



**HAL**  
open science

# Etude de microdécharges comme source de rayonnement ultraviolet intense

Virginie Martin

► **To cite this version:**

Virginie Martin. Etude de microdécharges comme source de rayonnement ultraviolet intense. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT: 2011PA112295. tel-00656909

**HAL Id: tel-00656909**

**<https://theses.hal.science/tel-00656909>**

Submitted on 5 Jan 2012

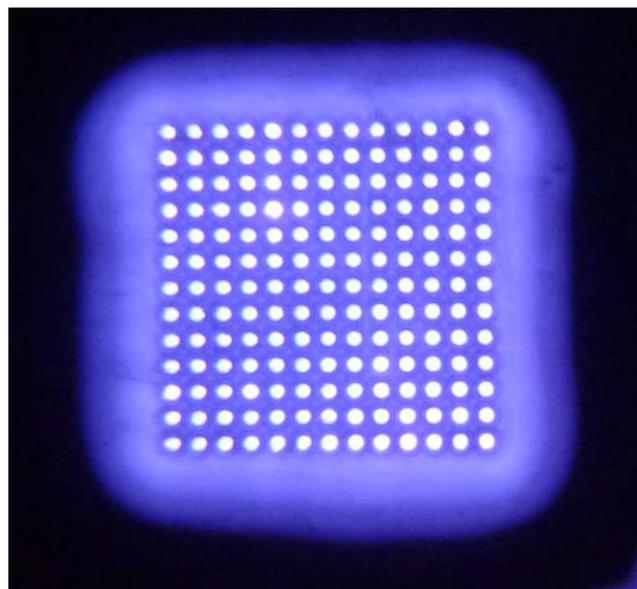
**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

THESE DE DOCTORAT présentée par Virginie Martin  
Soutenue: le 8 Décembre 2011 à 14h30

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris Sud  
Discipline : Physique des plasmas

Etude de microdécharges comme source de rayonnement  
ultraviolet intense



RAPPORTEURS :

Mme Leanne Pitchford : Directeur de recherche, Laplace, Toulouse  
M. Rémi Dussart : Maître de conférence, GREMI, Orléans

EXAMINATEURS :

M. Nader Sadeghi : Directeur de recherche, LIPhys, Grenoble  
M. Jérôme Leygnier : Professeur, LAC, Orsay  
M. Gérard Bauville : Ingénieur, LPGP, Orsay

THESE dirigée par :

M. Vincent Puech : Directeur de Recherche, LPGP, Orsay

## Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas et résume ces trois dernières années. Je tiens à remercier l'ensemble des personnes que j'ai côtoyé tout au long de ma thèse et sans qui je n'aurais pu réaliser ce travail.

Mes tous premiers remerciements sont adressés à Vincent Puech, mon directeur de thèse qui a été présent pour moi au cours de ces trois années de thèse, et qui a toujours été disponible aussi bien pour des questions scientifiques que personnelles et qui m'a permis de réaliser ce travail en trois ans malgré les difficultés que j'ai pu rencontrer. Je tiens également à remercier Gérard Bauville sans qui je n'aurais pu réaliser ce travail, j'ai vraiment été ravie de travailler et de discuter avec toi pendant ces trois années, et je te remercie sincèrement pour toute l'aide que tu m'as apporté.

Je souhaite ensuite remercier les membres du jury Leanne Pitchford et Rémi Dussart qui ont accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, et je souhaite également remercier Nader Sadeghi et Jérôme Leygnier d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Durant ces trois années, j'ai particulièrement apprécié travailler au sein de l'équipe DIREBIO, c'est pourquoi je souhaite remercier l'ensemble de ses membres, Stéphane "le chef", Lionel, Pascal (le roi de la pile à la patate), Nicole, Michel, Marc, Bernard, Pierre, Blandine, François, et sans oublier le retraité Christian. Je souhaite également remercier les membres non permanents de l'équipe en premier lieu Sabrina et Pierre mes deux tiers de cerveau pour les mots fléchés, le MIP : Fred, Vandad, Nico et Sabrina le S du SGVS, ainsi que Will, Joao, Ouya, Sara, Claire et Alexis.

J'ai également apprécié les moments passés avec les autres membres du laboratoire, je remercie tout d'abord les filles : Katell (avec qui j'ai adoré faire la vaisselle à chaque pot de thèse), Lise, Sophie, Caroline, mais également Franck, Ismaël, Adrien, Bruno et tous les autres que j'ai pu oublier....

Enfin, je tiens à remercier ma famille qui a toujours été présente pour moi et dont la présence le jour de ma soutenance était très importante.

# **Table des Matières**

## **INTRODUCTION ..... IV**

## **CHAPITRE 1: LA PHYSIQUE DES PLASMAS - LES MICRODECHARGES..... 1**

<b>I.</b>	<b>GENERALITES SUR LES PLASMAS.....</b>	<b>2</b>
I.1	LA PHYSIQUE DES PLASMAS.....	2
I.2	LES PLASMAS HORS EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE OU PLASMAS FROIDS .....	3
I.3	MECANISME DE CREATION D'UNE DECHARGE .....	4
I.3.1	Courbe de Paschen .....	4
I.3.2	Mécanisme de claquage de Townsend.....	6
I.3.3	Mécanisme de claquage type streamer.....	8
I.4	COMMENT EVITER LE PASSAGE A L'ARC ? .....	11
<b>II.</b>	<b>LES MICRODECHARGES ET LEURS APPLICATIONS.....</b>	<b>11</b>
II.1	LES MICRODECHARGES NATURELLES.....	12
II.2	LES DECHARGES DE TAILLE MICROMETRIQUE .....	14
II.2.1	Les Micro Hollow Cathode Discharge.....	15
II.2.2	Les Cathode Boundary Layer .....	18
II.2.3	Autres réseaux de microdécharges .....	21

## **CHAPITRE 2: DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET OUTILS DE DIAGNOSTIC .... 24**

<b>I.</b>	<b>LES DECHARGES ETUDIEES.....</b>	<b>25</b>
I.1	CBL ET MHCD .....	25
I.1.1	Dispositifs .....	25
I.1.2	Matériaux utilisés .....	26
I.1.3	Réalisation des matrices de microdécharges .....	27
I.2	DECHARGE A BARRIERE DIELECTRIQUE.....	27
<b>II.</b>	<b>PLATEFORME EXPERIMENTALE ET OUTILS DE DIAGNOSTICS .....</b>	<b>29</b>
II.1	PLATEFORME EXPERIMENTALE .....	29
II.2	OUTILS DE DIAGNOSTICS .....	30
II.2.1	Signaux électriques.....	30
II.2.2	Imagerie.....	32
II.2.3	Spectroscopie d'émission.....	36
II.2.4	Mesure de la température du plasma .....	40
II.2.5	Mesure de la densité de chlore moléculaire par absorption.....	41
II.2.6	Mesures de puissance .....	44

## **CHAPITRE 3: ETUDE D'UNE LAMPE VUV- EXCIMERES ET EXCIPLEXES .... 51**

<b>I.</b>	<b>EXPERIENCE.....</b>	<b>52</b>
I.1	LA MICRO HOLLOW CATHODE DISCHARGE.....	52
I.2	EXPERIENCE .....	53
<b>II.</b>	<b>EVOLUTION DES RAIES D'EMISSION .....</b>	<b>56</b>
II.1	EVOLUTION EN FONCTION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX .....	56
II.2	PIEGEAGES DES RAIES .....	57
<b>III.</b>	<b>PROFIL DES RAIES D'EMISSION .....</b>	<b>59</b>

III.1 ELARGISSEMENT NATUREL.....	60
III.2 ELARGISSEMENT DOPPLER .....	60
III.3 ELARGISSEMENT DE PRESSION .....	64
III.4 ELARGISSEMENT STARK .....	66
III.5 ELARGISSEMENT ISOTOPIQUE ET STRUCTURE HYPERFINE DES RAIES .....	66
III.6 DETERMINATION DU PROFIL DES RAIES .....	68
<b>IV. EXCIMERES ET EXCIPLEXES.....</b>	<b>70</b>
IV.1 LE DOMAINE DE L'ULTRAVIOLET.....	71
IV.1.1 Définition du domaine ultraviolet.....	71
IV.1.2 Les UV-C .....	72
IV.2 EXCIMERES ET EXCIPLEXES.....	74
IV.2.1 Rappels de notations spectroscopiques .....	75
IV.2.2 Définitions des états .....	76
IV.2.3 Choix du mélange de gaz.....	81
<b><u>CHAPITRE 4: MODELISATION DES DECHARGES .....</u></b>	<b><u>83</u></b>
<b>I. HYPOTHESES DU MODELE ET PROGRAMME DE CALCUL .....</b>	<b>85</b>
I.1 HYPOTHESES DU MODELE .....	85
I.2 CONFIGURATION DU PROGRAMME DE CALCUL .....	86
<b>II. CIRCUITS ELECTRIQUES .....</b>	<b>87</b>
II.1 DECHARGE A BARRIERE DIELECTRIQUE.....	87
II.2 LES CATHODES BOUNDARY LAYER.....	91
II.3 COMPARAISON DES SIGNAUX ELECTRIQUES EXPERIENCES - MODELES .....	92
<b>III. SECTIONS EFFICACES .....</b>	<b>95</b>
III.1 RESOLUTION DE L'EQUATION DE BOLTZMANN .....	95
III.2 ETATS EFFECTIFS DU KRYPTON ET DU CHLORE.....	97
III.2.1 Etats du krypton.....	97
III.2.2 Etats du chlore .....	101
<b>IV. MODELE CINETIQUE .....</b>	<b>103</b>
<b>V. RESULTATS DU MODELE .....</b>	<b>107</b>
V.1 ETUDE DU MODELE DE LA DBD .....	107
V.1.1 Paramètres électriques.....	107
V.1.2 Pics secondaires de tension plasma.....	111
V.1.3 Espèces chargées .....	114
V.1.4 Production de l'excimère $Kr_2^*$ .....	115
V.1.5 Optimisation de l'émission de $KrCl^*$ .....	118
V.1.6 Production de l'excimère $Kr_2Cl^*$ .....	124
V.2 ETUDE DU MODELE EN DECHARGE PHOTODECLENCHEE.....	126
<b><u>CHAPITRE 5: ETUDE EXPERIMENTALE DES MATRICES DE MICRODECHARGES ET DES DBD .....</u></b>	<b><u>130</u></b>
<b>I. INITIATION DES DECHARGES DANS DES RESEAUX DE CBL SELON LE TYPE D'ALIMENTATION UTILISEE .....</b>	<b>131</b>
I.1 ETUDE EN REGIME CONTINU .....	131
I.2 ETUDE EN REGIME IMPULSIONNEL.....	134
<b>II. IMAGERIE DE LA DECHARGE RESOLUE EN TEMPS.....</b>	<b>136</b>
II.1 COMPORTEMENT DES DECHARGES SUR UNE IMPULSION .....	136
II.1.1 Haute tension reliée à la face pleine .....	137
II.1.2 Haute tension reliée à la face percée.....	137
II.2 OBSERVATION DES DIFFERENTES PHASES DE L'ALLUMAGE.....	139
<b>III. DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DU PLASMA DANS LES CBL ET LES DBD 141</b>	

---

III.1 TRANSITIONS OBSERVEES .....	141
III.2 TEMPERATURE DU PLASMA EN CBL.....	142
III.3 TEMPERATURE DU PLASMA EN DBD .....	143
<b>IV. PRESENTATION DU SPECTRE DE LA DECHARGE .....</b>	<b>145</b>
IV.1 SPECTRE DANS LE DOMAINE 200-800 NM .....	145
IV.2 SPECTRE DANS L'UV-C .....	147
<b>V. ETUDE DES CBL ET DES RESEAUX DE CBL.....</b>	<b>148</b>
V.1 EVOLUTION DU CONTINUUM DU KRYPTON .....	148
V.2 EVOLUTION DE LA RAIE DE KRCL* POUR UNE MICRODECHARGE AVEC DES ELECTRODES EN NICKEL.....	149
V.3 EVOLUTION DE LA RAIE DE KRCL* POUR UNE MICRODECHARGE AVEC DES ELECTRODES EN INOX.....	153
<b>VI. ETUDE DE LA DECHARGE A BARRIERE DIELECTRIQUE.....</b>	<b>156</b>
VI.1 COMPORTEMENT GLOBAL .....	156
VI.2 OPTIMISATION DE L'EMISSION DE KRCL* ET EFFICACITE DE LA LAMPE.....	158
VI.2.1 Influence de la fréquence .....	158
VI.2.2 Influence de la densité de chlore moléculaire .....	160
VI.2.3 Influence de la pression totale.....	164
<b><u>CONCLUSION GENERALE.....</u></b>	<b><u>167</u></b>
<b><u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES : .....</u></b>	<b><u>171</u></b>

## Introduction

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude des réseaux de microdécharges comme source de rayonnement ultraviolet intense. L'étude des micro-décharges constitue un axe de recherche relativement nouveau. En effet, même si la possibilité de produire des plasmas dans des micro-cavités a été démontrée dans les années 1950, la généralisation de leur étude ne s'est effectuée que depuis une dizaine d'années. Les motivations pour l'étude de ce type de décharge étaient dans un premier temps principalement fondamentales, mais les applications réelles ou envisageables des microplasmas sont de plus en plus nombreuses, et sont à l'origine du développement fulgurant de cette thématique de recherche. Nos études se situent dans cette perspective, à savoir une étude de caractérisation des microdécharges avec une application en ligne de mire. L'application particulière recherchée in fine dans ce travail est l'utilisation du rayonnement généré comme source de lumière pour des applications de décontamination bactériologique.

Pour décontaminer, le rayonnement produit doit se situer dans la bande d'absorption de l'ADN qui se situe dans le VUV (Vaccum UltraViolet: 100-200 nm) et l'UltraViolet-C (200-280 nm). C'est pourquoi les mélanges de gaz étudiés comprennent un gaz rare associé à un halogène dont l'interaction produit un état excité moléculaire stable (connu sous le nom d'exciplexe) dont la désexcitation radiative génère un rayonnement quasi monochromatique dans l'UltraViolet. Notre choix s'est porté sur l'association de krypton et de chlore moléculaire formant la molécule  $\text{KrCl}^*$  qui émet à 222 nm. De telles études ont déjà été menées avec l'utilisation d'autres types de décharge, en particulier les DBD (Décharge à Barrière Diélectrique) pour la génération de lumière incohérente dans ce qui est maintenant couramment appelé "excilampe". Une limitation inhérente à cette technique de décharges est liée à la densité de puissance électrique injectable dans le plasma qui est limitée par la présence d'un diélectrique (auto-limitation du courant) sur au moins une des deux électrodes. L'utilisation de microdécharges devrait, en théorie, permettre d'injecter des densités de puissance bien supérieures, de l'ordre de 10-100 kW/cm<sup>3</sup>, puisqu'il n'y a pas de limitation intrinsèque du courant, et que, comme nous l'exposerons ultérieurement, les instabilités thermiques qui limitent la puissance injectable dans la plupart des dispositifs de décharge utilisés pour produire des plasmas froids sont, de facto, minimisées.

L'objectif principal de cette thèse était d'effectuer une étude comparative de ces deux méthodes d'excitation, réseaux de microdécharges et DBD, afin d'en déterminer les avantages et les inconvénients respectifs par rapport à l'application envisagée. Soulignons que si de nombreux résultats sont disponibles dans la littérature en ce qui concerne l'excitation par DBD, notre étude est totalement novatrice en ce qui concerne l'excitation par réseaux de microdécharges. Par ailleurs, l'excitation par microdécharges de mélanges gaz rares chlore, nous a permis de mettre au point une source émettant dans le VUV (134-140 nm) utilisable pour effectuer, par spectroscopie d'absorption résonante, des mesures de

la densité de l'état fondamental et du premier état métastable du chlore atomique présents dans les réacteurs de gravure plasma utilisés en microélectronique.

L'ensemble des résultats obtenus et leurs interprétations sont présentés dans cette thèse qui est divisée en cinq chapitres.

Le **chapitre 1** est une introduction visant à présenter le domaine de la physique des plasmas et plus particulièrement les plasmas hors équilibre thermodynamique puisque c'est ce type de plasma que nous avons étudié. On définira les différents modes de création des décharges (de type Townsend ou streamer). Puis nous présenterons les divers types de décharges étudiées et utilisées dans ce travail: les décharges à barrière diélectrique coaxiale (DBD), les "Micro Hollow Cathode Discharges" (MHCD) et les "Cathode Boundary Layers" (CBL).

Le **chapitre 2**, quant à lui, est une présentation du dispositif expérimental et de l'ensemble des diagnostics mis en œuvre pour caractériser et analyser au mieux les décharges générées. Ces diagnostics comprennent des mesures électriques, d'imagerie, de spectroscopie et de puissance.

Le **chapitre 3** est consacré à l'étude d'une microdécharge de type MHCD fonctionnant en régime continu dans un mélange chloré afin d'être utilisée comme outil de diagnostic pour contrôler la densité de chlore atomique dans un réacteur de gravure. Ce chapitre s'attache également à présenter les molécules excimères et exciplexes, ainsi que leurs propriétés singulières.

Le **chapitre 4** est consacré à la modélisation des décharges. En effet, il est intéressant de coupler expériences et simulations afin de caractériser et de comprendre au mieux les phénomènes physico chimiques entrant en jeu dans nos décharges. Dans ce chapitre, les circuits électriques, le système de résolution des équations, la cinétique et les résultats obtenus sont donc présentés.

Le **chapitre 5** présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude des réseaux de microdécharges et de la DBD coaxiale.

Dans le cas des réseaux de microdécharges, l'utilisation d'une source impulsionnelle nous a permis d'initier simultanément un grand nombre de microdécharges. Des études d'imagerie résolue temporellement ont également été réalisées afin d'observer et de comprendre le développement spatial des plasmas générés par chaque microcavité.

L'évolution de la raie de l'exciplexe  $\text{KrCl}^*$  émettant à 222 nm est présentée en fonction des paramètres expérimentaux (pression totale, pression partielle de chlore, énergie par impulsion, fréquence). Les résultats obtenus sont comparés à ceux prédits par le modèle dans le chapitre précédent.

# Chapitre 1: La physique des plasmas - Les microdécharges

---

**D**ans ce premier chapitre, nous allons présenter le contexte de l'étude en présentant succinctement la physique des plasmas ainsi que les mécanismes possibles de production des plasmas étudiés. Les plasmas concernés par notre étude appartiennent à la famille des plasmas hors équilibre thermodynamique, également appelés plasmas froids, pour lesquels les mécanismes de production peuvent être de deux types : des décharges de Townsend et des streamers. Les décharges étudiées pendant cette thèse sont présentées dans ce chapitre. Il s'agit de Décharges à Barrière Diélectrique et de microdécharges. Les notions de microdécharges et de microplasmas seront définies ainsi qu'une partie des applications possibles. Une revue de l'ensemble des microdécharges existantes n'a cependant pas été réalisée, le lecteur pourra se référer aux articles suivants : **[I-1]**, **[I-2]**, **[I-3]**, **[I-4]**. Les décharges de type MHCD (Micro Hollow Cathode Discharge) et CBL (Cathode Boundary Layer) étudiées au cours de cette thèse seront en revanche présentées en détail.

## I. Généralités sur les plasmas

Cette partie est consacrée à la définition de la notion de plasma, à la présentation du type de plasmas étudié, ainsi qu'à une brève description des mécanismes de création de ces plasmas.

### I.1 La physique des plasmas

Nous allons tout d'abord définir l'état plasma. Le plasma est souvent considéré comme le quatrième état de la matière avec les états solide, liquide et gazeux.

La matière connue de l'univers est composée à plus de 99 % de matière à l'état de plasma. A l'état naturel le plasma se retrouve sous différentes formes dans l'univers : les étoiles, le soleil, la matière interstellaire en font partie. Sur terre les plasmas à l'état naturel sont quant à eux plus rares : la flamme, les aurores boréales et la foudre en sont des exemples. Mais de nombreux plasmas sont développés en laboratoire car ils possèdent des propriétés singulières permettant des applications dans de très nombreux domaines.

Nous allons maintenant définir plus précisément ce qu'est un plasma. Un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé.

Les plasmas sont donc composés d'électrons, d'ions chargés positivement ou négativement, de neutres, d'espèces excités et de photons. Un plasma est globalement neutre possédant autant de charges positives que négatives.

Les plasmas peuvent être caractérisés selon deux paramètres clés : la densité électronique  $n_e$  et la température électronique  $T_e$ . En réalisant un diagramme dans l'espace en fonction de ces deux paramètres, deux grandes classes de plasma peuvent être distinguées les plasmas chauds et les plasmas froids. Ce diagramme est présenté sur la Figure 1-1.

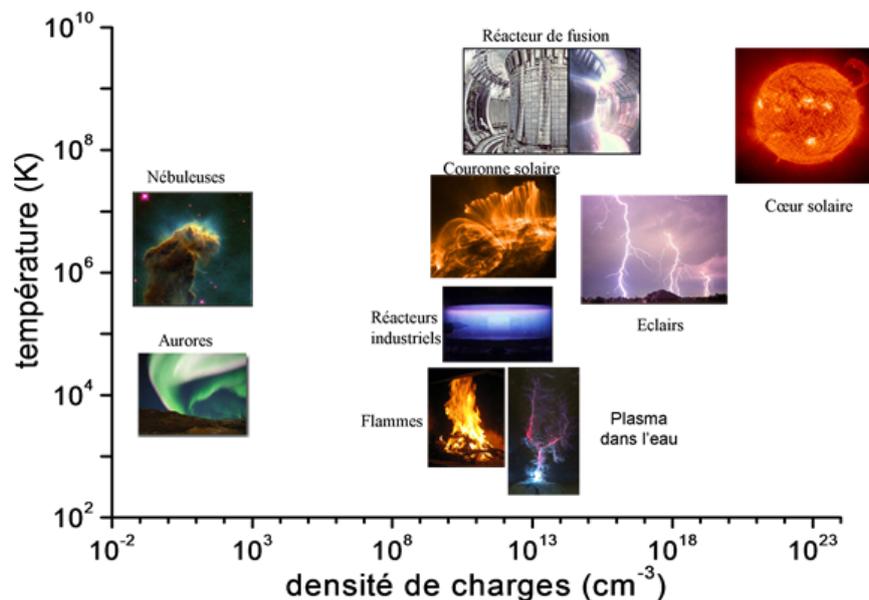


Figure 1-1-Diagramme des plasmas dans l'espace  $T_e/n_e$

L'une des caractéristiques d'un plasma reliée à la densité électronique est son degré d'ionisation  $\alpha$  qui se calcule à partir de la formule suivante :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + N}$$

Où  $n_e$  est la densité d'électron et  $N$  la densité de neutres.

A partir de ce degré d'ionisation et de la température des électrons, nous pouvons donc répertorier les plasmas dans les deux grandes catégories définies précédemment (plasmas chauds et plasmas froids aussi appelés plasmas hors équilibre thermodynamique).

Il existe d'autres paramètres que nous ne présenterons pas ici caractérisant les plasmas et permettant de les classer en sous catégories plus détaillées. Nous nous restreindrons au grand ensemble plasma chaud / plasma froid.

Le premier grand ensemble plasma chaud comprend des plasmas totalement ionisés qui possèdent une température supérieure à  $10^6$  K (le cœur du soleil, les éclairs, les réacteurs de fusion).

Le second grand ensemble des plasmas froids comprend des plasmas hors équilibre thermodynamique où les ions et les neutres restent à une température inférieure à 1000 K, alors que les électrons minoritaires sont à des températures très élevées de l'ordre de 10000-50000 K. Le degré d'ionisation de ce type de plasma se situe entre  $10^{-6}$  et  $10^{-2}$ .

Les plasmas étudiés dans cette thèse sont des plasmas froids hors équilibre thermodynamique. Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser à définir ces plasmas froids.

## 1.2 Les plasmas hors équilibre thermodynamique ou plasmas froids

Les plasmas hors équilibre thermodynamique sont donc des plasmas faiblement ionisés, où la température des électrons est nettement supérieure à celle des autres espèces présentes dans le gaz. Mais du fait de leur petit nombre et malgré leur température élevée, les électrons ne chauffent pas significativement le gaz d'où leur nom de plasma froid.

Pour générer ce type de plasma, on peut par exemple appliquer un champ électrique qui met en mouvement les électrons qui engendrent des collisions ionisantes et donc crée un plasma: ce sont les plasmas de décharge. Dans nos expériences c'est ce type de plasma que nous avons étudié.

Les applications des plasmas froids sont très nombreuses, nous pouvons en citer quelques exemples : les tubes d'éclairage, la gravure en microélectronique, le dépôt de couche mince, les lasers à gaz ou le traitement des polluants et des surfaces.

Nous donnerons plus loin des applications possibles des types de décharges étudiées au cours de cette thèse.

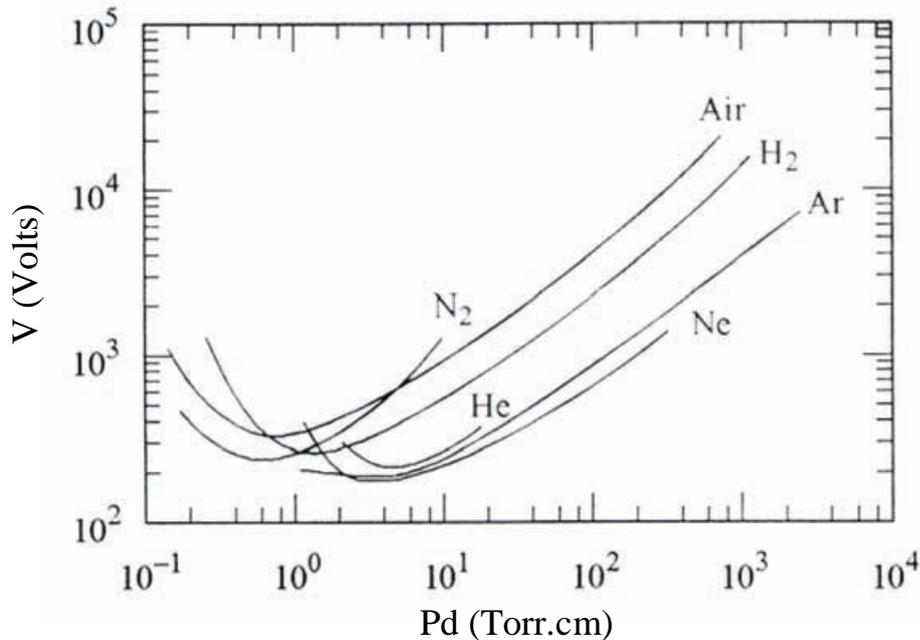
Dans la partie suivante, les mécanismes physiques de création des plasmas de décharge vont être présentés.

### I.3 Mécanisme de création d'une décharge

Nous étudions donc des plasmas de décharge produits par l'application d'un champ électrique entre deux électrodes. Dans cette partie, on va s'intéresser aux mécanismes d'initiation de ces plasmas.

#### I.3.1 Courbe de Paschen

En 1889, Friedrich Paschen a recherché pour différents gaz la tension nécessaire (disruptive) pour initier un plasma entre deux électrodes planes et parallèles. Cette tension est dépendante de la nature du gaz, de sa pression et de sa température. Les courbes de Paschen pour une température fixe de 300 K sont présentées sur la Figure 1-2 pour différents gaz. La tension disruptive est tracée en fonction du produit pression du gaz et distance inter-électrodes. Cette figure montre que le bon paramètre n'est ni la pression, ni la distance mais le produit de ces deux grandeurs.



**Figure 1-2-Courbe de Paschen pour différents gaz [I-5]**

Les exemples présentés sur cette figure correspondent à une décharge dans différents gaz monoatomiques comme l'argon ou moléculaires comme l'air. Cette courbe peut s'écrire sous la forme de l'équation de Paschen pour une température constante [I-5]:

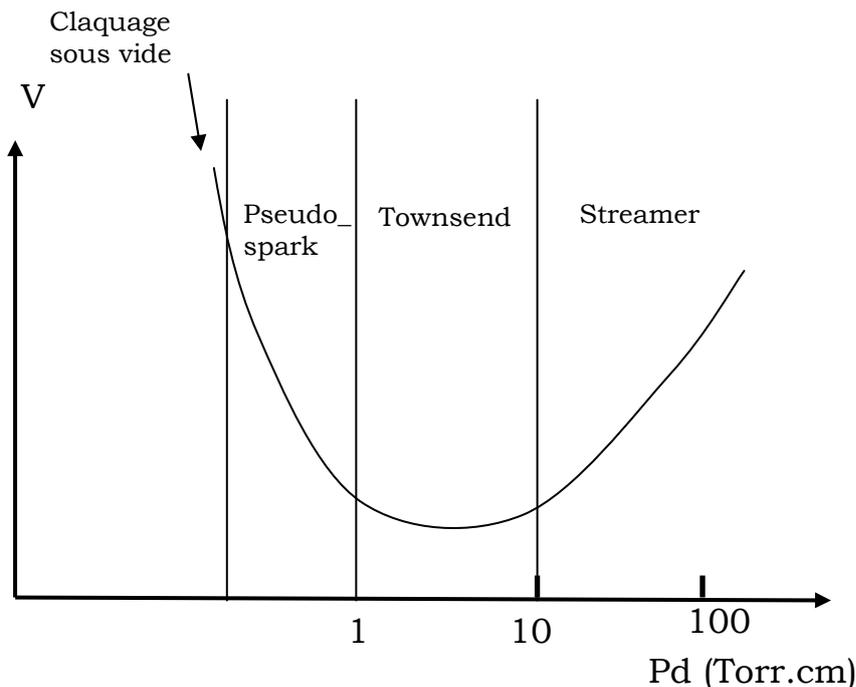
$$V(P, d) = \frac{C.P.d}{D + \ln(P.d)}$$

Les valeurs C et D sont des constantes dépendantes de la nature du gaz, et de celle des électrodes.

En observant cette courbe, nous pouvons remarquer qu'elle présente un minimum de tension qui correspond à la densité optimale de molécules présentes dans le gaz pour favoriser un claquage. Pour une distance d donnée :

- Avant ce minimum de tension, la pression est peu élevée, la densité de molécules est faible : nous avons donc un grand libre parcours moyen et une faible fréquence de collisions. Pour initier une décharge, il faut donc augmenter le champ électrique pour que les électrons soient plus énergétiques et ainsi favoriser la probabilité d'ionisation lors d'une collision.
- Après ce minimum, la pression est plus élevée la fréquence de collisions également, mais de ce fait la distance parcourue par les électrons avant une collision est réduite et donc l'énergie acquise par cet électron également. Pour que les collisions soient ionisantes, il est nécessaire d'augmenter le champ électrique pour rendre les électrons plus énergétiques et augmenter la probabilité d'ionisation.

Dans les gaz, nous pouvons distinguer plusieurs modes de claquage autour de ce minimum en se plaçant dans le cas d'une distance inter-électrode d fixe. Pour cela, on va distinguer le comportement de la branche de gauche et de celle de droite autour du minimum. Sur la branche de gauche pour une pression donnée, le claquage s'effectuera entre les distances les plus longues. Les modes courants de claquage sur cette branche sont ceux de type pseudo-spark [I-6]. Sur la branche de droite, pour une pression donnée le claquage se produit à faibles distances. La plupart des dispositifs de décharge fonctionnent sur la branche du milieu et de droite, cela correspond aux claquages de type Townsend et de type streamer. Ces différents processus sont indiqués sur la Figure 1-3.



**Figure 1-3-Courbe de Paschen et mode de claquage en fonction du produit  $pd$**

Nous allons définir les deux derniers types de claquage car ce sont ceux qui vont intervenir dans les décharges étudiées, c'est-à-dire ceux correspondant à des produits pression distance assez élevés (la branche de droite).

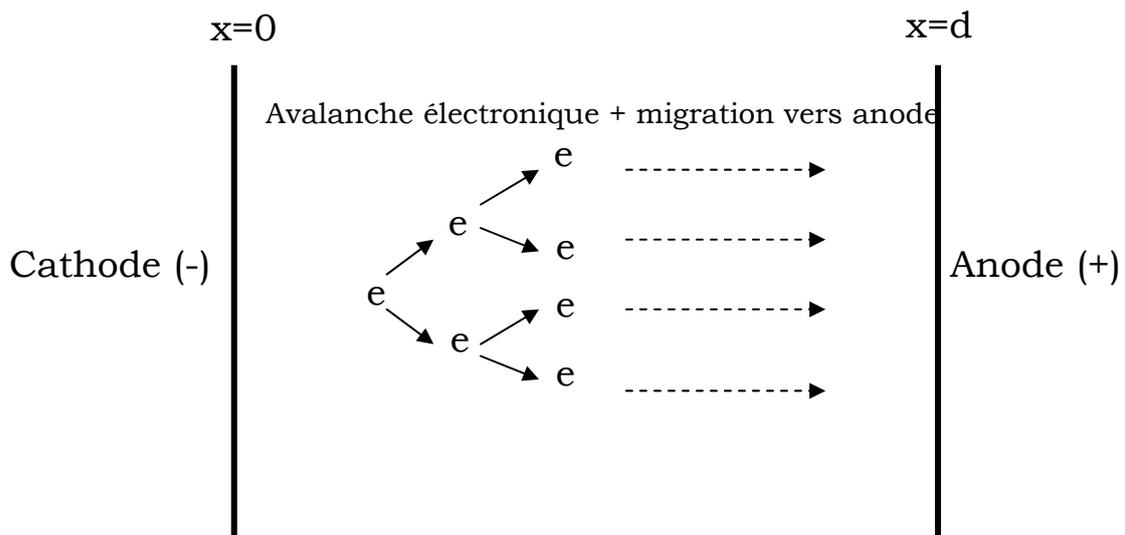
A basse pression, la décharge apparaît homogène, dans ce cas la décharge est décrite par le modèle de Townsend. A plus haute pression, la décharge devient filamentaire, il y a une constriction du plasma, le modèle décrivant ce claquage est celui de type streamer. Nous allons maintenant présenter ces deux mécanismes de claquage.

Tous les mécanismes de claquage d'une décharge partent du même phénomène à savoir une avalanche électronique depuis un électron germe présent dans le gaz produit par une ionisation naturelle (rayonnement cosmique, radioactivité, ...). A la surface de la Terre, le taux moyen d'ionisation naturelle est de l'ordre de  $10^6$  événements par  $m^2$  et par seconde.

**I.3.2 Mécanisme de claquage de Townsend**

Dans le cas d'une décharge électrique, un gaz compris entre deux électrodes est soumis à un champ électrique, les électrons primaires contenus dans le gaz vont être accélérés en migrant jusqu'à l'anode. Lors de cette migration, ils vont réaliser des collisions ionisantes ou non avec les atomes contenus dans le gaz. Les collisions ionisantes vont permettre de générer de nouveaux électrons. Cette génération de nouveaux électrons dans le volume de gaz permet d'amplifier la densité électronique et est définie par le coefficient  $\alpha$  appelé premier coefficient de Townsend.

Ce phénomène d'avalanche électronique est présenté sur la Figure 1-4.



**Figure 1-4-Schéma avalanche électronique**

Ce coefficient est défini par les formules suivantes où  $n(0)$  est le nombre d'électrons primaires.

$$\frac{dn}{dx} = \alpha n(x)$$

$$n(x) = n(0)e^{\alpha x}$$

Si on considère  $I(x)$  le courant électrique avec  $I(0)$  le courant initial à la cathode, on peut décrire l'amplification du courant entre la cathode et l'anode séparées d'une distance  $d$  comme [I-7] [I-8] :

$$I(d) = I(0)e^{\alpha d}$$

Lors du transit des électrons de la cathode à l'anode, la génération d'électrons secondaires entraîne la création d'ions chargés positivement. Ces ions vont migrer jusqu'à la cathode où ils vont pouvoir arracher des électrons à l'électrode. Ce phénomène est décrit par le deuxième coefficient de Townsend  $\gamma$  qui est la probabilité de libération d'un électron de la cathode lors du bombardement ionique. On appelle cet effet l'émission secondaire, le coefficient  $\gamma$  dépend de la nature de l'électrode et du gaz.

Pour décrire complètement l'initiation de la décharge, il faut donc tenir compte de la combinaison de l'amplification électronique dans le volume et de l'émission secondaire d'électrons à la cathode par bombardement ionique. Le schéma récapitulatif de ces deux phénomènes est présenté sur la Figure 1-5.

