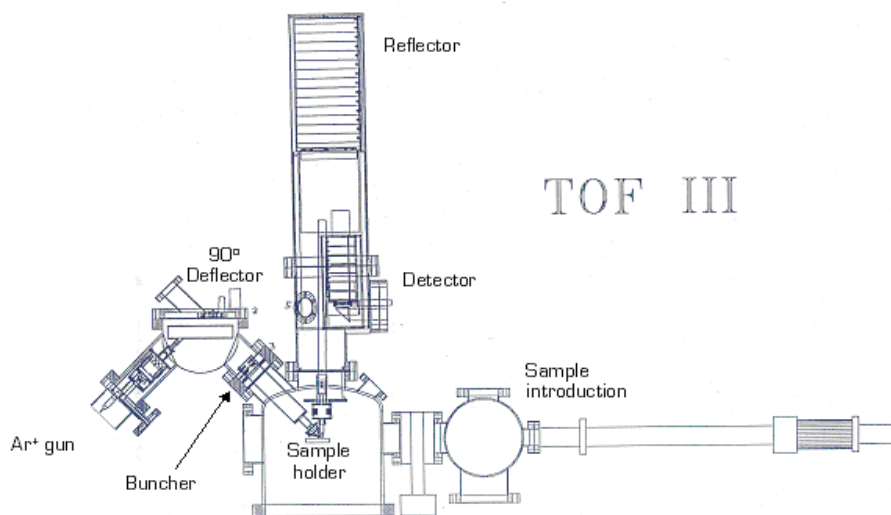


Figure A-10 Représentation schématique du TOF-SIMS III d'Iontof.

Le principe de l'analyseur est basé sur la mesure du temps de vol nécessaire aux ions secondaires pour parcourir une distance  $d$  donnée entre le point d'impact des ions primaires et le

détecteur, sous l'action d'une tension d'extraction  $V_{ext}$  de 2 kV. L'énergie cinétique d'un ion de charge  $z$  et de masse  $m$  est donnée par la relation :

$$E_c = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = z \cdot V_{ext} \quad \text{Eq. 76}$$

Or  $v = d/t$  et, en l'introduisant dans l'Eq. 76, on obtient une équation reliant le temps de parcours  $t$  de l'ion secondaire et le rapport de sa masse et sa charge :

$$t^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{m}{z} \cdot \frac{d^2}{V_{ext}} \quad \text{Eq. 77}$$

En mesurant le temps de vol de l'ion, on en déduit donc le rapport  $m/z$ ,  $d$  et  $V_{ext}$  étant constantes et connues. En pratique, la probabilité de création d'ions secondaires doublement ionisés est infime, voire nulle. On considère donc que seules des espèces de charge unitaire sont collectées. Le carré du temps de vol est donc proportionnel à la masse de l'ion secondaire.

L'analyseur à temps de vol permet la détection parallèle des ions secondaires dans une gamme de masse théoriquement infinie, avec une résolution en masse ( $m/\Delta m$ ) maximale d'environ 6500 et une erreur relative sur la masse mesurée de plusieurs dizaines de ppm.

Le choix du ToF-SIMS comme technique d'analyse pour nos échantillons repose sur le caractère moléculaire des informations qu'elle peut fournir, contrairement aux autres techniques d'analyse de surface communément utilisées (XPS, SNMS, SIMS dynamique, ...), et l'obtention de résultats originaux quant à la caractérisation de films de composés organiques soumis à un traitement plasma. Il faut toutefois noter que le ToF-SIMS n'est pas une technique quantitative. Le taux d'ionisation d'un atome ou d'une molécule dépendant de leur proche environnement chimique, le nombre d'ions collectés n'est généralement pas proportionnel à la concentration de l'élément sur la surface. C'est ce que l'on appelle l'effet de matrice [108].

#### Spectrométrie de masse à transformée de Fourier

La spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FTMS pour *Fourier Transform Mass Spectrometry* ou FT-ICR pour *Fourier Transform – Ion Cyclotron Resonance*) est une autre technique de spectrométrie de masse utilisée lors de cette thèse. Cette technique est, à la base, plutôt une technique utilisée dans le monde de la chimie organique (biochimie, pétrochimie, ...) sur des liquides

à partir d'une ionisation par electrospray<sup>a</sup> (ESI-FTMS) ou sur des solides par désorption laser assistée par matrice<sup>b</sup> (MALDI-FTMS).

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Explorer FTMS, IonSpec/Varian au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser de l'université Paul Verlaine de Metz. Dans ce cas, les ions à analyser sont piégés au cœur d'un champ magnétique intense (9,4 T) par un potentiel de piégeage de l'ordre d'1 V. Chaque ion adopte, dans ce piège de Penning, une fréquence de giration propre à son rapport  $m/z$  donnée par la relation Eq. 78.

$$f = \frac{z \cdot B}{2\pi \cdot m} \quad \text{Eq. 78}$$

Ce mouvement cyclotronique va être amplifié lors d'une phase d'excitation par un balayage de radiofréquences. Après un certain temps d'excitation, les ions vont être situés dans une orbite haute, et leur passage à proximité de plaques collectrices permettra d'enregistrer un courant induit (interférogramme), signal constitué de l'ensemble des fréquences cyclotroniques des ions. La transformée de Fourier de cet interférogramme permet de passer du signal temporel du courant induit à son spectre dans le domaine des fréquences. A partir de ce spectre en fréquence, on retrouve pour chaque fréquence le rapport  $m/z$  de l'ion correspondant à l'aide de l' Eq. 78.

La mesure très précise de la fréquence propre de chaque ion permet d'atteindre une résolution en masse ( $m/\Delta m$ ) maximale de plus de 1000000, et une erreur relative sur la masse mesurée inférieure au ppm. Ce type de spectromètre de masse est celui qui fournit les performances les plus élevées sur le marché à l'heure actuelle.

Cet analyseur peut être couplé à de nombreuses sources d'ionisation externes opérant sous vide (désorption/ionisation laser / MALDI, impact électronique, ionisation chimique) ou à pression atmosphérique (electrospray, nanoelectrospray, AP-MALDI, APPI : photoionisation à pression atmosphérique, APCI).

L'ionisation est réalisée par désorption/ionisation laser (sans ajout de matrice) à l'aide d'un laser Nd:YAG triplé à 355 nm. La zone analysée de l'échantillon représente une surface d'environ 500 x 500  $\mu\text{m}^2$ . Les pressions au sein de la chambre d'ionisation et de la chambre d'analyse sont respectivement d'environ  $10^{-5}$  mbar et  $10^{-11}$  mbar.

---

<sup>a</sup> L'electrospray est une technique d'ionisation dans laquelle les ions sont formés à partir d'une solution liquide de l'échantillon à analyser (dans un solvant plus volatile) que l'on fait passer dans un capillaire métallique porté à haute tension. A la sortie du capillaire, le liquide forme un aérosol chargé. Le solvant s'évaporant, les ions sont ensuite transmis à l'analyseur.

<sup>b</sup> La désorption / ionisation laser assistée par matrice consiste à introduire la molécule à analyser dans une matrice permettant de faciliter son évaporation et son ionisation, la matrice étant optimisée pour absorber à la longueur d'onde du laser utilisé.



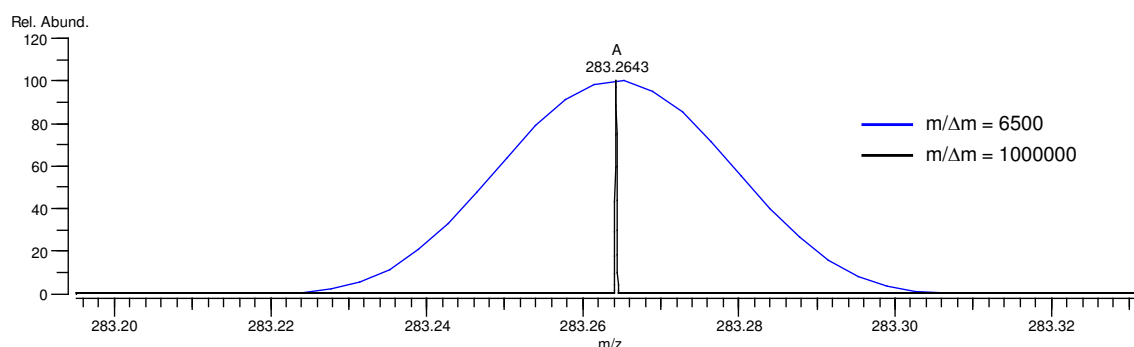


Figure A-11 Spectre de masse de l'ion stéarate en fonction de la résolution en masse du spectromètre utilisé.

L'intérêt de cette technique réside dans sa capacité à fournir une mesure précise de la masse d'un ion, ce qui permet une élucidation de la formule brute beaucoup plus fiable que dans le cas d'un analyseur de plus faible résolution. Par exemple, la Figure A-11 présente le spectre de masse de l'ion stéarate  $\text{CH}_3\text{-[CH}_2\text{]}_{16}\text{-COO}^-$  (masse théorique  $m/z = 283,26425$ ) obtenu à des résolutions de 6500 et 1000000. Le spectre obtenu avec un analyseur à temps de vol (type ToF-SIMS, résolution en masse  $m/\Delta m = 6500$ ) donnera une mesure de la masse à  $283,26 \pm 0,02$ . Cette masse correspond mathématiquement à 67 formules brutes possibles de type  $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o\text{N}_n$  (voir illustration avec le Tableau A-1).

Tableau A-1 Identification de type  $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o\text{N}_n$  pour une masse mesurée de  $283,26 \pm 0,02$  : 67 possibilités.

<b>Target Mass:</b>			
Target $m/z = 283.26 \pm 0.02$			
Charge = -1			
<b>Possible Elements:</b>			
<u>Element:</u>	<u>Exact Mass:</u>	<u>Min:</u>	<u>Max:</u>
C	12.000000	0	100
H	1.007825	0	100
N	14.003074	0	100
O	15.994915	0	100
<b>Search Results:</b>			
Number of Hits = 67			

m/z	Delta m/z	DBE <sup>a</sup>	Formula
283.26023	-0.00023	-2.5	C <sub>13</sub> H <sub>35</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-1</sup>
283.26075	-0.00075	-20.5	H <sub>43</sub> O <sub>15</sub> <sup>-1</sup>
283.25889	0.00111	-2.0	C <sub>11</sub> H <sub>33</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>-1</sup>
283.26157	-0.00157	2.5	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> N <sub>6</sub> <sup>-1</sup>
283.26208	-0.00208	-10.0	H <sub>33</sub> N <sub>11</sub> O <sub>6</sub> <sup>-1</sup>
283.26208	-0.00208	-15.5	CH <sub>39</sub> N <sub>4</sub> O <sub>11</sub> <sup>-1</sup>
283.25755	0.00245	-7.0	C <sub>10</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>7</sub> <sup>-1</sup>
283.25755	0.00245	-1.5	C <sub>9</sub> H <sub>31</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> <sup>-1</sup>
283.26291	-0.00291	2.0	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> O <sup>-1</sup>
283.26341	-0.00341	-5.0	CH <sub>29</sub> N <sub>15</sub> O <sub>2</sub> <sup>-1</sup>
283.26342	-0.00342	-10.5	C <sub>2</sub> H <sub>35</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub> <sup>-1</sup>
283.26343	-0.00343	-16.0	C <sub>3</sub> H <sub>41</sub> NO <sub>12</sub> <sup>-1</sup>
283.25621	0.00379	-6.5	C <sub>8</sub> H <sub>35</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>-1</sup>
283.25620	0.00380	-1.0	C <sub>7</sub> H <sub>29</sub> N <sub>11</sub> O <sup>-1</sup>
283.26425	-0.00425	1.5	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> <sup>-1</sup>
283.26476	-0.00476	-5.5	C <sub>3</sub> H <sub>31</sub> N <sub>12</sub> O <sub>3</sub> <sup>-1</sup>
283.26476	-0.00476	-11.0	C <sub>4</sub> H <sub>37</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub> <sup>-1</sup>
283.25487	0.00513	-11.5	C <sub>7</sub> H <sub>39</sub> O <sub>10</sub> <sup>-1</sup>
283.25487	0.00513	-6.0	C <sub>6</sub> H <sub>33</sub> N <sub>7</sub> O <sub>5</sub> <sup>-1</sup>
283.25486	0.00514	-0.5	C <sub>5</sub> H <sub>27</sub> N <sub>14</sub> <sup>-1</sup>
283.26610	-0.00610	-6.0	C <sub>5</sub> H <sub>33</sub> N <sub>9</sub> O <sub>4</sub> <sup>-1</sup>
283.26611	-0.00611	-11.5	C <sub>6</sub> H <sub>39</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> <sup>-1</sup>
283.25353	0.00647	-11.0	C <sub>5</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-1</sup>
283.25352	0.00648	-5.5	C <sub>4</sub> H <sub>31</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> <sup>-1</sup>
283.26744	-0.00744	-1.0	C <sub>6</sub> H <sub>29</sub> N <sub>13</sub> <sup>-1</sup>
283.26744	-0.00744	-6.5	C <sub>7</sub> H <sub>35</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> <sup>-1</sup>
283.25219	0.00781	-10.5	C <sub>3</sub> H <sub>35</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> <sup>-1</sup>
283.25218	0.00782	-5.0	C <sub>2</sub> H <sub>29</sub> N <sub>13</sub> O <sub>3</sub> <sup>-1</sup>
283.25168	0.00832	2.0	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub> <sup>-1</sup>
283.26878	-0.00878	-1.5	C <sub>8</sub> H <sub>31</sub> N <sub>10</sub> O <sup>-1</sup>
283.26879	-0.00879	-7.0	C <sub>9</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> <sup>-1</sup>

<sup>a</sup> DBE : Double Bond Equivalent. L'équivalent double liaison donne le degré d'insaturation d'une molécule organique.