Migration des ions à la cathode + émission d'e<sup>-</sup> à la cathode

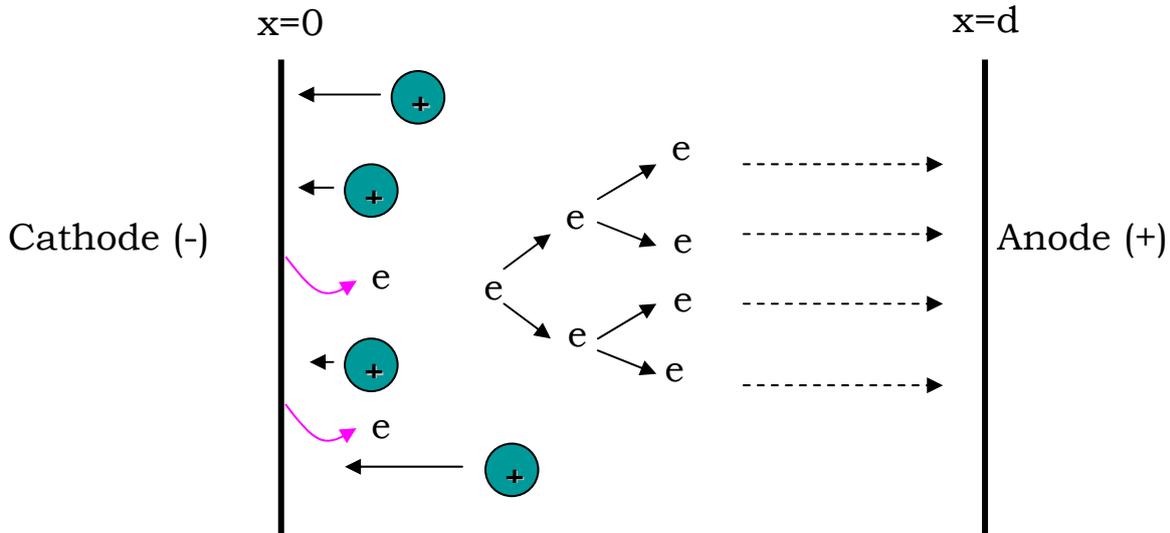


Figure 1-5-Schéma claquage de type Townsend

Le courant créé à la cathode s'exprime :  $I_{cathode} = I(0) + \gamma \cdot I_{ion}$ . Un électron primaire lors de son transit cathode-anode génère  $(e^{\alpha d} - 1)$  ions. Le courant ionique correspond donc à  $I_{ion} = I_{cathode} (e^{\alpha d} - 1)$ .

A partir de ces résultats, nous pouvons donc déduire le courant total à la cathode :

$$I_{e-cathode} = I(0) + \gamma I_{e-cathode} (e^{\alpha d} - 1) \Rightarrow I_{e-cathode} = \frac{I(0)}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)}$$

Le courant total électronique à l'anode s'écrit :

$$I = I_{e-cathode} e^{\alpha d} = I(0) \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)}$$

Lorsque le dénominateur s'annule, on peut avoir un courant même en l'absence d'un courant extérieur, cela nous donne la condition d'auto-entretien d'une

décharge qui est  $\alpha d = \ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right)$

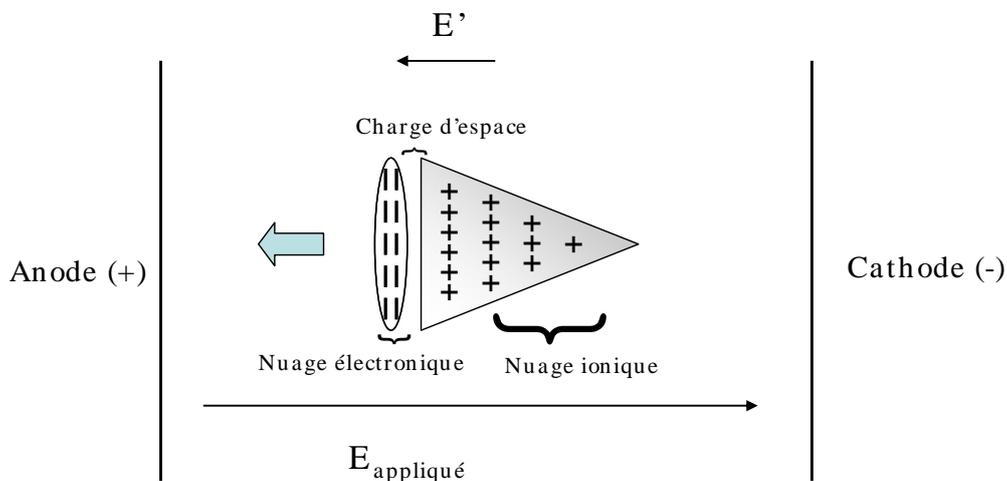
Le processus de Townsend est un processus homogène qui décrit une décharge à basse pression, c'est-à-dire des produits  $pd < 100$  Torr.cm. Le temps d'établissement d'une décharge de type Townsend est assez lent puisqu'il est dépendant du temps de migration des ions à la cathode. Par contre, à haute pression les temps caractéristiques d'établissement de la décharge sont beaucoup plus rapides que le temps nécessaire pour que les ions migrent vers la cathode. C'est pourquoi nous allons ensuite présenter le claquage de type streamer valable pour des plus hautes pressions.

### I.3.3 Mécanisme de claquage type streamer

Le mécanisme de type streamer est dominant pour des produits pression/distance supérieurs à 100 Torr.cm d'après le critère de Raether [I-9] qui est variable selon la nature du gaz et des électrodes. C'est un processus inhomogène qui engendre l'apparition de filaments. Ce mécanisme présente plusieurs étapes de formation:

#### 1<sup>ère</sup> étape : Avalanche primaire

Un champ électrique est appliqué entre deux électrodes, un électron primaire présent dans le gaz près de la cathode va être accéléré par le champ électrique et créer une avalanche électronique primaire. Les électrons plus légers vont migrer jusqu'à l'anode, les ions plus lourds vont alors créer une charge d'espace derrière ce front de charges négatives en raison de la présence d'un nuage ionique se déplaçant plus lentement. La charge d'espace crée un champ électrique  $E'$  opposé au champ appliqué. Cette première étape est schématisée sur la Figure 1-6.



**Figure 1-6-Mécanisme de type streamer avalanche primaire : création d'une charge d'espace**

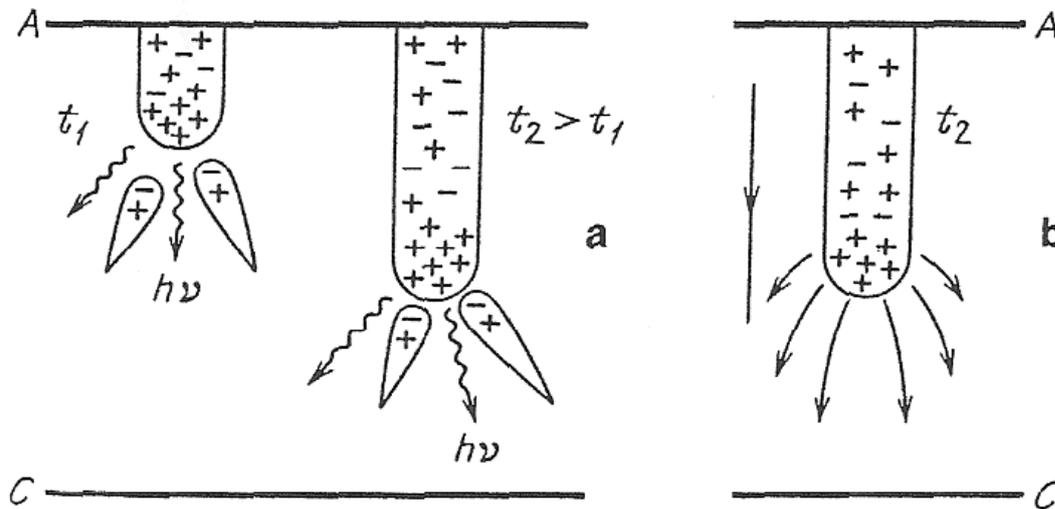
Le champ de charge d'espace  $E'$  doit être suffisamment élevé par rapport au champ géométrique  $E$  pour induire une distorsion du champ. Cette distorsion augmente le champ en tête d'avalanche et permet d'augmenter la vitesse de propagation vers l'anode. Il est communément admis que le streamer se développe quand le nombre d'électrons dans la tête d'avalanche dépasse  $10^8 \text{ cm}^{-3}$ .

2<sup>ème</sup> étape : Création d'avalanches secondaires

Au processus d'ionisation par collisions électrons-ions s'ajoute un processus de photo-ionisation qui engendre des avalanches secondaires. Lors de cette étape, il est possible de distinguer deux types de streamer : le streamer négatif et le streamer positif [I-5]

- Streamer positif :

La génération d'un streamer positif est présentée sur la Figure 1-7. Les atomes excités par l'avalanche primaire produisent des photons dans la direction de l'avalanche primaire c'est-à-dire vers la cathode. Les électrons produits par ces photons initient des avalanches secondaires dans cette même direction. Ces avalanches secondaires se mêlent aux ions générés par la première avalanche et forment un plasma quasi-neutre. Ces électrons peuvent aussi exciter de nouveaux atomes qui émettent des photons. L'avalanche secondaire d'ions va renforcer la charge positive près de la cathode et faire évoluer le canal de plasma. Le streamer peut ainsi croître.

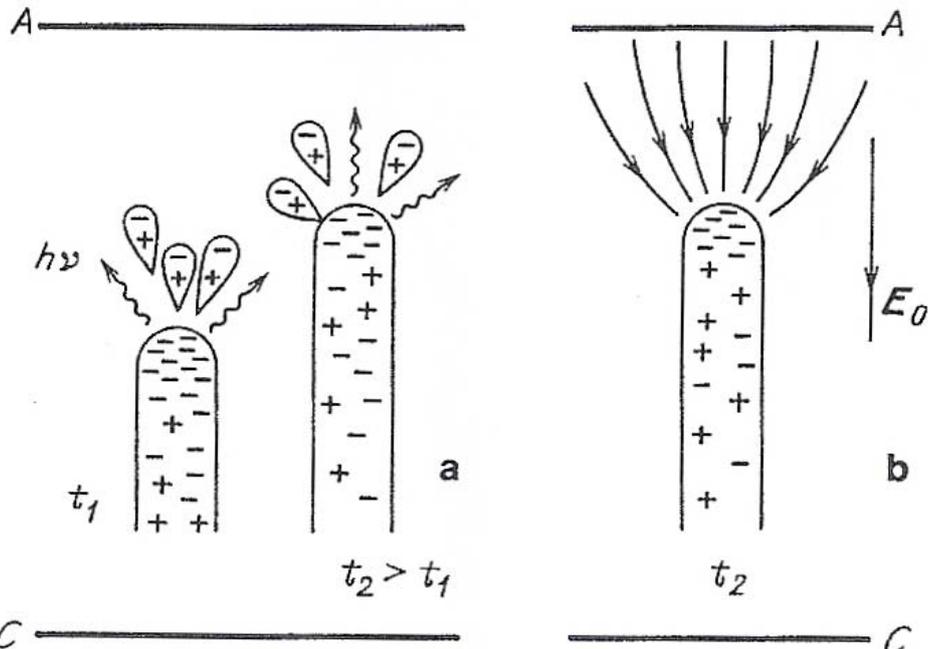


**Figure 1-7-Avalanches secondaires créées par photo-ionisation dans le cas d'un streamer positif [I-5]**

- Streamer négatif :

Le streamer est appelé négatif lorsque le début de l'avalanche primaire est proche de la cathode, ainsi le streamer se dirige principalement en direction de l'anode comme présenté sur le schéma de la Figure 1-8. Les caractéristiques de propagation

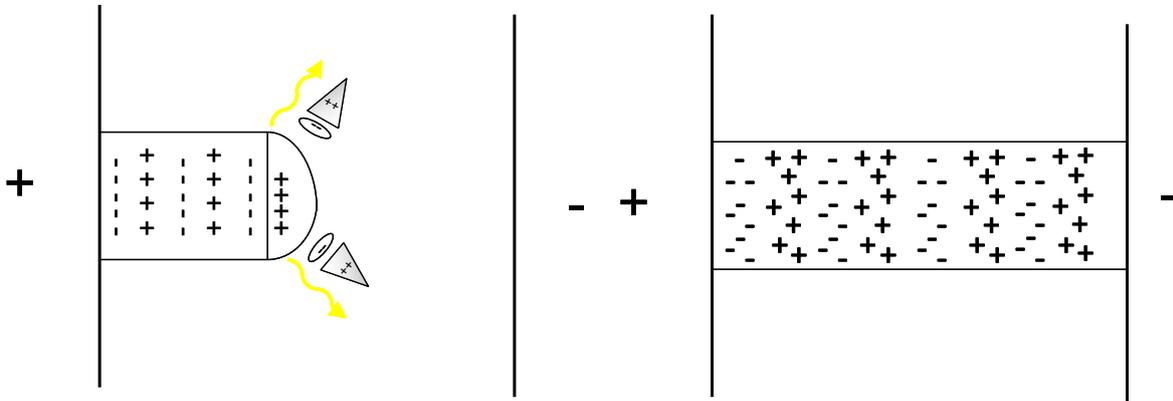
sont différentes de celles présentées dans le cas du streamer positif, car dans ce cas la dérive des électrons a lieu dans la même direction que celle du streamer. Dans ce cas, la photoionisation et les avalanches secondaires se dirigent vers l'anode c'est-à-dire vers la tête du streamer chargée négativement.



**Figure 1-8-Avalanches secondaires créées par photo-ionisation dans le cas d'un streamer négatif [I-5]**

3<sup>ème</sup> étape : Propagation du streamer et passage à l'arc dans le cas d'un streamer positif :

En migrant le front négatif va être relié à l'anode créant le streamer, les avalanches secondaires fusionnant avec le canal principal vont développer le streamer. Ce dernier au bout d'un certain temps va relier l'anode et la cathode si le courant n'est pas limité cela engendrera le passage à l'arc comme on peut l'observer sur la Figure 1-9. Dans ce cas, la température du gaz va rapidement croître du fait des collisions électrons-neutres et le plasma ainsi obtenu sera très proche de l'équilibre thermodynamique, avec une température du gaz pouvant atteindre plusieurs milliers de kelvin.



**Figure 1-9-Création du streamer et développement jusqu'à la transition à l'arc**

## I.4 Comment éviter le passage à l'arc ?

Dans de nombreuses études, il est nécessaire d'utiliser des pressions élevées. Comme nous venons de le voir lorsque la pression augmente, les décharges générées entre deux électrodes ne sont plus homogènes, elles présentent une filamentation avant de passer à l'arc. Pour empêcher ce passage à l'arc et ainsi avoir une décharge stable, plusieurs méthodes sont possibles :

- Faire une pré-ionisation du gaz **[I-10]**, le principe de cette technique consiste à créer avant l'application de la tension suffisamment d'électrons germes afin que les têtes d'avalanche se recouvrent ce qui annulera le champ de charge d'espace. Cette technique est une technique très performante développée pour l'excitation des lasers à gaz dans les années 1980. Elle nécessite malheureusement des technologies lourdes et onéreuses qui la réserve à des applications à forte valeur ajoutée. De ce fait, d'autres techniques ont été développées soit en imposant, via le circuit électrique extérieur, une limitation au courant pouvant passer dans le canal conducteur, soit en imposant au produit  $p \cdot d$ , de rester, via les paramètres géométriques, à une valeur proche du minimum de la courbe de Paschen.
- Limiter le courant : par l'ajout de ballast résistif **[I-11]** ou capacitif ce qui correspond à des décharges à barrières diélectriques **[I-12]** que nous présenterons plus loin.
- Diminuer le produit pression distance inter-électrode. L'examen de la Figure 1-2 de la courbe de Paschen montre qu'il est toutefois possible de rester dans un régime stable à haute pression à condition d'avoir des distances interélectrodes très petites. Ainsi à la pression atmosphérique, une distance interélectrode de l'ordre de la centaine de microns permet d'être au voisinage du minimum de la courbe de Paschen et donc en régime de Townsend. Par exemple, pour une décharge dans l'air à 760 torr dans une cavité de 100  $\mu\text{m}$ , le produit  $pd$  vaut 7.6 torr.cm, ce qui se situe bien dans la partie d'une décharge de type Townsend dans la courbe de Paschen. C'est le domaine des microdécharges **[I-2]**

Dans cette thèse, nous avons choisi pour générer des plasmas à pressions élevées d'utiliser des microdécharges. Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser à ces microdécharges.

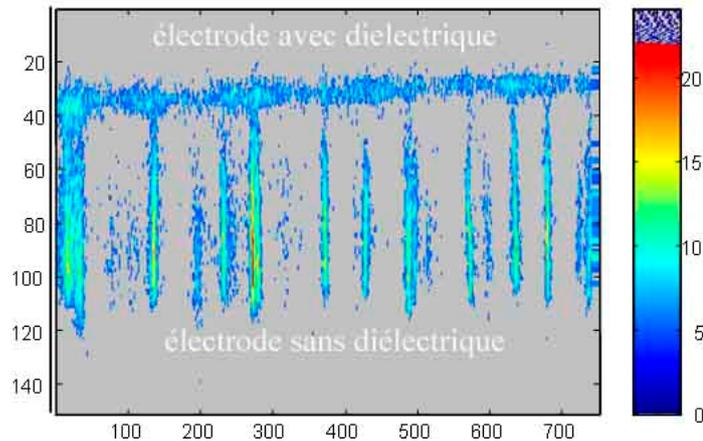
## II. Les microdécharges et leurs applications

Les microdécharges et les micro-plasmas sont des plasmas présentant au moins une de leur dimension géométrique inférieure au millimètre. L'intérêt de ces décharges est qu'elles génèrent des plasmas stables à hautes pressions dans lesquels de nombreuses espèces chimiques réactives peuvent être créées permettant de très nombreuses applications.

Des plasmas de cette taille peuvent être générés de deux façons différentes : de façon naturelle ou contraints par la géométrie du dispositif. Nous allons dans la partie suivante définir ces deux types de microdécharges.

## II.1 Les microdécharges naturelles

Nous étudierons au cours de nos expériences des Décharges à Barrière Diélectrique qui sont des décharges de dimensions géométriques supérieures au millimètre qui ne peuvent donc pas être classées dans les microdécharges géométriques. Cependant, comme le montre la Figure 1-10, les DBD sont composées d'une grande quantité de micro-filaments qui permettent de les classer dans les micro-plasmas. Nous appellerons ces décharges : "microdécharges naturelles" ou "microplasmas naturels".

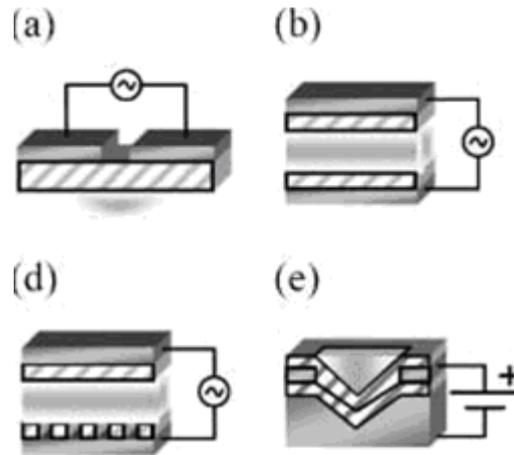


**Figure 1-10- Image de microfilaments dans une DBD impulsionnelle dans l'air. Distance entre électrodes 3 mm [I-13]**

Dans ce qui suit, nous allons présenter les décharges à barrières diélectriques ainsi que leurs applications possibles.

Les DBD existent depuis plus d'un siècle, les premiers travaux ont été réalisés par Siemens en 1857 [I-12] pour générer de l'ozone dans le but de purifier l'eau.

Les configurations de ces décharges sont très nombreuses et de formes variées, mais elles présentent une caractéristique commune, à savoir qu'au moins l'une de leurs électrodes est recouverte d'un diélectrique. Les schémas possibles de plusieurs configurations sont présentés sur la Figure 1-11.



**Figure 1-11-Différentes configurations de DBD [I-1], (a) DBD coplanaire, (b) DBD plan avec double barrière, (d) décharge CPE, (e) DBD pyramidale**

Pour initier des décharges dans des DBD, il est nécessaire d'utiliser un courant alternatif, la présence d'un ou des diélectriques empêchant le passage d'un courant continu. L'ajout d'un diélectrique permet donc d'empêcher le passage à l'arc, puisqu'en appliquant un courant les capacités du diélectrique se chargent. La couche de charges formée crée un potentiel qui s'oppose à la tension appliquée empêchant ainsi le passage à l'arc.

Empêcher le passage à l'arc n'est pas le seul avantage que peut présenter ce type de décharge. En effet pour certaines configurations la présence du diélectrique permet de protéger les électrodes en évitant tout contact avec le gaz : la durée de vie des électrodes et du gaz sera ainsi prolongée.

À la vue de tout cela, il est compréhensible que ce type de décharge soit très étudié et utilisé pour des applications diverses et nombreuses que nous ne pouvons pas toutes citer. Nous allons donc prendre comme exemple les configurations présentées sur la Figure 1-11 :

- La figure (a) correspond à une DBD coplanaire avec une seule couche de diélectrique. Ce type de décharge peut être utilisé pour réaliser des dépôts de couche mince, ou encore effectuer des traitements de surface [I-14].
- La figure (b) correspond à une DBD coplanaire à double barrière, ce type de configuration peut par exemple permettre de réaliser des traitements d'effluents gazeux, des dépôts, du nettoyage de surface, ou de l'activation de surface [I-15], [I-16]. Cette configuration peut aussi être coaxiale, ce sont les décharges qui ont été utilisées au cours de cette thèse, nous les définirons donc plus précisément ultérieurement. Les DBD coaxiales sont souvent utilisées comme source de rayonnement [I-17], [I-18]. Et à l'heure actuelle, leur étude connaît un regain d'intérêt du fait de leurs aptitudes à produire des microjets de plasma permettant des applications novatrices en particulier dans le domaine bio-médical [I-19].
- Les décharges CPE (Capillary Plasma Electrode) ont pour particularités d'avoir une de leur électrode couverte de diélectriques sous forme de capillaires comme on peut le voir sur le schéma (d). Les applications de ces décharges sont nombreuses dans le domaine de l'environnement et de la biologie [I-20], [I-4]. Nous pouvons

citer comme exemple la destruction de COV (Composés Organiques Volatiles), l'inactivation de bactéries ou de bio film.

- La figure (e) correspond à une DBD pyramidale, qui peut être utilisée comme source de lumière en utilisant une très grande matrice (500×500) par exemple **[I-21]**. Les caractéristiques géométriques de ce type de DBD permettent de les classer dans les microdécharges.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser aux décharges de taille micrométrique.

## II.2 Les décharges de taille micrométrique

Les décharges de taille micrométrique sont des dispositifs simples de réalisation, portatifs et qui peuvent présenter diverses géométries. Ces microplasmas existent depuis les années 1950 **[I-1]**, mais un nouvel engouement pour leur étude a lieu depuis les années 1990, ce qui coïncide avec le développement d'applications nécessitant l'utilisation de sources de plasmas stables à la pression atmosphérique.

Les microdécharges combinent plusieurs avantages : elles sont de taille micrométrique, et elles peuvent générer des plasmas hors équilibre thermodynamique, stables à des pressions proches de la pression atmosphérique.

Ces caractéristiques permettent de générer des densités de puissance importantes (les courants étant de l'ordre de 1 à 100 mA et les dimensions spatiales faibles) ainsi que de produire un grand nombre d'espèces excitées, de radicaux, de photons et de particules chargées qui permettent d'envisager de nombreuses applications telles que :

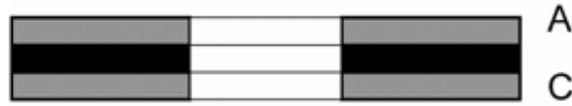
- le traitement de surface **[I-22]**
- les sources de lumière **[I-23]**
- la dépollution (applications environnementales) **[I-24]**, **[I-25]**
- l'analyse chimique **[I-26]**
- les applications biologiques **[I-1]** **[I-27]**

L'ensemble des géométries de microdécharges existantes est très grand. Pour des raisons de concision, nous ne pouvons pas toutes les présenter. Dans ce chapitre, nous allons nous restreindre aux deux types de microdécharges étudiés dans le présent travail : les microdécharges à cathode creuse : Micro Hollow Cathode Discharge (MHCD) et celles à cathode pleine, les Cathode Boundary Layer (CBL) de géométries très proches mais dont le comportement des plasmas générés sera bien différent.

Ces deux dispositifs ont été étudiés la première fois par Schoenbach **[I-28]**, **[I-29]**.

### II.2.1 Les Micro Hollow Cathode Discharge

Le schéma de la Micro Hollow Cathode Discharge est présenté sur la Figure 1-12. Cette configuration est l'association d'un dispositif métal/diélectrique/métal percé de part en part d'un trou de l'ordre de la centaine de microns.



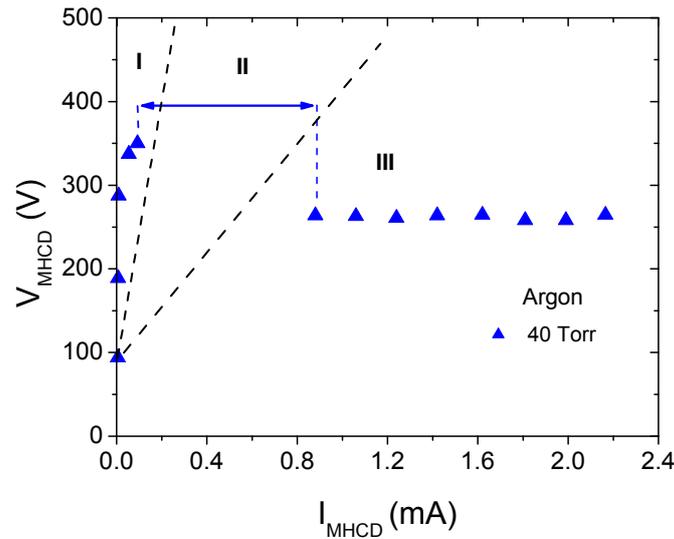
**Figure 1-12-Schéma d'une MHCD [I-2]**

La caractéristique électrique de ce type de décharge en régime continu dans le cas d'une décharge en argon pur à 40 Torr est présentée sur la Figure 1-13. Sur cette caractéristique courant-tension, nous pouvons distinguer trois régimes de fonctionnement distincts : le mode anormal, le mode impulsionnel et le mode normal.

La région I correspond au régime anormal de décharge, il correspond à des faibles courants **[I-30]**, le plasma est confiné dans la microcavité et couvre toute sa surface, la tension de décharge augmente donc fortement avec le courant de décharge.

La région II correspond au mode impulsionnel **[III-31]**, qui se caractérise par un plasma qui passe de confiné dans le micro-trou à étendu sur la face cathodique à une fréquence qui varie selon les paramètres expérimentaux tels que la résistance d'entrée ou la capacité.

La région III quant à elle correspond au mode normal **[III-30]** qui est caractérisé par une tension de décharge qui reste quasi-constante (ou légèrement négative) avec l'augmentation du courant. On peut donc passer plus de courant à une tension constante.



**Figure 1-13- Caractéristique électrique d'une décharge dans l'argon à 40 Torr en régime continu produit par une Micro Hollow Cathode Discharge**

L'origine de cette caractéristique électrique va maintenant être présentée.

Dans les décharges à cathode creuse traditionnelle qui possèdent un diamètre de cavité qui n'est pas micrométrique [I-32], la chute de tension entre la caractéristique positive (région I) et celle constante (région III) est due à l'effet d'oscillation des électrons (effet pendulaire). En effet, à bas courant, la décharge s'étend de la surface cathodique à l'anode, le champ électrique dans la cavité est axial. Avec l'augmentation du courant, la colonne de plasma formé le long de l'axe du trou sert d'anode virtuelle ce qui modifie la distribution du champ électrique dans la cavité, le champ présente alors également une composante radiale. Les électrons sont accélérés radialement et ils ont un mouvement d'oscillation entre les gaines. La longueur parcourue par les électrons est plus grande ce qui entraîne une augmentation des collisions ionisantes que peuvent subir les électrons avant d'être perdus à l'anode. Le passage d'une décharge dont le champ électrique est purement axial à une décharge présentant une importante composante radiale est associé à une diminution de la tension de claquage correspondant à la région III.

L'origine de la caractéristique électrique des MHCD a depuis été étudiée par Bœuf et al [I-30] en réalisant un modèle basé sur la résolution des équations fluides pour le transport des espèces chargées dans l'approximation de dérive-diffusion, couplée à l'équation de Poisson. La caractéristique positive n'est pas, selon leurs résultats, due à l'effet d'oscillation des électrons entre les gaines car le libre parcours moyen de perte d'énergie par les électrons est trop faible pour permettre aux électrons émis sur un des côtés de la cathode d'atteindre la gaine opposée avec suffisamment d'énergie pour réaliser des collisions ionisantes. La température électronique au centre de la microdécharge devrait être plus importante pour que les électrons oscillants entre les gaines aient une énergie suffisante pour être responsables de

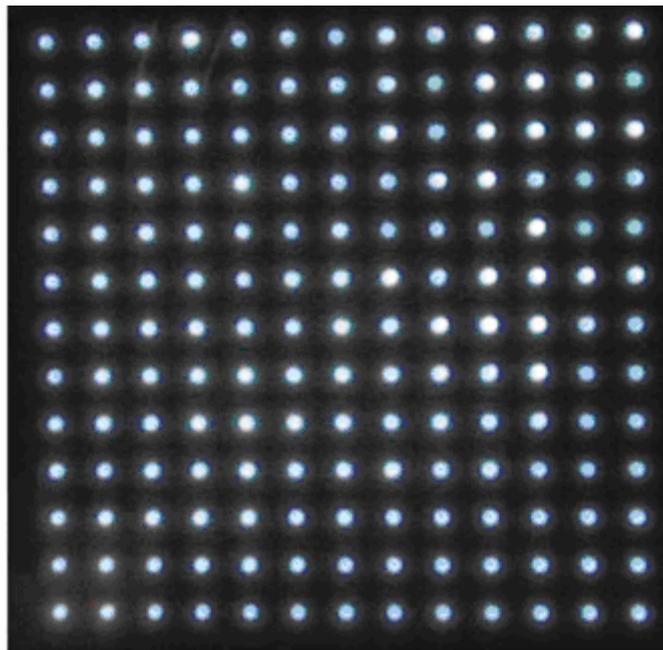
l'ionisation. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Kushner [I-33]. Il faut donc être vigilant sur l'utilisation du terme microhollow cathode puisque l'effet de cathode creuse associée n'est vérifié que dans des conditions de fonctionnement particulières. Il est préférable d'utiliser les termes de microplasmas et de microdécharges, car le nom du dispositif se réfère plus à sa géométrie qu'à son mode de fonctionnement.

Dans les microdécharges, l'influence de la taille des gaines est donc un paramètre important qui a été étudié en détail par Lazzaroni et al [I-34], [I-35].

L'origine de la caractéristique électrique n'est donc pas due à l'effet de cathode creuse mais elle est associée à la transition entre une décharge confinée dans la cavité et une décharge étendue sur la face extérieure de la cathode. La transition correspond au mode impulsif (région II).

Le fait que dans cette configuration, les deux électrodes soient percées assure donc en grande partie la stabilité de la décharge puisque nous venons de voir qu'il n'y avait pas d'effet de cathode creuse. Dans la région III, lorsque le courant de décharge augmente, la surface émissive n'étant pas limitée, elle va augmenter, la densité de courant ainsi que la tension de décharge vont rester constante.

Cependant, cette caractéristique courant-tension plate dans la région III peut-être un inconvénient lorsqu'on veut associer un grand nombre de MHCD en parallèle afin de générer une source de lumière plus étendue. L'association de MHCD en parallèle est tout de même possible, mais pour cela chaque micro-cavité doit présenter un ballast résistif individuel pour limiter le courant. Sur la Figure 1-14, une photographie d'un réseau de microdécharges ballastées individuellement est présentée. Elle correspond à une matrice de 169 microcavités d'un diamètre de 200  $\mu\text{m}$  fonctionnant dans du xénon à 300 torr.

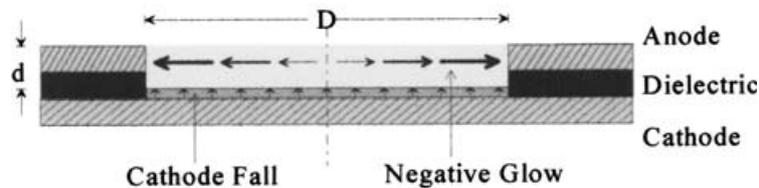


**Figure 1-14-Matrice 13\*13 de microdécharges de diamètre 200  $\mu\text{m}$  dans du xénon à 300 torr [I-36]**

Il est aussi possible d'initier des décharges dans des réseaux de MHCD en s'affranchissant de l'utilisation d'un ballast résistif individuel comme l'ont montré Dufour et al. Leur solution est de limiter la surface cathodique disponible pour l'émission secondaire [I-37], [I-38], [I-39]. Cette limitation spatiale impose une caractéristique courant tension positive. Il y a deux manières de limiter la surface cathodique externe, soit en réalisant une ouverture collective c'est-à-dire en limitant la surface de l'ensemble de la matrice, soit en réalisant une ouverture à compartiment où chaque micro-cavité a sa surface limitée individuellement.

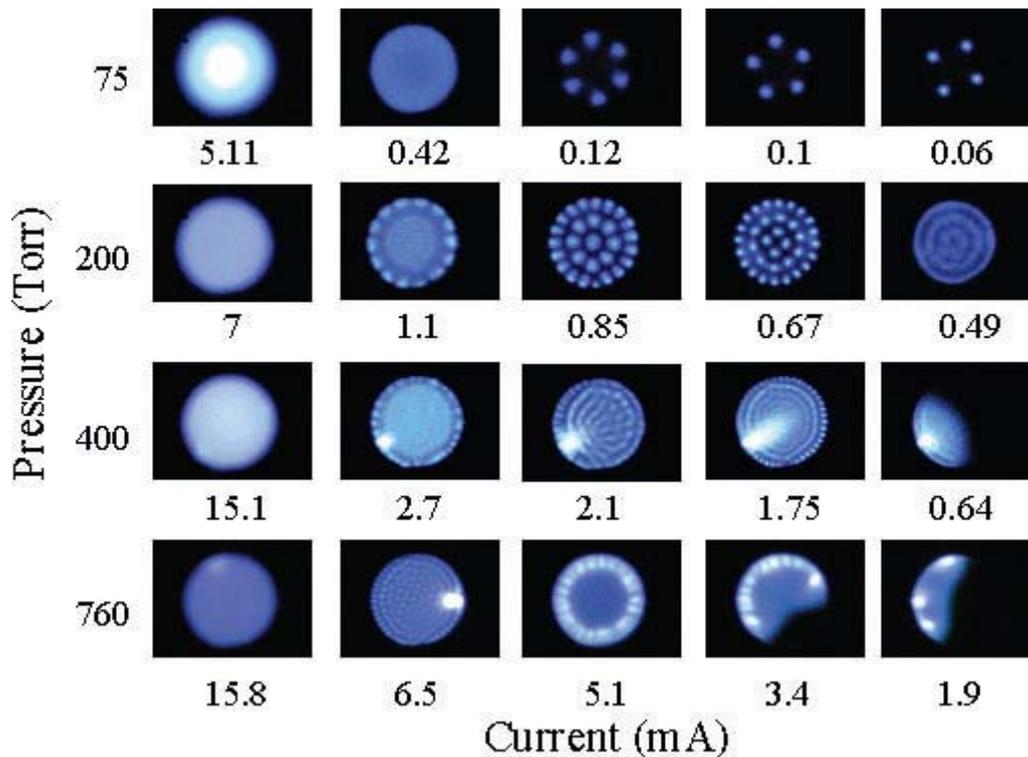
### II.2.2 Les Cathode Boundary Layer

Dans les CBL [I-40],[I-41], une des électrodes, la cathode, reste pleine contrairement aux décharges MHCD qui sont percées de part en part. Ceci induit, lorsque toute la surface du trou est recouverte, une caractéristique courant tension positive, et donc une facilité intrinsèque à l'amorçage simultané de plusieurs CBL, mais leur stabilité est inférieure à celle des MHCD. En effet, la surface disponible pour l'expansion du plasma étant limitée, lorsque l'on veut passer plus de courant, la tension de décharge doit augmenter. Cette augmentation de tension génère une augmentation de la puissance et donc l'apparition d'instabilités thermiques.



**Figure 1-15-Schéma d'une CBL [I-40]**

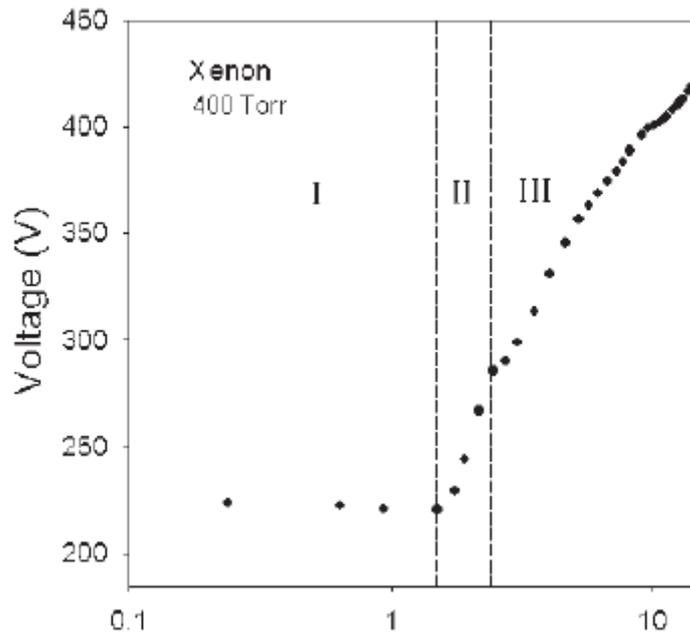
Des études de CBL en régime continu ont déjà été réalisées, sur la Figure 1-16 les images d'une étude réalisée dans le cas du xénon sont présentées. Le développement de la décharge est observé pour différentes pressions en fonction du courant de décharge. Un phénomène d'auto-organisation est observé, celui-ci est dépendant de la nature du gaz et des électrodes.



**Figure 1-16-Auto-organisation en CBL dans du Xénon et développement de la décharge selon le courant pour différentes pressions diamètre de la cavité 750  $\mu\text{m}$  [I-41]**

Les CBL possèdent plusieurs modes de fonctionnement, présentés sur la caractéristique courant tension de la Figure 1-17 pour une pression de 400 torr. A bas courant, la décharge ne couvre pas toute la surface de l'électrode, la caractéristique courant tension est donc dite normale (la tension de décharge reste constante avec l'augmentation du courant : région I).

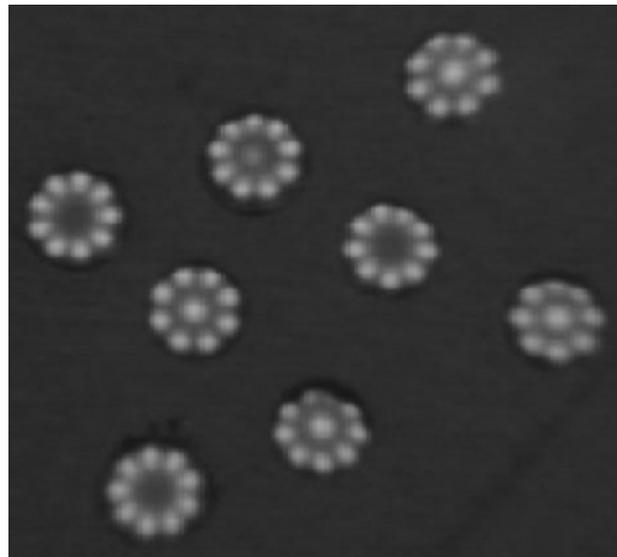
Sur les images de la décharge, il est clairement observable qu'à bas courant le plasma ne couvre pas entièrement la surface de la microcavité. Avec l'augmentation du courant la caractéristique courant tension devient positive. Dans le cas du xénon, cette région est séparée en deux, à plus bas courant, la pente est très raide, cette région (II) correspond à la décharge présentant des motifs auto-organisés. Pour les courants supérieurs, la caractéristique courant tension est positive, cela correspond au mode anormal de décharge (région III), le plasma couvre toute la surface de la micro-cavité, et pour passer plus de courant, la tension doit augmenter.



**Figure 1-17-Caractéristique courant tension pour une décharge en xénon à 400 torr (I mode normal, II auto organisation, III mode anormal)**

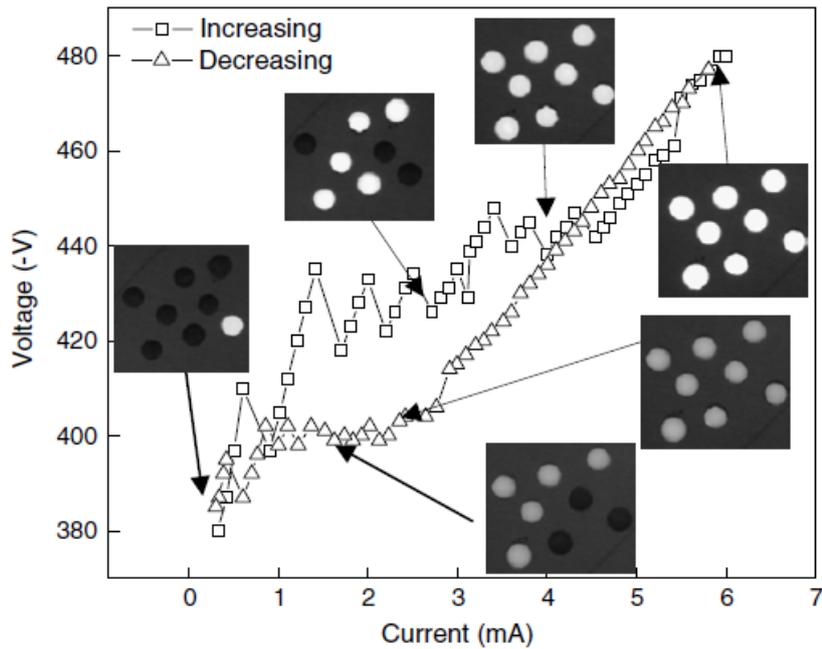
Comme dans le cas des MHCD, une association en parallèle des CBL peut être intéressante pour réaliser une source de lumière étendue. La caractéristique courant tension positive doit permettre de s'affranchir d'un ballast résistif individuel.

En régime continu, l'amorçage en parallèle a été réalisé par Zhu et al [I-42], sur la Figure 1-18 l'allumage en parallèle de 8 CBL dans du xénon est observable.



**Figure 1-18-Image d'une matrice de 8 CBL dans du xénon [I-42]**

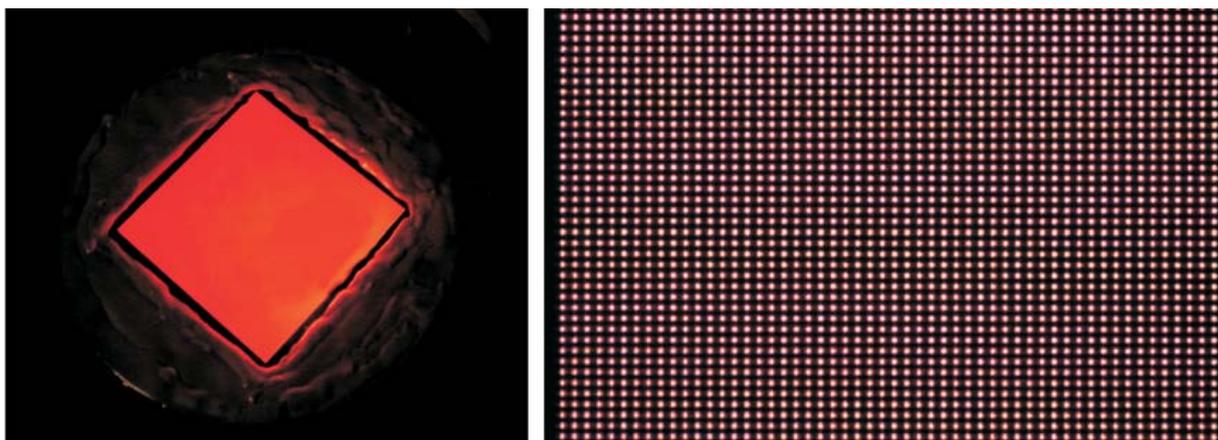
La caractéristique courant tension correspondante est présentée sur la Figure 1-19, à l'allumage d'une nouvelle microdécharge, le courant chute en raison de la réorganisation du courant à chaque nouvelle initiation.



**Figure 1-19-Caractéristique électrique courant tension pour une matrice de 8 CBL en xénon [I-42]**

### II.2.3 Autres réseaux de microdécharges

L'association en parallèle est aussi possible pour d'autres géométries de microdécharges. Des microcathodes fermées à structure pyramidale ont été développées par Eden et al [I-43]. La Figure 1-14 présente une matrice de  $500 \times 500$  microcavités fonctionnant dans du néon à 700 Torr. Dans ce cas, il n'y a pas de ballast résistif individuel, mais ce sont des décharges à barrière diélectrique qui impose donc un ballast capacitif.

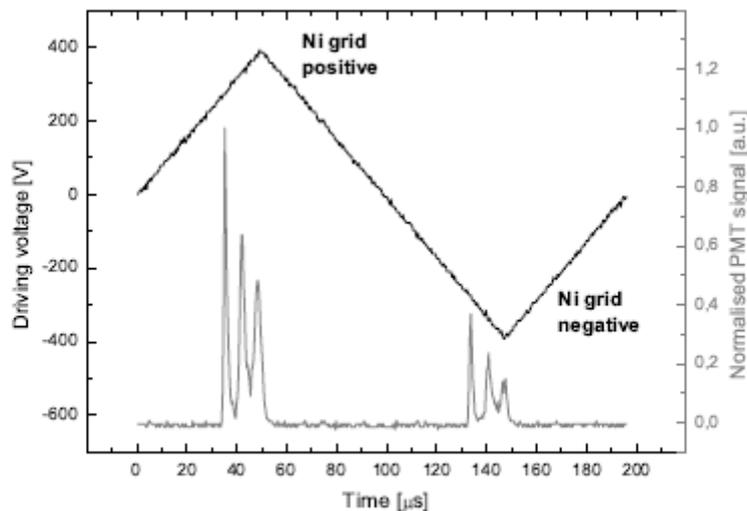


**Figure 1-20-Réseau de 500\*500 microcavités fonctionnant dans du néon à 700 Torr**

Des études de réseaux de microdécharges fonctionnant avec un courant alternatif en triangle présenté sur la Figure 1-21, ont également été réalisées [I-44], [I-45]. L'étude concerne un réseau de  $50 \times 50$  microdécharges fonctionnant à la pression atmosphérique dans des gaz rares (argon et argon/néon). Chaque microdécharge

est de type pyramidal comme celles présentées précédemment, la taille des microcavités est de 50  $\mu\text{m}$ . Les signaux de tension et d'émission lumineuse sur une impulsion sont présentés sur la Figure 1-21. Le signal de tension correspond à un triangle de tension maximale +400 et minimale -400 V pour une fréquence située entre 2 et 200 kHz. Sur cette figure, il est clairement visible que l'émission sur une période n'est pas continue, elle a lieu seulement deux fois par cycle. Dans chaque phase d'émission l'intensité présente des rafales qui ont une largeur et une fréquence fixes. Entre les deux émissions (partie positive et partie négative de l'impulsion), le comportement est similaire, l'unique différence réside dans la valeur de l'intensité qui est plus faible pour la partie négative de la tension en raison de la dissymétrie géométrique de la microdécharge.

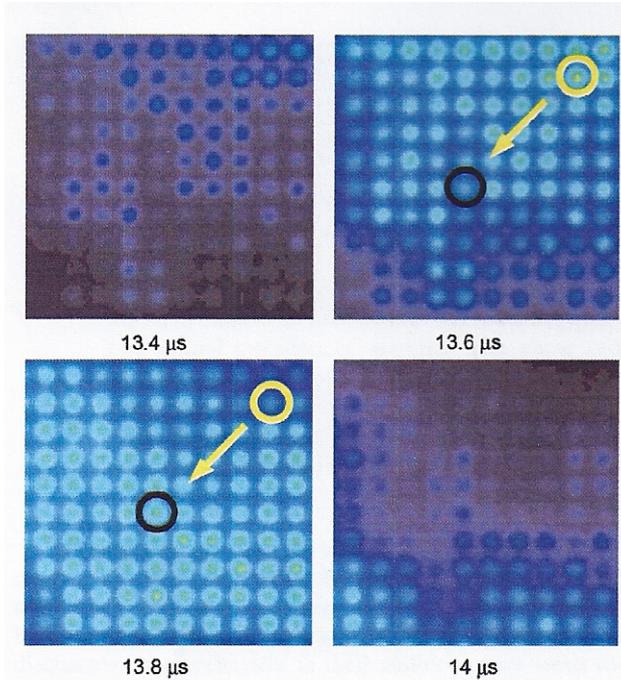
Le développement de la rafale initiale est comparable à une avalanche électronique d'une décharge de type Townsend pour une tension seuil de 290 V. Mais la décharge va s'éteindre en raison d'une émission secondaire à la cathode trop faible et d'une accumulation de charges sur la couche du diélectrique. La tension appliquée continuant à augmenter, une seconde avalanche électronique peut se développer pour une valeur de tension supérieure seulement de 50 V. Cette valeur de tension plus faible peut s'expliquer par la présence d'espèces métastables résiduelles générées pendant la première rafale. Quand la polarité s'inverse la tension de claquage nécessaire à la production d'une émission lumineuse est plus importante.



**Figure 1-21-Tension appliquée et intensité du signal intensité mesuré par un photomultiplicateur [I-44]**

L'étude de la dynamique spatiale de la décharge a aussi été réalisée et elle est présentée sur la Figure 1-22 pour la première rafale, dans le cas d'une matrice  $10 \times 10$ . Ces images indiquent que l'initiation de l'ensemble des microdécharges n'est pas simultanée, l'allumage correspond à une vague qui traverse de part en part la

matrice. La vague démarre du coin en haut à droite et se propage jusqu'au coin en bas à gauche. La direction de propagation de la vague est indépendante de la polarité des électrodes. La vitesse de la vague de propagation est estimée à  $3 \text{ km.s}^{-1}$ . Les décharges sont donc non auto-entretenues, et l'allumage correspond à une vague d'ionisation par rafales.



**Figure 1-22-Evolution temporelle de la décharge durant la première rafale de la phase positive [I-44]**

Les études des réseaux de microdécharges présentées dans ce chapitre montrent que l'utilisation de courant continu ou alternatif ne permet pas l'allumage simultané des microdécharges. Cette simultanéité peut s'avérer un atout pour l'utilisation des matrices de microcavités comme source étendue de lumière. Dans cette thèse, nous avons donc utilisé une alimentation de type impulsionnelle pour réaliser un allumage simultané, ainsi qu'une source continue afin de réaliser des comparaisons.

Dans le chapitre suivant, l'alimentation impulsionnelle employée sera présentée ainsi que les différentes décharges et les différents outils de diagnostics utilisés.

## **Chapitre 2: Dispositif expérimental et outils de diagnostic**

---

**D**ans cette thèse, le travail expérimental a été réalisé avec différents types de décharges, des microdécharges de type MHCD (Micro Hollow Cathode Discharge) et CBL Cathode Boundary layer) et des DBD (Décharges à Barrière Diélectrique). Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents dispositifs étudiés ainsi que les matériaux et technologies utilisés pour les réaliser. Ensuite, nous présenterons l'ensemble de la plateforme expérimentale dans laquelle sont implémentés les différents réacteurs contenant les dispositifs émissifs.

Pour étudier les décharges produites, nous avons utilisé différents outils de diagnostics pour réaliser l'étude la plus complète possible. Ces outils se composent de mesures électriques, d'imagerie, de spectroscopie d'émission et d'absorption ainsi que des mesures de puissance rayonnée. La présentation de l'ensemble de ces diagnostics est l'objet de ce chapitre.

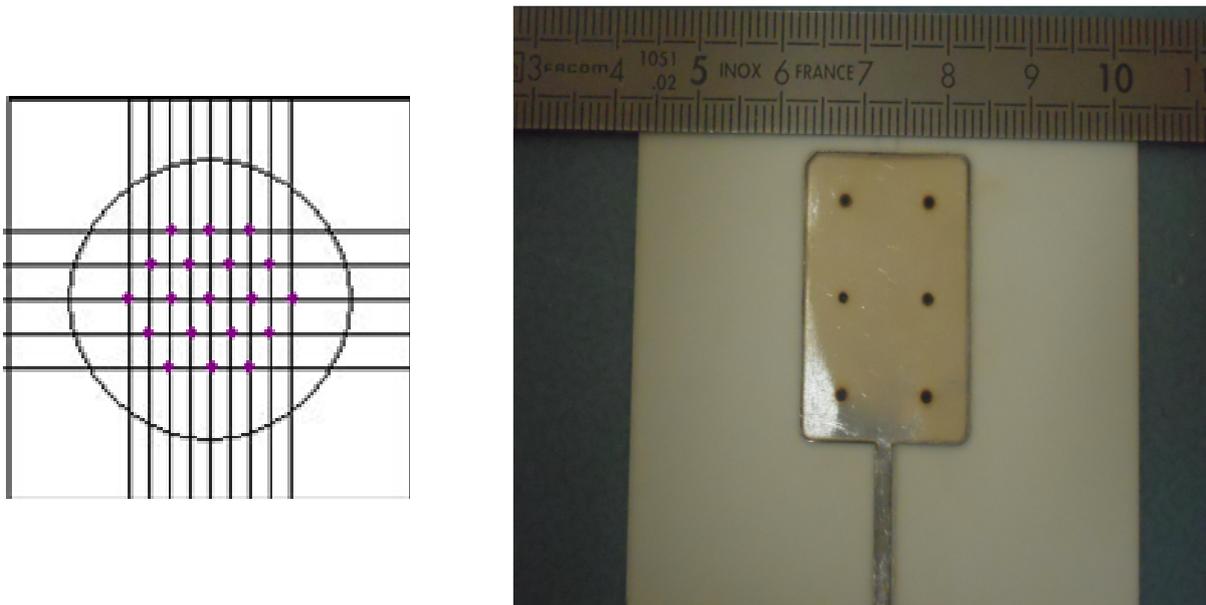
## I. Les décharges étudiées

### I.1 CBL et MHCD

#### I.1.1 Dispositifs

Les microdécharges à cathode creuse (MHCD) et les Cathode Boundary Layer (CBL) sont intégrées dans le même réacteur expérimental en raison de leur très grande similitude. En effet, la seule différence entre ces deux types de décharge est le perçage ou non de la deuxième électrode. Les schémas de ces décharges ont été présentés dans le chapitre précédent.

Les premières études réalisées ont été faites avec un trou unique en régime continu. Afin de réaliser une source de lumière étendue et ainsi augmenter l'intensité lumineuse émise, nous avons réalisé des matrices de microcavités de géométries différentes avec des diamètres variant entre 200 et 800  $\mu\text{m}$ . Nous pouvons voir un exemple d'une matrice de microdécharges sur la Figure 2-1, qui correspond à une association de 19 microdécharges d'un diamètre de 800  $\mu\text{m}$  séparés de 5 mm. Nous pouvons aussi observer la photographie d'une matrice de 6 CBL de diamètre 800  $\mu\text{m}$  séparés de 10 mm.



**Figure 2-1-Matrice CBL 19 trous (à gauche), sandwich 6 trous (à droite)**

Nous discuterons dans les paragraphes suivants le choix des matériaux et des techniques employés pour réaliser les microdécharges.

L'étude de ces réseaux de micro-trous a été réalisée dans un premier temps en régime continu. Dans ce régime, des réseaux de CBL et de MHCD ont déjà été étudiés comme nous l'avons vu dans le premier chapitre. Pour associer en parallèle des MHCD, chaque microdécharge doit posséder un ballast résistif individuel en raison de la caractéristique courant tension qui est plate [II-1]. A l'inverse pour les

CBL en raison de la caractéristique positive de la courbe courant/tension de décharge, ce ballast n'est plus nécessaire. Les CBL présentent donc l'avantage d'associer de nombreuses microdécharges en parallèle sans ballast individuel [II-2]. L'étude des matrices n'a pas été réalisée seulement en régime continu, elle a aussi été faite en régime impulsif. L'alimentation utilisée pour initier ces décharges sera présentée plus loin. Il nous a alors été possible de comparer le comportement du plasma selon le type d'alimentation utilisée, et d'observer si le régime impulsif permet pour les matrices de MHCD de s'affranchir de ce ballast individuel.

Dans la partie suivante, les matériaux utilisés pour réaliser les matrices vont être présentés.

### I.1.2 Matériaux utilisés

Pour nos études, nous utilisons un mélange de gaz contenant du chlore qui est un gaz réagissant fortement avec différentes surfaces et matériaux. Pour réaliser nos matrices, nous avons donc du tester différents matériaux afin de trouver les plus adaptés à l'emploi de chlore.

Les parois du réacteur sont en inox et recouvertes d'un dépôt de nickel, matériau très résistant au chlore moléculaire.

Le diélectrique employé pour l'ensemble des matrices est de l'alumine. Celle-ci a été sélectionnée en raison de sa bonne résistance à la corrosion (contrairement à d'autres diélectriques : mica, diélectrique organique), ainsi qu'à sa constante de permittivité diélectrique élevée  $\epsilon_r = 10$ .

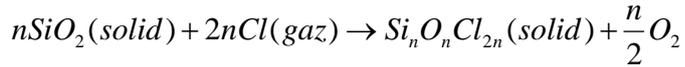
Le choix du matériau des électrodes quant à lui s'est porté dans un premier temps sur le molybdène. Ce matériau est généralement utilisé dans les microdécharges car il résiste particulièrement bien à l'élévation de température et à l'érosion dues au bombardement ionique.

Cependant dans nos expériences, le molybdène s'est avéré très réactif avec le chlore, ce qui ne permettait pas d'obtenir une émission stable au cours du temps. En effet, le chlore disparaît du mélange gazeux en étant absorbé par les électrodes, de plus l'état de surface des électrodes était altéré avec l'apparition d'un dépôt chloré. Le second métal étudié, le tantale s'est révélé encore plus réactif avec le chlore et donc inapproprié à nos expériences.

Une troisième étude a été réalisée avec du nickel, métal qui recouvre les parois et qui possède une bonne résistance chimique au chlore moléculaire. Cependant, nos expériences ont montré que le nickel subissait une pulvérisation cathodique extrêmement importante dans les mélanges contenant du chlore. Il en résultait la production de chlorure de nickel qui se déposait à la surface du diélectrique et introduisait rapidement un court-circuit entre les électrodes de la microdécharge.

Finalement, nous avons opté pour des électrodes en inox. Ce matériau nous est apparu le plus "résistant" au chlore.

Le choix des fenêtres du réacteur impose un matériau laissant passer les ultraviolets. Dans un premier temps nous avons utilisé du quartz, mais celui réagit avec le chlore pour former un polymère qui se dépose sur la paroi en quartz [II-3] selon la réaction suivante :



Donc finalement pour les fenêtres, nous utilisons du  $MgF_2$  qui à notre connaissance ne réagit pas avec le chlore.

Dans le paragraphe suivant, nous allons expliciter les différentes techniques employées pour la réalisation des matrices de microdécharges.

### I.1.3 Réalisation des matrices de microdécharges

Pour réaliser nos microdécharges nous avons utilisé différentes techniques. La première consistait à :

- Réaliser un perçage manuel des trous dans le diélectrique à l'aide d'une turbine équipée de fraises diamantées à grande vitesse de rotation, 400 000 tours par minute.
- Coller les électrodes avec de la colle cyanolite.
- Percer ensuite une ou les deux électrodes selon le type de décharge souhaitée, l'alignement des microcavités est réalisé à l'aide d'un masque.

Cette méthode présente plusieurs désavantages : le diamètre des trous est au minimum de 800  $\mu m$ , et il est difficile de réduire la distance entre les trous sans casser le diélectrique. Le perçage des électrodes crée des effets de pointes sur les surfaces métalliques, et lors du perçage la possibilité de contrainte mécanique peut produire la formation d'une couche d'air entre le métal et le diélectrique. De plus, la colle utilisée pour réaliser la microdécharge peut aussi réagir chimiquement avec le chlore.

Une solution pour améliorer la qualité de nos microdécharges paraissait être l'utilisation de techniques de micro-usinages laser. Nous avons acquis une machine de marquage laser LEM F1 de Laser Cheval fonctionnant avec un laser YAG fibré (fibre dopée ytterbium) et pulsé avec une source laser émettant de 1060 à 1070 nm. La puissance laser maximale est de 20 Watts, la fréquence de marquage se situe entre 20 et 80 kHz. Le diamètre du spot laser impactant l'objet à marquer est d'environ 25  $\mu m$ . La résolution du positionnement est de 6  $\mu m$ . Le perçage laser permet ainsi de diminuer le diamètre des trous, rapprocher au besoin le centre des trous, éviter les effets de bords et ne pas décoller les électrodes.

Il est envisagé par la suite de réaliser des dépôts d'or ou d'inox sur les électrodes afin de s'affranchir de l'utilisation de la colle.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'autre type de décharge utilisée dans cette thèse, à savoir une décharge à barrière diélectrique.

## I.2 Décharge à Barrière Diélectrique

La décharge à barrière diélectrique que nous utilisons est une décharge coaxiale à double barrière diélectrique, le réacteur est entièrement constitué par la DBD.

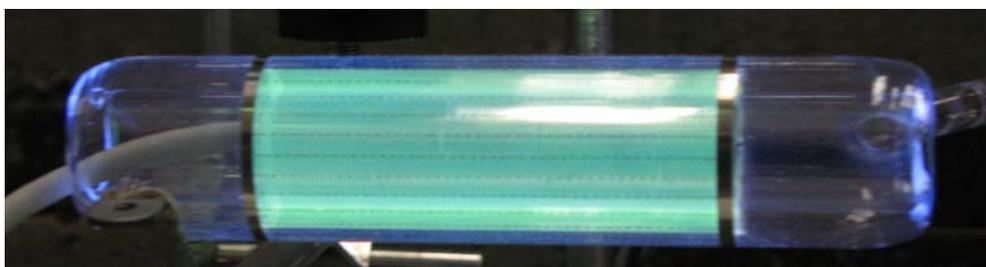
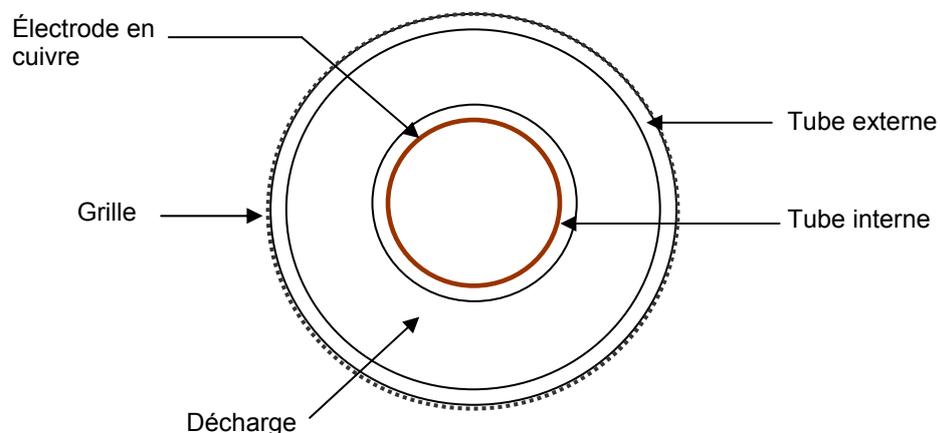
L'un des avantages de ce type de DBD est la présence de la double barrière qui empêche tout contact entre le chlore et les électrodes, ainsi les durées de vie des électrodes (elles ne sont pas attaquées par les gaz corrosifs) et celle du gaz (il n'est pas pollué par des particules métalliques) sont prolongées.

Les parois du réacteur sont en quartz, le quartz forme aux parois un polymère. Cependant le volume du réacteur est important, ce qui permet aux atomes de chlore de se recombinaient avant d'atteindre la paroi. De plus, les parois ont été passivées en chlore par différents remplissages successifs et l'allumage en continu de décharges. Un schéma du réacteur est présenté sur la Figure 2-2, le réacteur se compose de 2 tubes en quartz entre lesquels on introduit le mélange gazeux.

Le diamètre du tube interne est de 26,6 mm à l'intérieur et 30,2 mm à l'extérieur, le tube externe quant à lui possède des diamètres intérieur et extérieur respectivement de 40 et de 44 mm.

Le gaz n'est jamais en contact avec les électrodes, qui sont situées sur la face interne du petit tube et sur la face externe du grand tube. L'électrode interne est en cuivre, celle externe est une grille qui possède un facteur de transmission de 80%. La longueur des électrodes est de 80 mm.

L'électrode pleine en cuivre est reliée à la haute tension pulsée et la grille externe est reliée à la masse. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent les DBD peuvent fonctionner uniquement en régime impulsionnel.

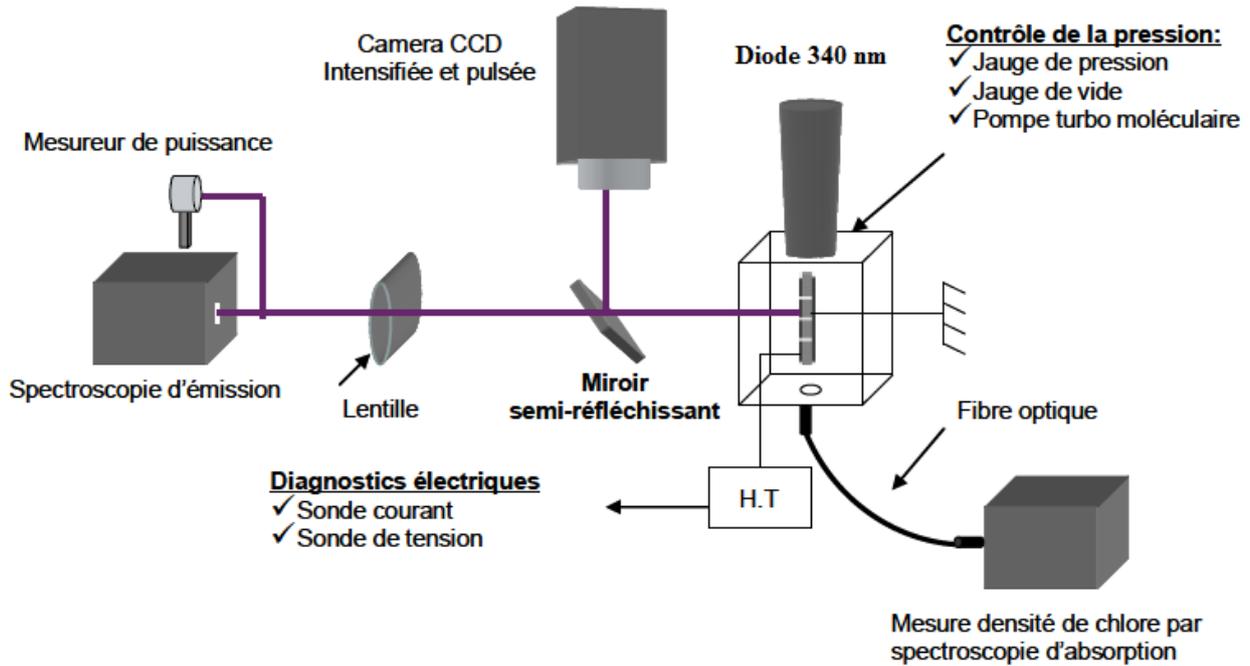


Dans la partie suivante, nous allons présenter la plateforme expérimentale au sein de laquelle les différentes décharges ont été implémentées, ainsi que l'ensemble des diagnostics employés pour caractériser ces décharges.

## II. Plateforme expérimentale et outils de diagnostics

### II.1 Plateforme expérimentale

Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 2-3. Pour les CBL et MHCD, le dispositif émissif est inséré dans un réacteur en inox. Pour la DBD coaxiale, les deux tubes en quartz constituent le réacteur. Sur ce schéma, le réacteur représenté est celui des réseaux de microdécharges.



**Figure 2-3-Schéma de la plateforme expérimentale**

Au centre de cette plateforme se situe le réacteur dont l'une des électrodes est reliée à la haute tension soit continue soit impulsionnelle. Les caractéristiques électriques : le courant et la tension de décharge, sont mesurées par des sondes, que nous présenterons plus loin.

Pour réaliser les expériences, il est nécessaire d'avoir un réacteur le plus propre possible pour éviter les pertes de chlore et la pollution du réacteur par d'autres espèces. Pour cela le vide est fait par l'association d'une pompe primaire et d'une pompe secondaire turbo moléculaire Pfeiffer qui a une vitesse de rotation de 1500 Hz balayée en argon pour la préserver de l'effet corrosif du chlore utilisé.

Au sein du réacteur, le vide et la pression sont eux aussi contrôlés par des jauges, la jauge de vide est une jauge Dual Gauge de Pfeiffer qui se compose d'une jauge Pirani pour le vide primaire (mesures par échauffement d'un filament) et d'une jauge Penning pour le vide secondaire (mesures par ionisation d'un gaz entre deux électrodes). Grâce à cette pompe secondaire, la valeur du vide dans le réacteur peut descendre à  $10^{-6}$  mbar, valeur qui n'aurait pas pu être atteinte avec la pompe primaire seule.

Pour mesurer la pression, nous disposons de deux baratrons de MKS Instrument, qui mesurent la pression par effet capacitif. Grâce à l'association de ces deux jauges dont l'une mesure jusqu'à 1 bar et l'autre jusqu'à 6 bars, nous avons pu réaliser des mélanges de gaz contenant du chlore avec des concentrations minimales de chlore de 0.002%.

La lumière issue de la décharge passe à travers un miroir semi réfléchissant afin de réaliser des diagnostics simultanés différents sur le rayonnement émis. Ces diagnostics se composent d'imagerie, de spectroscopie et de mesure de puissance. Des lentilles peuvent être utilisées pour focaliser la lumière sur la fente d'entrée du spectrographe. Pour avoir moins de perte de lumière, la lame semi réfléchissante n'est pas toujours utilisée. Dans ce cas un seul diagnostic est réalisé.

Dans la partie suivante, nous allons présenter ces différents outils de diagnostic.

## II.2 Outils de diagnostics

### II.2.1 Signaux électriques

Les études réalisées se font en régime continu et en régime impulsionnel, les signaux électriques sont observés à l'aide d'un oscilloscope numérique Lecroy Waverunner 64Wi-A 600MHz.

Dans le cas de l'alimentation en régime continu, nous utilisons une alimentation continue négative, la tension est mesurée à l'aide d'une sonde de 6 kV et l'anode est reliée à la masse au travers d'une résistance de 100  $\Omega$  pour mesurer le courant. Cette étude a été réalisée uniquement pour les MHCD et CBL.

Dans le cas de l'alimentation impulsionnelle, nous disposons d'un générateur impulsionnel réalisé au LPGP. Nous pouvons contrôler l'énergie injectée dans la décharge ainsi que la fréquence des impulsions.

Ce générateur se compose d'une alimentation continue dont la tension est réglable. Cette tension est découpée en impulsion par 4 MOS (transistor de puissance) puis élevée à l'aide d'un transformateur.

La fréquence des impulsions peut varier de 1 Hz à 200 kHz, nos études se feront plutôt dans la gamme 10-100 kHz. Les caractéristiques électriques sont obtenues pour la tension par une sonde de tension de 20 kV en continu et pour le courant avec une sonde Pearson. Cette sonde est une boucle autour de laquelle sont enroulées des spires. La mesure de courant correspond à la mesure de l'induction, produite, au niveau des spires par le courant circulant dans le circuit **[II-4]**.