283.25085	0.00915	-15.5	$C_2H_{39}N_2O_{12}^{-1}$
283.25084	0.00916	-10.0	$CH_{33}N_9O_7^{-1}$
283.25084	0.00916	-4.5	$H_{27}N_{16}O_2^{-1}$
283.25033	0.00967	2.5	$C_{15}H_{31}N_4O^{-1}$
283.27012	-0.01012	-2.0	$C_{10}H_{33}N_7O_2^{-1}$
283.27013	-0.01013	-7.5	$C_{11}H_{39}O_7^{-1}$
283.24951	0.01049	-15.0	$H_{37}N_5O_{11}^{-1}$
283.24900	0.01100	-2.5	$C_{14}H_{35}O_5^{-1}$
283.24899	0.01101	3.0	$C_{13}H_{29}N_7^{-1}$
283.27146	-0.01146	-2.5	$C_{12}H_{35}N_4O_3^{-1}$
283.24766	0.01234	-2.0	$C_{12}H_{33}N_3O_4^{-1}$
283.27281	-0.01281	-3.0	$C_{14}H_{37}NO_4^{-1}$
283.27332	-0.01332	-15.5	$H_{39}N_6O_{10}^{-1}$
283.24631	0.01369	-1.5	$C_{10}H_{31}N_6O_3^{-1}$
283.27414	-0.01414	2.0	$C_{15}H_{33}N_5^{-1}$
283.27465	-0.01465	-5.0	$H_{29}N_{17}O^{-1}$
283.27465	-0.01465	-10.5	$CH_{35}N_{10}O_6^{-1}$
283.27466	-0.01466	-16.0	$C_2H_{41}N_3O_{11}^{-1}$
283.24498	0.01502	-6.5	$C_9H_{35}N_2O_7^{-1}$
283.24497	0.01503	-1.0	$C_8H_{29}N_9O_2^{-1}$
283.27549	-0.01549	1.5	$C_{17}H_{35}N_2O^{-1}$
283.27599	-0.01599	-5.5	$C_2H_{31}N_{14}O_2^{-1}$
283.27600	-0.01600	-11.0	$C_3H_{37}N_7O_7^{-1}$
283.27600	-0.01600	-16.5	$C_4H_{43}O_{12}^{-1}$
283.24363	0.01637	-6.0	$C_7H_{33}N_5O_6^{-1}$
283.24363	0.01637	-0.5	$C_6H_{27}N_{12}O^{-1}$
283.24312	0.01688	6.5	$C_{21}H_{31}^{-1}$
283.27733	-0.01733	-6.0	$C_4H_{33}N_{11}O_3^{-1}$
283.27734	-0.01734	-11.5	$C_5H_{39}N_4O_8^{-1}$
283.24230	0.01770	-11.0	$C_6H_{37}NO_{10}^{-1}$
283.24229	0.01771	-5.5	$C_5H_{31}N_8O_5^{-1}$
283.24228	0.01772	0.0	$C_4H_{25}N_{15}^{-1}$
283.27868	-0.01868	-6.5	$C_6H_{35}N_8O_4^{-1}$
283.27868	-0.01868	-12.0	$C_7H_{41}NO_9^{-1}$
283.24095	0.01905	-10.5	$C_4H_{35}N_4O_9^{-1}$

283.24095	0.01905	-5.0	$C_3H_{29}N_{11}O_4^{-1}$
-----------	---------	------	---------------------------

Le spectre FTMS (résolution en masse  $m/\Delta m = 1000000$ ) donnera une valeur de  $283,2643 \pm 0,0002$  soit une seule formule brute possible correspondant à l'ion stéarate (avec la même procédure) :  $C_{18}H_{35}O_2^-$  (voir illustration avec le Tableau A-2).

Tableau A-2 Identification de type  $C_C H_H O_O N_N$  pour une masse mesurée de  $283,2643 \pm 0,0002$  : 1 possibilité.

<b>Target Mass:</b>			
Target m/z = $283.2643 \pm 0.0002$			
Charge = -1			
<b>Possible Elements:</b>			
Element:	Exact Mass:	Min:	Max:
C	12.000000	0	100
H	1.007825	0	100
N	14.003074	0	100
O	15.994915	0	100
<b>Search Results:</b>			
Number of Hits = 1			
m/z	Delta m/z	DBE	Formula
283.26425	-0.00005	1.5	$C_{18}H_{35}O_2^{-1}$





## Annexe B

### Détermination de la température rotationnelle par simulation de spectre synthétique

La température rotationnelle de certaines molécules peut être déterminée grâce à une méthode d'optimisation entre un spectre théorique et le spectre acquis expérimentalement (voir Figure B-1).

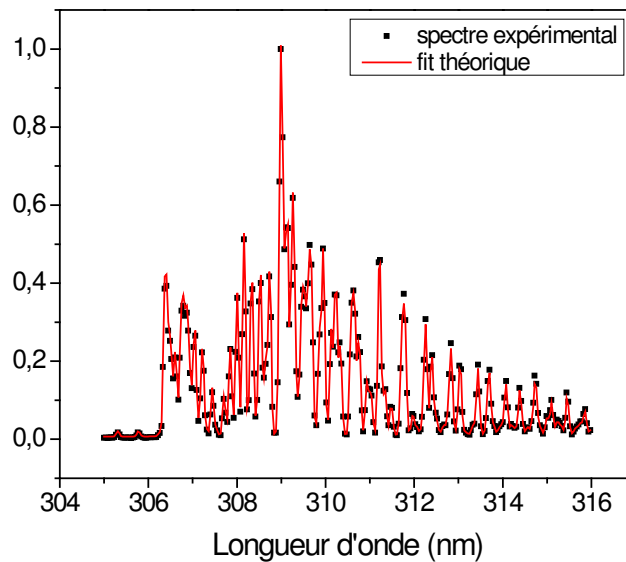


Figure B-1 Détermination de la température rotationnelle à partir de l'émission du système à 306,4 nm de OH. Ici  $T_{rot\ OH} \approx 1300\ K$ .

Pour une transition radiative entre un niveau supérieur  $u$  et un niveau inférieur  $l$  d'un atome, l'intensité d'émission est donnée par la relation :

$$I_{ul} = h \cdot \nu_{ul} \cdot A_{ul} \cdot N_u \quad \text{Eq. 79}$$

où  $h$  est la constante de Planck ( $h = 6,626 \times 10^{-34}$  J.s),  $\nu_{ul}$  est la fréquence de la transition (en  $s^{-1}$ ),  $A_{ul}$  est la probabilité de transition (1er coefficient d'Einstein en  $s^{-1}$ ) et  $N_u$  est la densité de population du niveau supérieur  $u$ . La relation entre la probabilité de transition et la force de raie  $S_{ul}$  est :

$$A_{ul} = \frac{64 \cdot \pi^4 \cdot \nu_{ul}^3}{3 \cdot h \cdot c^3 \cdot g_u} S_{lu} \quad \text{Eq. 80}$$

avec  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide ( $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ) et  $g_u$  est le poids statistique du niveau  $u$ .

Dans le cas d'une molécule diatomique (comme  $\text{N}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ , ... qui peuvent être présentes dans nos décharges en fonction des conditions expérimentales), les niveaux  $u$  et  $l$  représentent en fait les niveaux d'excitation, vibration et de rotation de la molécule :  $u$  est remplacé par  $n'$ ,  $v'$  et  $J'$  et  $l$  par  $n''$ ,  $v''$  et  $J''$  (où les termes  $n$  sont les nombres quantiques principaux,  $v$  sont les nombres quantiques de vibration et  $J$  sont les moments angulaires totaux). A l'équilibre thermodynamique, la densité de population du niveau émetteur est reliée à la densité de population totale  $N_0$  par :

$$N(n', v', J') = \frac{N_0}{Q} \cdot g_{n'} \cdot g_{J'} \cdot e^{-E/k \cdot T_{rot}} \quad \text{Eq. 81}$$

avec  $Q$  la fonction de partition,  $E$  l'énergie du niveau émetteur (exprimée en J),  $k$  la constante de Boltzmann ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) et  $T_{rot}$  la température rotationnelle (en K). Aux constantes près, on a donc l'intensité  $I$  du spectre rotationnel d'une molécule diatomique qui est :

$$I(\nu) \propto \nu^4 \cdot S(n', v', J', n'', v'', J'') \cdot e^{-E/k \cdot T_{rot}} \quad \text{Eq. 82}$$

Les données théoriques permettant le calcul de  $S$  et de  $E$  étant tabulées pour certaines molécules, il est aisé de déterminer alors la température rotationnelle grâce à un algorithme utilisant la méthode des moindres carrés pour minimiser la différence entre le spectre théorique et le spectre expérimental en utilisant la température rotationnelle comme variable d'interpolation.







## Annexe C

### Caractérisation des post-décharges argon-oxygène

Cette annexe présente les résultats de la caractérisation par spectroscopie d'émission optique de la post-décharge d'un plasma micro-ondes Ar/O<sub>2</sub> généré dans une cavité résonnante à la pression atmosphérique dans des conditions expérimentales proches de celles utilisées dans les expériences de nettoyage de surface présentées dans le Chapitre IV. La puissance dissipée est de l'ordre de 500 W avec des débits gazeux de 10 Nlm pour l'argon et 1 Nlm pour l'oxygène.

#### Le système O<sub>2</sub> atmosphérique $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$

Les mesures de spectroscopie d'émission optique ont mis en évidence la présence des bandes d'émission du système atmosphérique de O<sub>2</sub> ( $b^1\Sigma_g^+, v=0$ )  $\rightarrow$  O<sub>2</sub> ( $X^3\Sigma_g^-, v=0$ ) autour de 760 nm et O<sub>2</sub> ( $b^1\Sigma_g^+, v=1$ )  $\rightarrow$  O<sub>2</sub> ( $X^3\Sigma_g^-, v=1$ ) autour de 770 nm dans les post-décharges des plasmas micro-ondes en mélange argon-oxygène à la pression atmosphérique.

Ce système est particulièrement intéressant pour la caractérisation de ces post-décharges car, comme on peut le voir sur la Figure C-1, ces post-décharges émettent peu dans le domaine du visible. On retrouve la bande d'émission de OH ( $A^2\Sigma^+, v=0$ )  $\rightarrow$  ( $X^2\Pi, v=0$ ) à 306,4 nm (superposée à différentes bandes de l'oxygène moléculaire) ainsi que les raies atomiques de l'oxygène et de l'argon.

De plus, l'intérêt du système atmosphérique de O<sub>2</sub> réside dans le fait que :

- Il permet de déterminer la température rotationnelle de l'état excité O<sub>2</sub> ( $b^1\Sigma_g^+, v=0$ ). Touzeau *et al.* [123] ont mesuré cette température rotationnelle dans la colonne positive d'une décharge luminescente dans l'oxygène et ont montré qu'elle était une bonne approximation de la température du gaz dans leurs conditions expérimentales. Cette transition nous permettrait donc de comparer les valeurs de températures rotationnelles obtenues à partir de la transition de OH et de déterminer si ces températures rotationnelles sont bien en équilibre avec celle du gaz.
- Il permet de remonter à la densité d'oxygène atomique [124]. Ce système étant principalement excité par recombinaison à trois corps de deux atomes d'oxygène, l'intensité d'émission est proportionnelle au carré de la concentration de O(<sup>3</sup>P).