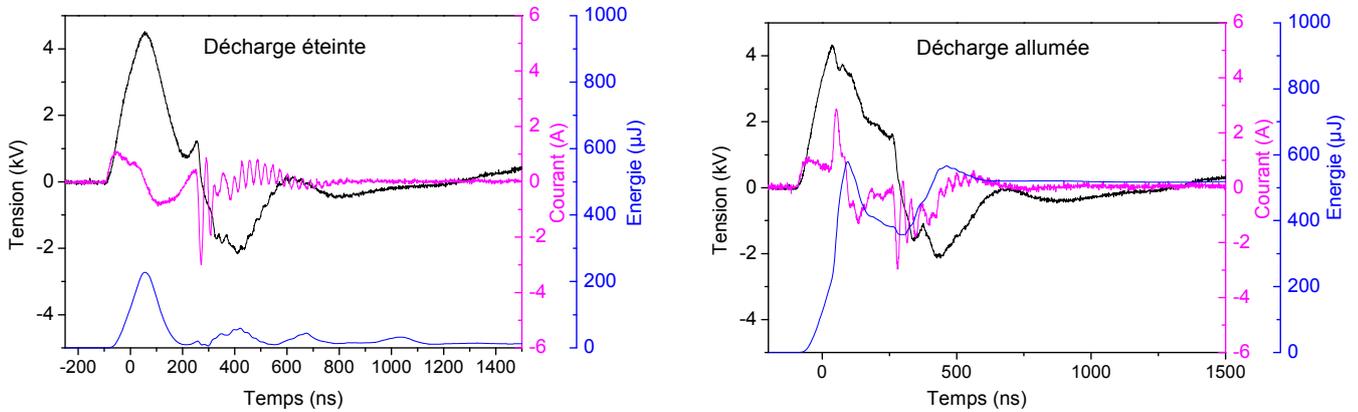
A partir de ces mesures de courant et de tension appliquée à la décharge, nous pouvons déduire la puissance moyenne et l'énergie délivrée par l'alimentation à chaque impulsion à partir des formules suivantes :

$$E = \int U \times I \times dt$$

$$P = f \times E$$

Où E est l'énergie, P la puissance et f la fréquence appliquée en régime impulsionnel.

Sur la Figure 2-4, les signaux électriques en régime impulsionnel de la DBD coaxiale sont présentés avant (à gauche) et après allumage (à droite) de la décharge.



**Figure 2-4-Oscillogramme d'une DBD avant allumage (à gauche) et après allumage (à droite)**

La courbe noire correspond à la tension appliquée à la décharge, la courbe rose au courant de décharge et la courbe bleue à l'énergie calculée à partir de la formule précédente.

Avant l'allumage de la décharge, le courant est purement capacitif et sa forme correspond à la charge des capacités des diélectriques et au fonctionnement interne de l'alimentation impulsionnelle. En l'absence d'allumage de la décharge, l'énergie mesurée en fin d'impulsion est quasiment nulle, ce qui correspond bien à un régime purement capacitif.

Après l'allumage de la décharge, les courbes de courant et de tension sont modifiées. Pour le courant, un pic supplémentaire apparaît. Le courant mesuré ne correspond pas au courant de décharge. Celui-ci doit être obtenu par soustraction du courant capacitif. Le résultat est présenté sur la Figure 2-5.

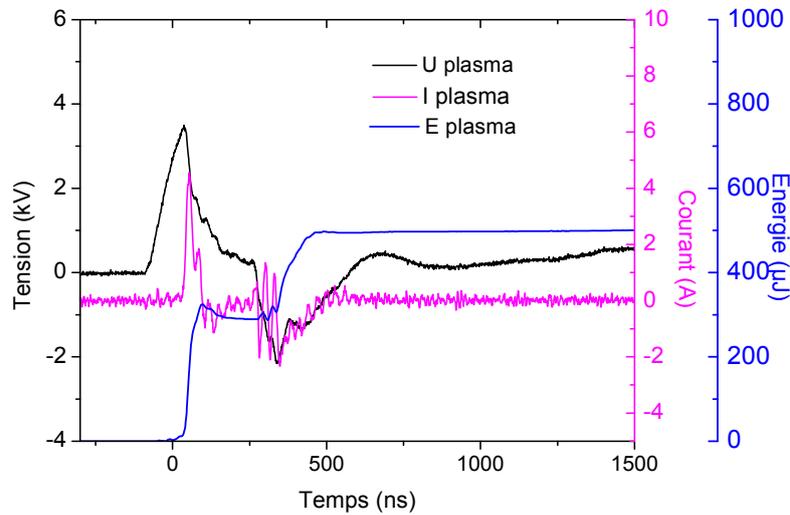
De même, la tension mesurée ne correspond pas à la tension aux bornes du plasma. A l'aide des équations du circuit électrique équivalent qui seront détaillées dans le chapitre 4, nous pouvons calculer la tension aux bornes du plasma. Cette tension est présentée sur la Figure 2-5.

L'énergie calculée sur la Figure 2-4 ne correspond donc pas à l'énergie du plasma mais à l'énergie délivrée par l'alimentation. Une partie de l'énergie générée durant la première partie de l'impulsion de tension n'est pas absorbée par le plasma et est donc renvoyée au système.

Les courbes de courant et de tension de décharge présentée sur la Figure 2-5 permettent de calculer l'énergie réellement absorbée par le plasma (courbe présentée sur cette même figure).

A la fin de l'impulsion, l'énergie du plasma vaut 500  $\mu\text{J}$ , cette énergie est égale à l'énergie délivrée par l'alimentation. En effet, le seul élément dissipatif du circuit électrique est le plasma lui-même. De ces mesures, nous pouvons conclure que

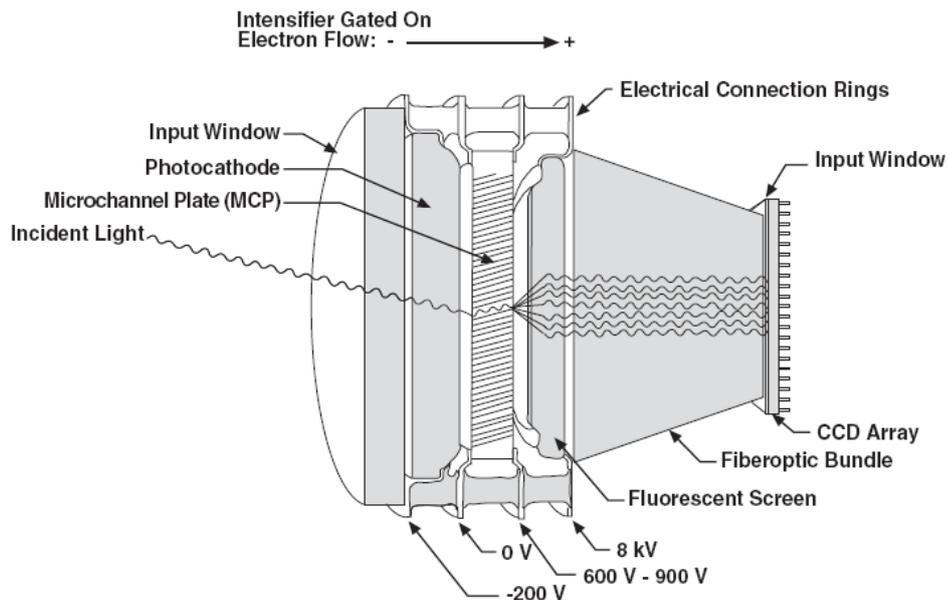
l'énergie mesurée directement avec l'oscilloscope à la fin d'une impulsion de tension est bien l'énergie déposée dans le plasma.



**Figure 2-5-Caractéristique électrique aux bornes du plasma**

### II.2.2 Imagerie

Les études d'imagerie ont été réalisées à l'aide d'une caméra intensifiée PIMAX II de Roper Scientific dont un schéma des principaux composants de la caméra est présenté sur la figure 2-6. Nous allons maintenant expliciter le principe de fonctionnement de cette caméra qui présente un seul étage d'intensification. Une caméra intensifiée est composée d'un tube intensificateur d'images et d'un capteur CCD, l'ensemble est contrôlé par une carte d'acquisition et piloté par un ordinateur.



**Figure 2-6-Schéma des principaux composants de la caméra ICCD [II-5]**

Les photons émis par les décharges atteignent le plan de la photocathode au travers d'un objectif qui peut être couplé à des bagues allonges ou à un soufflet pour augmenter le grandissement en réduisant la distance de mise au point et la profondeur de champ.

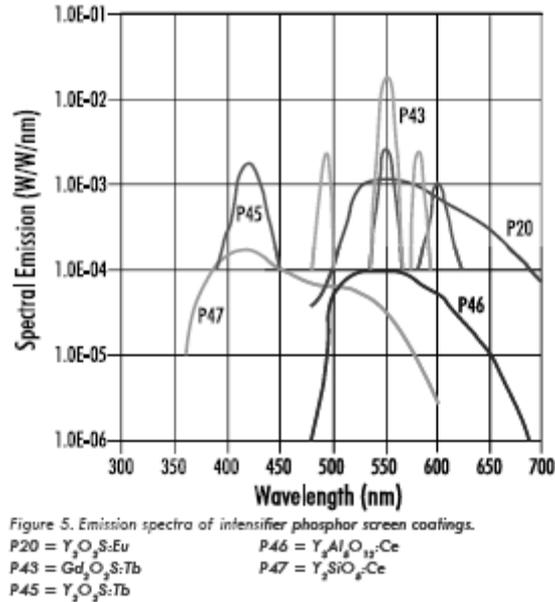
L'intensificateur est un tube sous vide contenant une photo-cathode, une galette de micro-canaux et un écran recouvert d'une couche de phosphore. En sortie du tube, on récupère donc une image dont l'intensité a été amplifiée mais qui est convertie en niveau de gris. Le nombre de niveau de gris dépend du convertisseur analogique digital utilisé. Les caméras Roper Scientific utilisent des convertisseurs 16 bits qui permettent de travailler sur 65 536 niveaux.

La photocathode est constituée par un dépôt de multi-alcalins choisis selon les longueurs d'onde dont on souhaite privilégier l'observation. Les photons frappant cette couche sont convertis en électrons par effet photo-électrique (dont le nombre est proportionnel à l'intensité de la lumière incidente). Ces électrons sont ensuite accélérés par une différence de potentiel de l'ordre de 200 V appliquée entre la photocathode et l'entrée de l'étage amplificateur proprement dit. Cette tension de photocathode peut être appliquée en mode impulsionnel, ce qui permet d'effectuer des analyses résolues en temps. La durée minimale des portes de tension est de 3 ns, ce qui donne la résolution temporelle du système. Les électrons sont ensuite multipliés dans une galette de microcanaux (MCP, pour Micro Channel Plate), par application d'une différence de potentiel entre les deux extrémités du MCP. La valeur de cette différence de potentiel définit le gain de la caméra. En sortie du MCP, les électrons multipliés sont accélérés par une différence de potentiel de l'ordre de 8 kV, et frappent une couche de phosphore déposée sur un écran fluorescent qui les convertis en photons visibles. Il existe plusieurs types de phosphore qui ont des temps de réponse différents : pour le phosphore P43 le temps est de 3 ms, et de 2  $\mu$ s pour le P46. Celui employé dans nos caméras est le phosphore P43 qui a un temps de réponse plus long mais un meilleur rendement. Dans le tableau suivant, nous présentons les temps de réponse de différents types de phosphore.

Type de phosphore	Temps de décroissance à 1%
P20	60 ms
P43	3 ms
P46	2 $\mu$ s
P47	0.4 $\mu$ s

Sur la Figure 2-7, on peut observer les courbes d'émission spectrale des différents types de phosphore selon la longueur d'onde. Il est clairement visible sur ces courbes que le rendement du phosphore de type P43 est meilleur que celui du P46. A l'aide de fibres optiques, les photons sont envoyés sur une caméra CCD (Charged Coupled Device) et convertis en signal analogique avant le transfert au logiciel d'acquisition.

Ce processus de prise d'images engendre une perte sur l'information de la couleur de l'objet d'origine.



**Figure 2-7-Propriétés de différents types de phosphore**

Pour réaliser des images de nos microdécharges, nous avons utilisé deux types d'objectif :

- un objectif visible macro Nikon de focale 60 mm ayant une ouverture maximale de f/2.8 et une ouverture minimale f/32.
- un objectif sensible dans le domaine UV (EADS Sodern 100F/2.8) de focale 100 mm et de diamètre 25 mm.

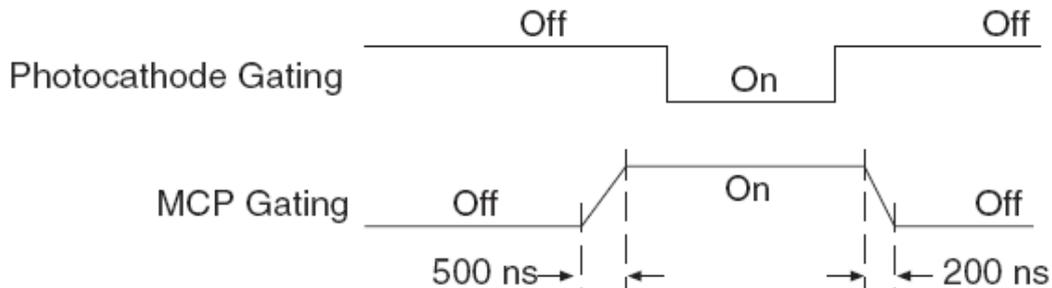
La caméra a été utilisée selon deux types de fonctionnement, soit en régime continu de prises d'images (shutter), soit en mode impulsionnel (gate).

Le mode gate permet de réaliser des mesures résolues temporellement de l'émission lumineuse. Ce mode de fonctionnement permet à la photocathode de "voir" seulement pendant une durée donnée. Pour nos études, ce mode de fonctionnement s'avère très intéressant puisqu'en déclenchant l'ouverture de la porte de la caméra à partir d'un signal de synchronisation fourni par l'expérience (signaux de commande des MOS de l'alimentation haute tension), et en utilisant des portes de faible durée, 5 ns par exemple, nous pouvons suivre finement l'évolution du plasma au cours des différentes phases d'une impulsion de tension telle que celle présentée dans la partie précédente (Figure 2-4). Si l'utilisation de caméra intensifiée ne pose pas de problème particulier lorsqu'on veut étudier des émissions lumineuses correspondant à des longueurs d'onde supérieures à 350 nm, leur utilisation en UV est plus délicate du fait d'un processus "parasite" associé aux courtes longueurs d'onde.

En effet l'intensificateur présente une "fuite de lumière". Dans le domaine visible, le rapport on/off de l'intensificateur se situe entre  $10^6$  et  $10^7$  selon que l'on applique ou non la tension sur la photocathode. Dans la plupart des mesures, ce rapport sera suffisant pour que le signal enregistré par la CCD pendant la phase off de la photocathode soit assez faible pour ne pas affecter les mesures.

En revanche pour des longueurs d'onde inférieures à 350 nm, un second mécanisme de fuite apparaît, il s'agit d'une fuite optique de la photocathode elle-même qui réduit le rapport on/off à environ  $2 \cdot 10^{-4}$  à 200 nm. Les mesures en UV sont donc affectées par ces fuites qui se traduisent, dans le cas d'évènements présentant une grande dynamique, par l'apparition d'images "fantômes" sans rapport avec les phénomènes à observer.

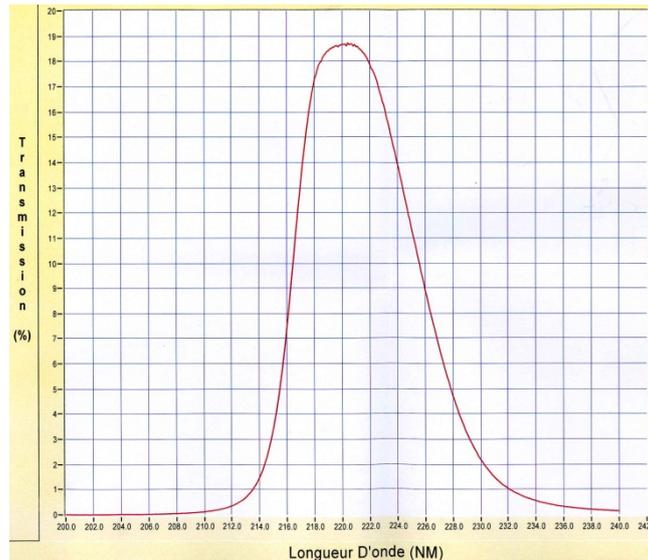
Pour palier ce problème, les caméras Roper Scientific disposent d'un mode de fonctionnement particulier, appelé MCP Bracket Pulsing. Généralement dans les caméras intensifiées le MCP est toujours sous tension. En mode Bracket Pulsing, le MCP est mis hors tension excepté pendant le temps d'ouverture de la porte de la photocathode. Ainsi le rapport on/off est amélioré et nous pouvons réaliser de l'imagerie résolue temporellement dans le domaine UV. Du fait des valeurs de tension plus élevées appliquées au MCP, le temps de montée de la tension sur le MCP est nettement plus long (500 ns) que celui de l'application de la tension sur la photocathode (3 ns), de telle sorte qu'il faut prévoir un délai supplémentaire, d'environ 500 ns, entre le signal de synchronisation fourni par l'expérience et l'ouverture de la porte caméra comme le montre la figure 2-8.



**Figure 2-8-Synchronisation du mode Bracket Pulsing**

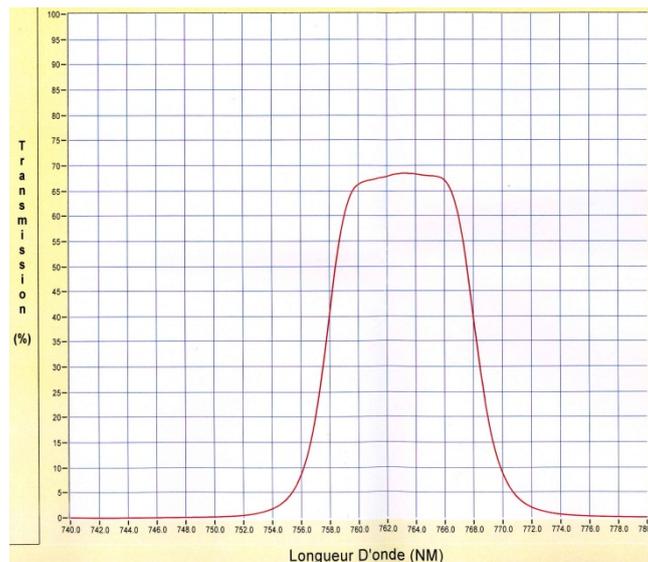
Afin d'effectuer des études d'imagerie résolues spectralement, nous disposons de filtres interférentiels dans l'UV à 220 nm et dans le rouge à 760 nm. Ces filtres seront placés à la sortie de la décharge. Nous allons présenter les caractéristiques de ces 2 filtres.

Le filtre Oriel à 220 nm a pour longueur d'onde centrale 221 nm avec un facteur de transmission de 18.7 % et une largeur à mi-hauteur de 9,5 nm. Sa courbe de transmission est présentée sur la Figure 2-9.



**Figure 2-9-Courbe de transmission du filtre à 220 nm**

Le filtre Oriol à 760 nm a pour longueur d'onde centrale 763 nm avec un facteur de transmission de 68.5 % et une largeur à mi-hauteur de 10,5 nm. Sa courbe de transmission est présentée sur la Figure 2-10.



**Figure 2-10-Courbe de transmission du filtre à 760 nm**

En plus de ces diagnostics d'imagerie nous avons aussi réalisé des mesures de spectroscopie tant en émission qu'en absorption. Nous allons tout d'abord présenter les mesures d'émission.

### II.2.3 Spectroscopie d'émission

La spectroscopie d'émission est une méthode non intrusive qui permet une observation en temps réel des espèces produites par la décharge.

Nous allons rappeler le principe de fonctionnement de la spectroscopie d'émission. Le rayonnement émis par les plasmas provient des transitions entre les états électroniques pour les atomes, et entre états des sous niveaux rovibrationnels des

états électroniques excités pour les molécules. L'émission de lumière résulte de transitions radiatives. Si nous prenons le cas le plus simple, d'une particule excitée par collision électronique d'un niveau p d'énergie  $E_p$  vers un niveau q d'énergie  $E_q$ , la particule va se désexciter vers un niveau inférieur d'énergie  $E_k$  en émettant un photon selon une probabilité de transition  $A_{q,k}$ .

La longueur d'onde d'émission de la transition est reliée à l'énergie du photon émis

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E},$$

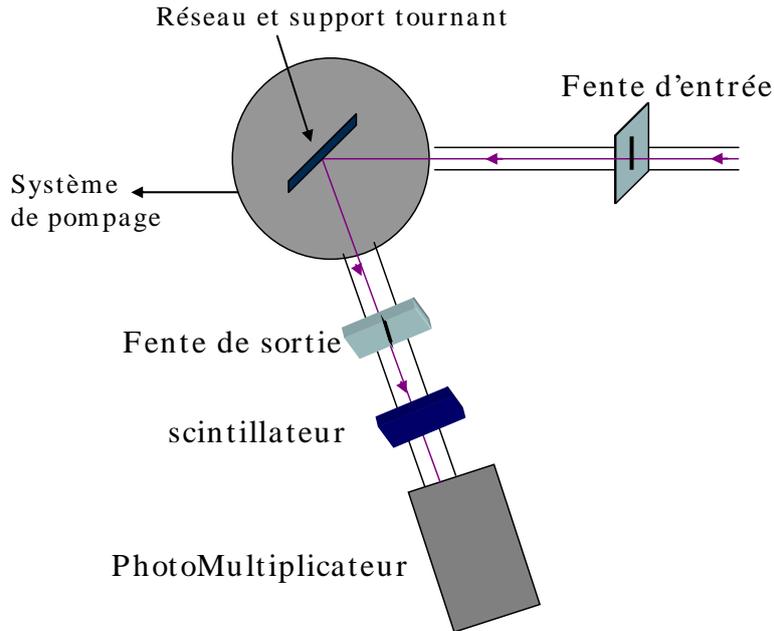
où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et

$\Delta E$  l'écart en énergie des états q et k.

L'observation du spectre et la détermination des longueurs d'onde d'émission permet donc généralement d'identifier la nature de l'espèce. Les raies atomiques d'émission n'apparaissent pas purement monochromatiques, elles ont un profil défini par une largeur à mi-hauteur  $\Delta\lambda$ . L'ensemble des causes possibles d'élargissement des raies sera étudié dans le chapitre suivant. L'utilisation de spectromètres à réseaux permet de séparer la lumière émise selon la longueur d'onde et ainsi d'identifier les espèces émises.

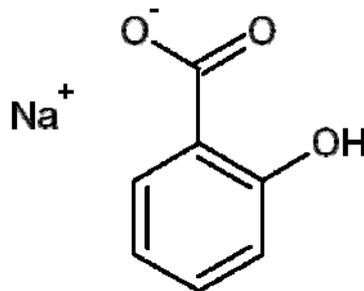
Plusieurs types de spectromètres ont été utilisés pour ces expériences : un spectromètre VUV, et des spectromètres de type Czerny-Turner possédant des focales et des réseaux différents. Nous allons maintenant présenter l'ensemble des spectromètres utilisés et leurs caractéristiques.

Tout d'abord le spectromètre VUV ASM 50 "Creusot Loire Instrumentation" qui est un spectromètre sous vide corrigé optiquement pour l'ultraviolet lointain. Le schéma est présenté sur la Figure 2-11. Il se compose d'une enceinte à vide cylindrique munie de deux tubes d'entrée et de sortie, à l'intérieur de laquelle se trouve un réseau toroïdal avec son support tournant. Les tubes d'entrée et de sortie possèdent des fentes réglables, les photons entrant par la fente d'entrée sont dispersés par le réseau, 1200 traits/mm, qui est protégé par un dépôt de  $MgF_2$  assurant une bonne transmission dans le VUV. Ils sont ensuite convertis en rayonnement visible par un scintillateur positionné derrière la fente de sortie avant d'être collectés par un photomultiplicateur.



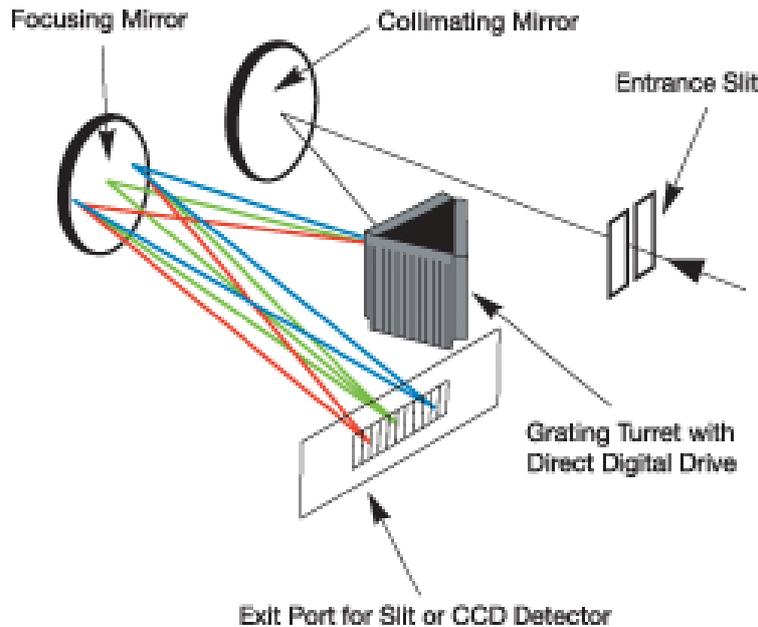
**Figure 2-11-Schéma du spectromètre VUV**

Le scintillateur est constitué d'un dépôt sur une fenêtre de  $MgF_2$  de poudre de salicylate de sodium ( $C_7H_5NaO_2$ ) dont la formule développée est présentée sur la Figure 2-12. C'est une molécule photosensible, le rayonnement incident VUV qui arrive sur cette poudre excite ses molécules dont la désexcitation radiative entraîne l'émission d'un photon dans le domaine visible c'est-à-dire avec une énergie plus faible, facilement détectable par un photomultiplicateur classique.



**Figure 2-12-Formule développée du salicylate de sodium**

Les autres spectromètres possèdent tous le même principe de fonctionnement que nous allons présenter maintenant, ce sont des spectromètres de type Czerny-Turner. Ces derniers sont des spectromètres Acton de la gamme SP. Les seules différences entre ces appareils sont leurs focales et les réseaux qu'ils contiennent. Le schéma de ce type de spectromètre est présenté sur la Figure 2-13.



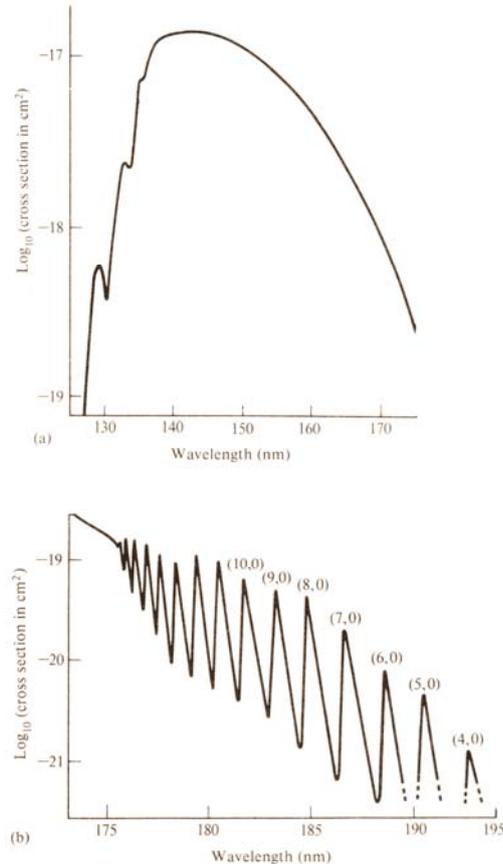
**Figure 2-13-Schéma des spectroscopes de type Czerny-Turner**

Les spectromètres de type Czerny-Turner ont l'avantage d'être compacts, ils se composent principalement de deux miroirs sphériques et d'un réseau. La lumière entrant par la fente d'entrée est envoyée sur le premier miroir sphérique qui va collimater le faisceau sur le réseau de diffraction choisi. Ce réseau diffracte la lumière et la renvoie sur le second miroir qui focalise sur une fente de sortie (fonctionnement en spectromètre) ou dans le plan focal de la caméra (fonctionnement en spectrographe) selon l'utilisation faite du dispositif.

Les caractéristiques des différents spectrographes utilisés sont les suivantes :

- le spectromètre de type SP2150 possède une focale de 150 mm et un réseau de 110 traits/mm blazé à 253 nm. Son ouverture est f/4.0.
- le spectromètre de type SP 2300 possède une focale de 300 mm et sa tourelle de 3 réseaux comprend un réseau de 600 traits/mm blazé dans le VUV à 150 nm, un réseau de 300 traits/mm blazé à 300 nm, et un réseau de 1200 traits/mm blazé à 500 nm. Son ouverture est f/3.9.
- le spectromètre de type SP 2750 possède une focale de 750 mm et sa tourelle de 3 réseaux comprend un réseau de 600 traits/mm blazé à 300 nm, un réseau de 1800 traits/mm blazé à 500 nm et un réseau de 2400 traits/mm blazé à 240 nm. Son ouverture est f/9.7.

En sortie du spectromètre, la lumière est recueillie, soit par des caméras intensifiées PIMAX 2 ou 3 qui ont été présentées précédemment, soit par des caméras non intensifiées PIXIS de Princeton Instrument, qui permettent d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit en étant refroidies à  $-70^{\circ}\text{C}$ . En effet, c'est l'intensificateur qui est le principal responsable du bruit des caméras ICCD. Cependant, pour faire des mesures résolues temporellement il est nécessaire d'utiliser des caméras intensifiées. Ces deux dispositifs sont donc complémentaires.



**Figure 2-14-Spectre d'absorption dans le VUV de l'oxygène moléculaire (a) le continuum (b) la région de la bande discrète**

Le spectromètre de type SP 2300, possède un réseau qui est blazé dans le domaine VUV. Nous avons vu précédemment que pour faire des mesures dans ce domaine de longueurs d'onde, il était nécessaire d'avoir une ligne de mesure sous vide. Cependant, il est possible avec ces spectromètres de faire des mesures entre 120 et 200 nm, en utilisant un balayage du spectroscopie en azote afin de chasser l'air et ainsi d'éviter l'absorption du rayonnement par l'oxygène. Le spectre d'absorption de l'oxygène est dû à la bande de Shuman-Range [II-6], [II-7]. Il est présenté sur la Figure 2-14. Des spectres dans le domaine VUV ont été réalisés par cette méthode.

La spectroscopie d'émission a été utilisée au cours de cette thèse pour identifier les raies émises, suivre leurs évolutions au cours du temps, observer le rapport d'intensité entre elles, ainsi que pour réaliser des mesures de température du plasma.

#### II.2.4 Mesure de la température du plasma

Pour déterminer la température du gaz, nous avons analysé les bandes rovibrationnelles du premier et second système positif de l'azote par spectroscopie d'émission. L'azote est présent en temps qu'impureté dans le gaz, cette bande est étudiée car elle est relativement intense. Il est à noter que d'autres molécules

peuvent être utilisées pour déterminer la température du gaz dans un plasma (la bande atmosphérique de l'oxygène moléculaire, OH, CN en sont des exemples). Les enregistrements de spectres ont été réalisés à l'aide du monochromateur Acton SP2750 avec le réseau comportant 1800 traits/mm blazé à 240 nm, couplé à une caméra Pixis.

Afin de réaliser des mesures de température, la première hypothèse est de supposer que la température du gaz est en équilibre avec la température rotationnelle. Dans la gamme de pression étudiée cette hypothèse, semble raisonnable, car dans ce cas la relaxation rotationnelle est rapide.

L'intensité d'une transition rotationnelle d'un niveau  $J'$  d'énergie supérieure vers un niveau  $J''$  d'énergie inférieure s'exprime ainsi :

$$I_{J''}^{J'} = CS_{J''}^{J'} \exp\left(\frac{-E_r}{kT}\right)$$

Cette expression est valable dans le cas où la population du niveau supérieur est en équilibre de Boltzmann. Dans cette expression C est une constante de proportionnalité,  $S_{J''}^{J'}$  le facteur de Holn-London qui possède une valeur tabulée pour les différentes bandes,  $E_r$  l'énergie du niveau  $J'$ , k est la constante de Boltzmann et T la température rotationnelle.

Au premier ordre, l'énergie rotationnelle est donnée par l'expression suivante :

$E_r = B_v \cdot J' \cdot (J'+1)$  où  $B_v$  est une constante rotationnelle. En traçant la courbe représentant  $\ln\left(\frac{I_{J''}^{J'}}{S_{J''}^{J'}}\right)$  en fonction de  $J' \cdot (J'+1)$ , courbe appelée diagramme de

Boltzmann, on obtient une droite dont le coefficient directeur est proportionnel à la température.

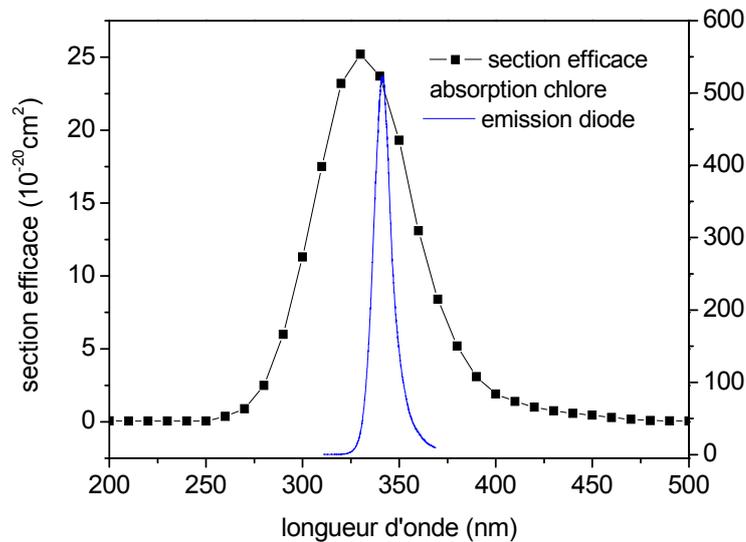
Cette méthode n'est en fait utilisable que si les niveaux rotationnels ne sont pas dégénérés et bien séparés en énergie. Dans le cas de l'azote, utilisé comme traceur de température, les transitions observées (1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> système positif de l'azote), correspondent à des états triplets dont la structure fine se traduit par des bandes se chevauchant. Il est donc nécessaire de calculer des spectres synthétiques pour différentes températures. La comparaison entre ces spectres et les spectres mesurés permet la détermination de la température. Nous verrons l'application de cette méthode dans les chapitres 3 et 5.

### II.2.5 Mesure de la densité de chlore moléculaire par absorption

Les mesures d'absorption sont basées sur la théorie de Mitchell et Zemansky **[II-8]**. Les détails de cette méthode seront présentés dans le chapitre suivant, nous allons ici présenter la méthode de mesures pour contrôler la densité de chlore moléculaire contenue dans le mélange.

Le chlore moléculaire absorbe des longueurs d'onde situées entre 280 et 390 nm. Pour réaliser les mesures de densité de chlore moléculaire, nous disposons d'une diode émettant à 340 nm dans la bande d'absorption du chlore moléculaire **[II-9]**

qui va nous permettre de déduire la densité de  $\text{Cl}_2$  présente dans le mélange. A cette longueur d'onde la section efficace d'absorption du chlore vaut  $23.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  [II-9]. La lumière émise par la diode passant au travers du gaz est collectée par une fibre optique et envoyée sur la fente d'entrée d'un spectromètre. Sur la Figure 2-15, nous avons représenté la courbe d'émission de la diode (en bleu) superposée à la courbe d'absorption du chlore moléculaire (en noir).



**Figure 2-15-Comparaison entre le spectre d'émission de la diode et celui d'absorption du chlore moléculaire [II-9]**

Pour mesurer la densité d'une espèce par absorption, on utilise généralement la loi de Beer-Lambert reliant l'émission lumineuse dans le vide et celle au travers du gaz à la section efficace et à longueur d'absorption. La formule de la loi de Beer-Lambert

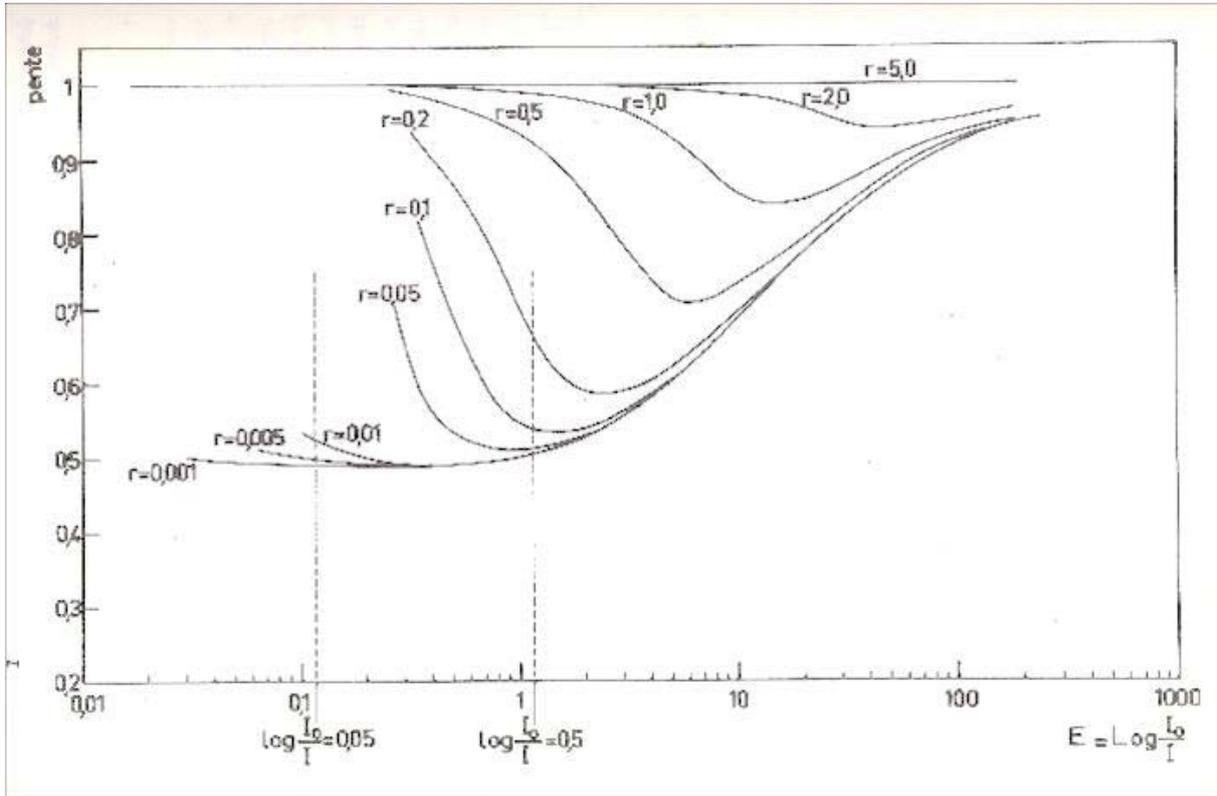
$$\text{est la suivante : } \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = (N\sigma l) .$$

Les termes présents dans l'équation représentent pour  $I_0$  l'intensité transmise en l'absence d'absorption, pour  $I$  l'intensité transmise après absorption,  $l$  est la longueur du trajet optique au travers de l'espèce absorbante en cm,  $\sigma$  la section efficace d'absorption du chlore en  $\text{cm}^2$  donnée précédemment, et  $N$  la densité de chlore en  $\text{cm}^{-3}$ . La longueur d'absorption dans notre dispositif vaut 22 cm.

La loi de Beer-Lambert est valable dans le cas d'un faisceau strictement monochromatique. Ce qui n'est pas le cas pour notre diode comme on peut le voir en observant sa courbe d'émission sur la Figure 2-15, de plus cette loi n'est pas valable lorsque les largeurs des raies d'émission, celles des raies absorbantes et la fonction d'appareil sont du même ordre de grandeur [II-10]. Pour notre expérience, il est nécessaire de vérifier la validité de cette loi et le cas échéant d'utiliser une formule corrigée. Une telle étude a été réalisée par O.Dutuit [II-11], [II-12], la loi de

$$\text{Beer-Lambert corrigée est la suivante : } \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = (N\sigma l)^\alpha .$$

Dans cette formule, la loi est corrigée par un facteur  $\alpha$ . Le paramètre important pour vérifier la validité de la loi est le rapport  $r=\delta/a$  qui correspond au rapport de la largeur à mi-hauteur,  $\delta$ , de la source d'absorption à celle,  $a$ , de la fonction d'appareil. Dans notre cas, cette dernière est de l'ordre du nanomètre, alors que la largeur de la raie d'absorption est d'environ 25 nm comme nous pouvons le voir sur la Figure 2-15. Le rapport  $r$  vaut dans nos conditions expérimentales 25.



**Figure 2-16-Variation du coefficient  $\alpha$  en fonction de  $\log(\log(I_0/I))$**

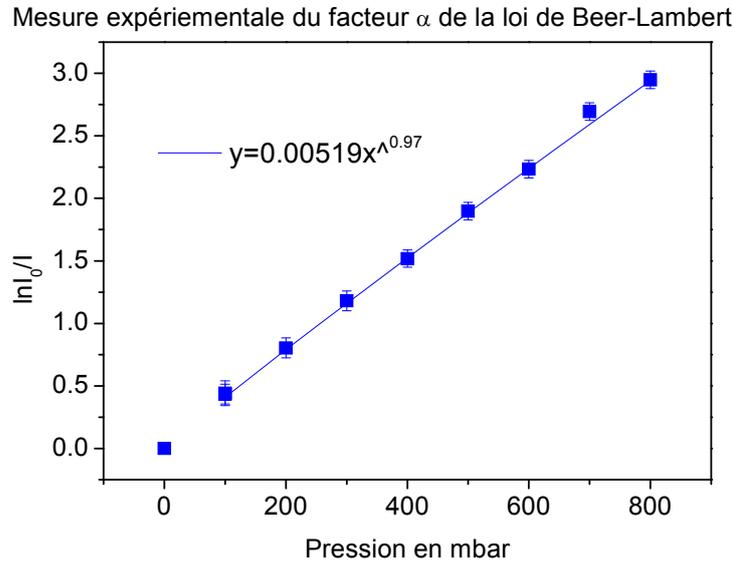
On peut déterminer le facteur  $\alpha$  en traçant le logarithme du logarithme du rapport des intensités  $\log(\log(I_0/I))$ . Ceci est réalisé sur la Figure 2-16, il est visible que pour des  $r$  supérieurs à 5, le coefficient vaut 1 et la loi de Beer-Lambert non corrigée peut s'appliquer, ce qui est le cas pour notre expérience. Cependant, nous avons tout de même vérifié la valeur du coefficient en faisant varier la concentration de chlore dans notre réacteur.

Pour cela, le logarithme du rapport des intensités à vide et avec le mélange de gaz est tracé pour différentes pressions. En effet la densité de chlore moléculaire est proportionnelle à la pression dans le réacteur, on peut donc réécrire la loi de Beer-

Lambert ainsi :  $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = Cp^\alpha$ . En faisant le fit approprié présenté sur la Figure 2-17

, on peut remonter à la valeur de  $\alpha$  dans notre cas, elle vaut 0.97 ce qui est très proche de 1. Le léger écart peut s'expliquer par l'incertitude sur les mesures présentées sur cette figure.

Dans la suite, nous utiliserons donc la loi de Beer-Lambert non corrigé, puisque nous venons de vérifier théoriquement et expérimentalement que celle-ci est valable pour notre expérience.



**Figure 2-17-Recherche du coefficient de la loi de Beer-Lambert**

Grâce à ces mesures d'absorption, nous allons pouvoir contrôler la densité de chlore moléculaire dans le mélange de gaz.

### II.2.6 Mesures de puissance

Pour compléter les études spectroscopiques, nous avons aussi réalisé des mesures de puissance à l'aide d'un optomètre S471 de UDT Instruments qui possède une tête de mesure sensible dans l'UV-C. A partir de ces mesures, nous pouvons déduire plusieurs paramètres : la puissance émise, la fluence et l'efficacité. Dans cette thèse, les mesures réalisées sont des mesures de puissance rayonnée et d'efficacité de la lampe.

L'efficacité du rayonnement émis a été calculée uniquement dans le cas de la DBD coaxiale, pour laquelle la géométrie du rayonnement est parfaitement connue. En revanche, comme nous le verrons plus loin, l'émission des réseaux de microdécharges est fortement inhomogène ce qui rend le calcul de l'efficacité très complexe. Cette étude ne sera donc pas abordée dans cette thèse.

Afin de réaliser des mesures de puissance lumineuse dans le domaine de l'UV-C, on dispose d'un mesureur de puissance. Pour déterminer le rendement, on utilise un spectromètre et un oscilloscope qui permet de calculer la puissance injectée dans la décharge.

L'énergie par impulsion  $E = \int U \times Idt$  et la puissance  $P = f \times E$  caractérisent les énergies et puissances appliquées à la décharge.

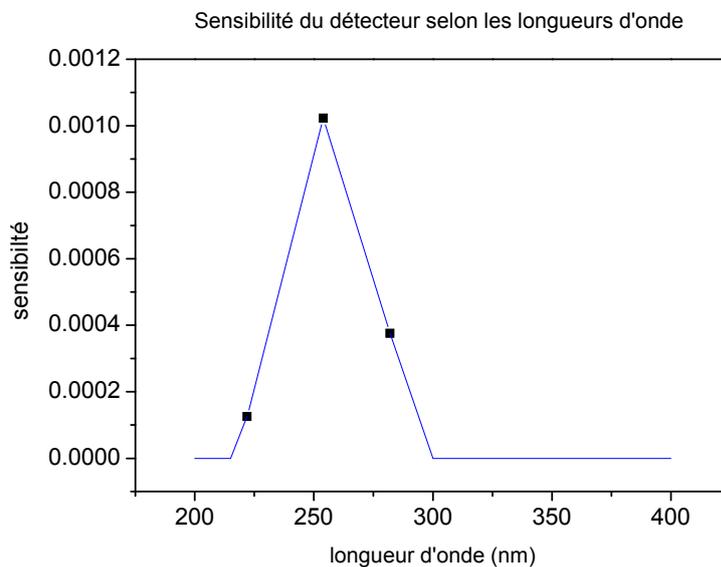
Pour obtenir le rendement lumineux, il faut faire le rapport de la puissance rayonnée dans tout l'espace par la lampe avec la puissance injectée dans la

décharge comme indiqué dans la formule suivante : 
$$\eta = \frac{P_{\text{rayonnée}}}{P_{\text{injectée}}}$$

Pour obtenir, une efficacité du rayonnement émis par la DBD dans la gamme UV-C, il faut intégrer sur tout l'espace la puissance reçue sur la surface du capteur du mesureur de puissance.

Nous allons maintenant présenter l'ensemble des étapes nécessaires à la détermination de l'efficacité de notre lampe.

a) Fonction d'appareil du mesureur de puissance



**Figure 2-18-Fonction de sensibilité du détecteur selon la longueur d'onde en nm**

La première étape consiste à corriger la fonction d'appareil du mesureur de puissance selon les longueurs d'onde.

L'appareil possède une sensibilité maximale à 254 nm, la courbe de sensibilité fournie par le constructeur est présentée sur la Figure 2-18. Cette courbe de réponse est en forme de triangle étalonné en trois points avec une linéarité entre chaque. Elle va nous permettre de corriger les valeurs de puissance mesurée en fonction des longueurs d'onde émises par la décharge.

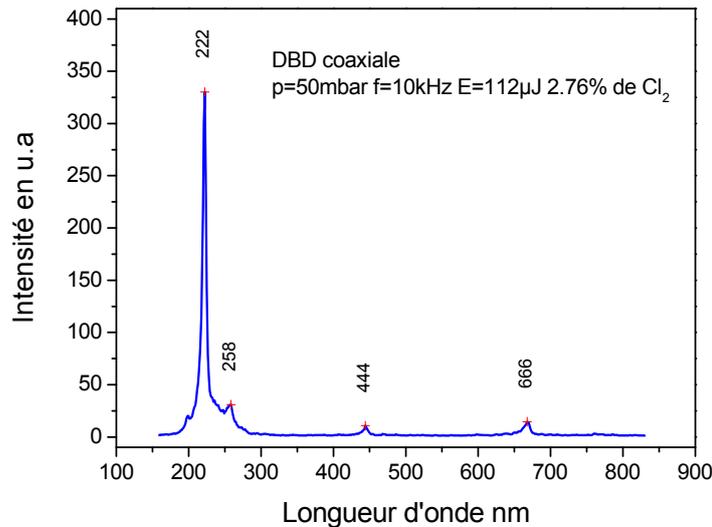
b) Correction de la fonction d'appareil du mesureur de puissance

Pour déterminer le facteur de correction du mesureur de puissance que nous appellerons A dans la suite, il faut utiliser les spectres expérimentaux de l'émission dans l'UV et les diviser par la fonction d'appareil présentée sur Figure 2-18.

Ensuite, le rapport des deux intégrales des spectres (aires sous les courbes) correspondant à la puissance émise pour le "spectre mesuré" et pour le "spectre vu"

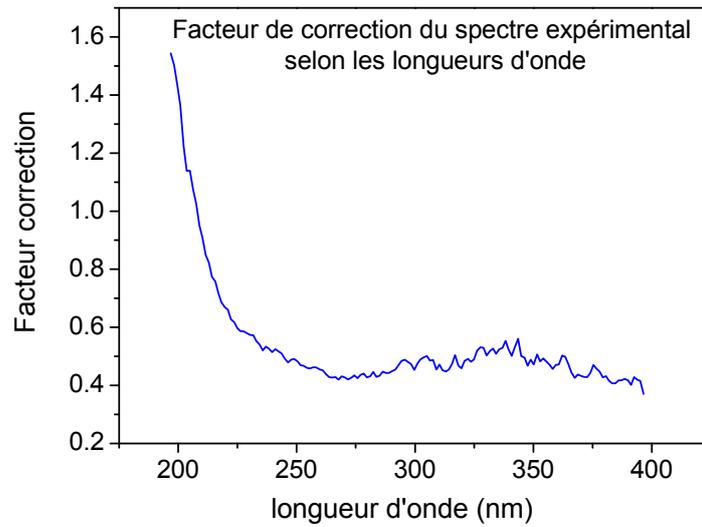
par le mesureur est effectué. Il est nécessaire de vérifier qu'en fonction des conditions expérimentales le rapport est constant, ce rapport est notre facteur de correction A. Pour cette étude, la calibration a été réalisée à partir du spectromètre SP2150 dont le réseau nous permet d'observer le spectre d'émission entre 200-800 nm.

La première étape consiste à enregistrer un spectre expérimental, ce spectre est présenté sur la Figure 2-19.



**Figure 2-19-Spectre mesuré de décharge KrCl à 50 mbar pour 2.76% de chlore et 112µJ d'énergie par impulsion**

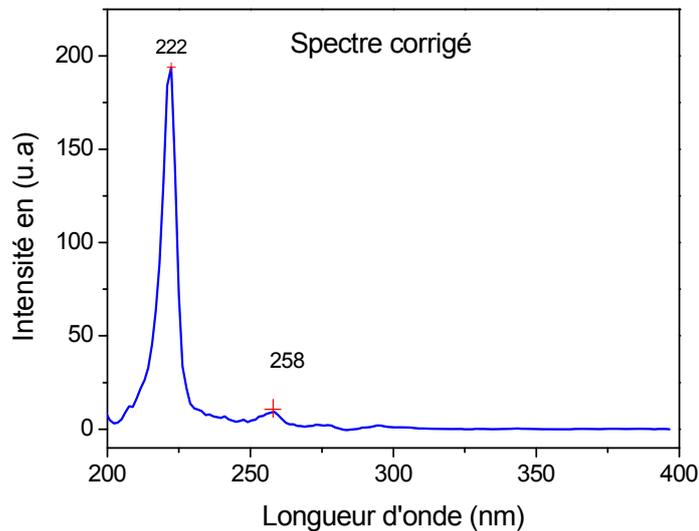
Le spectre ainsi obtenu n'est pas le spectre réel car le spectromètre est plus ou moins sensible selon les longueurs d'onde. La répartition de l'émission lumineuse ne correspond pas aux intensités réellement émises. On utilise donc une lampe deutérium dont l'émission est calibrée en valeur absolue entre 200 et 400 nm pour déterminer la courbe de réponse du spectromètre. Pour calibrer les longueurs supérieures, il faudrait utiliser une lampe quartz tungstène. Dans notre cas cela n'est pas nécessaire puisque la tête de mesure de l'optomètre n'est pas sensible à ces longueurs d'onde.



**Figure 2-20-facteur de correction du spectre d'émission en fonction de la longueur d'onde**

La seconde étape consiste à obtenir le vrai spectre émis par la décharge. Pour cela, le spectre d'émission est corrigé par la courbe de calibration obtenue à l'aide de la lampe deutérium présenté sur la Figure 2-20.

Sur la Figure 2-21, le spectre réellement émis par la décharge est présenté.

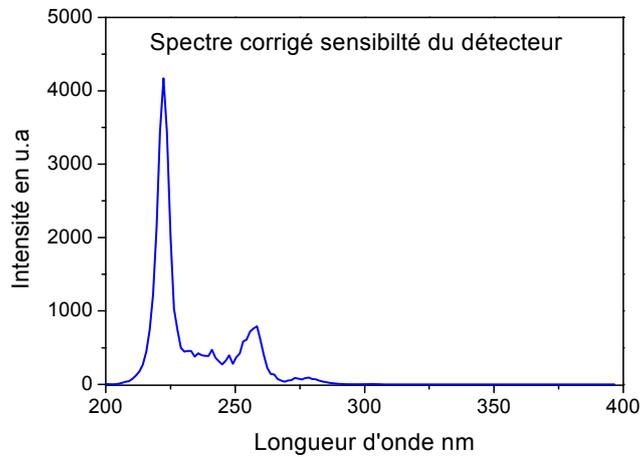


**Figure 2-21-Spectre entre 200 et 400nm corrigé de la fonction d'appareil**

Pour connaître la puissance rayonnée dans l'UV-C, l'intégrale du spectre mesuré est calculée, nous la dénommerons  $P_{\text{mesuré}}$ .

L'étape suivante est l'obtention du "spectre vu" par le mesureur de puissance. Pour cela, on multiplie le "spectre mesuré" par la fonction d'appareil du mesureur de

puissance (fonction en triangle présentée précédemment). Ce spectre est présenté sur la Figure 2-22.



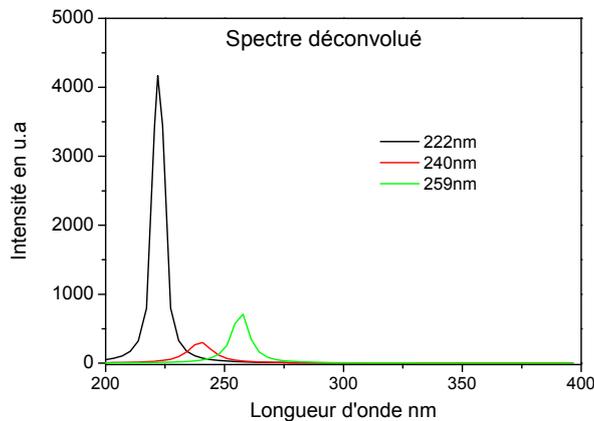
**Figure 2-22-Spectre vu par le mesureur de puissance**

A partir de ces deux spectres le facteur de correction  $A$  peut être calculé en faisant le rapport  $P_{\text{mesuré}}$  et  $P_{\text{vu}}$  qui sont obtenus par intégration des deux spectres. Ce facteur est calculé pour différents pourcentages de chlore, différentes pressions et différentes fréquences pour vérifier qu'il n'est pas modifié par la variation de ces paramètres.

Le facteur de correction par lequel nous devons multiplier les valeurs de puissance données par l'optomètre dans notre expérience vaut **4.5**.

Après ces corrections on voit apparaître trois raies dans le "spectre vu" par le mesureur une à 222 nm, une à 240 et la troisième à 258 nm.

La raie à 222 nm correspond à la transition  $B \rightarrow X$  de  $\text{KrCl}^*$ , la raie à 240 nm à la transition  $C \rightarrow A$  de  $\text{KrCl}^*$  et la raie à 259 nm à la transition  $D' \rightarrow A'$  de  $\text{Cl}_2^*$ . Ces transitions seront présentées dans le chapitre suivant.



**Figure 2-23-Spectre déconvolué**

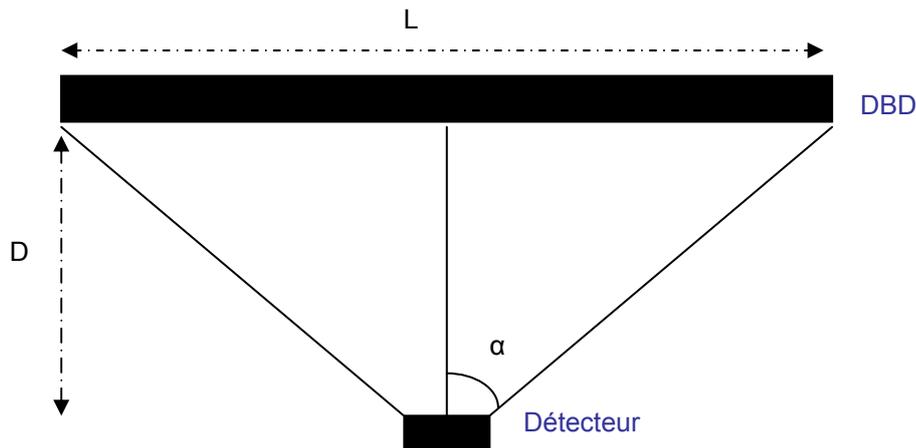
En déconvoluant ces raies on peut obtenir la contribution de chacune dans la mesure faite avec le mesureur de puissance. La raie à 222 nm contribue à 70.5 %,

celle à 240 à 18.5 % et celle à 259 à 11 %. Ces spectres déconvolués sont présentés sur la Figure 2-23.

Maintenant que nous connaissons exactement le facteur de correction à appliquer aux mesures de puissance, nous pouvons faire le calcul pour intégrer la lumière émise dans tout l'espace et ainsi obtenir la puissance rayonnée par l'ensemble de la lampe. Ces mesures vont dépendre de la géométrie de la lampe, nous allons donc maintenant présenter le cas de la DBD coaxiale.

c) Intégration de la puissance dans tout l'espace en DBD

Nous allons intégrer la puissance par unité de surface obtenue dans tout l'espace afin d'obtenir la puissance rayonnée par la lampe et son efficacité. Le facteur d'intégration dans tout l'espace sera appelé B dans ce qui suit. Pour cela, nous allons considérer la lampe comme une source de lumière linéaire, le diamètre de la lampe étant beaucoup plus petit que sa longueur. La configuration de la lampe est présentée sur la Figure 2-24.



**Figure 2-24-Configuration lampe DBD et détecteur**

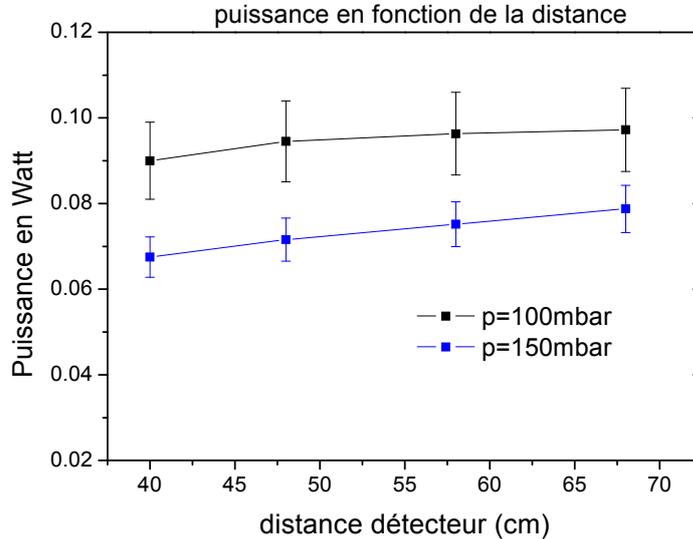
Dans cette approximation, la formule reliant la puissance par unité de surface donnée par le détecteur et la puissance rayonnée par la lampe est donnée par [II-

**13] :** 
$$P_{\text{rayonnée}} = \frac{2\pi^2 DL}{2\alpha + \sin 2\alpha} E$$

Où E est la puissance mesurée par le détecteur en  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ , D est la distance entre le centre de la lampe et le détecteur, L est la longueur émissive de la lampe et  $\alpha$  est l'angle en radians formé par la normale à la lampe et le détecteur, la valeur de cet angle vaut :  $\tan \alpha = \frac{L}{2D}$ . Il faut que la distance entre la lampe et le détecteur soit

supérieure à 2 fois la longueur de la partie émettrice de la lampe afin que la réponse en cosinus du détecteur soit correcte, ce qui correspond à un angle  $\alpha$  inférieur à  $14^\circ$ . L'incertitude sur la valeur mesurée augmente avec l'angle par rapport à la normale. En effet, en éloignant la source du mesureur, l'incertitude sur

les mesures est alors réduite car on se situe bien dans la zone d'acceptance du détecteur et les valeurs sont donc représentatives de la puissance rayonnée. Au cours des mesures, nous plaçons notre détecteur à une distance de 40 cm de la lampe. Pour cette distance l'angle  $\alpha$  vaut  $5.7^\circ$ , ce qui permet de rester dans la zone d'acceptance du détecteur. Le facteur d'intégration B vaut dans ce cas  $1.6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$ .



**Figure 2-25-Puissance rayonnée en fonction de la distance lampe détecteur**

Afin de vérifier la justesse de cette formule, nous avons réalisé des mesures de puissance à différentes distances D (et donc obtenu différents facteurs de correction B) pour différentes caractéristiques de décharge.

La puissance a été mesurée pour 2 conditions expérimentales à 100 et 150 mbar pour des décharges respectivement homogènes et filamentaires. On observe bien sur cette Figure 2-25 que la puissance est identique pour toutes les distances ce qui valide la formule de calcul. Les barres d'erreur indiquées correspondent aux fluctuations de la puissance au cours de la mesure et ce pour deux séries indépendantes.

Le facteur total de correction de la puissance correspond donc au produit de la puissance mesurée avec l'optomètre par le facteur de correction du mesureur et celui de l'intégration sur tout l'espace. Pour le mesureur placé à 40 cm cela correspond à  $P_{\text{rayonnée}} = P_{\text{mesurée}} \times A \times B = P_{\text{mesurée}} \times 4.5 \times 1.59 \cdot 10^4$

Les mesures de puissance sont des mesures complexes qui nécessitent un soin particulier pour la prise en compte de tous les facteurs correctifs.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter l'étude d'une source VUV produite par une microdécharge de type MHCD.

## Chapitre 3: Etude d'une lampe VUV- Excimères et Exciplexes

---

**D**ans le domaine de la fabrication de composants micro-électroniques, des plasmas à base de chlore moléculaire sont souvent utilisés pour la gravure des composants. Ce chlore moléculaire ainsi que le chlore atomique produit par dissociation du chlore moléculaire influencent différents paramètres de gravure **[III-1]**, **[III-2]** tels que le taux de gravure. Il faut donc contrôler leur densité dans le réacteur afin d'optimiser les conditions de gravure. Pour mesurer la densité de chlore atomique, il existe actuellement des méthodes directes qui sont difficiles à mettre en œuvre et pour lesquelles la détermination de mesures absolues est compliquée. Nous pouvons citer comme méthodes directes les mesures par TALIF (Two-photons Absorption Laser Induced Fluorescence) **[III-3]**, **[III-4]** ou REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization) **[III-5]** et les mesures d'absorption laser dans l'infrarouge à 11.33  $\mu\text{m}$  qui correspond à la transition spin orbite du fondamental **[III-6]**, **[III-7]**. Ces méthodes nécessitent un dispositif expérimental complexe et onéreux, et la calibration du dispositif peut s'avérer difficile. En général, les méthodes utilisées sont des méthodes de mesures indirectes où la densité de chlore atomique est déduite de la densité de chlore moléculaire par l'intermédiaire de modélisation plasma.

Le cadre de notre étude vise donc à créer une nouvelle source simple et adaptable sur le réacteur de gravure, qui permettra de répondre aux attentes de la microélectronique. Cette source sera utilisée pour faire des mesures de spectroscopie d'absorption résonante (le principe de mesure sera décrit), afin de réaliser des mesures directes de la densité de chlore atomique. Pour cela, il faut générer un rayonnement sur des raies de résonance du chlore atomique qui se situe dans le VUV dans la bande 130-140 nm. Nous verrons aussi dans le spectre d'émission la présence d'une raie de l'exciplexe  $\text{ArCl}^*$  à 175 nm. Nous présenterons dans ce chapitre ces molécules excimères et exciplexes ainsi que leurs propriétés.

## I. Expérience

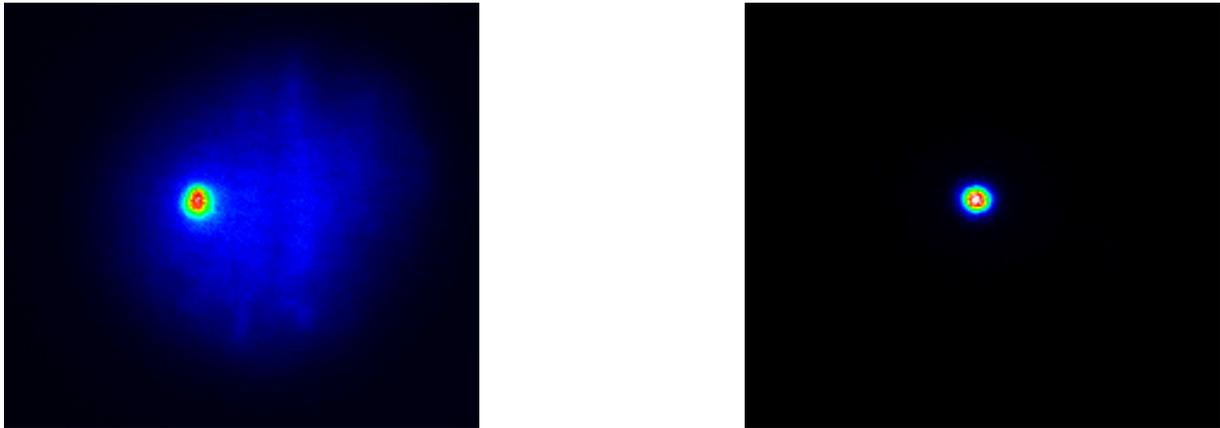
### I.1 La Micro Hollow Cathode Discharge

Pour donner des résultats précis, la spectroscopie d'absorption résonante nécessite l'utilisation d'une source de lumière la plus ponctuelle possible.

Dans ce but, le type de microdécharge utilisé est une Micro Hollow Cathode Discharge [III-8] dont le schéma et les caractéristiques sont analogues à ceux présentés dans le premier chapitre. Celle utilisée se compose de deux électrodes en inox de 150  $\mu\text{m}$  séparées par le diélectrique en alumine d'une épaisseur de 1 mm. Le diamètre du trou unique est de 800  $\mu\text{m}$ , et l'étude est réalisée en régime continu.

Pour nos applications, nous allons fonctionner en régime normal de décharge (région III de la Figure 1-13), pour plusieurs raisons. En mode anormal (région I), la lumière émise par le plasma est très faible. En mode impulsionnel (région II), l'émission du plasma n'est pas continue et donc l'émission des espèces produites par la décharge ne sont pas constantes dans le temps. Sur la Figure 3-1, nous présentons les images de chaque face de la microdécharge en mode normal de décharge, à gauche la face cathodique avec l'expansion de la lumière hors de la microcavité et à droite la face anodique où la lumière reste confinée dans la microcavité.

A la vue du comportement du plasma en régime normal selon la face de la MHCD observée, nous regarderons la face anodique où le plasma reste confiné dans le micro-trou de diamètre 800  $\mu\text{m}$ . Nous aurons un point lumineux quasi-ponctuel.



**Figure 3-1-Images de la décharge en argon en mode normal face cathodique (à gauche) et face anodique (à droite)**

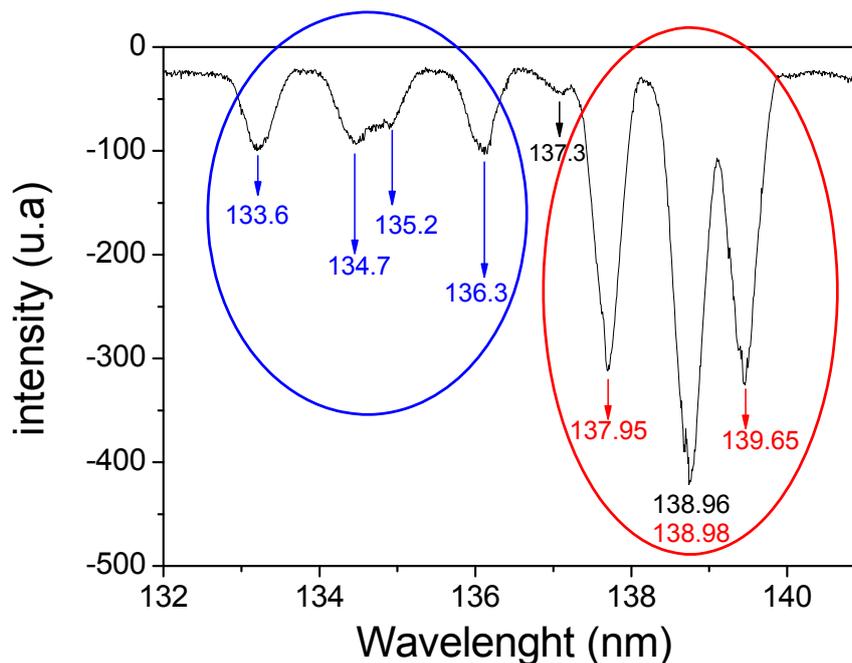
Nous pouvons observer que pour la face cathodique l'extension du plasma sur l'électrode n'est pas nécessairement symétrique.

Dans la partie suivante, nous allons présenter le choix du mélange de gaz, les outils de diagnostic et le spectre obtenu.

## I.2 Expérience

Les raies atomiques du chlore sont situées dans le domaine VUV : Vacuum UltraViolet qui correspond à des longueurs d'onde situées entre 100 et 200 nm. Ce domaine de longueurs d'onde a pour particularité d'être absorbé par les molécules d'oxygène présentes dans l'air et donc de ne pas pouvoir s'y propager. Il est donc nécessaire d'utiliser un spectromètre adapté dans lequel soit on fait le vide, soit on effectue un balayage de gaz non absorbant (N<sub>2</sub>, Ar...) afin de purger l'oxygène. De plus, les fenêtres du réacteur doivent laisser passer ces longueurs d'onde. Pour cette expérience, c'est la chaîne sous vide qui a été choisie, le spectromètre a été présenté dans le chapitre précédent.

La MHCD est alimentée en continu au travers d'une résistance de ballast de 400 kΩ. La chambre de la décharge est remplie d'un mélange de gaz à partir de deux bouteilles, l'une comprenant un mélange hélium chlore à 5% de chlore et l'autre de l'argon. Nous réalisons un mélange ternaire de gaz car, pour les pressions étudiées, sans la présence d'argon, l'hélium induit des claquages aux grandes distances, c'est-à-dire entre les parois du réacteur et l'électrode. L'ajout d'argon permet d'initier une décharge stable dans la microdécharge.



**Figure 3-2-Spectre d'émission mesuré sous vide des raies du chlore atomique**

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser au spectre d'émission global des raies du chlore atomique dans le domaine VUV. Ce spectre, présenté sur la Figure 3-2 se compose de neuf raies situées entre 133.6 et 139.65 nm. On peut remarquer que certaines raies dont les longueurs d'onde sont proches comme celles à 138.96 et 138.98 nm ne sont pas séparées. Ceci est dû à la fonction d'appareil de notre monochromateur qui est importante (0.5 nm). Trois mécanismes physiques peuvent être responsables de la production des atomes de chlore excités :

- le premier mécanisme est l'excitation directe par impact électronique de l'état fondamental du chlore atomique produit lui-même par dissociation du chlore moléculaire :  $e + \text{Cl} \rightarrow e + \text{Cl}^*$
- le second mécanisme est l'excitation dissociative des molécules de chlore par des électrons énergétiques :  $e + \text{Cl}_2 \rightarrow e + \text{Cl}^* + \text{Cl}$
- le troisième mécanisme est la réaction entre les atomes d'argon excités et les molécules de chlore :  $\text{Ar}^* + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{Cl}^* + \text{Cl}$ . Cette réaction possède plusieurs étapes de formation. En raison de la forte affinité électronique du chlore moléculaire, la première étape est la formation du complexe ionique  $\text{Ar}^+-\text{Cl}_2^-$ . La courbe de potentiel du complexe ionique croise celle de formation de l'exciplexe  $\text{ArCl}^*$  qui est donc la seconde étape. Cette réaction est responsable de l'émission du continuum de  $\text{ArCl}$ . Cependant cette molécule qui se forme sur des niveaux vibrationnels élevés peut se prédissocier sous la forme d'atome excité du chlore  $\text{Cl}^*$ . Selon les paramètres de décharge : pression totale, pression partielle de chlore ou température du plasma, la contribution des trois réactions précédentes sur les raies observées peut être différente.