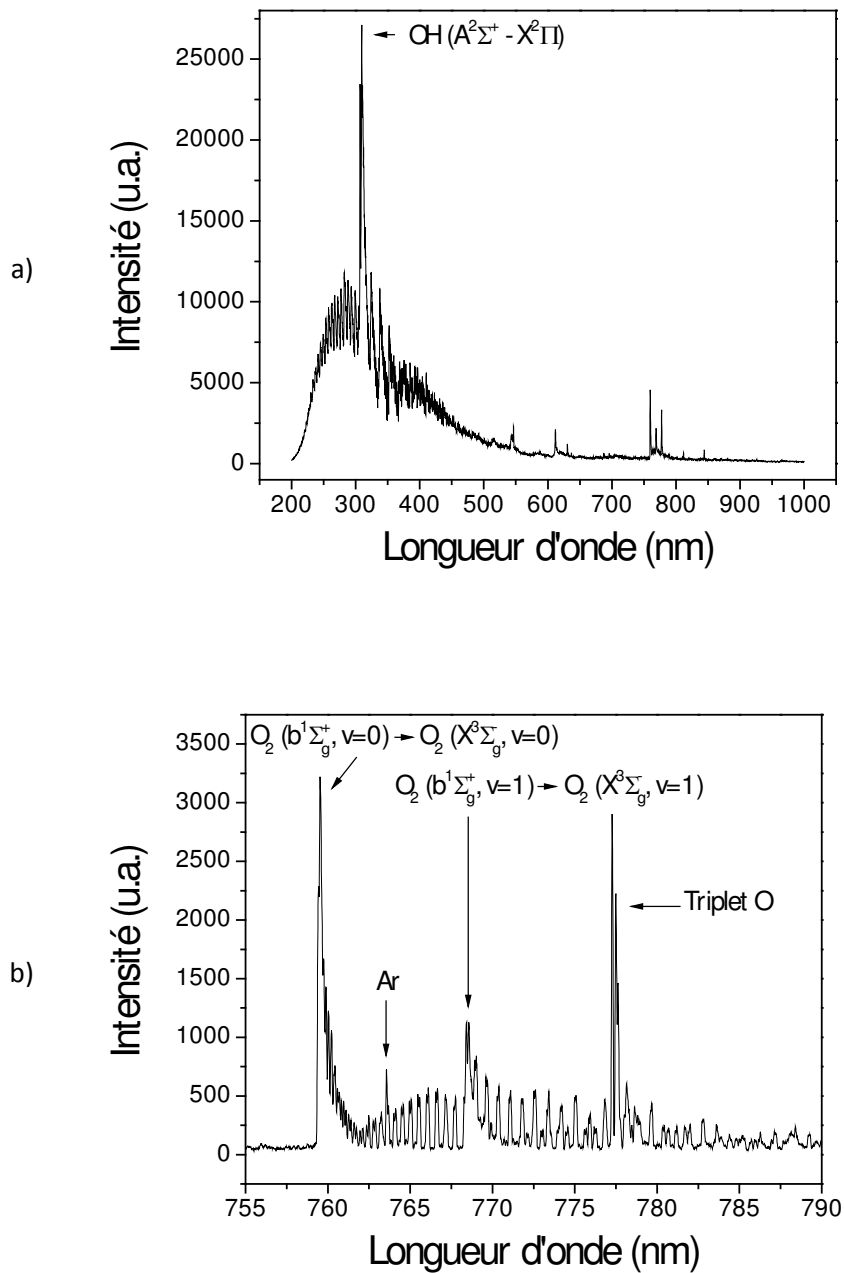


Figure C-1 Spectres d'émission d'une post-décharge Ar/O<sub>2</sub> (10/1 Nlm, 500 W) :  
 a) Spectre global, réseau 300 traits/mm,  
 b) Spectre de la bande d'émission du système atmosphérique de O<sub>2</sub>, réseau 1800 traits/mm.

Les données théoriques des transitions  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, v=0)$  et  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, v=1)$  utilisées pour la détermination de la température rotationnelle sont celles figurant dans l'article de Touzeau *et al.* [123]. La procédure d'optimisation utilisée est la même que pour l'obtention des températures rotationnelles de OH (voir l'Annexe B). Les transitions atomiques de l'argon et de l'oxygène superposées aux transitions du système atmosphérique de  $O_2$  sont supprimées des spectres pour ne pas interférer dans la procédure d'interpolation.

La Figure C-2 présente le spectre d'émission de la proche post-décharge d'un plasma Ar/ $O_2$  (10/1 Nlm) à une puissance de 500 W ainsi que le spectre théorique simulé. L'optimisation donne une température rotationnelle d'environ 2070 K. On remarque toutefois que les deux spectres ne sont pas parfaitement superposables. Ceci s'explique par le manque de données pour les transitions correspondant aux niveaux rotationnels élevés ( $J' > 40$  pour  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, v=0)$  et  $J' > 24$  pour  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, v=1)$ ). Pour des températures faibles comme celles correspondant au cas des décharges de Touzeau *et al.* [123] ou de Macko et Veis [125] (de l'ordre de quelques centaines de Kelvin), les intensités des raies correspondant à ces niveaux rotationnels sont négligeables, mais dans notre cas, la température étant plus élevée (de l'ordre de 2000 K), on ne peut plus les négliger (voir Figure C-3).

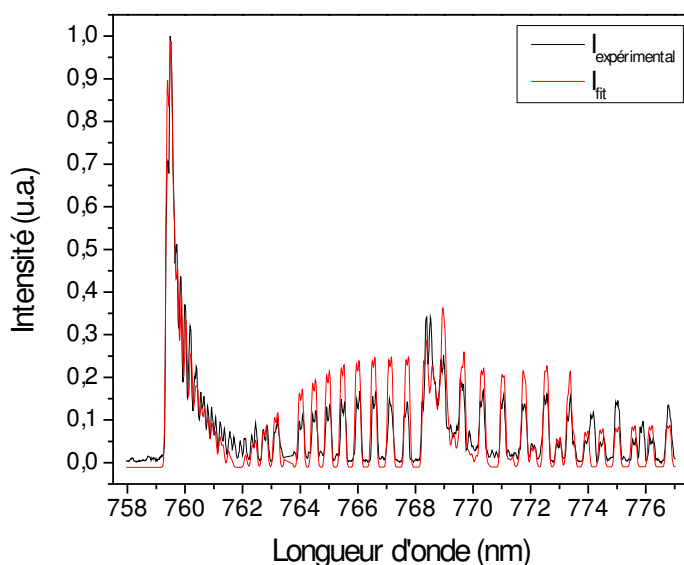


Figure C-2 Comparaison d'un spectre simulé (avec les données théoriques de Touzeau *et al.* [123]) et d'un spectre expérimental du système atmosphérique d' $O_2$  pour une post-décharge Ar/ $O_2$  (10/1 Nlm) à une puissance de 500 W.

Les données pour cette transition doivent donc être complétées pour permettre une détermination correcte de la température rotationnelle. Pour cela, on détermine les valeurs des

énergies des différents niveaux à l'aide des équations fournies par Herzberg [126] et les constantes fournies par Krupenie [127].

Pour l'état supérieur  $O_2 (b^1\Sigma_g^+)$ , les énergies  $F'$  des niveaux rotationnels  $J'$  sont déterminées en fonction de  $J' = K'$  (car l'état est singulet) et  $v'$  par les Eq. 83 et Eq. 84:

$$F'(v', J') = T_e' + G'(v') + B_{v'}' \times J'(J' + 1) - D_{v'}' \times [J'(J' + 1)]^2 \quad \text{Eq. 83}$$

$$G'(v') = \omega_e' \times \left(v' + \frac{1}{2}\right) - \omega_e' x_e' \times \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e' y_e' \times \left(v' + \frac{1}{2}\right)^3 \quad \text{Eq. 84}$$

avec les valeurs des constantes moléculaires  $T_e'$ ,  $\omega_e'$ ,  $\omega_e' x_e'$ ,  $\omega_e' y_e'$ ,  $B_{v'}'$  et  $D_{v'}'$  présentées dans le Tableau C-1.

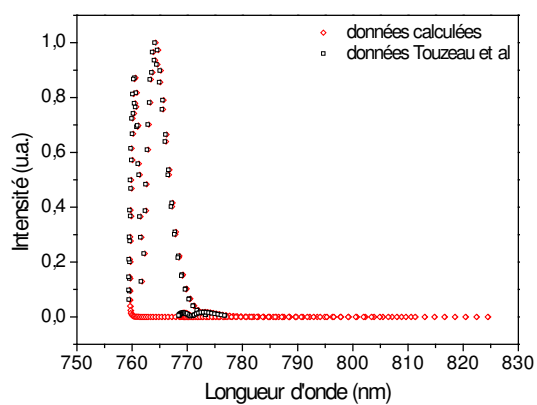
Pour l'état fondamental  $O_2 X^3\Sigma_g^-$ , les énergies  $F''$  des niveaux rotationnels  $J''$  sont déterminées en fonction de  $J'' = K''+1$ ,  $K''$  ou  $K''-1$  (car l'état est un triplet) et  $v''$  par les Eq. 85 et Eq. 86 :

$$\begin{aligned} J'' = K''+1 \quad F''(v'', J'', K'') &= G''(v'') + B_{v''}'' \times K''(K'' + 1) - D_{v''}'' \times [K''(K'' + 1)]^2 \\ &\quad + (2K'' + 3)B_{v''}'' - \lambda - \sqrt{(2K'' + 3)^2 B_{v''}''^2 + \lambda^2 - 2\lambda B_{v''}''} \\ &\quad + \gamma(K'' + 1) \end{aligned} \quad \text{Eq. 85}$$

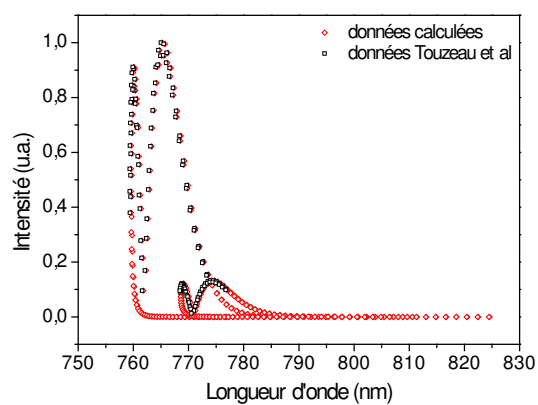
$$\begin{aligned} J'' = K'' \quad F''(v'', J'', K'') &= G''(v'') + B_{v''}'' \times K''(K'' + 1) - D_{v''}'' \times [K''(K'' + 1)]^2 \\ J'' = K''-1 \quad F''(v'', J'', K'') &= G''(v'') + B_{v''}'' \times K''(K'' + 1) - D_{v''}'' \times [K''(K'' + 1)]^2 \\ &\quad - (2K'' - 1)B_{v''}'' - \lambda + \sqrt{(2K'' - 1)^2 B_{v''}''^2 + \lambda^2 - 2\lambda B_{v''}''} \\ &\quad - \gamma K'' \end{aligned}$$

$$G''(v'') = \omega_e'' \times \left(v'' + \frac{1}{2}\right) - \omega_e'' x_e'' \times \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e'' y_e'' \times \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^3 \quad \text{Eq. 86}$$

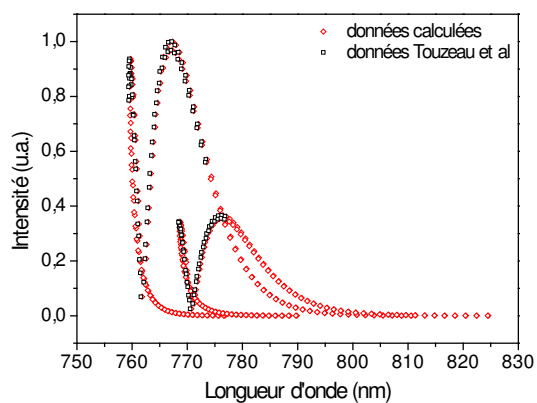
avec les valeurs des constantes moléculaires  $\omega_e''$ ,  $\omega_e'' x_e''$ ,  $\omega_e'' y_e''$ ,  $B_{v''}''$  et  $D_{v''}''$  et des constantes de séparation  $\lambda$  et  $\gamma$  présentées dans le Tableau C-2.