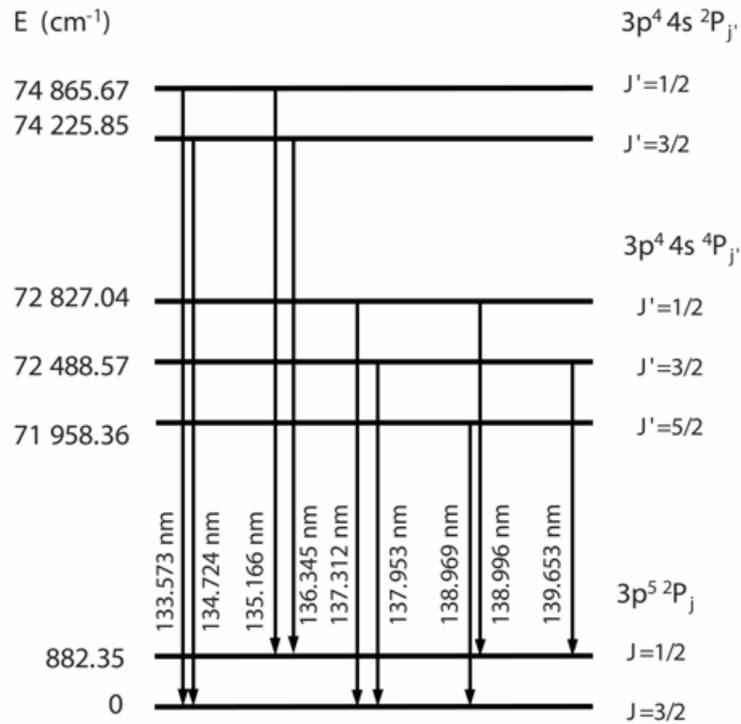
En s'intéressant plus en détail aux transitions responsables de ces raies d'émission présentées sur la Figure 3-3, nous pouvons les classer dans trois groupes distincts en fonction des probabilités de transitions radiatives [III-9] présentées dans la Tableau 3-1.

Le premier groupe se compose de 4 raies dont les longueurs d'onde sont inférieures à 136.5 nm et la probabilité de transition radiative de l'ordre de  $10^8 \text{ s}^{-1}$ . Ces raies sont appelées raies permises. Ce sont les transitions identifiées en bleu sur le spectre représenté sur la Figure 3-2.

Le second groupe se compose des raies représentées en noir à 137.3 et 138.96 nm dont la probabilité de transition est de l'ordre de  $10^5 \text{ s}^{-1}$ . Elles ont une intensité très faible et sont peu visibles sur le spectre car elles sont de plus très proches des raies présentant le maximum d'intensité.

Wavelength (nm)	Transition	$A_{ki} (\text{s}^{-1})$
133.57	$3s^2 3p^5(^2P^0_{3/2}) - 3s^2 3p^4 4s(^2P_{1/2})$	$1.74 \cdot 10^8$
134.72	$3s^2 3p^5(^2P^0_{3/2}) - 3s^2 3p^4 4s(^2P_{3/2})$	$4.19 \cdot 10^8$
135.17	$3s^2 3p^5(^2P^0_{1/2}) - 3s^2 3p^4 4s(^2P_{1/2})$	$3.23 \cdot 10^8$
136.35	$3s^2 3p^5(^2P^0_{1/2}) - 3s^2 3p^4 4s(^2P_{3/2})$	$0.75 \cdot 10^8$
137.31	$3s^2 3p^5(^2P^0_{3/2}) - 3s^2 3p^4 4s(^4P_{1/2})$	$2.90 \cdot 10^5$
137.95	$3s^2 3p^5(^2P^0_{3/2}) - 3s^2 3p^4 4s(^4P_{3/2})$	$1.10 \cdot 10^7$
138.97	$3s^2 3p^5(^2P^0_{3/2}) - 3s^2 3p^4 4s(^4P_{5/2})$	$2.30 \cdot 10^5$
138.99	$3s^2 3p^5(^2P^0_{1/2}) - 3s^2 3p^4 4s(^4P_{1/2})$	$1.70 \cdot 10^6$
139.65	$3s^2 3p^5(^2P^0_{1/2}) - 3s^2 3p^4 4s(^4P_{3/2})$	$1.50 \cdot 10^6$

**Tableau 3-1-Probabilités de transition radiative des raies du chlore atomique [III-9]**



**Figure 3-3-Transitions du chlore atomique dans le VUV**

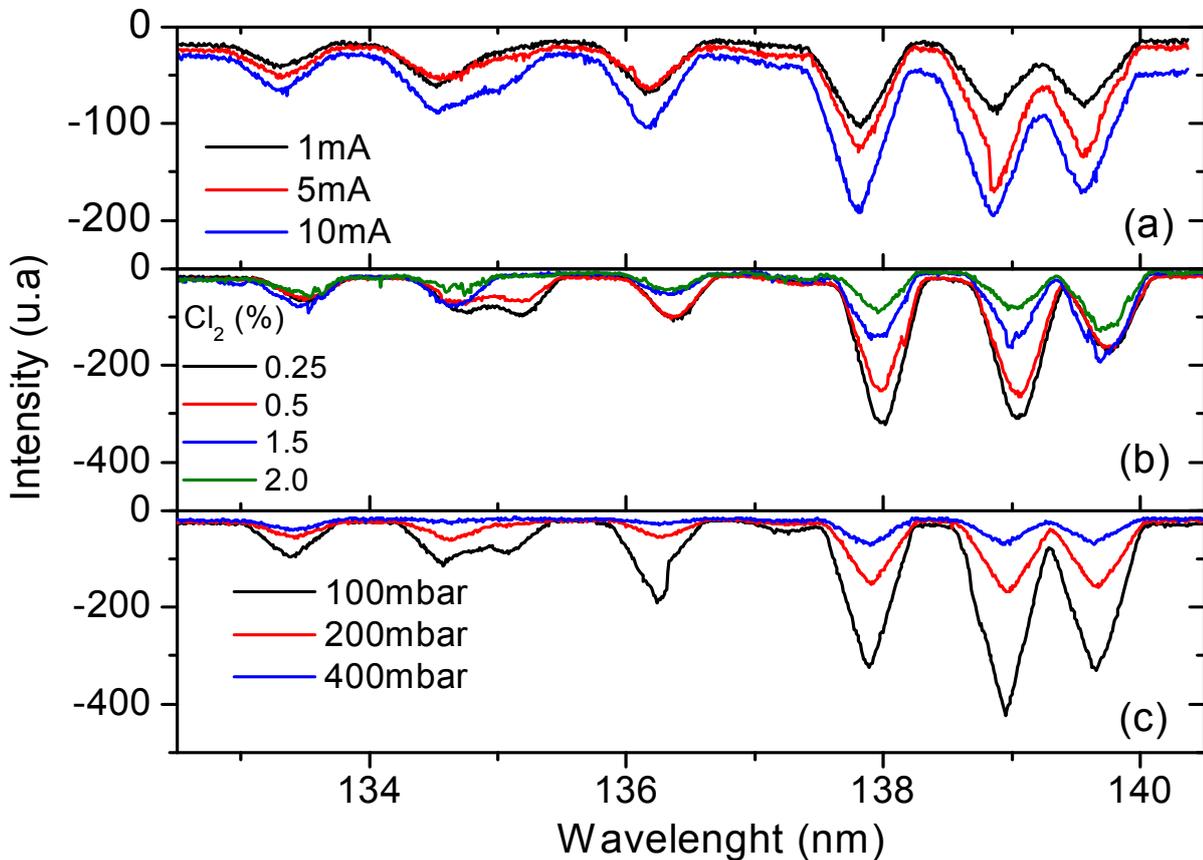
Le dernier groupe se compose des raies représentées en rouge, celles à 137.95, 138.99 et 139.65 nm, leurs probabilités de transition radiative se situent entre  $10^6$  et  $10^7 \text{ s}^{-1}$  [III-9]. Ce sont les raies les plus intenses du spectre, nous les appellerons transitions interdites, elles ne respectent pas la règle de sélection de spin.

L'état fondamental et le premier état métastable sont très proches en énergie, l'écart est de  $882 \text{ cm}^{-1}$ . Ce métastable est fortement peuplé dans les réacteurs de gravure, il est donc important de connaître également sa population.

Dans la partie suivante, nous allons faire varier les paramètres expérimentaux et suivre l'évolution des raies selon leur groupe. Cependant, nous n'allons pas détailler le comportement du second groupe de raies puisqu'à la vue de leur faible intensité nous ne les utiliserons pas pour diagnostiquer la densité de chlore atomique. De plus, la raie interdite à 138.98 nm n'étant pas séparée de la raie à 138.96 nm, on ne pourra pas l'utiliser pour réaliser les mesures puisque son profil ne sera pas le profil d'une raie unique d'émission. Les raies qui vont nous intéresser dans la suite sont donc les raies permises et les raies interdites à 137.95 (qui se désexcite vers le fondamental) et 139.65 nm (qui se désexcite vers le premier état métastable).

## II. Evolution des raies d'émission

### II.1 Evolution en fonction des paramètres expérimentaux



**Figure 3-4-Evolution de l'intensité en fonction du courant (a), du pourcentage de chlore (b) et de la pression totale (c)**

Les paramètres expérimentaux que nous allons faire varier indépendamment les uns des autres sont le pourcentage de chlore, la pression totale et le courant de décharge. Ainsi, nous allons pouvoir comparer le comportement des différents groupes de raies. L'évolution de l'intensité rayonnée pour différentes valeurs de courant (a), de pourcentage de chlore (b) et de pression totale (c) est présentée sur la Figure 3-4.

Nous allons maintenant expliciter et commenter cette figure. Les courbes (a) correspondent à une pression totale de 150 mbar et à un pourcentage de chlore de 0.5%. L'augmentation du courant induit l'augmentation de l'intensité des raies d'émission mais aussi l'apparition d'un fond continu qui se superpose à ces raies et qui rend l'interprétation des résultats plus compliquée. Ce continuum provient de la

queue de haute énergie de la transition  $B \rightarrow X$  de l'exciplexe  $\text{ArCl}^*$ , dont les chaînes de formation seront présentées plus loin [III-10].

Les courbes (b) présentent l'évolution de l'intensité des raies en fonction du pourcentage de chlore pour une pression totale de 150 mbar et un courant de 4 mA ; pour les courbes (c) c'est l'évolution avec la pression totale pour 0.5% de chlore et 4 mA qui est présentée.

Nous pouvons remarquer que les raies permises sont moins sensibles aux conditions de décharge que les raies interdites. En effet, les variations de pression, de courant et de la densité de chlore moléculaire influencent fortement l'intensité des raies interdites alors que cela modifie très peu celle des raies permises.

Ce comportement des raies permises est caractéristique d'une forte auto-absorption, le profil de ces raies piégées est alors bien différent de celui d'un profil de Voigt. A l'inverse les raies interdites ne devraient pas être trop sujettes à l'auto-absorption et devraient avoir un profil conventionnel de Voigt. Ces dernières seront donc utilisées pour nos mesures de spectroscopie d'absorption.

**Bilan :** À la vue des différentes observations, nous allons expliciter le choix des raies étudiées et des conditions expérimentales choisies pour réaliser les meilleures mesures de spectroscopie d'absorption.

Les raies interdites n'étant pas piégées et présentant un profil conventionnel, elles sont idéales pour faire des mesures d'absorption. De plus, pour réaliser ces mesures, il est important d'avoir une émission assez intense et surtout stable dans le temps. Les meilleurs paramètres expérimentaux correspondent donc à une pression totale de 150 mbar et un pourcentage de chlore de 0.5 %. Enfin, nous avons vu que pour un courant trop élevé, il y avait apparition d'un fond continu qui va engendrer une incertitude plus élevée sur des mesures de spectroscopie d'absorption, on veillera donc à garder le courant inférieur à 5 mA.

Avant d'étudier en détail le profil des deux raies interdites à 137.95 et 139.65 nm, nous allons dans la partie suivante nous intéresser au piégeage des raies permises.

## II.2 Piégeages des raies

Nous avons vu que les raies permises avaient leur radiation emprisonnée. Dans ce cas, le photon émis lors de la désexcitation est réabsorbé par un autre atome de chlore dans son état fondamental. Ce schéma se répète de nombreuses fois, la radiation est alors emprisonnée.

Cet emprisonnement a pour effet outre la non possibilité d'utilisation de ces raies pour nos mesures d'absorption d'augmenter la durée de vie des niveaux.

Dans ce cas la durée de vie naturelle des niveaux n'est plus valable, il faut calculer la durée de vie apparente. Nous pouvons calculer cette durée apparente à partir de la théorie d'Holstein [III-11], [III-12], [III-13]. Pour appliquer cette formule, nous avons défini le rayon lumineux comme un cylindre dont le rayon est de la taille de celui du micro-trou.

La formule que nous allons utiliser est la suivante :

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{0.205}{\tau_{rad}} \sqrt{\frac{\lambda_0}{R}} \quad (1)$$

Dans cette équation la durée de vie apparente est reliée à la durée de vie naturelle du niveau, à sa longueur d'onde et au rayon du micro trou qui est de 400  $\mu\text{m}$  dans nos expériences.

Nous allons détailler les étapes permettant d'arriver à cette formule :

$g$  est le rapport entre la durée de vie radiative et la durée de vie effective. Sa formule est la suivante :

$$g = 1.115(\Pi k_p R)^{-1/2}$$

(2)

dans laquelle  $R$  est le rayon du faisceau et  $k_p$  le coefficient d'absorption qui est déterminé par la formule suivante :

$$k_p = \frac{\lambda_0^2 N g_2 \gamma}{2\Pi g_1 \gamma_p}$$

(3)

Où  $g_1$  et  $g_2$  sont les poids statistiques respectivement des niveaux inférieurs et supérieurs.

$\gamma = \frac{1}{\tau_{rad}}$  (l'inverse de la durée de vie radiative) et  $\gamma_p = \frac{1}{\tau_p}$  (la fréquence de collision

des atomes de chlore).

$$\gamma = \frac{8\Pi^2 e^2}{mc} \frac{g_1}{g_2} \frac{f}{\lambda_0^2} \quad \text{[III-14]}, \gamma_p = \frac{8\Pi}{3} \frac{e^2}{m\omega} fN, \text{ et } \frac{\omega}{c} = \frac{2\Pi}{\lambda_0} \quad (4)$$

En combinant les équations (4), et en remplaçant dans l'équation (3), on obtient

$k_p = \frac{3\Pi}{\lambda_0}$  qu'on introduit ensuite dans l'équation (2) ce qui nous permet bien de

retrouver l'équation (1).

La formule donnée présente selon Holstein une déviation dans les cas de fortes pressions (supérieures à la pression atmosphérique), ce qui n'est pas le cas dans notre étude, sinon il faudrait utiliser une formule basée sur une théorie statistique, développée également par Holstein.

Pour chaque raie, nous pouvons calculer la valeur de la durée de vie apparente présentée pour les quatre raies permises dans le tableau suivant.

$\lambda(\text{nm})$	$\tau_{rad} (\text{s})$	$\tau_e (\text{s})$
133.5	$5.74 \cdot 10^{-9}$	$1.53 \cdot 10^{-6}$
134.7	$2.38 \cdot 10^{-9}$	$6.34 \cdot 10^{-7}$
135.1	$3.10 \cdot 10^{-9}$	$8.22 \cdot 10^{-7}$
136.3	$6.6 \cdot 10^{-8}$	$3.52 \cdot 10^{-6}$

**Tableau 3-2-Durées de vie radiatives et apparentes des raies permises du chlore atomique**

L'ordre de grandeur des durées de vie apparentes est environ 200 fois plus grand que celui des durées de vie naturelles. Il est donc inenvisageable d'utiliser ces raies pour notre application puisqu'elles sont fortement auto-absorbées.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser au profil des raies interdites moins sujettes à l'auto-absorption, et donc utilisables pour les mesures d'absorption.

### III. Profil des raies d'émission

Dans cette partie, nous allons maintenant déterminer le profil des raies interdites à 137.95 et 139.65 nm afin de pouvoir les utiliser pour déterminer la densité de chlore atomique dans un réacteur de gravure. La détermination de la densité d'atomes à l'état fondamental par spectroscopie d'absorption résonante a été développée par Mitchell et Zemansky [III-14] et a été depuis très utilisée par différents auteurs [III-15].

Pour une raie isolée, la fraction d'absorption  $A$  vaut  $1 - I_p/I_0$  où  $I_p$  est l'intensité transmise en présence d'atomes absorbants et  $I_0$  l'intensité transmise sans atomes absorbants.

Cette fraction d'absorption est donnée par la formule suivante [III-16] :

$$A = \sum_{n=1}^{\infty} - \frac{(-k_0 l)^n}{n!(1 + n\alpha^2)^{1/2}}$$

Dans cette équation,  $l$  est la longueur d'absorption (cm),  $\alpha$  le rapport entre la raie qui absorbe et la raie d'émission.  $k_0$  le coefficient d'absorption au centre de la raie ( $\text{cm}^{-1}$ ) donné par :

$$k_0 = \frac{8.25 \cdot 10^{-13}}{\Delta\sigma} \times f \times N$$

Où  $f$  est la force d'oscillateur,  $\Delta\sigma$  la largeur de la raie d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ) et  $N$  la densité moyenne de l'espèce absorbée ( $\text{cm}^{-3}$ ). A cause du facteur  $\alpha$ , la détermination précise de la densité des atomes absorbés nécessite de connaître le profil exact de la raie de résonance.

En raison de la faible résolution de notre spectromètre (0.5 nm), nous ne pouvons pas déterminer expérimentalement l'élargissement de la raie. Nous allons donc estimer pour les conditions de pression totale et partielle de chlore, les contributions des différents élargissements possibles.

La première cause d'élargissement a été citée précédemment et correspond à la fonction d'appareil du spectromètre.

Les autres causes d'élargissement sont des causes physiques que nous allons détailler dans ce qui suit. Les valeurs d'élargissement des raies interdites du chlore atomique seront calculées pour une pression totale de 150 mbar, 0.5% de chlore

moléculaire. Nous supposons aussi qu'au maximum 10% du chlore moléculaire se dissocie en chlore atomique.

### III.1 Elargissement naturel

La première cause d'élargissement est l'élargissement naturel de la raie : Cet élargissement provient du principe d'incertitude d'Heisenberg, et est dépendant de la durée de vie radiative de l'état  $\tau_{rad}$ . Cet élargissement induit un profil de raie

lorentzien : 
$$P_L(\nu) = \frac{1}{1 + \left( \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_L} \right)^2}$$

Où  $\nu$  est la fréquence,  $\nu_0$  la fréquence de résonance et  $\Delta\nu_L$  la largeur à mi-hauteur.

La formule de calcul de la largeur à mi-hauteur est la suivante :

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2\pi\tau_{rad}c}$$

La valeur de l'élargissement vaut  $1,1 \cdot 10^{-7}$  nm pour la raie à 137,95 nm et  $1,5 \cdot 10^{-8}$  nm pour celle à 139,65 nm.

### III.2 Elargissement Doppler

La seconde cause d'élargissement est due à la température des espèces présentes dans le gaz il est aussi appelé élargissement Doppler et induit un profil gaussien de

la raie : 
$$P_G(\nu) = \exp \left[ - \left( \frac{2 \ln 2 (\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_g} \right)^2 \right]$$

Où  $\nu$  est la fréquence,  $\nu_0$  la fréquence de résonance et  $\Delta\nu_G$  la largeur à mi-hauteur. Les molécules émettant de la lumière dans un gaz sont en mouvement d'agitation thermique. L'émission spontanée est isotrope ainsi que la fonction de distribution des vitesses. La fréquence reçue par le détecteur sera donc décalée par effet Doppler

#### [III-17]

La formule de calcul est la suivante :

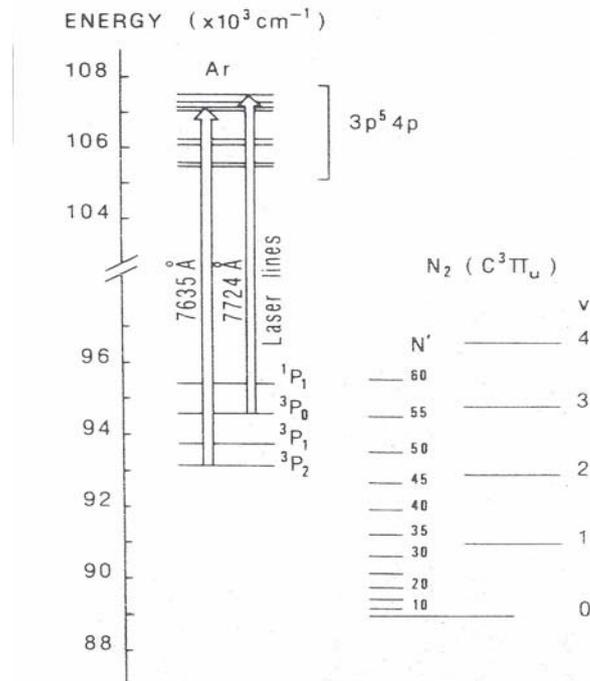
$$\Delta\lambda = 7.16 \cdot 10^{-7} \times \lambda \sqrt{\frac{T}{M}}$$

La longueur d'onde est exprimée en Angstrom, la température T en Kelvin et M est la masse de l'atome en unité atomique.

Pour déterminer sa valeur, il est nécessaire de connaître la température du gaz.

Pour déterminer la température du gaz, nous avons analysé les bandes rovibrationnelles de la transition  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  du second système positif de l'azote par spectroscopie d'émission. L'azote est présent en temps qu'impureté dans le gaz, cette bande est étudiée car elle est relativement intense. Le principe de mesure a été présenté dans le chapitre 2.

Dans notre expérience, nous étudions un mélange de gaz comprenant de l'argon. Dans ce cas, les distributions rotationnelles de l'azote sont excitées par transfert d'énergie depuis les états métastables de l'argon  $^3P_2$  ou  $^3P_0$  de l'état excité de configuration électronique  $3p^5 4s$  [III-18]. Cet échange d'excitation est possible du fait que les métastables de l'argon et le niveau  $N_2(C^3\Pi_u)$  ont des niveaux d'énergie voisins comme on peut le voir sur la Figure 3-5.

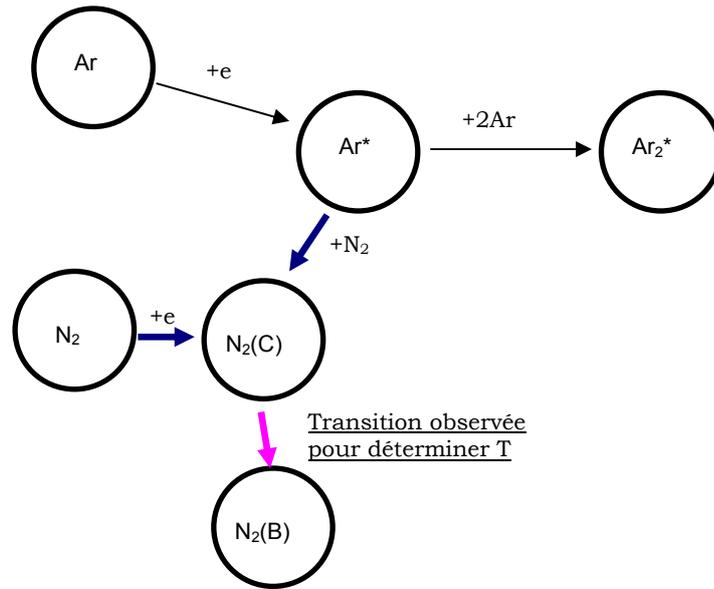


**Figure 3-5-Diagramme d'énergie des états excités de l'argon et des niveaux rovibrationnels de  $N_2(C^3\Pi_u)$  [III-18]**

Un schéma cinétique est présenté sur la Figure 3-6, dans le cas d'une décharge en argon "pur". Les molécules d'azote ne sont présentes qu'en tant qu'impuretés dans le gaz, la densité est donc très faible. Il existe deux voies principales de peuplement de l'état  $N_2(C)$ , l'excitation électronique à partir du fondamental et le transfert d'excitation avec l'argon excité.

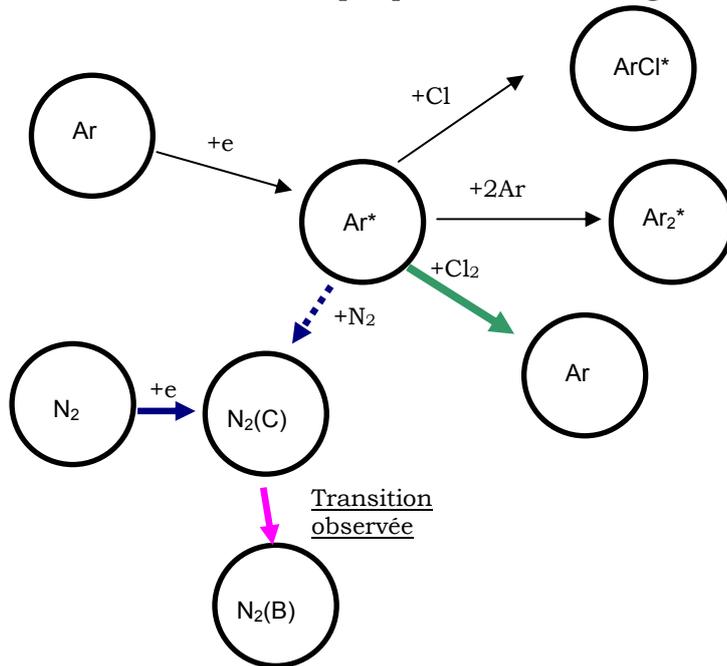
- Collisions électroniques  $e + N_2(X^1\Sigma_g, v=0, J) \rightarrow e + N_2(C^3\Pi_u, v', J')$
- Transfert d'excitation par les métastables d'argon
  - $Ar^*(^3P_2) + N_2(X^1\Sigma_g) \rightarrow Ar + N_2(C^3\Pi_u, v'=0, 1, 2)$
  - $Ar^*(^3P_0) + N_2(X^1\Sigma_g) \rightarrow Ar + N_2(C^3\Pi_u, v'=0, 1, 2, 3)$

Dans ce cas les mesures de température sont faussées, la distribution rotationnelle ne suit plus une loi de Boltzmann puisque la distribution des sous niveaux rotationnels est modifiée par le transfert d'énergie depuis les métastables de l'argon.



**Figure 3-6-Schéma cinétique en argon avec des impuretés d'azote**

La décharge étudiée dans notre expérience comprend aussi du chlore moléculaire, dans ce cas le métastable de l'argon est désexcité par le chlore comme on peut le voir sur le nouveau schéma cinétique présenté sur la Figure 3-7.



**Figure 3-7-schéma cinétique pour mélange Argon chlore avec des impuretés d'azote**

Nous allons dresser le bilan de création et de perte de l'état  $\text{Ar}^*$ .

Réaction de création de  $\text{Ar}^*$  :  $\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^* + e$

Réactions de perte de  $\text{Ar}^*$

- Quenching  $Ar^* + Cl_2 \rightarrow$  produits
- Transfert d'excitation
  - $Ar^*(^3P_2) + N_2(X^1\Sigma_g) \rightarrow Ar + N_2(C^3\Pi_u, v'=0, 1, 2)$
  - $Ar^*(^3P_0) + N_2(X^1\Sigma_g) \rightarrow Ar + N_2(C^3\Pi_u, v'=0, 1, 2, 3)$
- Réaction à 3 corps  $Ar^* + Ar + Ar \rightarrow Ar_2^* + Ar$

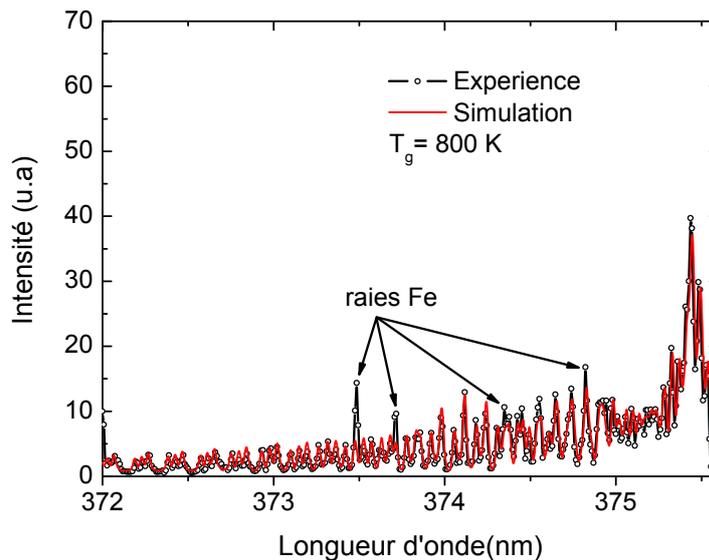
Nous déduisons de l'ensemble de ces réactions le terme de perte de  $Ar^*$  au cours du temps

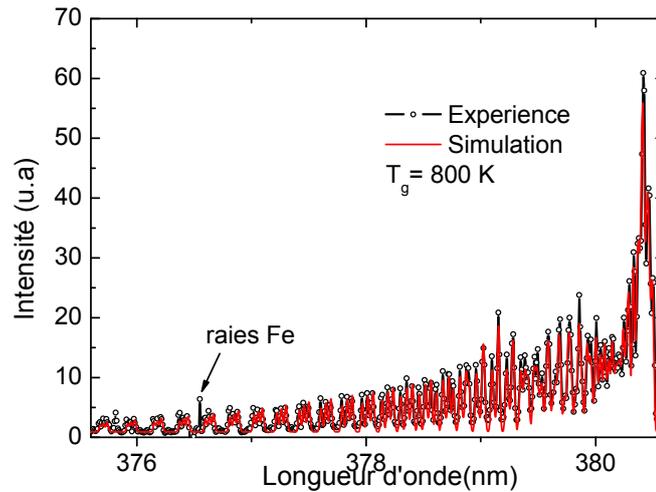
$$\frac{dAr^*}{dt} = -[Ar^*][k_{Cl_2}[Cl_2] + k_{N_2}[N_2] + k_{Ar}[Ar]^2]$$

La voie de peuplement de l'état  $N_2(C)$  par transfert d'excitation est toujours présente mais elle est très faible par rapport au quenching de  $Ar^*$ . En effet, le coefficient de quenching vaut  $k_{quenching} = 71 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  **[III-19]**, alors que celui de transfert d'excitation vaut  $k_{transfert} = 1.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ou  $3.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  **[III-18]** selon le niveau métastable  $^3P_2$  ou  $^3P_0$ .

De plus, l'azote étant présent comme impureté, sa densité est inférieure à celle du chlore. Ainsi le quenching par le chlore est beaucoup plus important que le transfert d'excitation vers l'azote. Nous pouvons donc considérer que l'état  $N_2(C)$  est très majoritairement peuplé par collisions électroniques, ainsi nous allons pouvoir déterminer la température du plasma.

On va ensuite comparer les spectres expérimentaux et simulés pour les bandes 1-3 et 0-2 du second système positif de l'azote dont les têtes de bande se situent respectivement à 375.5 et 380.5 nm.





**Figure 3-8-Comparaison des raies rotationnelles du second système positif de N<sub>2</sub>**

Ces spectres sont présentés sur la Figure 3-8, la comparaison est réalisée à partir d'un code développé par Nader Sadeghi [III-20] qui tient compte des éventuelles perturbations dues au transfert d'excitation depuis les métastables d'argon. En plus des bandes de l'azote s'ajoutent sur les spectres des raies atomiques du fer à 373,72 nm, 374,82 nm et 376,55 nm. Ces raies proviennent de la pulvérisation de l'électrode en inox par le bombardement ionique. En s'affranchissant de ces raies, l'accord entre le spectre expérimental et le spectre synthétique est très bon, la meilleure valeur est de  $800 \pm 20$  K

De plus, la comparaison entre les spectres expérimentaux et calculés confirme que le transfert d'excitation depuis l'argon est négligeable.

Connaissant la température, nous pouvons maintenant calculer l'élargissement Doppler correspondant :  $4,7 \times 10^{-4}$  nm pour la raie à 137,5 nm et  $4,7 \times 10^{-4}$  nm pour celle à 139,65 nm.

### III.3 Elargissement de pression

Une troisième cause d'élargissement est l'élargissement de pression aussi appelé élargissement collisionnel, le profil résultant est lorentzien. Cet élargissement a pour cause les interactions à courte distance (entre particules neutres) ou à longue distance (entre particules chargées).

Dans le cas de mélange de gaz, l'élargissement a deux composantes : une résonante, les atomes perturbateurs et ceux perturbés sont de même nature et l'un des états de la transition doit être résonant [III-21], et la composante non résonante où l'atome perturbateur est différent de l'atome perturbé.

Il est à noter qu'avec la très faible densité de chlore atomique présente dans le gaz, l'élargissement résonant sera très faible. La formule de calcul de cet élargissement est la suivante [III-21] :

$$\Delta\lambda(nm) = 8.6 \times 10^{-34} \times \left( \frac{g_1}{g_2} \right)^{1/2} \times \lambda^3(nm) \times f \times N(m^{-3})$$

Dans cette formule,  $g_1$  et  $g_2$  sont les poids statistiques des niveaux inférieur et supérieur de la transition de résonance.

$N$  est la densité des atomes perturbateurs en  $m^{-3}$  (pour la déterminer dans notre cas il faut supposer le pourcentage de dissociation de  $Cl_2$ ).

La force d'oscillateur **[III-22]** s'exprime :  $f = \frac{4\pi\epsilon_0 \times A_{21} \times mc^2}{8\nu^2 \pi^2 e^2} \times \frac{g_2}{g_1}$  où  $A_{21}$  est la

probabilité de transition radiative de la raie, et la fréquence  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ .

Pour l'élargissement non résonant, on considère les atomes d'argon comme atomes perturbateurs ce sont les plus nombreux dans notre mélange. Nous allons négliger les atomes d'hélium. Les forces qui interviennent dans la perturbation sont les forces de Van der Waals. La formule de l'élargissement est la suivante **[III-21]**, **[III-23]** :

$$\Delta\lambda = 3.41.10^{-21} \times \lambda^2 \times C_6^{2/5} \left( \frac{T_g}{\mu} \right)^{3/10} N$$

$\Delta\lambda$  et  $\lambda$  sont exprimés en nm,  $T_g$  la température du gaz en Kelvin,  $\mu$  la masse réduite en unité atomique de l'interaction Ar-Cl,  $N$  la densité d'atomes perturbateurs (argon) en

$m^{-3}$  et  $C_6$  le coefficient de Van der Waals défini par la relation suivante **[III-21]** :

$$C_6 = 9.8.10^{-10} \times \alpha_p \times (\langle R_u \rangle^2 - \langle R_l \rangle^2)$$

$\alpha_p$  est la polarisabilité de l'atome perturbateur en  $cm^{-3}$  qui vaut pour l'argon  $1.64.10^{-24}$  **[III-24]**.

Les paramètres  $R_i$  ( $u$  pour niveau supérieur et  $l$  pour le niveau inférieur) sont définis par l'expression suivante **[III-23]** et sont exprimés en unité de Bohr  $a_0$ . Cette

constante vaut  $a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e q^2} = 52.917 pm$ .

$$R_i^2 = 2.5 \left[ \frac{I_h}{I - E_i} \right]^2 \left[ 1 + \frac{I - E_i}{5I_h} \times (1 - 3l_i(l_i + 1)) \right]$$

Les valeurs des élargissements sont données dans le tableau suivant :

Raie (nm)	Résonant (nm)	Non résonant (nm)
137.95	$4.82.10^{-9}$	$7.48.10^{-5}$
139.65	$6.99.10^{-10}$	$7.48.10^{-5}$

### III.4 Elargissement Stark

L'élargissement Stark est la quatrième cause possible d'élargissement des raies, il induit un profil lorentzien.

Cet élargissement est dû au champ électrique créé par les particules chargées se trouvant au voisinage de l'atome. Cet élargissement est donc très dépendant de la densité électronique.

Pour déterminer sa valeur nous utilisons les valeurs numériques données par Griem [III-25], [III-17] pour des densités électroniques de l'ordre de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et nous considérons que notre plasma possède une densité électronique de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Cette valeur est raisonnable puisque pour des MHCD fonctionnant dans de l'argon la valeur de la densité électronique est inférieure à  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  [III-26].

La valeur de son élargissement vaut pour les deux raies  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ nm}$ .

### III.5 Elargissement isotopique et structure hyperfine des raies

La structure hyperfine et le décalage isotopique des raies doivent aussi être pris en compte, comme cela a déjà été montré dans le cas des atomes de cuivre [III-27]. En effet négliger la structure multiraies des transitions pourrait engendrer des erreurs non négligeables sur les mesures de densité des atomes.

La structure hyperfine des raies est due à l'interaction entre les moments multipolaires électriques et magnétiques du noyau avec les électrons pour des configurations avec des moments angulaires  $J \neq 0$ . L'interaction la plus forte est due aux moments dipolaires magnétiques et quadripolaires électriques de la distribution de charge nucléaire, ceci est valable pour des spins  $I > 1/2$  [III-28].

Le chlore possède deux isotopes stables  $^{35}\text{Cl}$  présent à 75% et  $^{37}\text{Cl}$  présent à 25%, les deux isotopes ont un spin nucléaire  $I$  valant  $3/2$ .

En couplant le spin nucléaire  $I$  avec le moment angulaire électronique  $J$ , cela engendre le découpage hyperfin des niveaux d'énergie, chaque sous niveau est défini par le nombre quantique hyperfin  $F=I+J$ . Par exemple, l'état fondamental  $^2\text{P}_{3/2}$  se décompose en 4 sous niveaux avec  $F$  valant 0, 1, 2 et 3, et l'état  $^2\text{P}_{1/2}$  en 2 sous niveaux  $F=1$  et 2.

Le décalage en énergie des sous niveaux peut être calculé selon la formule suivante :

$$\delta E(I, J, F) = \frac{A}{2} K + \frac{B}{4} \frac{(1.5K(K+1) - 2I(I+1)J(J+1))}{I(2I-1)J(2J-1)}$$

où  $K = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$

Les constantes  $A$  et  $B$  sont respectivement les coefficients d'interaction dipolaire magnétique et quadripolaire électrique.

Pour l'état fondamental  $^2\text{P}_{3/2}$ , les valeurs en MHz de ces constantes sont  $A=205.5$  et  $B=54.87 \text{ MHz}$  [III-29] pour  $^{35}\text{Cl}$  et  $A=170.68$  et  $B=43.25 \text{ MHz}$  pour  $^{37}\text{Cl}$ . Pour l'état métastable  $A=1037$  et  $863 \text{ MHz}$  respectivement pour  $^{35}\text{Cl}$  et  $^{37}\text{Cl}$  [III-29]. La

distribution de population entre les sous niveaux de chaque état est dépendante de leur poids statistique  $2F+1$ .

Pour l'état  $4P_{3/2}$ , qui est le niveau supérieur des raies à 137.953 et 139.653 nm, ces constantes valent **[III-30]**  $A=101.1$  et  $B=47.3$  MHz pour  $^{35}\text{Cl}$  et  $A=85.5$  et  $B=37.6$  MHz pour  $^{37}\text{Cl}$ . En conséquence, ces états sont décomposés et respectent la règle de sélection  $\Delta F= 0$  ou  $1$ , mais pas  $0 \neq 0$ . La force de raie  $S(b,a)$  est distribuée entre toutes ses composantes selon les coefficients  $6j$  des compositions de moments **[III-31]**. Pour chaque isotope, la raie à 137.95 nm possède 9 composantes et celle à 139.65 nm 6 composantes.

Sur les parties basses des graphiques A et B de la Figure 3-9, les barres représentent la position centrale des raies et l'intensité relative des composantes de structure hyperfine des raies à 137.95 et 139.65 nm. En considérant un profil Doppler à  $T=800$  K pour chaque composante, le profil synthétique résultant est indiqué par des cercles pleins sur cette figure pour les deux raies. Chacun de ces profils peut être fitté par un simple profil Doppler à une température de 807 K. Cela signifie qu'ignorer la décomposition par la structure hyperfine introduit une erreur inférieure à 1 % sur la largeur Doppler estimée de ces raies. L'erreur devrait même être inférieure pour l'isotope  $^{37}\text{Cl}$ , pour lequel les constantes spectroscopiques de structure hyperfine sont plus faibles et conduisent à une décomposition avec des écarts en énergie plus faibles de chaque état.

Cependant, le problème d'une éventuelle décomposition par le décalage isotopique des niveaux énergie peut subsister. Le décalage isotopique possède deux contributions :

- le décalage de masse (mass shift) qui correspond à la différence de masse des noyaux des isotopes.
- le décalage de champ (field shift) qui est dû à une distribution interne des électrons différente autour du noyau, il décrit le changement de la densité électronique totale (qu'on peut relier à la probabilité de présence de l'électron) au niveau du noyau quand l'atome subit une transition électronique.

Le décalage de masse possède deux composantes : le décalage normal de masse (NMS : Normal Mass Shift) qui représente la contribution de la masse réduite de l'électron en unité atomique, et le décalage spécifique de masse (SMS : Specific Mass Shift) dû à la corrélation des moments électroniques de l'atome, c'est-à-dire à l'interaction entre l'ensemble du nuage électronique et de l'électron optique.

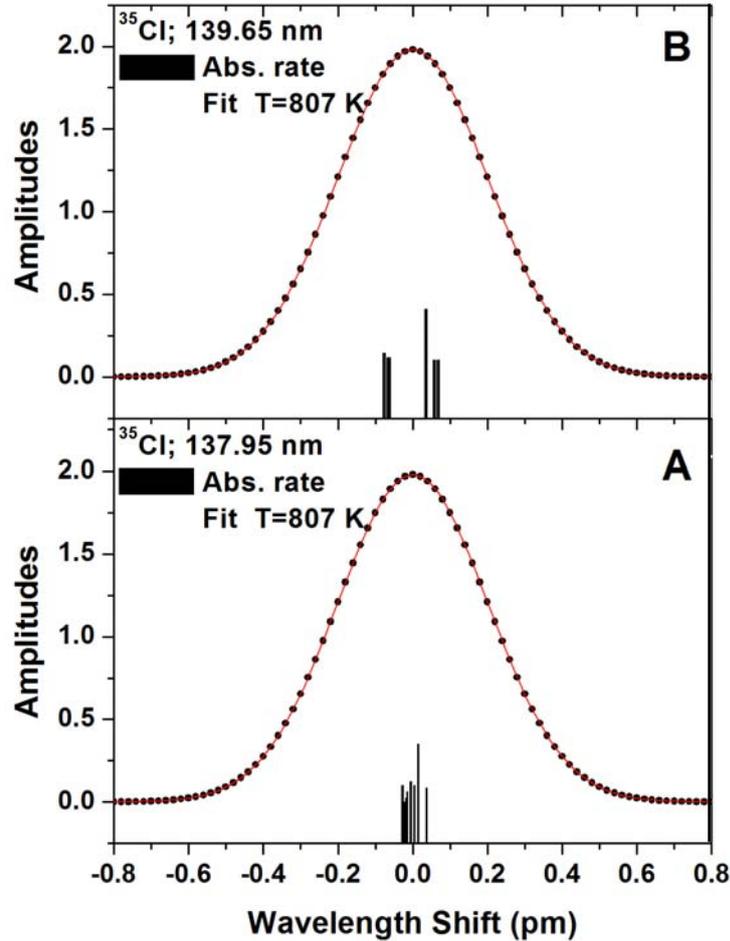
Le décalage normal de masse (NMS) correspond à la part la plus importante du décalage isotopique (IS : Isotope shift) et peut s'exprimer **[III-28]**, **[III-32]**.

$$\Delta\lambda = \frac{m_e \times (M_1 - M_2)}{M_1 \times M_2} \times \lambda$$

Où  $m_e$  est la masse de l'électron,  $M_1$  celle de  $^{35}\text{Cl}$  et  $M_2$  celle de  $^{37}\text{Cl}$ . Le NMS du chlore pour une raie à 140 nm devrait valoir 0.12 pm. Cependant, les deux autres composantes du décalage isotopique, à savoir le décalage spécifique de masse (SMS) et le décalage de champ (FS) **[III-32]** sont généralement de signe opposé et devraient

être soustraites à la valeur du décalage normal de masse pour donner finalement une valeur inférieure à 0.1 pm pour les raies étudiées.

Comme comparaison, le décalage isotopique des états similaires  $^2P$  des atomes de cuivre [III-27] et de gallium [III-33] sont de l'ordre ou inférieurs à 100 MHz ce qui correspond à un décalage de 0.007 pm. On pourra ainsi conclure que la présence du décalage isotopique n'a pas d'effet de distorsion significatif sur le profil Doppler considéré des raies.



**Figure 3-9-Profiles synthétiques des raies à 137.953 nm (A) et à 139.653 nm (B). La composante de structure hyperfine de chaque raie est située dans la partie basse.**

Si plusieurs causes d'élargissement sont du même ordre, le profil de la raie sera une composition de la contribution de ces différentes causes. Nous allons donc dans la partie suivante, comparer les différents élargissements et ainsi déterminer le profil des raies.

### III.6 Détermination du profil des raies

Dans les parties précédentes, nous avons déterminé les contributions de l'ensemble des causes possibles d'élargissement des raies. Nous allons maintenant comparer ces différentes valeurs et ainsi rechercher le ou les processus dominants dans notre expérience, afin de déterminer la forme exacte des raies utilisables pour des mesures de spectroscopie d'absorption résonante.

Les valeurs pour chacune des raies sont présentées dans le tableau suivant.

Raie (nm)	Naturel (nm)	Doppler (nm)	Résonant (nm)	Non résonant (nm)	Stark (nm)	Isotope et structure hyperfine
137.95	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-9}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	Négligeable
139.65	$1.5 \cdot 10^{-8}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-10}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	Négligeable

**Tableau 3-3-Contribution des différentes causes possibles d'élargissement au profil des raies interdites**

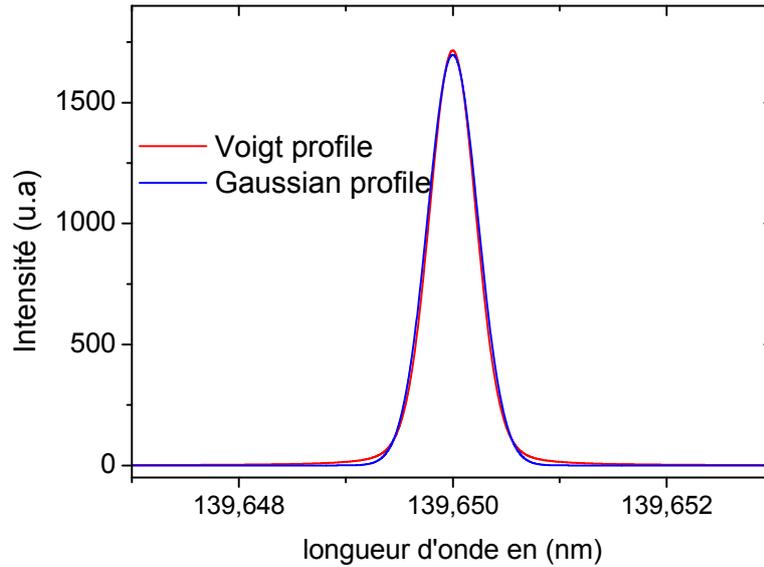
A partir de ce tableau, on peut observer que la largeur naturelle de la raie est négligeable tout comme l'élargissement Stark puisque nous n'avons pas de densités électroniques élevées dans nos plasmas. La contribution de l'élargissement résonant à l'élargissement collisionnel est très faible en raison du faible pourcentage de chlore dans le mélange.

L'élargissement isotopique et celui de la structure hyperfine sont négligeables comme nous l'avons expliqué dans la partie précédente.

Les deux causes principales d'élargissement sont donc l'élargissement Doppler et l'élargissement collisionnel non résonant. Nous allons donc réaliser le profil de Voigt des deux élargissements principaux présenté sur la Figure 3-10 et le comparer au profil Gaussien de l'élargissement Doppler qui est le plus important des deux.

L'équation du profil de Voigt qui est une convolution du profil lorentzien et du profil gaussien est la suivante :

$$P_V(\lambda) = \frac{\sqrt{\ln(2)}\Delta\nu_L}{\pi\Delta\nu_G} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{\left(\frac{\sqrt{\ln(2)}\Delta\nu_L}{\Delta\nu_G}\right)^2 + \left(\frac{2(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu_G}\sqrt{\ln(2)} - y\right)^2} dy$$



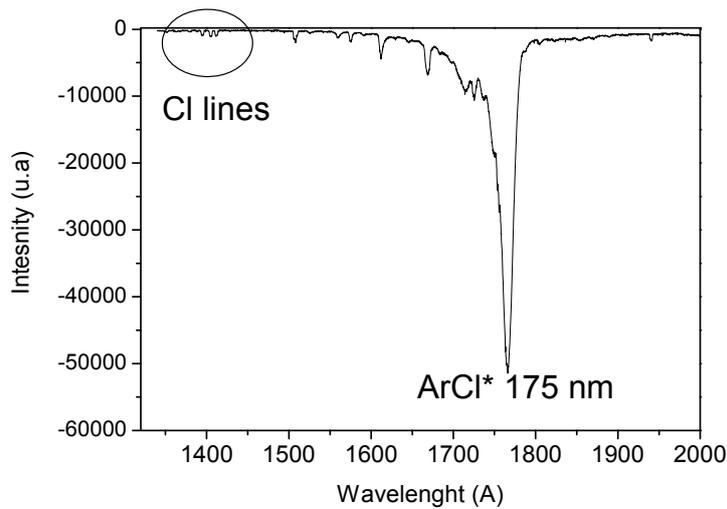
**Figure 3-10-Comparaison du profil de Voigt (Doppler + collisionnel) avec le profil gaussien Doppler**

Sur cette figure, il apparaît clairement que l'élargissement non résonnant ne modifie pas la largeur à mi-hauteur de la raie, seules les ailes de raies sont légèrement élargies par son profil Lorentzien. Mais le profil des raies peut être considéré comme dû à l'élargissement Doppler. Nous allons donc définir le profil de nos raies d'émission comme un profil Gaussien de largeur à mi-hauteur  $4.7.10^{-4}$  nm.

Nous avons pu mettre au point une nouvelle source qui permet de faire des expériences de mesures du chlore atomique dans son état fondamental et dans son premier état métastable dans un réacteur de gravure. Cette source mise au point au LPGP a été transférée au Laboratoire des Techniques de la Microélectronique où elle a été installée sur un réacteur de gravure.

#### IV. Excimères et exciplexes

En s'intéressant, Figure 3-11, au spectre émis pour des longueurs d'onde supérieures à celles des raies du chlore atomique dans le domaine VUV, nous pouvons observer une bande d'émission de l'exciplexe ArCl\*. Cette bande émet également dans le domaine VUV, à une longueur d'onde de 175 nm.



**Figure 3-11-Spectre de la lampe He/Ar/Cl<sub>2</sub> dans le domaine VUV entre 130 et 200nm**

Sur ce spectre, les raies du chlore atomique sont visibles, ainsi que des raies métalliques d'émission. Ces raies correspondent à des raies d'émissions du fer et du nickel.

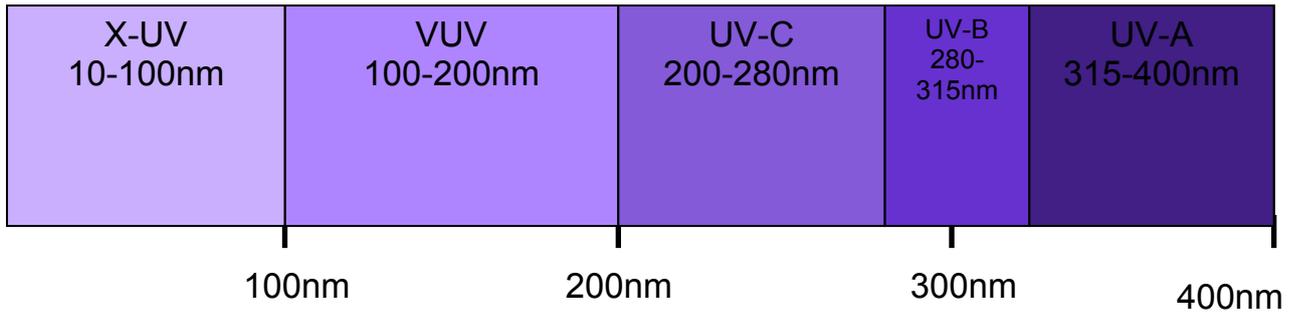
Cette molécule ArCl\* fait partie des molécules exciplexes qui peuvent être utilisées pour différentes applications. L'application particulière nous intéressant dans cette thèse est l'utilisation de rayonnement ultraviolet pour des applications de décontamination bactériologique. Dans cette partie, nous allons donc définir le domaine ultraviolet (domaine d'émission des exciplexes), et ainsi connaître les longueurs d'onde utilisables de ce domaine pour nos applications. De plus, les excimères et exciplexes seront présentés en détails. Les excimères sont des molécules aux propriétés proches des exciplexes, c'est pourquoi, elles seront elles aussi introduites dans cette partie.

#### IV.1 Le domaine de l'ultraviolet

Dans un premier temps, nous allons définir le domaine de l'ultraviolet pour connaître la gamme utile du rayonnement aux applications de décontamination.

##### IV.1.1 Définition du domaine ultraviolet

L'ultraviolet se situe pour des longueurs d'onde entre 10 et 400 nm, son domaine est divisé en différentes sous parties présentées sur la Figure 3-12.



**Figure 3-12-Le domaine de l'ultraviolet**

Entre 10 et 100 nm, nous trouvons le domaine X-UV, la transition électromagnétique entre les rayons UV et les rayons X (rayonnement ne se propageant pas dans l'air).

Les rayonnements VUV situés entre 100 et 200 nm ne peuvent pas se propager dans l'air car ils sont absorbés par l'oxygène moléculaire. Les applications de ce type de rayonnement sont donc restreintes à des chaînes sous vide ou exemptes d'oxygène. Nous venons d'en voir un exemple d'application dans ce chapitre avec son utilisation comme source pour mesurer une densité d'espèces présentes dans un mélange de gaz.

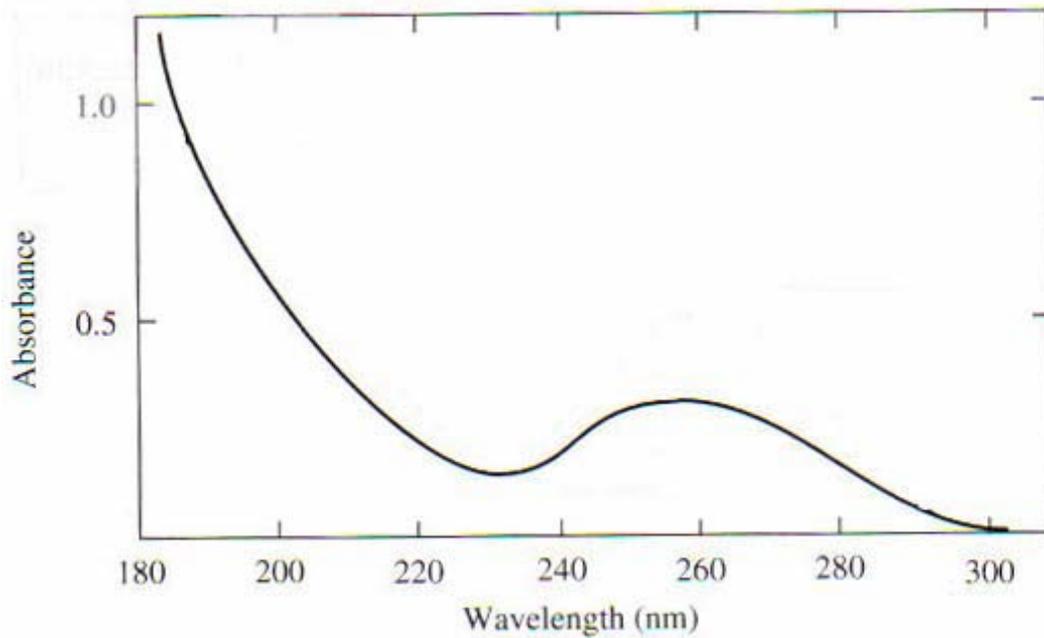
Le reste du rayonnement UV entre 200 et 400 nm se divise entre trois groupes distincts les UV-C (200-280 nm), les UV-B (280-315 nm) et les UV-A (315-400 nm). Les rayons solaires UV-A et UV-B sont les seuls rayonnements UV que l'atmosphère laisse passer, les UV-A représentent 95% du rayonnement UV arrivant sur terre. Ce sont ces UV-A qui sont responsables du bronzage immédiat mais aussi du vieillissement de la peau.

Les UV-B sont très actifs biologiquement et sont absorbés par les couches superficielles de la peau. Ils sont responsables d'apparition de brûlures et de cancers. Une partie de ce rayonnement est absorbée par l'atmosphère.

Les UV-C sont les plus nocifs mais ils sont absorbés dans l'atmosphère par l'ozone. C'est ce rayonnement qui nous intéresse pour nos études, nous allons donc le définir plus en détail dans la partie suivante.

#### IV.1.2 Les UV-C

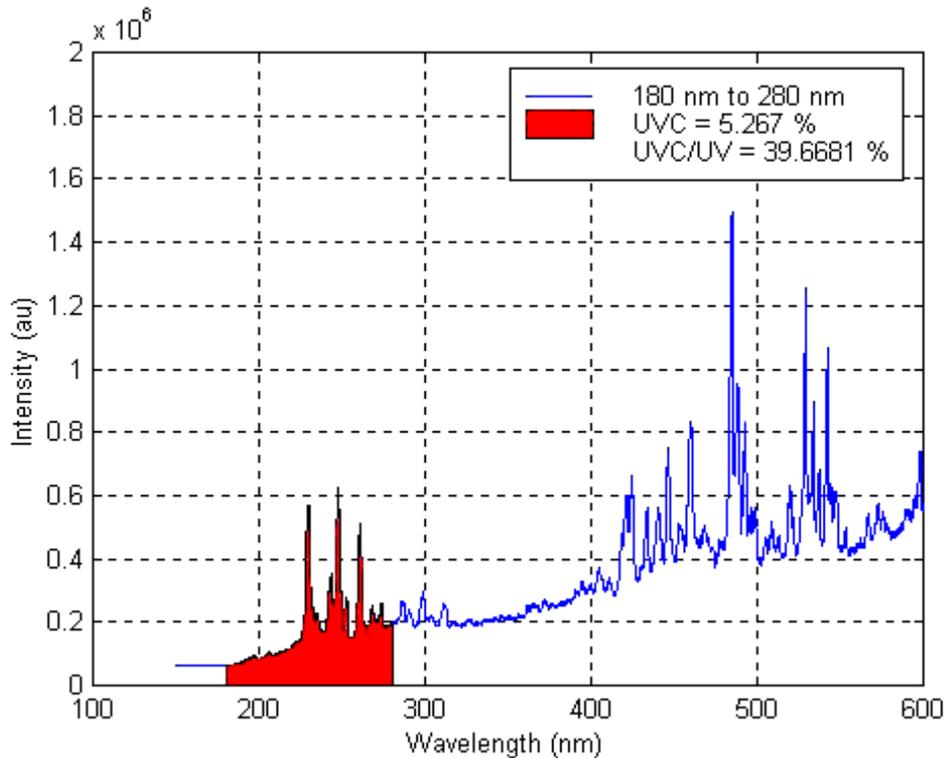
Le rayonnement UV-C situé entre 200 et 280 nm, permet des applications de décontamination bactériologique.



**Figure 3-13-Spectre d'absorption de l'ADN [III-34]**

Le spectre d'absorption de l'ADN est présenté sur la Figure 3-13, le maximum d'absorption se situe dans le VUV. Dans l'UV-C le maximum d'absorption est situé à 258 nm. Pour les applications de décontamination bactériologiques envisagées, un rayonnement dans la gamme du VUV n'est pas utilisable.

La bande d'absorption de l'ADN se situant dans l'ultraviolet C, lorsqu'un microorganisme se trouve exposé à ce rayonnement, le noyau de sa cellule est atteint et cela stoppe la duplication de l'ADN. Les UV-C détruisent ou rendent les organismes pathogènes inactifs. Pour des applications de décontamination, le plus souvent des produits chimiques agressifs, polluants et toxiques sont utilisés. La lumière pulsée dans l'UV-C peut s'avérer une alternative intéressante. Les sources de lumière pulsées actuellement utilisées en décontamination bactériologique sont des flashes au xénon [III-35], émettant un spectre quasi continu s'étendant de l'ultraviolet ( $\lambda < 200$  nm) à l'infrarouge ( $\lambda > 1$   $\mu$ m), alors qu'il est admis que seule la partie UV-C ( $200 < \lambda < 280$  nm) du spectre a un effet bactéricide notable. Sur la Figure 3-14, le spectre d'émission d'une lampe flash au xénon est présenté, la partie du rayonnement utile est indiquée en rouge, et elle ne représente bien qu'une faible partie du rayonnement total.



**Figure 3-14-Spectre d'émission d'une lampe flash au Xénon [III-35]**

Le rendement UV des flashes au xénon excités avec des durées d'impulsion de quelques centaines de microsecondes est assez faible, 3-10%, de telle sorte qu'il est souhaitable de développer de nouvelles sources émettant uniquement de l'ultraviolet et qui seraient moins coûteuses en consommation énergétique. Par ailleurs, pour un certain nombre d'applications, la puissance crête très élevée produite par les flashes au xénon induit des effets néfastes sur la surface des matériaux à décontaminer. Il est donc intéressant de rechercher une nouvelle source émettant uniquement dans l'UV de façon à éliminer la partie non utile biologiquement et dont l'absorption par les surfaces conduit à une élévation importante de la température. Nous allons étudier des mélanges de gaz qui pourraient permettre d'améliorer le rendement dans ce domaine. Ces mélanges gaz rare/halogène permettent la formation de molécules exciplexes que nous allons présenter dans la partie suivante.

#### IV.2 Excimères et exciplexes

Le mot excimère provient de l'anglais *excimer* qui est la contraction de *excited dimer*. Un excimère est une molécule constituée de deux atomes de nature identique dont l'état fondamental est dissociatif si l'on excepte une très faible liaison de Van der Waals à grande distance internucléaire. De ce fait ces molécules n'existent pas dans la nature. Par contre, elles possèdent des états excités stables qui peuvent être produits notamment dans des décharges électriques [III-36]. Le fait que l'état fondamental soit dissociatif empêche la possibilité d'une auto-absorption des raies, phénomène que nous avons observé dans la partie précédente.

Les longueurs d'onde émises par ces excimères sont dans la gamme du VUV, ils ne se propagent pas dans l'air, et ils ne sont donc pas utilisables pour les applications envisagées.

Il existe une catégorie plus large représentée par les exciplexes, dont les monomères ne sont pas identiques. Les plus connus sont constitués par l'association d'un gaz rare et d'un halogène, l'état fondamental est toujours dissociatif.

Les applications de ces molécules sont nombreuses. Nous pouvons en citer quelques exemples **[III-37]** : les lasers excimères et exciplexes qui ont été très étudiés **[III-38]**, **[III-39]**, la désinfection de l'eau, le contrôle de la pollution, le dépôt de couche mince **[III-40]**, la modification de surfaces **[III-41]**...

Avant de définir nos molécules excimères et exciplexes, nous allons dans un premier temps faire un rappel des notations spectroscopiques, pour définir l'ensemble de nos états.

#### IV.2.1 Rappels de notations spectroscopiques

Pour débiter, nous allons nous intéresser aux notations pour les atomes **[III-42]** **[III-22]**:

- ◆ Nous allons tout d'abord effectuer un rappel de la définition des nombres quantiques

$n$  est le nombre quantique principal

$l$  est le nombre quantique de moment angulaire orbital  $l=0,1,2,\dots, (n-1)$

$m$  est le nombre quantique magnétique  $m=-l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (l-1), l$

$s$  est le spin de l'électron  $s=+1/2$  ou  $-1/2$

- ◆ Ces nombres quantiques peuvent se coupler, il existe différents types de couplage **[III-43]** le couplage L-S que nous allons présenter, le couplage j-j et un couplage intermédiaire.

Dans le cas du couplage L-S, les spins se couplent pour donner  $S$  le moment cinétique de spin résultant, et les moments orbitaux se couplent aussi pour donner le nombre quantique orbital total  $L$ .

Ces 2 moments se couplent pour former le nombre quantique  $J$  qui est le moment cinétique total de l'atome :  $J=L+S$ .

La multiplicité d'un état vaut  $2S+1$ .

L'écriture d'un niveau atomique est :  $^{2S+1}L_J$

Les excimères et les exciplexes sont des molécules, nous allons donc maintenant introduire les notations moléculaires :

- ◆ Les nombres quantiques des états électroniques sont identiques à ceux des atomes

$\Lambda$  est le nombre quantique orbital (c'est l'équivalent de  $L$ )

$S$  est le spin total, les projections de  $S$  le long du champ magnétique sont notées

$\Sigma=S, S-1, \dots, 0, \dots, -S$

$\Omega$  est le moment électronique total  $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$

◆ Un niveau s'écrit  $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$

◆ La notation des états est la suivante :

On note X le fondamental

Les états excités de même multiplicité que le fondamental sont notés par ordre d'énergie A,B,C...(sauf quelques exceptions)

Les états excités de multiplicité différente du fondamental sont notés par énergie croissante a,b,c...

◆ Pour une molécule ayant des atomes identiques des notations supplémentaires peuvent être ajoutées. Les symboles g et u signifient liante ou antiliante en allemand [III-43] et + et - les signes de la fonction selon son invariance ou non par rapport au plan de symétrie.

◆ Les règles de sélection des transitions qui les rendent permises ou interdites sont présentées dans le tableau suivant :

Transitions permises	Transitions interdites
$\Delta\Lambda=0 ; \pm 1$	$g \rightarrow g$ et $u \rightarrow u$
$\Delta\Omega=0 ; \pm 1$	$+ \rightarrow +$ et $- \rightarrow -$
$\Delta\Sigma=0$	
$\Delta S=0$	
$g \rightarrow u$ et $u \rightarrow g$	
$+ \rightarrow -$ et $- \rightarrow +$	

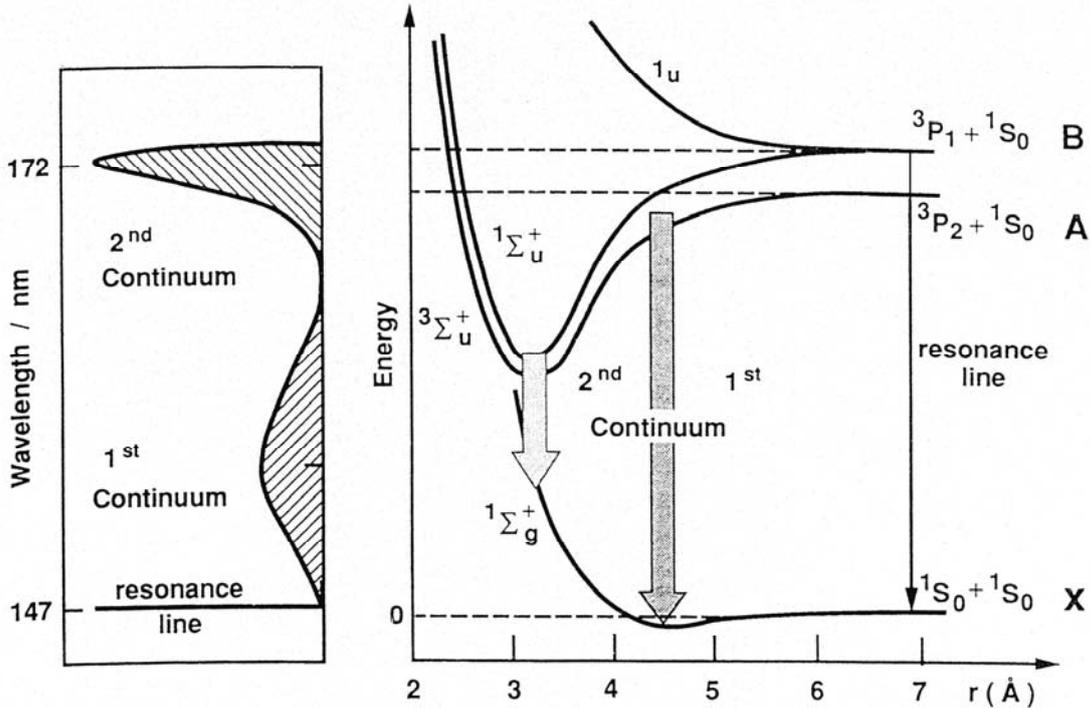
A partir de ces notations, nous allons dans les parties suivantes explicitées les courbes de potentiel et les différentes transitions observées.

#### IV.2.2 Définitions des états

Dans nos expériences, nous utiliserons un mélange de gaz comprenant du krypton (un gaz rare) et du chlore moléculaire (un halogène). Le choix de ces éléments sera explicité ultérieurement. Nous allons tout d'abord présenter les molécules excimères et exciplexes.

Les excimères de gaz rares possèdent des états excités stables et un fondamental fortement dissociatif.

Si nous observons la courbe de potentiel présentée sur la Figure 3-15 qui correspond au cas du xénon, nous pouvons remarquer que la courbe du fondamental est fortement dissociative exceptée à grande distance où les forces de Van der Waals provoquent un léger puit de potentiel attractif.



**Figure 3-15-Représentation schématique des courbes de potentiel du xénon et émission VUV associée [III-37]**

L'état fondamental des atomes de xénon ou de krypton a toutes ses sous couches complètes. De ce fait l'interaction de deux atomes ne peut conduire à la formation d'un état moléculaire stable. Prenons le cas du krypton puisque c'est le gaz utilisé pour les expériences. Sa configuration électronique comporte 36 électrons et est la suivante:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ .

Le spin total est 0, l'état est donc un singulet, la multiplicité de l'état valant  $2S+1=1$ .

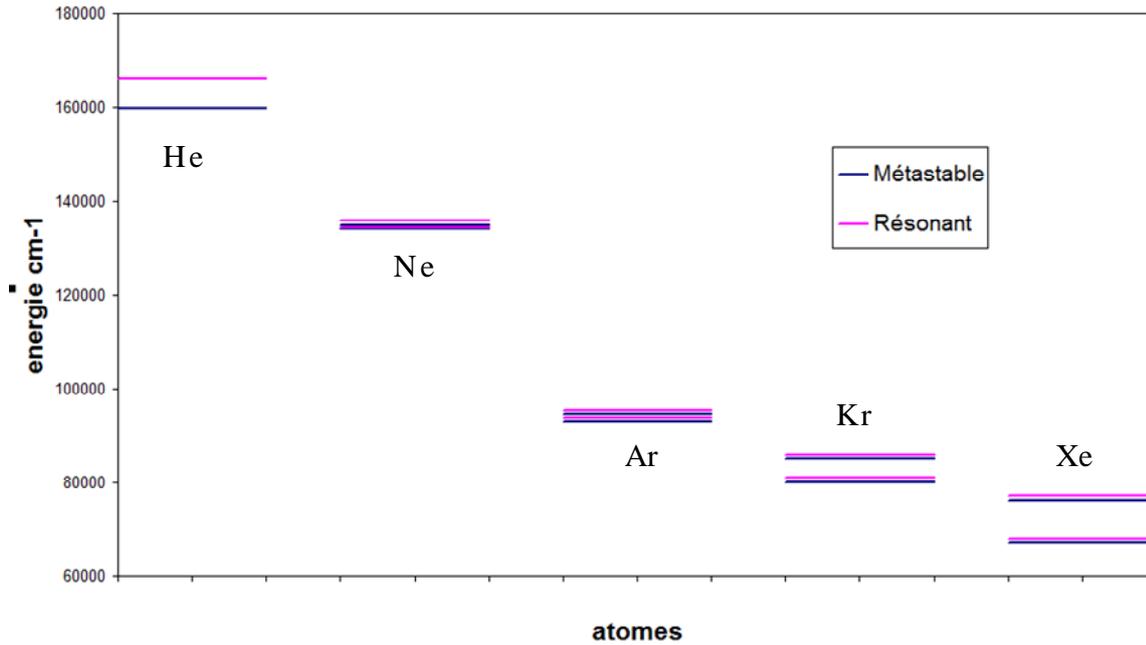
Le moment orbital L vaut 0, c'est donc un état S et le moment cinétique total J vaut 0.