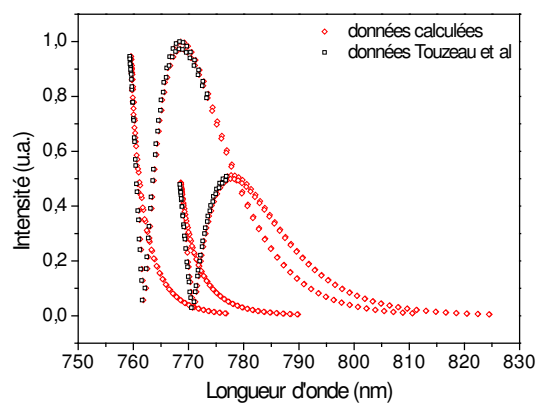
a) 500 K



b) 1000 K



c) 2000 K



d) 3000 K

Figure C-3 Intensités théoriques des raies de la bande atmosphérique d'O<sub>2</sub> en fonction de la température : a) 500 K, b) 1000 K, c) 2000 K et d) 3000 K.

Tableau C-1 Constantes moléculaires pour l'état singulet  $O_2 (b^1\Sigma_g^+)$ .

$T_e'$		13195,314 $cm^{-1}$
$\omega_e'$		1432,6661 $cm^{-1}$
$\omega_e' x_e'$		13,9336 $cm^{-1}$
$\omega_e' y_e'$		-0,0143 $cm^{-1}$
$v' = 0$	$B'_0$	1,391382 $cm^{-1}$
	$D'_0$	$5,486 \times 10^{-6}$ $cm^{-1}$
$v' = 1$	$B'_0$	1,373135 $cm^{-1}$
	$D'_0$	$5,588 \times 10^{-6}$ $cm^{-1}$

Tableau C-2 Constantes moléculaires et constantes de séparation pour l'état triplet  $O_2 (X^3\Sigma_g^-)$ .

$\lambda$		1,984 $cm^{-1}$
$\gamma$		-0,0084 $cm^{-1}$
$\omega_e''$		1580,1932 $cm^{-1}$
$\omega_e'' x_e''$		11,980804 $cm^{-1}$
$\omega_e'' y_e''$		0,047474736 $cm^{-1}$
$v'' = 0$	$B''_0$	1,43768 $cm^{-1}$
	$D''_0$	$5,02 \times 10^{-6}$ $cm^{-1}$
$v'' = 1$	$B''_0$	1,4220 $cm^{-1}$
	$D''_0$	4,8 $cm^{-1}$

Les facteurs de Höln-London associés à chacune des transitions rotationnelles sont calculés pour les différentes branches comme indiqués par Touzeau *et al.* [123] et récapitulés dans le Tableau C-3.

Tableau C-3 Facteurs de Höln-London  $S(J',J'')$  pour les différentes branches de la transition du système atmosphérique de  $O_2$ .

branche	$\Delta K$	$\Delta J$		$S(J',J'')$
$^R R$	+1	+1	$J'' = K''$	$\frac{1}{2} J''$
$^R Q$	+1	0	$J'' = K''+1$	$\frac{1}{2} (J''+0,25)$
$^P P$	-1	-1	$J'' = K''$	$\frac{1}{2} (J''+0,75)$
$^P Q$	-1	0	$J'' = K''-1$	$\frac{1}{2} (J''+1)$



On calcule alors les données théoriques nécessaires jusque  $J' = 100$  pour les transitions vibrationnelles (0-0) et (1-1) de  $O_2 \text{ b}^1\Sigma_g^+ \rightarrow O_2 \text{ X}^3\Sigma_g^-$  :

- la longueur d'onde (en nm) des différentes raies :

$$\lambda = \frac{10^{-7}}{F'(v', J') - F''(v'', J'', K'')} \quad \text{Eq. 87}$$

- le facteur de Höln-London  $S(J', J'')$  (voir Tableau C-3)
- et la valeur de l'énergie du niveau supérieur de la transition  $F'(v', J')$  (voir Eq. 83)

On détermine alors l'intensité de chacune des transitions à l'aide de l'Eq. 88 :

$$I = C \times S(J', J'') \times \exp\left(\frac{-F'(v', J') \times h \times c}{k \times T_{rot}}\right) \quad \text{Eq. 88}$$

où  $C$  est une constante, l'énergie du niveau supérieur  $F'(v', J')$  est exprimée en  $m^{-1}$  et  $T_{rot}$  est la température rotationnelle en K.

Les simulations de spectres d'émission réalisées avec ce nouveau jeu de données permettent d'obtenir une interpolation de qualité nettement supérieure entre spectres théoriques et expérimentaux (voir Figure C-4), ce qui permet de déterminer une température rotationnelle de 1933 K

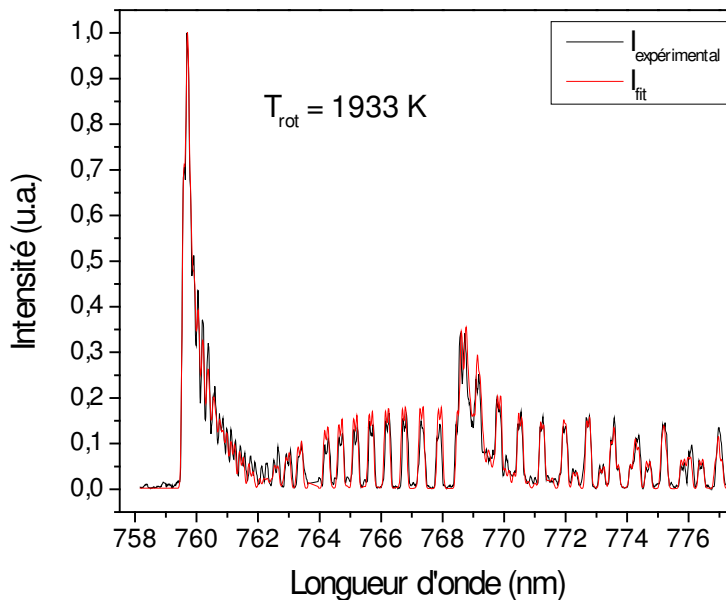


Figure C-4 Comparaison d'un spectre simulé (avec les données théoriques complétées) et d'un spectre expérimental du système atmosphérique d' $O_2$  pour une post-décharge  $Ar/O_2$  (10/1 Nlm) à 500 W.

## Evolution de la température rotationnelle dans une post-décharge Ar-O<sub>2</sub> en fonction des conditions expérimentales

Une série d'acquisitions de spectres d'émission dans la proche post-décharge argon-oxygène a été réalisée pour différentes conditions expérimentales. Les températures rotationnelles des bandes atmosphériques de O<sub>2</sub> ainsi que de la bande de OH à 306,4 nm sont comparées.

### *Evolution longitudinale*

La Figure C-5 représente l'évolution des températures rotationnelles de O<sub>2</sub> et OH au sein de la post-décharge d'un plasma Ar/O<sub>2</sub> (10/1 Nlm) pour une puissance absorbée de 500 W en fonction de la distance par rapport au centre du plasma. Ces mesures ont été réalisées avec l'utilisation d'un collimateur placé à l'extrémité de la fibre optique relié au monochromateur de façon à réduire son angle de collection et acquérir l'émission de façon la plus localisée possible. Pour chaque point, les mesures sont répétées trois fois et les valeurs affichées sur la figure correspondent à la valeur moyenne et l'écart-type de ces trois mesures.

Il apparaît que la température rotationnelle de O<sub>2</sub> varie linéairement le long de la post-décharge, allant d'environ 1900 K à 90 mm du centre du plasma (premier point accessible compte tenu du dispositif expérimental) à environ 1600 K à l'extrémité du tube à décharge.

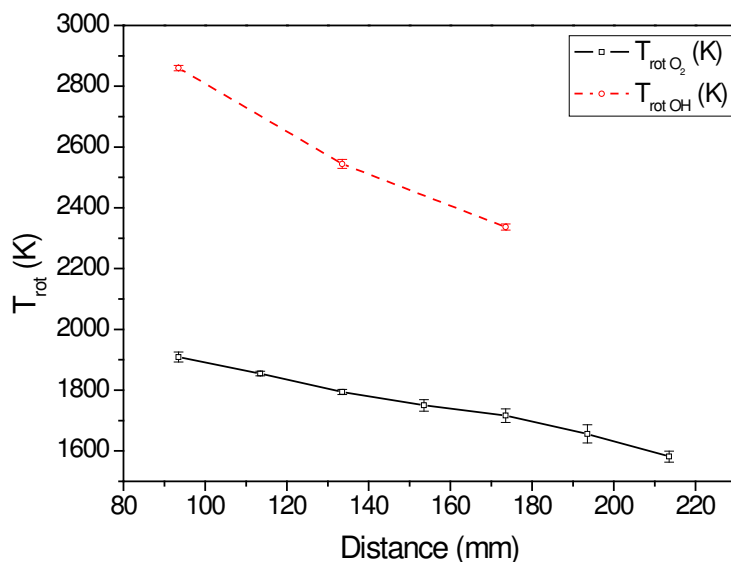


Figure C-5 Evolution des températures rotationnelles de O<sub>2</sub> et OH le long de la post-décharge d'un plasma Ar/O<sub>2</sub> (10/1 Nlm) pour une puissance absorbée de 500 W.

L'évolution de la température rotationnelle de OH semble comparable. Toutefois, on remarque que les valeurs de température rotationnelle déterminées à partir du spectre d'émission de OH sont plus élevées que celles déterminées pour O<sub>2</sub>. Trois explications peuvent être avancées :

- Le spectre de OH apparaissant au milieu des bandes d'émission du système de Schuman-Runge, la qualité de l'interpolation entre le spectre théorique de OH et celui obtenu expérimentalement est médiocre (voir Figure C-6), ce qui peut alors conduire à une erreur dans la détermination de la température rotationnelle de OH.
- Les niveaux rotationnels de OH et O<sub>2</sub> pourraient ne pas être en équilibre. Ceci conduirait à des valeurs des températures rotationnelles différentes suivant l'espèce considérée, et, de plus, différente de la température réelle du gaz.
- Si les maxima d'émission de OH et de O<sub>2</sub>, c'est-à-dire grossièrement leur concentration, ne sont pas localisés au même endroit le long du profil radial de la post-décharge, les deux espèces peuvent effectivement avoir des températures moyennes différentes.

Cette dernière hypothèse pourrait être vérifiée à l'aide de mesure de spectroscopie d'émission résolue spatialement pour lesquelles on réaliserait une inversion d'Abel afin de déterminer l'évolution radiale précise de l'émissivité, et donc de la concentration, des espèces. Toutefois, compte tenu de la valeur du diamètre de la post-décharge et de la précision de notre dispositif expérimental, ces mesures n'ont pu être réalisées. La Figure C-7 présente les évolutions radiales des intensités de OH et O<sub>2</sub> dans la post-décharge. Compte tenu de la faible résolution spatiale, il est difficile de conclure quant à la présence de O<sub>2</sub> plus en périphérie de la post-décharge que OH.

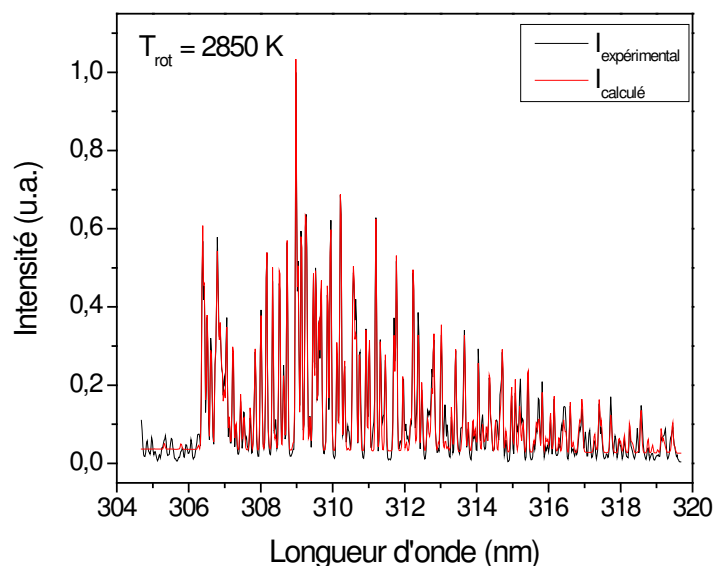


Figure C-6 Spectres expérimentaux et théoriques d'émission de OH dans la post-décharge ( $d = 90$  mm) d'un plasma Ar/O<sub>2</sub> (10/1 Nlm) pour une puissance absorbée de 500 W.

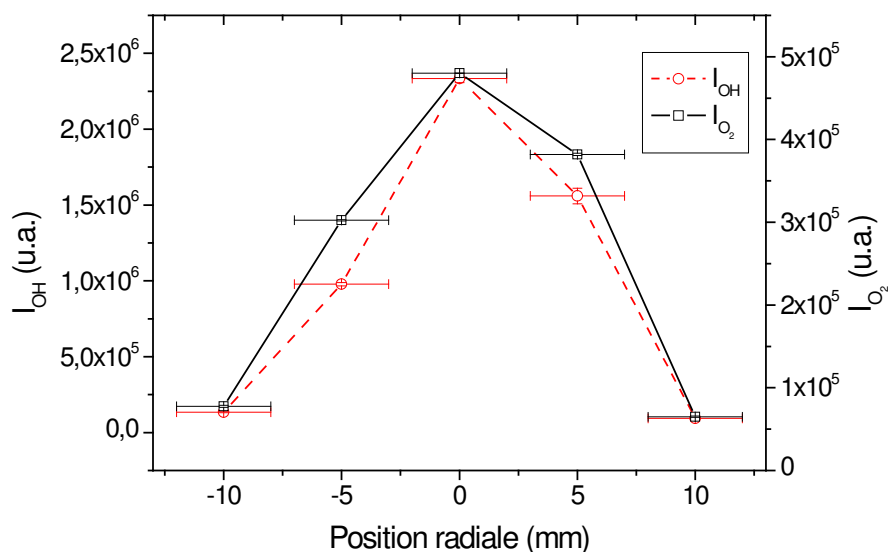


Figure C-7 Evolution radiale des intensités des spectres d'émission de OH et O<sub>2</sub> dans la post-décharge ( $d = 90$  mm) d'un plasma Ar/O<sub>2</sub> (10/1 Nlm) pour une puissance absorbée de 500 W.

#### Puissance injectée

Les températures rotationnelles de O<sub>2</sub> et OH ont été déterminées dans la post-décharge d'un plasma argon-oxygène (10 Nlm/1 Nlm), à une distance du centre du plasma de 90 mm, en fonction de la puissance dissipée dans le plasma. Leurs évolutions sont présentées dans la Figure C-8. Comme précédemment, ces mesures ont été réalisées avec l'utilisation d'un collimateur et les valeurs affichées sont la moyenne de trois mesures. Les évolutions des deux températures en fonction de la puissance absorbée sont semblables avec une valeur de la température rotationnelle de OH supérieure à celle de O<sub>2</sub>. Les hypothèses permettant d'expliquer cette différence de température sont les mêmes que les précédentes.

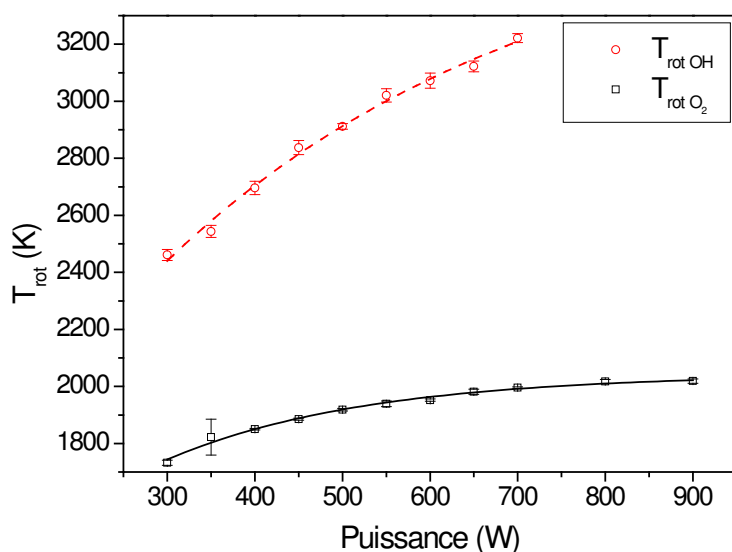


Figure C-8 Evolution des températures rotationnelles de O<sub>2</sub> et OH au sein de la proche post-décharge ( $d = 90$  mm) d'un plasma Ar/O<sub>2</sub> (10 Nlm/1 Nlm) en fonction de la puissance absorbée.

#### Composition du mélange gazeux

Les températures rotationnelles de O<sub>2</sub> et OH ont été déterminées dans la post-décharge pour différentes compositions du mélange gazeux argon-oxygène, à une distance du centre du plasma de 90 mm, pour une puissance injectée de 500 W.

La Figure C-9 présente ces valeurs de température pour un débit d'argon fixé à 5 ou 10 Nlm et un débit variable d'oxygène de 200 à 1000 Nccm. Les valeurs de température semblent être indépendantes de la teneur en oxygène du mélange gazeux injecté dans ces gammes de paramètres. De plus, en changeant le débit d'argon de 10 Nlm à 5 Nlm, les deux températures rotationnelles ne varient pas. Elles valent environ  $1950 \pm 50$  K pour O<sub>2</sub> et  $2950 \pm 50$  K pour OH.

La Figure C-10 présente l'évolution des deux températures en fonction du débit d'argon pour un débit d'oxygène fixé à 1 Nlm. On remarque que, pour les faibles débits d'argon, les températures croissent lorsqu'il le débit augmente, puis un palier est atteint lorsque le débit d'argon est supérieur à  $\approx 5-6$  Nlm.

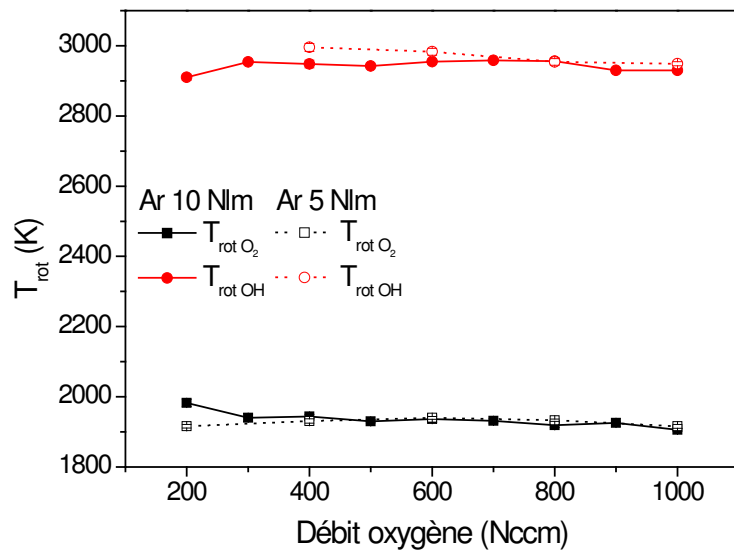


Figure C-9 Evolution des températures rotationnelles de  $O_2$  et OH au sein de la proche post-décharge ( $d = 90$  mm) d'un plasma Ar/ $O_2$  pour une puissance injectée de 500 W en fonction du débit d'oxygène ajouté à un débit constant d'argon de 5 ou 10 Nlm.

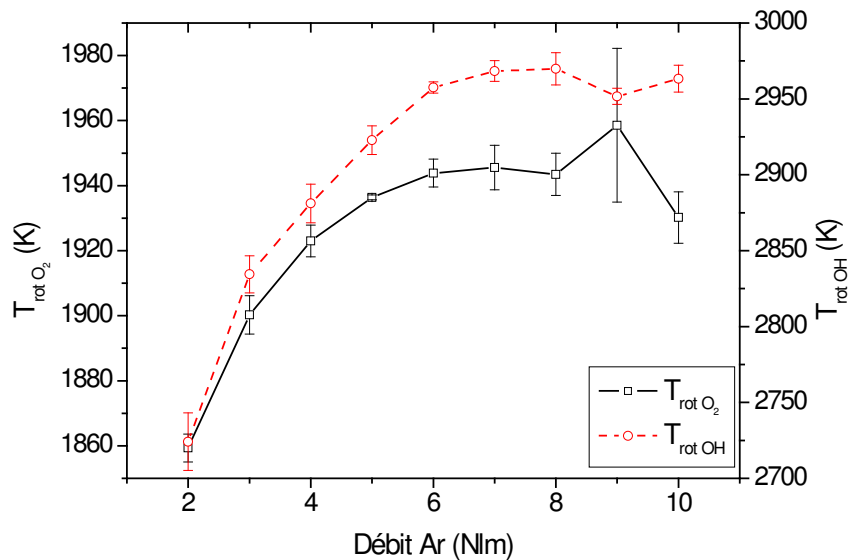


Figure C-10 Evolution des températures rotationnelles de  $O_2$  et OH au sein de la proche post-décharge ( $d = 90$  mm) d'un plasma Ar/ $O_2$  pour une puissance injectée de 500 W en fonction du débit d'argon ajouté à un débit constant d'oxygène de 1 Nlm.







## Annexe D

### Estimation de la température du filament au moyen de Fluent

Afin d'estimer la température atteinte par le filament, nous avons conduit une série d'expériences permettant de déterminer la puissance absorbée par un filament unique couplées à des mesures de vidéo rapide donnant le diamètre et la longueur du filament (voir le Chapitre II).

Nous avons notamment établi que pour un filament de 138 mm de longueur et de 3 mm de diamètre, la puissance absorbée par ce filament était voisine de  $70 \pm 4$  W. Cela correspond à une densité de puissance de  $7,16 \times 10^7$  W/m<sup>3</sup>. Les mesures de la température rotationnelle de OH ont donné une température de 1800 K environ.

Afin d'estimer la température dans le filament par une autre méthode que celle consistant à supposer que la température de OH est bien la température du gaz, et pour justifier les résultats obtenus par diode laser (voir Chapitre III), nous avons choisi de modéliser sous Fluent la dissipation de la part ohmique de la puissance absorbée dans un plasma d'argon.

Pour ce faire, nous sommes partis des travaux de Jonkers *et al.* [45] qui nous permettent d'estimer la part de la puissance absorbée qui sert à l'entretien du plasma de la part qui sert à l'échauffement du gaz. D'après ces travaux, nous avons :

$$\varepsilon = n_e \frac{p}{k_B T_g} S_{CRM} I_{ion} + n_e \left[ n_+ \langle \sigma_{ei}^m v_e \rangle + \frac{p}{k_B T_g} \langle \sigma_{ea}^m v_e \rangle \right] \times \frac{2m_e}{M} \frac{3}{2} k_B (T_e - T_g) \quad Eq. 89$$

où  $\varepsilon$  est la puissance absorbée en W/m<sup>3</sup>. Le premier terme désigne les pertes par collisions inélastiques qui se résument ici à la seule ionisation.  $n_e$  désigne la densité électronique du filament,  $p$  la pression,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T_g$  la température du gaz et  $I_{ion}$  le seuil d'ionisation de l'argon, soit 1521 kJ/mol (15,76 eV). Le terme  $S_{CRM}$  (exprimé en m<sup>3</sup>/s) désigne le coefficient d'ionisation déterminé au moyen d'un modèle collisionnel radiatif. Ce terme vaut :

$$S_{CRM}^{Ar} = 7,34 \times 10^{-15} \sqrt{\widehat{T}_e} \exp\left(\frac{-12,06}{\widehat{T}_e}\right) \quad Eq. 90$$

où  $\widehat{T}_e$  désigne la température électronique en eV.

Le deuxième terme correspond aux pertes liées aux collisions élastiques.  $n_+$  désigne la densité d'ions, qui est égale à celle des électrons.  $\langle \sigma_{ei}^m v_e \rangle$  et  $\langle \sigma_{ea}^m v_e \rangle$  correspondent respectivement aux coefficients de collision électron-ion et électron-atome pour le transfert de quantité de

mouvement. D'après Jonkers *et al.*, ces termes peuvent être exprimés (en m<sup>3</sup>/s) au moyen des expressions suivantes pour des températures électroniques comprises entre 0,5 et 2,5 eV :

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{ei}^m v_e \rangle &= \frac{4\sqrt{2\pi}}{3} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e} \right)^2 \left( \frac{m_e}{k_B T_e} \right)^{3/2} \ln(\Lambda_{\text{Coul}}) \\ &\approx 2,91 \times 10^{-12} \frac{\ln(\Lambda_{\text{Coul}})}{\widehat{T}_e^{3/2}} \end{aligned} \quad \text{Eq. 91}$$

dans laquelle :

$$\ln(\Lambda_{\text{Coul}}) \approx \ln \left( 1,55 \times 10^{13} \sqrt{\frac{\widehat{T}_e^3}{\widehat{n}_e}} \right) \quad \text{Eq. 92}$$

et :

$$\langle \sigma_{ea}^m v_e \rangle^{Ar} = \left( 0,084 + 0,537\widehat{T}_e + 1,192\widehat{T}_e^2 \right) \times 10^{-14} \quad \text{Eq. 93}$$

L'estimation des puissances nécessaires aux termes inélastiques d'une part et élastiques d'autre part, dépend donc de la donnée de trois paramètres : la densité électronique, la température électronique et la température du gaz.

Nous fournissons dans le Tableau D-1, un exemple de l'influence de ces principaux paramètres sur le rapport des deux termes. Nous avons choisi les valeurs de ces trois paramètres de manière à ce qu'elles correspondent aux estimations disponibles établies par d'autres auteurs (typiquement 0,9 eV pour la température électronique, inférieure à 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> pour la densité électronique et entre 1500 K et 3500 K pour la température du gaz). Enfin, nous nous sommes arrangés pour que la densité de puissance reste proche de 7,16x10<sup>7</sup> W/m<sup>3</sup>, i.e. les conditions expérimentales correspondant à notre cas.

On observe que l'augmentation de la température électronique pour une densité donnée (cas (a), (c) et (d)), nécessite d'accroître la température du gaz, ce qui contribue à diminuer la part des collisions élastiques.

Par ailleurs, précisons que d'autres estimations faites par la même équipe indiquent que le terme de perte par radiation (exprimé en m<sup>3</sup>/s) dans l'argon vaut :

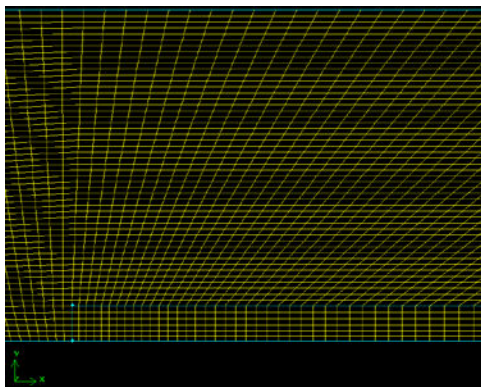
$$\epsilon_{rad}^{Ar} \approx \begin{cases} 1 \times 10^{-36} \widehat{n}_e^2 & \text{pour } T_e = 8000K \\ 7 \times 10^{-17} \widehat{n}_+ & \text{pour } T_e = 16000K \end{cases} \quad \text{Eq. 94}$$

Soit typiquement une perte par radiation de quelques 10<sup>4</sup> W/m<sup>3</sup> dans nos conditions qui est donc négligeable devant les valeurs des pertes par collision.

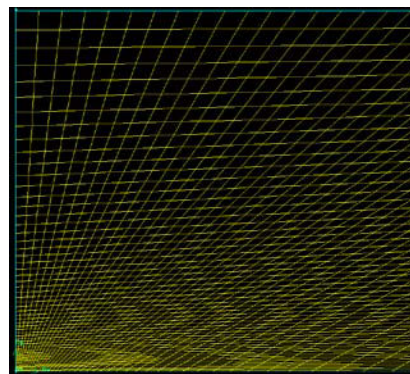
Tableau D-1 Estimation des termes de pertes par collisions inélastiques et élastique en fonction de la densité électronique, de la température du gaz et de la densité électronique.

	$N_e$ ( $\times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ )	$T_g$ (K)	$T_e$ (eV)	Pertes par collisions inélastiques ( $\times 10^7 \text{ W/m}^3$ )	Pertes par collisions élastiques ( $\times 10^7 \text{ W/m}^3$ )	Somme des pertes ( $\times 10^7 \text{ W/m}^3$ )	Rapport des pertes par collisions élastiques sur inélastiques
(a)	1,90	2000	0,9	1,80	5,33	7,13	2,97
(b)	3,50	3500	0,9	1,89	5,32	7,21	2,81
(c)	1,90	3700	1,0	3,93	3,28	7,20	0,835
(d)	1,90	1250	0,8	0,506	6,70	7,21	13,2
(e)	1,00	2000	1,0	3,82	3,61	7,44	0,945

Nous avons reproduit sous Gambit, le maillage en deux dimensions de la géométrie axisymétrique du réacteur où les mesures ont été faites (Figure D-1). Ce maillage présente 27759 nœuds. Un maillage plus fin a été utilisé pour vérifier dans au moins un cas l'invariance des solutions obtenues.



a) Détail du bord du filament



b) Détail de la zone d'entrée du gaz

Figure D-1 Maillage en 2D de la géométrie du réacteur micro-ondes en cavité résonnante dans le cas d'un filament d'argon centré sur l'axe de symétrie du tube à décharge.

Nous avons ensuite développé un modèle de transport en régime permanent résolvant les équations de Navier-Stokes dans l'argon. Le problème a été traité en laminaire et en axisymétrique, Fluent offrant la possibilité d'introduire une vitesse constante d'écoulement azimutale (*swirl component*) qui a été fixée à 62,8 rad/s. Dans ce cas, le système est traité dans le repère du gaz et c'est la paroi qui est mise en rotation à la vitesse choisie. C'est donc une condition à la limite qui permet de traiter le problème ainsi. Cette vitesse de rotation est plus faible que la vitesse de rotation de la pale au niveau de l'injection du gaz (de l'ordre de 4000 tr/min) mais correspond approximativement à la composante qu'il reste au niveau du filament situé à environ 20 cm en aval de la pale. Le nombre de Reynolds est typiquement inférieur à 20. Les équations résolues sont les suivantes :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad \text{Eq. 95}$$

(conservation de la masse)

$$\nabla \cdot \rho \vec{v} \vec{v} - \nabla \bar{\tau} = -\vec{\nabla} P \quad \text{Eq. 96}$$

(conservation de la quantité de mouvement)

$$\nabla \cdot (\rho C_p T \vec{v} - \lambda \vec{\nabla} T) = S_T - \nabla \cdot \vec{q}_r \quad \text{Eq. 97}$$

(conservation de l'énergie)

Couplées à l'équation des gaz parfait.  $\rho$  est la masse volumique du gaz,  $v$  sa vitesse et  $\tau$  est un tenseur de contraintes défini par les éléments :

$$\tau_{ij} = -\frac{2}{3} \mu \delta_{ij} \nabla \cdot \vec{v} + \mu \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{Eq. 98}$$

où  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker,  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide et  $P$  la pression.  $C_p$  est la chaleur spécifique du gaz,  $T$  sa température,  $\lambda$  la conductivité thermique. Enfin  $S_T$  est un terme source de chaleur qui correspond à la puissance ohmique dissipée dans le plasma lorsque l'on se situe dans le volume du filament et ayant une valeur nulle dans le reste du gaz. Nous avons traité les pertes radiatives en considérant un modèle P-1 qui donne le terme de flux radiatif comme :

$$q_r = \frac{1}{3(a + \sigma_s) - C\sigma_s} \nabla G \quad \text{Eq. 99}$$

avec  $a$  le coefficient d'absorption,  $\sigma_s$  le coefficient de diffusion,  $G$  la radiation incidente, et  $C$  le coefficient linéaire anisotropique de fonction de phase. Enfin, l'effet de la convection naturelle a été négligé.

En ce qui concerne les conditions aux limites, nous avons introduit le gaz à une température de 500 K et fixé également les parois du tube en quartz à cette température. Expérimentalement, les parois sont en effet refroidies par jet d'air comprimé et une mesure par pyrométrie infrarouge indique une température voisine de cette valeur. Les propriétés de l'argon ont été fixées à partir de la théorie cinétique des gaz ( $\varepsilon/kT=121$  K et  $\sigma_0=3,4$  Å).

La puissance dissipée dans le filament a été fixée de manière à ce que la température maximale soit de 2000 K ou de 3500 K. Nous obtenons respectivement  $2 \times 10^7$  W/m<sup>3</sup> et  $5 \times 10^7$  W/m<sup>3</sup>. Les profils de température obtenus sont les suivants :

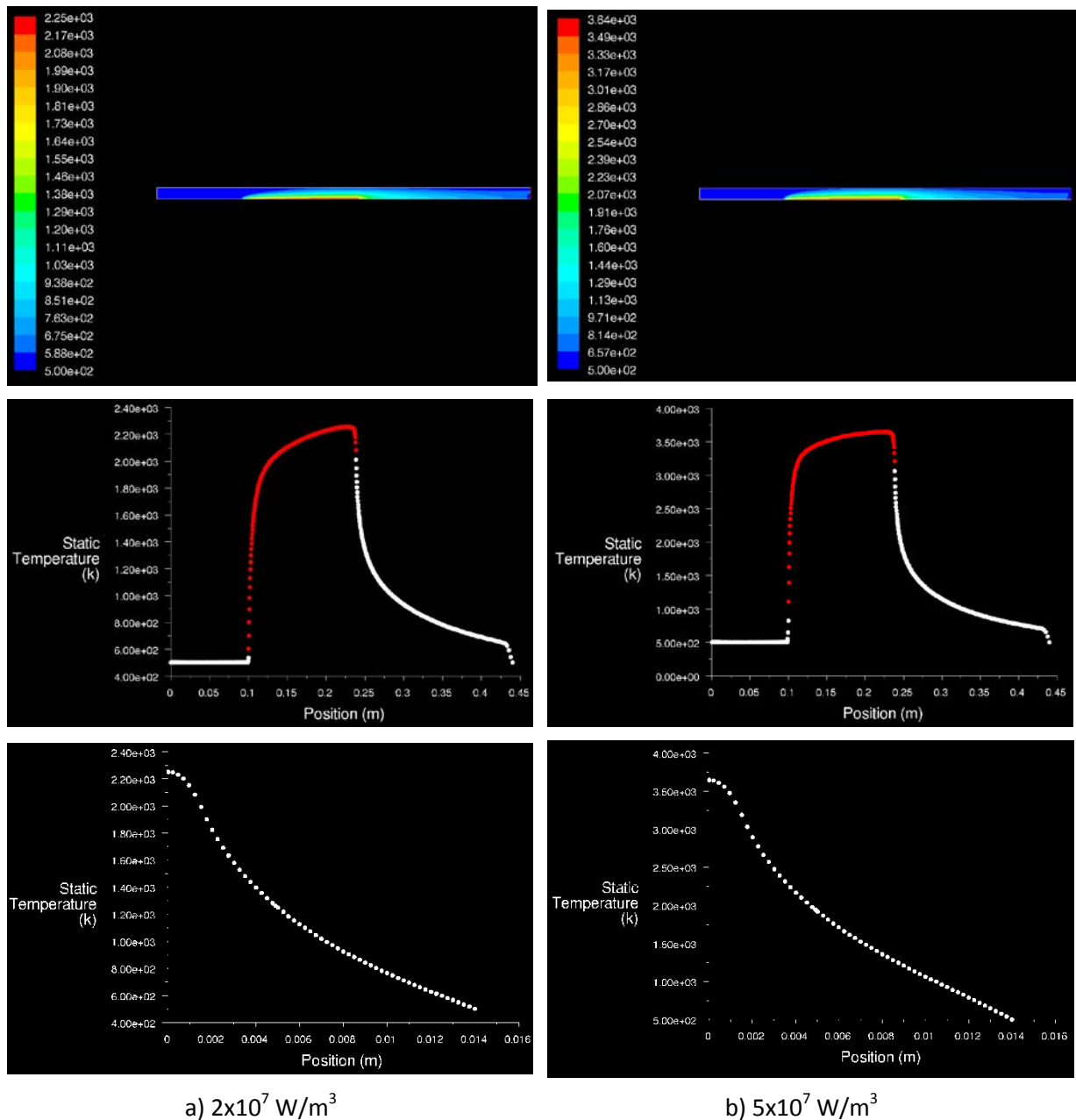


Figure D-2 Profils de température déterminés par simulation pour des puissances dissipées dans le filament de a)  $2 \times 10^7 \text{ W/m}^3$  et b)  $5 \times 10^7 \text{ W/m}^3$ .

Nous aboutissons donc au fait que l'on retrouve les cas (e) et (b) du Tableau D-1 dans chacun des deux cas présentés. Compte tenu du peu de précision dont nous disposons sur les valeurs de la température électronique et la densité électronique dans les plasmas que nous étudions, ces résultats ne permettent donc pas de trancher précisément quant à la valeur réelle de la température du gaz.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] **S. Huet, T. Belmonte, J.-M. Thiébaud, S. Bockel, H. Michel.** *Thin Solid Films*. 2005, Vol. 475, 1-2, pp. 63-67.
- [2] **R. P. Cardoso.** *Plasmas Micro-ondes en Cavité Résonnante à la Pression Atmosphérique : Etude des Plasmas d'Hélium et Applications au Traitement des Matériaux*. Nancy : Insitut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Thèse.
- [3] **Y. Kabouzi.** *Contraction et Filamentation des Décharges Micro-ondes Entretienues à la Pression Atmosphérique : Application à la Détoxication des Gaz à Effet de Serre*. Montréal : Université de Montréal, 2003. Thèse.
- [4] **M. Moisan, G. Sauve, Z. Zakrzewski, J. Hubert.** *Plasma Sources Sci. Technol.* 1994, Vol. 3, pp. 584-592.
- [5] **W. Petasch, B. Kegel, H. Schmid, K. Lendenmann, H. U. Keller.** *Surf. Coat. Technol.* 1997, Vol. 97, p. 176.
- [6] Reglement (CE) No 1935/2004 du parlement européen et du conseil concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et abrogeant les directives 80/590/CEE et 89/109/CEE. *Journal officiel de l'Union européenne*. 27 octobre 2004.
- [7] **M. Wery.** *Techniques de l'Ingénieur*. 1998, Vol. M1450, pp. 1-26.
- [8] **G. Dauchot, R. Combarieu, P. Montmitonnet, M. Repoux, G. Dessalces, F. Delamare.** *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*. Février 2001, pp. 159-168.
- [9] **J. Ayel.** *Techniques de l'Ingénieur*. 1997, Vol. BM 5341.
- [10] **J. L. Luche.** *Ultrasonics*. 1996, Vol. 30, p. 156.
- [11] **Wikipedia contributors.** Ultrasonic cleaning. [En ligne] Wikipedia, The Free Encyclopedia. [http://en.wikipedia.org/wiki/Ultrasonic\\_cleaner](http://en.wikipedia.org/wiki/Ultrasonic_cleaner).
- [12] **J. C. Catonné.** *Techniques de l'ingénieur*. 1995, Vol. M 1427.
- [13] **J. W. King, L. L. Williams,.** *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2003, Vol. 7, pp. 413-424.
- [14] **G. L. Weibel, C.K. Ober.** *Microelectronic Engineering*. 2003, Vol. 65, pp. 145-152.
- [15] **C. Ventosa, D. Rébiscoul, V. Perrut, V. Ivanova, O. Renault, G. Passemard.** *Microelectronic Engineering*. 2008, Vol. 85, pp. 1629–1638.

- [16] **D. Benedetti, E. Bontempi, G. Depero, M. Zoncheddu, G. Di-Blasio, F. Bloisi, L. Vicari, C. Piccioli.** *Appl. Phys. A.* 2006, Vol. 83, pp. 657-661.
- [17] **P. Mazzinghia, F. Margheri.** *Optics and Lasers in Engineering.* 2003, Vol. 39, pp. 191-202.
- [18] **T. Farell.** *J. Phys. E: Scientific Instruments.* 1973, Vol. 6, 10, pp. 977-979.
- [19] **E. Taglauer.** *Appl. Phys. A.* 1990, Vol. 51, pp. 238-251.
- [20] **A. Belkind, S. Krommenhoet, H. Li, Z. Orban, F. Jansen.** *Surf. Coat. Technol.* 1994, Vol. 68-69, p. 804.
- [21] **A. Belkind, S. Zarrabian, F. Engle.** *Metal Finishing.* 1996, Vol. 94, pp. 19-22.
- [22] **A. Ohl, H. Strobel, J. Röpcke, H. Kammerstetter, A. Pries, M. Schneider.** *Surf. Coat. Technol.* 1995, Vol. 74-75, pp. 59-62.
- [23] **D. Korzec, J. Engemann.** *Surf. Coat. Technol.* 1997, Vol. 89, pp. 165-176.
- [24] **H. Cheminet, C. Lacaze.** *Traitement thermique.* 2005, Vol. 364, pp. 21-27.
- [25] **M. Mozetic, A. Zalar.** *Vacuum.* 2003, Vol. 71, pp. 233-236.
- [26] **H. Steffen, J. Schwarz, H. Kersten, J. F. Behnke, C. Eggs.** *Thin Solid Films.* 1996, Vol. 283, pp. 158-164.
- [27] **R. Winter, D. Korzec, J. Engemann.** *Surf. Coat. Technol.* 1997, Vol. 93, pp. 134-141.
- [28] **M. Gaillard, P. Raynaud, A. Ricard.** *Plasmas and Polymers.* 1999, Vol. 4, 2/3, pp. 241-246.
- [29] **V. Hody, T. Belmonte, C. D. Pintassilgo, F. Poncin-Epaillard, T. Czerwicz, G. Henrion, Y. Segui, J. Loureiro.** *Plasma Chem Plasma Process.* 2006, Vol. 26, pp. 251-266.
- [30] **V. Hody, T. Belmonte, T. Czerwicz, G. Henrion, J.-M. Thiebaut.** *Thin Solid Films.* 2006, Vol. 506-507, pp. 212-216.
- [31] **M. Mafra, T. Belmonte, F. Poncin-Epaillard, A. S. da Silva Sobrinho, A. Maliska.** *Plasma Chem Plasma Process.* 2008, Vol. 28, pp. 495-509.
- [32] **M. Mafra, T. Belmonte, A. Maliska, A. S. da Sobrinho, U. Cvelbar, F. Poncin-Epaillard.** *Key Engineering Materials.* 2008, Vol. 373-374, pp. 421-425.
- [33] **C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince.** *Spectrochimica Acta Part B.* 2006, Vol. 61, pp. 2-30.
- [34] **W. Siemens.** *Poggendorff's Ann. Phys. Chem.* 1857, Vol. 102, p. 66.
- [35] **U. Kogelschatz.** *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 2003, Vol. 23, pp. 1-46.
- [36] **G. Baravian, D. Chaleix, P. Choquet, P. L. Nauche, V. Puech, M. Rozoy.** *Surf. Coat. Technol.* 1999, Vol. 115, pp. 66-69.
- [37] **I. S. Choi, S. W. Hwang, J. C. Park.** *Surf. Coat. Technol.* 2001, Vol. 142-144, pp. 300-305.
- [38] **Y.-K. Kim, M. Eichler, C.-P. Klages.** *Surf. Coat. Technol.* 2003, Vol. 171, pp. 321-327.



- [39] **S. J. M. Pinson, J. Collins, G. E. Thompson, M. R. Alexander.** *Transactions of the Institute of Metal Finishing.* 2001, Vol. 79, 5, pp. 155-159.
- [40] **J.-M. Thiebaut, T. Belmonte, D. Chaleix, P. Choquet, G. Baravian, V. Puech, H. Michel.** *Surf. Coat. Technol.* 2003, Vol. 169-170, pp. 186-189.
- [41] **M. Moisan, Z. Zakrzewski.** *J. Phys.D: Appl. Phys.* 1991, Vol. 24, p. 1025.
- [42] **E. Castaños Martinez, Y. Kabouzi, K. Makasheva, M. Moisan.** *Phys. Rev. E.* 2004, Vol. 70, p. 066405.
- [43] **Y. M. Aliev, H. Schlüter, A. Shivarova.** *Plasma Sources Sci. Technol.* 1996, Vol. 5, pp. 514-516.
- [44] **R. Alvarez, M. C. Quintero, A. Rodero.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005, Vol. 38, pp. 3768-3777.
- [45] **J. Jonkers, M. van de Sande, A. Sola, A. Gamero, J. van der Mullen.** *Plasma Sources Sci. Technol.* 2003, Vol. 12, p. 30.
- [46] **R. P. Cardoso, T. Belmonte, G. Henrion, N. Sadeghi.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006, Vol. 39, p. 4178.
- [47] **G. Moreau, O. Dessaux, P. Goudmand.** *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1983, Vol. 16, pp. 1160-1161.
- [48] **F. Iza, J. Hopwood.** *Plasma Sources Sci. Technol.* 2005, Vol. 14, pp. 397-406.
- [49] **S. Kanazawa, R. Daidai, S. Akamine, T. Ohkubo.** *Surf. Coat. Technol.* 2008, Vol. 202, pp. 5275-5279.
- [50] **J. Kim, K. Terashima.** *Applied Physics Letters.* 2005, Vol. 86, p. 191504.
- [51] **H. Barankova, L. Bardos.** *Surf. Coat. Technol.* 2004, Vol. 177-178, pp. 688-692.
- [52] **J. Hubert, S. Bordeleau, K. C. Tran, S. Michaud, B. Milette, R. Sing, J. Jalbert, D. Boudreau, M. Moisan, J. Margot.** *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996, Vol. 355, pp. 494-500.
- [53] **E. A. H. Timmermans, J. Jonkers, I. A. J. Thomas, A. Rodero, M. C. Quintero, A. Sola, A. Gamero, J. A. M. van der Mullen.** *Spectrochimica Acta Part B.* 1998, Vol. 53, pp. 1553-1566.
- [54] **R. Alvarez, A. Rodero, M. C. Quintero, A. Sola, A. Gamero, D. Ortega.** *Journal of Applied Physics.* 2005, Vol. 98, p. 093304.
- [55] **R. Alvarez, A. Rodero, M. C. Quintero, S. J. Rubio.** *Acta Physica Slovaca.* 2004, Vol. 54, 2, pp. 105-113.
- [56] *Development and conception of an atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapour deposition (APPECVD) system using a microwave plasma torch and deposition of thin SiO<sub>x</sub> like films.* **S. S. Asad, C. Tixier, P. Tristant, O. Leroy, C. Boisse-Laporte, P. Leprince.** Toulouse : CIP2007, 2007.
- [57] *Etude du dégraissage de surfaces métalliques par torche plasma micro-onde a pression atmosphérique.* **S. S. Asad, C. Tendero, C. Tixier, C. Jaoul, P. Tristant, C. Boisse-Laporte, P. Leprince, C. Leniniven.** Pont-à-Mousson : SFP2006, 2006.

- [58] **C. Noël.** *Diagnostic par fluorescence induite par laser d'un plasma He-H2 généré dans une cavité résonante micro-ondes à la pression atmosphérique.* Orléans : Université d'Orléans, 2004. Rapport de DEA.
- [59] **E. A. H. Timmermans, M. J. van de Sande, J. J. A. M van der Mullen.** *Plasma Sources Sci. Technol.* 2003, Vol. 12, pp. 324-334.
- [60] **J. Torres, J. Jonkers, M. J. van de Sande, J. J. A. M. van der Mullen, A. Gamero, A. Sola.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003, Vol. 36, pp. L55–L59.
- [61] **J. Jonkers, H. P. C. Vos, J. A. M. van der Mullen, E. A. H. Timmermans.** *Spectrochimica Acta Part B.* 1999, Vol. 51, pp. 457-465.
- [62] **M. C. Quintero, A. Rodero, M. C. Garcia, A. Sola.** *Applied Spectroscopy.* 1997, Vol. 51, 6, pp. 778-784.
- [63] **C. Yubero.** *Spectrochimica Acta Part B.* 2006, Vol. 61, pp. 540-544.
- [64] **Y. Kabouzi, M. D. Calzada, M. Moisan, K. C. Tran, C. Massy.** *J. Appl. Phys.* 2002, 91, p. 1008.
- [65] **A. Ricard, A. Besner, J. Hubert, M. Moisan.** *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1988, Vol. 21, pp. L579-L583.
- [66] **J. A. M. Van der Mullen, J. Jonkers.** *Spectromchim. Acta B.* 1999, Vol. 54, p. 1017.
- [67] **H. Schlüter, A. Shivarova.** *Physics Reports.* 2007, 443, p. 121.
- [68] **Y. Kabouzi, M. Moisan.** *IEEE Tans. Plasma Sci.* 2005, 33, p. 292.
- [69] **A. A. Skovoroda, A. V. Zvonkov.** *Journal of Experimental and Theoretical Physics.* 2001, 92, p. 78.
- [70] **A. V. Maximov, H. Schlüter.** *Phys. Scr.* 2002, 65, p. 263.
- [71] **S. Lishev, L. Marinova, H. Schlüter, A. Shivarova.** *Vacuum.* 2003, 69, p. 153.
- [72] **A. V. Maximov, H. Schlüter.** *Phys. Scr.* 1999, 60, p. 556.
- [73] **R. Morrow, J. J. Lowke.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1997, Vol. 30, 4, pp. 614-627.
- [74] **M. Moisan, J. Pelletier.** *Plasma Technology 4, Microwave excited plasmas.* Amsterdam, London, New York, Tokyo : Elsevier Science, 1992.
- [75] **A. Yanguas-Gil, J. Cotrino, L. L. Alves.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005, Vol. 38, p. 1588.
- [76] **L. Latrassé, N. Sadeghi, A. Lacoste, A. Bès, J. Pelletier.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, Vol. 40, pp. 5177-5186.
- [77] **N. I. Uzelac, F. Leis.** *Spectrochimica Acta B.* 1992, Vol. 47, 7, pp. 877-887.
- [78] **K. Taschibana, H. Harima, Y. Urano.** *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1982, Vol. 15, pp. 3169-3178.
- [79] **J. M. de Regt, R. D. Tas, J. A. M. van der Mullen.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1996, Vol. 29, pp. 2404-2412.
- [80] **P. Macko, N. Sadeghi.** *Plasma Sources Sci. Technol.* 2004, Vol. 13, pp. 303-308.

- [81] **I. Santiago, M. D. Calzada.** *Applied Spectroscopy*. 2007, Vol. 61, 7, pp. 725-733.
- [82] **H. R. Griem.** *Plasma Spectroscopy*. New York : McGraw-Hill, 1964.
- [83] —. *Spectral Line Broadening by Plasmas*. New York : Academic Press, Inc., 1974.
- [84] **N. Konjevic.** *Physics Reports*. 1999, Vol. 316, p. 339.
- [85] **C. W. Allen.** *Astrophysical Quantities*. 3rd edition. New York : Athlone Press, 1973.
- [86] **P. S. Moussounda, P. Ranson.** *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1987, Vol. 20, pp. 949-961.
- [87] **D. P. Aeschliman, R. A. Hill, D. L. Evans.** *Physical Review A*. 1976, Vol. 14, 4, pp. 1421-1427.
- [88] **R. L. Asher, D. Bellert, T. Buthelezi, V. Lewis, P. J. Brucat.** *Chemical Physics Letters*. 1995, Vol. 234, 1, pp. 113-118.
- [89] **W. R. Hindmarsh, A. N. Du Plessis, J. M. Farr.** *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1970, Vol. 3, pp. L5-L8.
- [90] **B. Clarenbach, B. Lorenz, M. Krämer, N. Sadeghi.** *Plasma Sources Sci. Technol.* 2003, Vol. 12, pp. 345-357.
- [91] **E. Meeks, R. S. Larson, P. Ho, C. Apblett, S. M. Han, E. Edelberg, E. S. Aydil.** *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1998, Vol. 16, p. 544.
- [92] **C. Lee, M. A. Liebermann.** *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1995, Vol. 13, p. 368.
- [93] **J. E. Velazco, J. H. Kolts, D. W. Setser.** *J. Chem. Phys.* 1978, Vol. 69, p. 4357.
- [94] **J. T. Gudmundsson, E. G. Thorsteinsson.** *Plasma Sources Sci. Technol.* 2007, Vol. 16, pp. 399-412.
- [95] **N. Sadeghi, D. W. Setser, A. Francis, U. Czarnetzki, H. F. Döbele.** *J. Chem. Phys.* 2001, Vol. 115, p. 3144.
- [96] *1-octadécène*. [MSDS] St Quentin Fallavier, France : Sigma Aldrich, 20 février 2008.
- [97] **P. Rahimi, C. A. Ward.** *Int. J. of Thermodynamics*. 2005, Vol. 8, 1, pp. 1-14.
- [98] **Chevron Phillips Chemical Company LP.** Safe Handling and Storage of 1-Tetradecene, 1-Hexadecene, and 1-Octadecene. [En ligne] [http://www.cpchem.com/enu/docs\\_ao/1-Tetradecene\\_1-Hexadecene\\_1-Octadecene\\_2007\\_Rev0.pdf](http://www.cpchem.com/enu/docs_ao/1-Tetradecene_1-Hexadecene_1-Octadecene_2007_Rev0.pdf).
- [99] **D. R. Mills.** [En ligne]  
[http://www.eng.auburn.edu/~drmill/mans486/Diffusion%20Tube/Antoine\\_coefficient\\_table.PDF](http://www.eng.auburn.edu/~drmill/mans486/Diffusion%20Tube/Antoine_coefficient_table.PDF).
- [100] **KDB - Korea thermophysical properties Data Bank.** KDB - Hydrocarbons Properties Coefficients. [En ligne]  
<http://www.thermo.com/kdb/kdb/hcprop/showcoef.php?cmpid=353&prop=PVP>.
- [101] **Z.-J. Wang, M. Chen, Z.-Y. Huo.** Santorini, Grèce : International Conference "Passive and Low Energy Cooling for the Built Environment", Mai 2005. p. 543.

- [102] **G. Dauchot, E. De Castro, M. Repoux, R. Combarieu, P. Montmitonnet, F. Delamarre.** *Wear.* 2006, Vol. 260, pp. 296-304.
- [103] **D. J. Miller, L. Sun, M. J. Walzak, N. S. McIntyre, D. Chvedov, A. Rosenfeld.** *Surf.Interface Anal.* 2003, Vol. 35, pp. 463-476.
- [104] **J. M. Hill, D. G. Royce, C. S. Fadley, L. F. Wagner, F. J. Grunthaler.** *Chem. Phys Lett.* 1976, Vol. 44, p. 225.
- [105] **J. R. Shallenberger, D. A. Cole, S. W. Novak, R. L. Moore, M. J. Edgell, S. P. Smith, C. J. Smith, C. J. Hitzman, J. F. Kirchhof, E. Principe, S. Biswas, R. J. Bleiler, W. Nieveen, K. Jones.** *1998 International Conference on Ion Implantation Technology.* 1998, Vol. 1, pp. 79-82.
- [106] **G. Beamson, D. Briggs.** *High Resolution XPS of Organic Polymers.* Chichester, Angleterre : John Wiley & Sons, 1992.
- [107] **H. Li, A. Belkind, F. Jansen, Z. Orban.** *Surf. Coat. Technol.* 1997, Vol. 92, pp. 171-177.
- [108] **V. R. Deline, W. Katz, C. A. Evans Jr., P. Williams.** *Appl. Phys. Letters.* 1978, 33, pp. 832-835.
- [109] **N. Hirani, D. Chvedov, R. Jones.** *Thin Solid Films.* 2007, 516, pp. 310-315.
- [110] **M. R. Alexander, G. E. Thompson, X. Zhou, G. Beamson, N. Fairley.** *Surf. Interface Anal.* 2002, Vol. 34, 1, pp. 485-489.
- [111] **A. Atkinson.** *Rev. Mod. Phys.* 1985, Vol. 57, 2, pp. 437-470.
- [112] **U. Fantz.** *Plasma Sources Sci. Technol.* 2006, Vol. 15, pp. S137-S147.
- [113] **Y. Ralchenko, A. E. Kramida, J. Reader, Team NIST ASD.** NIST Atomic Spectra Database. [En ligne] National Institute of Standards and Technology, 2008.  
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>.
- [114] **R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon.** *The Identification of Molecular Spectra.* 4e edition. New York : Wiley, 1976.
- [115] **C. Nordling, E. Sokolowski, K. Siegbahn.** *Phys. Rev.* 1957, Vol. 105, p. 1676.
- [116] **NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database.** Version 3.5. [En ligne] National Institute of Standards and Technologies, Gaithersburg, 2003. <http://srdata.nist.gov/xps>.
- [117] **R. Benoit.** XPS, AES, UPS and ESCA laSurface.com. [En ligne] <http://www.lasurface.com>.
- [118] **D. A. Shirley.** *Phys. Rev. B.* 1972, Vol. 5, pp. 4709-4714.
- [119] **R. Castaing, B. Jouffrey, G. Slodzian.** *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences.* 1960, 251 (8), pp. 1010-1012.
- [120] **A. Benninghoven.** *Phys. Status Solidi (b).* 1969, 34, pp. K169-K171.
- [121] —. *Chem. Phys. Lett.* 1970, 6, pp. 626-628.

- [122] **J. C. Vickerman, D. Briggs.** *ToF-SIMS : Surface Analysis by Mass Spectrometry*. s.l. : IM Publications, 2001.
- [123] **M. Touzeau, M. Vialle, A. Zellagui, G. Gousset, M. Lefebvre, M. Pealat.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1991, Vol. 24, pp. 41-47.
- [124] **T. G. Slinger, R. A. Copeland.** *Chem. Rev.* 2003, Vol. 103, pp. 4731-4765.
- [125] **P. Macko, P. Veis.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1999, Vol. 32, pp. 246-250.
- [126] **G. Herzberg.** *Molecular Spectra and Molecular Structure (Spectra of Diatomic Molecules)*. seconde édition. New York : Van Nostrand, 1950. Vol. 1.
- [127] **P. H. Krupenie.** *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1972, Vol. 1, 2, pp. 423-534.



AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur André RICARD, Directeur de Recherche, LAPLACE, Université Paul Sabatier, Toulouse**

**Monsieur Laurent THOMAS, Professeur, PROMES, Perpignan**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur NOËL Cédric**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Plasmas micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique : diagnostics et applications  
au nettoyage de surfaces"**

en vue de l'obtention du titre de :

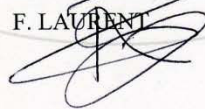
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et Ingénierie des Matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 29 avril 2009

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANDŒUVRE CEDEX





## PLASMAS MICRO-ONDES D'ARGON A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE : DIAGNOSTICS ET APPLICATIONS AU NETTOYAGE DES SURFACES

### *Résumé*

Les travaux présentés dans ce mémoire concernent l'étude des plasmas d'argon créés dans une cavité résonnante micro-ondes fonctionnant à la pression atmosphérique et leur application au nettoyage de surface. Tout d'abord, une étude des enjeux du nettoyage de surfaces industrielles est présentée ainsi qu'un état de l'art des solutions existantes et leurs limitations, mettant en évidence l'intérêt des plasmas comme alternative, notamment ceux fonctionnant en cavité résonnante micro-ondes à pression atmosphérique dont les particularités sont présentées. Dans le cas de l'argon, ces décharges présentent la particularité de ne pas être homogènes mais constituées de un ou plusieurs filaments de faibles diamètres, dépendant des conditions expérimentales. L'étude de la filamentation de ces décharges est l'objet du second chapitre où il a été mis en évidence les corrélations, dans le cas d'un filament unique, entre ses dimensions, sa température et la puissance dissipée et qu'il existait un seuil de puissance au-delà duquel la filamentation apparaissait. Une modélisation électromagnétique simple a été réalisée permettant de décrire l'influence des paramètres principaux de la décharge sur la filamentation. Le troisième chapitre présente les résultats de la caractérisation d'un filament d'argon par absorption laser en plasma continu et pulsé. L'effet de l'addition d'oxygène y est également présenté. Le dernier chapitre concerne l'étude de l'application des post-décharges micro-ondes à la pression atmosphérique créées dans des mélanges argon-azote et argon-oxygène au nettoyage de surface. On y étudie notamment l'interaction de ces post-décharges avec des molécules organiques modèles (acide stéarique et 1-octadécène). L'analyse de surface avec des techniques d'analyse d'extrême surface par spectrométrie de masse (ToF-SIMS et FTMS) a permis d'améliorer notre compréhension des mécanismes de nettoyage.

**Mots-clés :** plasma, micro-ondes, pression atmosphérique, cavité résonnante, argon, filamentation, absorption laser, post-décharge, nettoyage de surface, acide stéarique, 1-octadécène, XPS, spectrométrie de masse, ToF-SIMS, FTMS

## ATMOSPHERIC PRESSURE ARGON MICROWAVE PLASMAS : DIAGNOSTICS AND APPLICATIONS TO SURFACE CLEANING

### *Abstract*

The present work deals with the study of argon microwave plasmas generated in resonant cavity at atmospheric pressure and their application to surface cleaning. First, a study of the aim of surface cleaning of industrial surfaces is presented, followed by a state of the art of existing solutions and their limitations, showing the interest of plasmas as an alternative, especially atmospheric pressure microwave resonant cavity plasmas. In the case of argon, these plasmas have the particularity to be inhomogeneous and constituted of one or many small diameter filaments, depending on experimental conditions. The study of the filamentation of these discharges is the subject of the second chapter. In the case of one filament, correlations have been evidenced between its size, its temperature and the dissipated power. A simple electromagnetic simulation allowed us to describe the influence of the main plasmas parameters on the filamentation process. The third chapter presents results from the characterisation of a single argon filament by the mean of diode laser absorption in continuous and pulsed plasma mode. The effect of oxygen addition is also studied. The last chapter deals with the study of the use of atmospheric pressure microwave post-discharges in argon-nitrogen or argon-oxygen mixtures for surface cleaning application. We studied the interaction of such post-discharges with model organic molecules (stearic acid and 1-octadecene). Surface analyses by the mean of extreme surface analysis techniques based on mass spectrometry (ToF-SIMS and FTMS) allow us to improve our understanding of cleaning mechanisms.

**Keywords :** plasma, microwaves, atmospheric pressure, resonant cavity, argon, filamentation, laser absorption, post-discharge, surface cleaning, stearic acid, 1-octadecene, XPS, mass spectrometry, ToF-SIMS, FTMS