L'état fondamental du krypton est  $^1S_0$ . La configuration pour le xénon (dont la dernière couche est  $5p^6$ ) est identique.

L'état fondamental X de l'excimère est formé par l'association de deux atomes de gaz rare à l'état fondamental  $^1S_0 + ^1S_0$  l'état résultant est  $\Lambda=0, S=0$ , c'est donc un état  $^1\Sigma_g^+$  qui est l'état X en suivant les notations définies précédemment.

Les premiers états excités du xénon et du krypton respectivement  $5p^5 6s^1$  et  $4p^5 5s^1$  sont aux nombres de quatre :  $S = \frac{1}{2} \oplus \frac{1}{2}$  et  $L = 0 \oplus 1$ , les états résultants sont donc

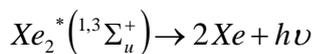
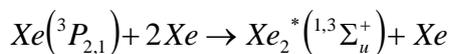
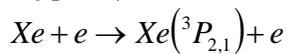
des états P avec  $L=1$  et le spin vaut 0 ou 1. Les états sont donc  $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1P_1$  dans la notation du couplage L-S alors qu'en toute rigueur, il faudrait utiliser les notations du couplage j-j. Ces configurations comprennent deux états métastables ( $^3P_2, ^3P_0$ ) et deux états radiatifs ( $^3P_1, ^1P_1$ ).



**Figure 3-16-Premiers états excités des gaz rares**

Aussi bien pour le krypton que pour le xénon les deux niveaux excités de plus basse énergie sont très voisins : l'écart en énergie entre eux est de l'ordre de 1000  $\text{cm}^{-1}$ . L'ensemble des premiers états excités des gaz rares est présenté sur la Figure 3-16, où on distingue les niveaux radiatifs et résonants (il est à noter que le cas de l'hélium est différent des autres). Les deux autres niveaux sont plus hauts en énergie. Ces états peuvent se désexciter radiativement vers le fondamental en émettant des raies de résonance dans le VUV, à 147 nm par exemple pour le xénon comme présenté sur la Figure 3-15.

Les deux états excités de plus basse énergie forment les états excités des excimères par réaction à 3 corps, ces états sont dénotés  $^3\Sigma_g^+$  et  $^1\Sigma_g^+$ . Les schémas réactionnels sont présentés ci-dessous pour le cas du xénon (ils sont identiques pour le krypton).



La désexcitation des états excités vers le fondamental se fait dans une partie de la courbe de potentiel très répulsive, l'émission prend la forme de continua. On distingue deux continua, corrélés respectivement aux états vibrationnels élevés des états ( $^1\Sigma_g^+$  et  $^3\Sigma_g^+$ ) relaxant vers la partie faiblement attractive de la courbe de potentiel de l'état  $^1\Sigma_g^+$ , et aux états vibrationnels inférieurs relaxant sur la partie fortement répulsive de l'état  $^1\Sigma_g^+$ . L'intensité émise par ce second continuum augmente avec la pression et pour les pressions supérieures à quelques dizaines de Torr. Il correspond généralement aux émissions VUV les plus intenses. La largeur à

mi-hauteur du second continuum se situe entre 10 et 17 nm selon le gaz étudié [III-44].

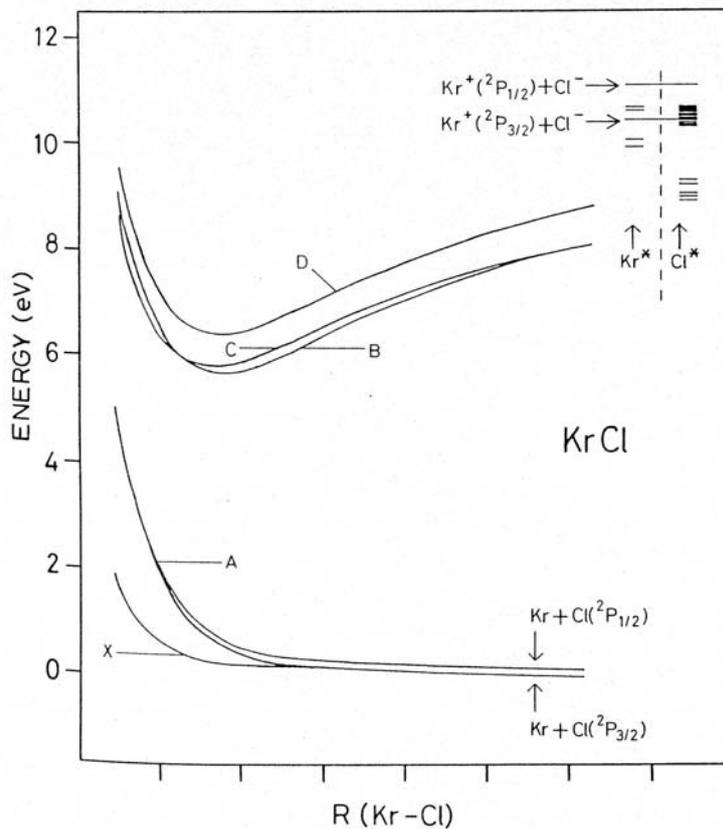
Dans le Tableau 3-4, nous allons donner les longueurs d'onde des continums pour différents gaz rares ainsi que les raies d'émission des premiers états excités.

Gaz rare	Raie de résonance (nm)	1 <sup>er</sup> continuum (nm)	2 <sup>nd</sup> continuum (nm)
He	62.5		74
Ne	73.6/74.3	73	84
Ar	106.4/104.8	110	126
Kr	123.6/116.5	125	146
Xe	146.96/129.56	150	172

**Tableau 3-4-Longueurs d'onde de différents excimères et des raies de résonance des atomes de gaz rare [III-9], [III-45], [III-46]**

Les longueurs d'onde émises par ces excimères se situent toutes dans la gamme du VUV ou du X-UV, et ils ne peuvent donc pas être utilisés pour l'application souhaitée. Dans le chapitre 6, nous allons observer le second continuum du krypton  $Kr_2^*$  à 146 nm.

Les exciplexes dénommés abusivement excimères sont quant à eux issus de l'interaction entre un atome de gaz rare et un atome d'halogène.

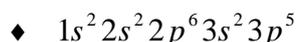


**Figure 3-17-Courbes de potentiel de l'exciplexe  $KrCl^*$  [III-47]**

Nous allons maintenant présenter les courbes de potentiel pour les exciplexes en prenant le cas de l'association de krypton et de chlore. Sur la Figure 3-17, les courbes de potentiel de l'exciplexe KrCl\* sont présentées.

Pour définir les différents états présentés sur les courbes de potentiel, nous allons définir les niveaux du chlore atomique.

Le chlore est un halogène sa configuration électronique à 17 électrons est la suivante



Le spin S de l'état fondamental du chlore vaut 1/2. Cet état est donc un doublet la multiplicité valant 2S+1, le moment orbital L vaut 1.

$$J = \frac{1}{2} \oplus 1 \text{ soit } 1/2 \text{ ou } 3/2$$

Les 2 états fondamentaux sont donc  $^2P_{1/2}$  ou  $^2P_{3/2}$

Le fondamental des excimères et exciplexes est formé à partir de la combinaison des états fondamentaux des halogènes et des gaz rares, et leurs états excités peuvent être produits par l'association d'un ion négatif de l'halogène avec un ion positif du gaz rare.

Les 3 premiers états  $X_{1/2}$ ,  $A_{3/2}$  et  $A_{1/2}$  sont des états répulsifs, ils correspondent à la combinaison entre l'état fondamental du krypton et ceux du chlore [III-49].

L'état X résulte de la combinaison entre l'état  $^1S_0$  du krypton et l'état  $^2P_{3/2}$  du chlore. L'état X a pour notation spectroscopique  $^2\Sigma_{1/2}$ . Les états  $A_{1/2}$  et  $A_{3/2}$  sont une combinaison de l'état  $^1S_0$  du krypton et de l'état  $^2P_{1/2}$  du chlore. Ces états ont pour notation  $^2\Pi_{3/2}$  et  $^2\Pi_{1/2}$ . Toutes ces molécules sont composées de 2 atomes différents donc les notations liante, antiliante, variant ou invariant par rapport à l'axe de symétrie ne peuvent pas être appliquées.

Les premiers états excités des exciplexes sont notés  $B_{1/2}$ ,  $C_{3/2}$  et  $D_{1/2}$ . Selon la nature de l'exciplexe les états B et C peuvent être inversés en énergie.

Les transitions des exciplexes sont présentées dans le tableau suivant :

Gaz rare Rg	Halogène X	RgX* $D_{1/2} \rightarrow X_{1/2}$	RgX* $B_{1/2} \rightarrow X_{1/2}$	RgX* $C_{3/2} \rightarrow A_{3/2}$	RgX* $B_{1/2} \rightarrow A_{1/2}$	Rg <sub>2</sub> X*
Ne	F	106nm	108nm	110nm	111nm	145nm
Ar	F	185nm	193nm	203nm	204nm	290 ± 25nm
Ar	Cl		175nm		195nm	245 ± 15nm
Ar	Br		165nm	172nm	183nm	
Kr	F	220nm	<b>248nm</b>	275nm	272nm	400 ± 35nm
Kr	Cl	200nm	<b>222nm</b>	240nm	235nm	325 ± 15nm
Kr	Br		<b>206nm</b>	222nm	228nm	318nm
Kr	I		190nm	195nm	225nm	
Xe	F	264nm	351nm	460nm	410nm	610 ± 65nm

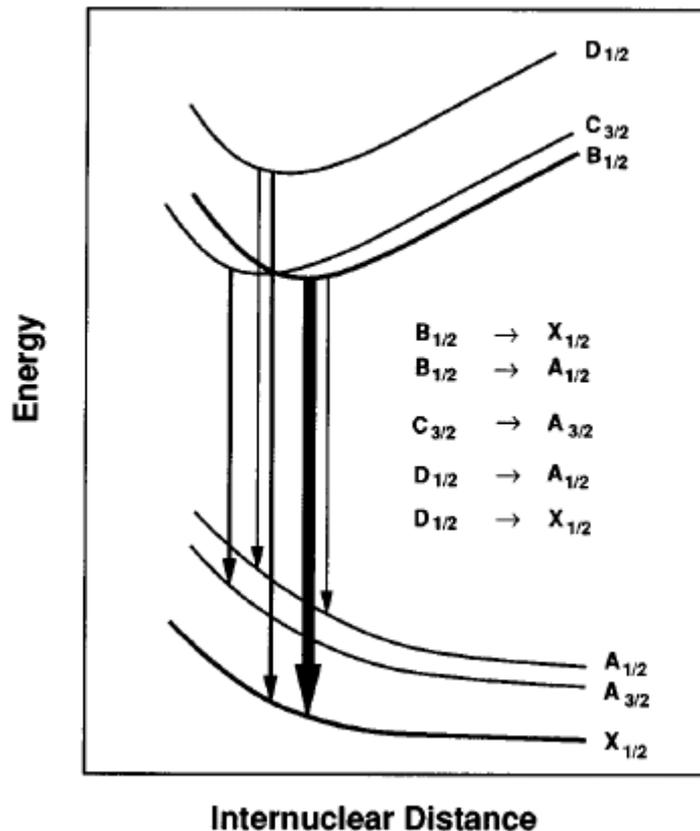
Xe	Cl	236nm	308nm	345nm	340nm	450 ± 40nm
Xe	Br	221nm	<b>282nm</b>	300nm	325nm	440 ± 30nm
Xe	I	203nm	<b>253nm</b>	265nm	320nm	375nm

**Tableau 3-5-Longueurs d'onde d'émission des exciplexes [III-48], en bleu les transitions dans l'UV-C**

La transition principale est la transition B → X, car les orbitales initiales et finales pσ occupées par les électrons ont le recouvrement le plus large avec les orbitales de valence [III-48].

La transition principale B → X présentée sur la Figure 3-18 se situe sur une partie moins répulsive de la courbe de potentiel que pour le cas des excimères donc les raies d'émission ont des bandes plus étroites entre 2 et 4 nm selon la nature de l'exciplexe.

Dans ce tableau, nous présentons aussi les longueurs d'émission des trimères Rg<sub>2</sub>X\* formés par la réaction à trois corps suivante : KrCl\*+2Kr→Kr<sub>2</sub>Cl\*+Kr



**Figure 3-18-Courbes de potentiel et transition des exciplexes [III-48]**

Ces exciplexes gaz rare-halogène permettent pour certains d'avoir un rayonnement dans l'UV-C. Dans la partie suivante, nous allons maintenant expliquer notre choix quant à l'utilisation d'un mélange de krypton et de chlore moléculaire.

#### IV.2.3 Choix du mélange de gaz

A partir du Tableau 3-5 présentant les différentes transitions des exciplexes, le choix du mélange de gaz possible pour obtenir un rayonnement dans la gamme UV-C est le suivant:

- ◆ KrF
- ◆ KrCl
- ◆ KrBr
- ◆ XeBr
- ◆ XeI

Dans un premier temps, nous allons expliciter le choix de l'halogène en comparant les propriétés du fluor, du chlore, du brome et de l'iode.

Le brome à température ambiante est liquide, ce qui entraîne une difficulté pour réaliser notre mélange gazeux, quant à l'iode à température ambiante elle se présente sous forme solide ce qui là aussi engendre des difficultés. Pour des premières expériences, ces deux halogènes ont donc été écartés.

Le fluor et le chlore sont quant à eux à l'état gazeux à température ambiante, les deux espèces sont très réactives chimiquement et forment très rapidement respectivement des fluorures et des chlorures. Nous avons finalement porté notre choix sur le chlore qui nous semblait à priori moins agressif pour nos structures de décharges en particulier pour les optiques. Une raison supplémentaire au choix du chlore est que la molécule de chlore excitée émet à 259 nm dans l'UV-C contrairement à celle du fluor comme nous pouvons le voir dans le Tableau 3-6.

Halogène excité	Longueur d'onde nm
F <sub>2</sub> *	158
Cl <sub>2</sub> *	259
Br <sub>2</sub> *	289
I <sub>2</sub> *	342

**Tableau 3-6-Longueurs d'onde d'émission d'halogènes excités [III-49]**

Puisque nous avons choisi le chlore comme halogène seul le krypton forme avec ce dernier un exciplexe émettant dans l'ultraviolet-C. De plus, les gaz rares ne sont pas réactifs avec les matériaux donc le choix de l'un ou l'autre n'entraîne pas de complications au niveau technique.

Dans le chapitre suivant, nous allons donc présenter le modèle cinétique réalisé pour un mélange krypton/chlore moléculaire.

## Chapitre 4: Modélisation des décharges

---

**A**fin de comprendre les mécanismes physiques principaux de formation et de perte des différentes espèces présentes dans nos décharges, il est nécessaire de coupler expériences et modélisation. La partie dispositif expérimental et outils de diagnostic a été présentée dans le second chapitre.

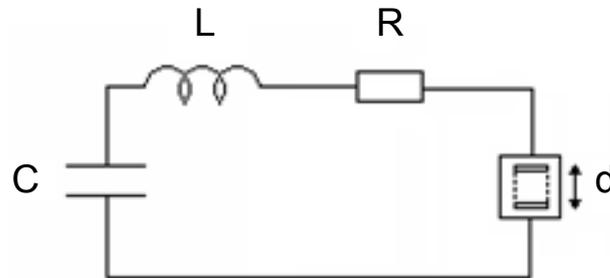
Dans ce chapitre, nous nous intéressons donc à la partie modélisation de la décharge. En principe toutes les décharges électriques pourraient être étudiées en résolvant, en fonction du temps et de l'espace, une équation de Boltzmann pour chacune des particules, couplée au calcul des équations du circuit. Cependant, de façon pratique, le nombre d'états et de processus physico-chimiques à prendre en compte sont trop nombreux, une telle modélisation est donc inenvisageable.

Pour pouvoir réaliser les modèles de nos décharges, il est donc nécessaire de réduire le nombre de variables et d'effectuer des hypothèses sur la dynamique réactionnelle. Des comparaisons détaillées entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux permettront la validation du modèle. Cette validation est une étape préalable à son utilisation pour :

- comprendre les processus physiques contrôlant la dynamique de nos décharges.
- pouvoir prédire le comportement des décharges sur une grande gamme de paramètres dont l'étude expérimentale systématique serait fastidieuse, voire impossible.

Notre travail étant un travail essentiellement expérimental, il était hors de propos de construire ex-nihilo des modèles de décharges, un travail détaillé de modélisation étant un sujet de thèse en soi. Nous avons donc tenté d'utiliser un modèle de décharge préalablement développé au LPGP pour l'étude des décharges photodéclenchées [IV-1]. Ce modèle a été validé par comparaison avec des études expérimentales effectuées pour de nombreux mélanges gazeux à pressions élevées (lasers excimères [IV-2], laser HF/DF [IV-3], mélanges air + polluants [IV-4]). Ce modèle est, de plus, particulièrement robuste vis-à-vis des problèmes d'instabilités

numériques qui surviennent très souvent dans la modélisation des milieux électronégatifs. Les décharges photodéclenchées correspondent à l'excitation d'une décharge homogène en volume par décharge capacitive, le couplage entre le plasma et la capacité de stockage de l'énergie s'effectuant via une inductance et une résistance comme présenté sur la Figure 4-1 .



**Figure 4-1- Circuit électrique équivalent de la décharge photodéclenchée**

Un tel schéma est à priori assez éloigné des schémas d'excitation (DBD et CBL) utilisés dans notre travail expérimental. Dans le cas de la DBD nous avons modifié le code de calcul initial pour nous rapprocher autant que possible du schéma électrique correspondant, caractérisé par la présence d'un diélectrique séparant le gaz des électrodes de la décharge. Au cours de cette modification du schéma, nous nous sommes retrouvés confrontés à une limite, à savoir l'impossibilité de modifier (à moins de rebâtir un code numérique complet) le couplage entre le niveau microscopique (la cinétique réactionnelle) et le niveau macroscopique (tension et courant). En particulier dans ce code, la tension plasma et le champ électrique réduit ne sont pas des variables primaires du calcul car on ne peut pas écrire directement l'équation d'évolution temporelle pour ces deux grandeurs. La valeur du champ électrique réduit est déduite, à chaque instant, de la valeur de la vitesse de dérive des électrons, elle-même calculée à partir de la densité de courant (niveau macroscopique) et de la densité électronique (niveau microscopique).

Les modèles utilisés dans ce travail sont des modèles 0D auto-cohérents couplant des circuits électriques proches de ceux utilisés expérimentalement à la cinétique réactionnelle du mélange de gaz formé de krypton et de chlore moléculaire.

Dans ce chapitre, nous allons présenter successivement les hypothèses du modèle, les circuits électriques, les sections efficaces de réaction, la cinétique du mélange de gaz étudié et les résultats du modèle.

## I. Hypothèses du modèle et programme de calcul

Dans cette partie, nous allons présenter les hypothèses utilisées pour étudier le problème, ainsi que la structure du programme de calcul lui-même.

### I.1 Hypothèses du modèle

Les modèles utilisés pour simuler nos décharges DBD et photodéclenchée reposent sur deux hypothèses.

La première hypothèse est de supposer la décharge homogène, ainsi seules les variations temporelles seront prises en compte et les gradients spatiaux éventuels seront négligés. Le modèle est donc un modèle 0D.

Dans le cas de la DBD étudiée expérimentalement, la décharge est homogène jusqu'à des pressions totales de l'ordre de 200 mbar. Pour des pressions supérieures, une filamentation apparaît mais, dans la gamme de pression (200-400 mbar) utilisée, la densité de filament est assez réduite (environ 1 filament par  $\text{cm}^2$ ), et leur intensité lumineuse suffisamment faible pour laisser à penser que le courant drainé dans les filaments reste négligeable par rapport au courant total de décharge.

Bien que pour les pressions supérieures à 200 mbar, le modèle s'éloigne de l'expérience, il peut tout de même apporter des éléments pour comprendre les mécanismes de création des espèces produites par la décharge, et permettre d'étudier les conditions de fonctionnement permettant d'optimiser la production de  $\text{KrCl}^*$  et donc l'émission à 222 nm.

*Limitation du modèle :* les résultats du modèle correspondant à des conditions de décharges expérimentalement filamenteuses devront donc être interprétés avec précaution, le modèle n'étant pas rigoureux pour ce type de plasma.

Pour les décharges de type CBL, et en particulier pour les réseaux de CBL, il est évident que l'aspect "spatial" est dominant, et que seul un modèle 2D peut donner des résultats correspondant à l'expérience. De tels modèles 2D sont en cours d'élaboration dans l'équipe GREPHE du LAPLACE, spécialiste de modélisation de plasmas hors-équilibres, avec laquelle nous collaborons. Il faut souligner que les modèles 2D sont très coûteux en temps de calcul, de telle sorte qu'il n'est possible d'y inclure que des cinétiques réactionnelles très simplifiées. L'intérêt d'utiliser, dans un premier temps, un modèle 0D est de permettre de réduire le schéma réactionnel en déterminant les espèces essentielles à prendre en compte dans un futur modèle 2D.

La seconde hypothèse du modèle consiste à supposer que le temps de relaxation de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) vers un état d'équilibre stationnaire est le mécanisme de relaxation possédant la fréquence la plus rapide, et que, cet état d'équilibre est atteint sur une distance plus courte que les

dimensions caractéristiques du système. Cette hypothèse est appelée l'Approximation de Champ Local et elle est généralement valable pour des décharges générées à des pressions élevées [IV-5].

Cette seconde hypothèse, permet de pouvoir partiellement découpler la résolution de l'équation de Boltzmann du calcul des évolutions cinétiques. La résolution de l'équation de Boltzmann étant la partie du code la plus coûteuse en temps de calcul, cette hypothèse, permet d'éviter cette résolution à chaque pas de temps, le calcul de la fonction de distribution en énergie des électrons n'étant fait que lorsque la variation relative du champ électrique réduit est supérieure à une certaine valeur fixée en fonction de la précision souhaitée.

## I.2 Configuration du programme de calcul

Sur la Figure 4-2, la structure du modèle est présentée. Le code de calcul présente trois parties distinctes : les paramètres d'entrée, le bloc de programmes et les données de sortie du calcul. L'ensemble de ces blocs est interdépendant, en effet les paramètres de sortie de calcul peuvent être par exemple repris comme données d'entrée nécessaires (c'est le cas, par exemple de la densité électronique) à certains sous programmes de calcul.

Nous allons donc maintenant définir ces trois parties :

- Les paramètres d'entrée : ils correspondent à la forme de tension que l'on souhaite imposer, aux caractéristiques du circuit électrique (valeurs des capacités, des inductances et des résistances) , à la pression totale, au pourcentage de chaque espèce, aux sections efficaces de collision électron-neutre et aux réactions cinétiques.
- Le bloc de programme : il se divise en trois sous ensemble correspondant à la résolution du circuit électrique, de l'équation de Boltzmann et de la cinétique.

Ainsi entre les deux types de décharges modélisées, dans le présent travail, le seul bloc à changer est celui du circuit électrique. Dans les parties suivantes, les sous programmes vont être présentés plus en détails.

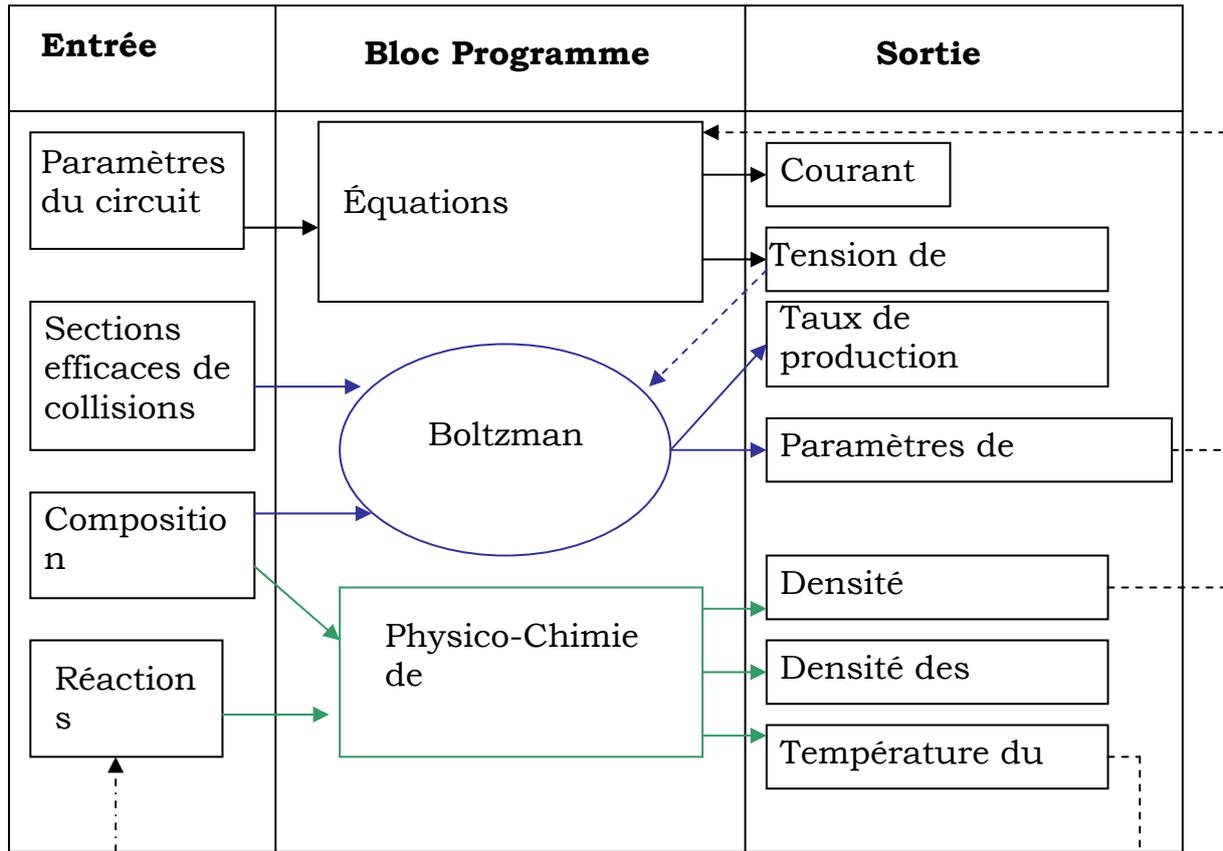


Figure 4-2-Structure du programme de calcul en blocs interdépendants

- Les paramètres de sortie : après exécution du programme, les données obtenues sont de plusieurs types : elles peuvent être électriques (courant, tension de décharge), cinétiques (taux de production des espèces, densité des espèces) par exemple. Ces données de sortie peuvent modifier les paramètres d'entrée (i.e la température du gaz modifie certains coefficients de réaction), ou être utilisées comme paramètres d'entrée dans d'autres sous programmes.

Dans la partie suivante, les circuits électriques utilisés pour simuler les décharges vont être présentés.

## II. Circuits électriques

### II.1 Décharge à Barrière Diélectrique

Dans cette partie, nous allons décrire le circuit électrique équivalent de la Décharge à Barrière Diélectrique.

Tout d'abord, nous observons le circuit électrique avant l'initiation de la décharge sur la Figure 4-3. Le réacteur est représenté en pointillé sur cette figure, soulignons que nous n'avons pas accès expérimentalement aux points de mesures à l'intérieur du réacteur.

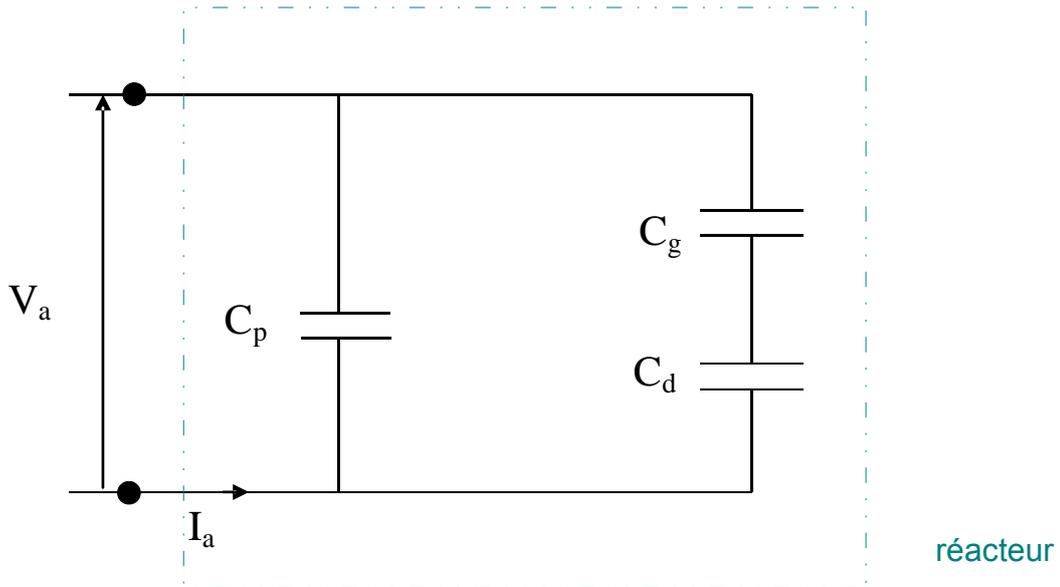


Figure 4-3-Schéma électrique équivalent de la DBD avant claquage

$V_a$  est la tension appliquée au réacteur de décharge, et  $I_a$  est le courant correspondant. Le condensateur  $C_g$  représente la capacité du gaz contenu entre les électrodes,  $C_d$  la capacité des diélectriques et  $C_p$  la capacité parasite du système [IV-6], [IV-7].

La capacité du diélectrique correspond à la somme des capacités des tubes de quartz composant le réacteur. Les deux tubes sont cylindriques la formule de calcul de la capacité pour chaque tube est la suivante :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r 2\pi l}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}$$

Où  $R_2$  est le rayon du tube extérieur et  $R_1$  le rayon du tube intérieur,  $l$  est la longueur des tubes recouverts d'électrodes. Dans notre réacteur elle vaut 80 mm,  $\epsilon_0$  est la permittivité électrique du vide ( $8.85 \cdot 10^{-12}$  SI) et  $\epsilon_r$  la permittivité électrique du quartz et vaut 3.7. On calcule la capacité pour les deux tubes connaissant leurs rayons internes et externes.

C (tube intérieur)= 129.7 pF

C (tube extérieur)= 172.7 pF

La capacité totale des deux diélectriques en série se calcule de la manière suivante

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_{int}} + \frac{1}{C_{ext}} \text{ et vaut } 74 \text{ pF.}$$

On calcule de même la capacité correspondante au gaz contenu dans l'espace interélectrodes. En supposant que la constante diélectrique du mélange krypton/chlore est égale à celle de l'air,  $\epsilon_r = 1$ , la capacité  $C_g$  vaut 15.8 pF.

La capacité équivalente du circuit est la somme des capacités du gaz et des diélectriques en parallèle avec la capacité parasite du réacteur, la formule de calcul est la suivante :

$$C_{eq} = C_p + \frac{C_g \times C_d}{C_g + C_d}$$

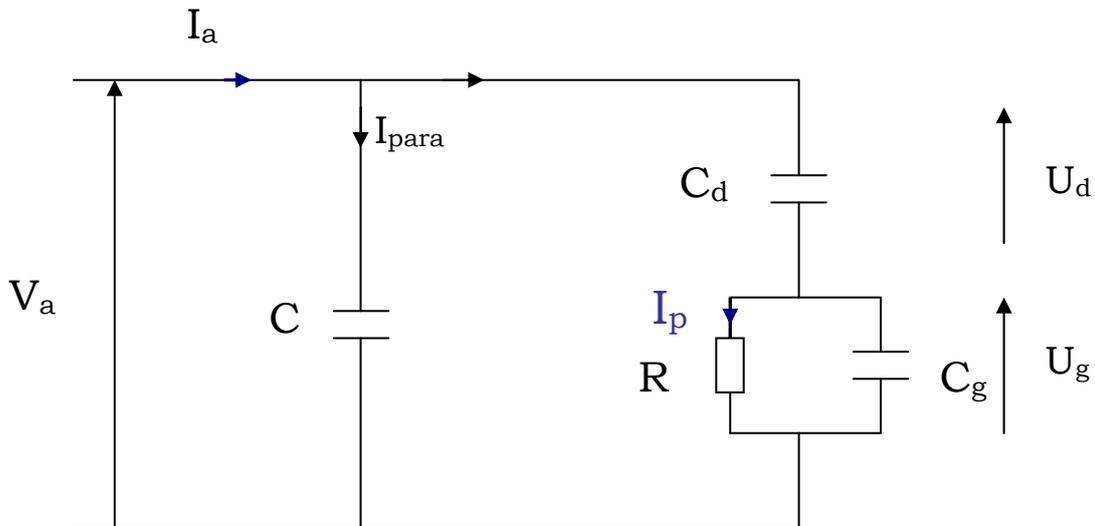
Dans ce cas présent, le circuit électrique est purement capacitif, donc à partir du courant et de la tension, il est possible de déduire la valeur de la capacité parasite aux moyens des formules suivantes.

$$I_a = C_{eq} \times \frac{dV_a}{dt}$$

Et donc,

$$C_p = I_a \times \left(\frac{dV_a}{dt}\right)^{-1} - \frac{C_g C_d}{C_g + C_d}$$

Après l'initiation d'une décharge dans le tube, le comportement du dispositif est modifié, son comportement n'est plus seulement capacitif, une composante résistive propre au plasma s'ajoute. Le circuit électrique équivalent est présenté sur la Figure 4-4,  $I_{para}$  est le courant circulant dans la capacité parasite,  $I_p$  le courant dans le plasma,  $R_p$  est la résistance correspondant au comportement résistif du plasma.



**Figure 4-4-Schéma électrique équivalent de la DBD après claquage**

A partir des différents composants on va pouvoir calculer le courant  $I_p$  et la tension  $U_p$  aux bornes du plasma.

- Calcul de  $I_p$  : le courant circulant dans le plasma

En partant de l'expression dans la tension appliquée

$$V_a = U_d + U_g$$

$$\frac{dV_a}{dt} = \frac{dU_d}{dt} + \frac{dU_g}{dt} \quad (1)$$

On exprime ensuite la dérivée de la tension aux bornes du diélectrique et du gaz en fonction des différents courants et valeurs de capacité.

$$\frac{dU_d}{dt} = \frac{I_a - I_{para}}{C_d}$$

$$\frac{dU_g}{dt} = \frac{I_a - I_{para} - I_p}{C_g}$$

On remplace ensuite dans l'expression obtenue (1) :

$$\Rightarrow \frac{dV_a}{dt} = \frac{I_a - I_{para}}{C_d} + \frac{I_a - I_{para}}{C_g} + \frac{I_p}{C_g}$$

$$I_{para} = C_p \times \frac{dV_a}{dt} \quad (2)$$

$$\frac{dV_a}{dt} = I_a \frac{(C_d + C_g)}{C_d C_g} - C_{para} \frac{dV_a}{dt} \frac{(C_d + C_g)}{C_d C_g} - \frac{I_p}{C_g}$$

$$\frac{I_p}{C_g} = I_{tot} \frac{(C_d + C_g)}{C_d C_g} - \frac{dV_a}{dt} \left( \frac{C_{para} (C_d + C_g)}{C_d C_g} + 1 \right)$$

$$I_p = \frac{C_d + C_g}{C_d} \left( I_a - \frac{dV_a}{dt} \left( \frac{C_d C_g}{C_d + C_g} + C_{para} \right) \right)$$

En connaissant l'expression de la capacité équivalente, nous pouvons exprimer le courant plasma.

$$\Rightarrow I_p = \frac{C_d + C_g}{C_d} \left( I_a - \frac{dV_a}{dt} C_{eq} \right) \quad (3)$$

• Calcul de la tension plasma  $U_g$  :

$$U_g = U_a - U_d$$

On exprime  $U_d$  en fonction du courant

$$U_g = U_a - \frac{1}{C_d} \int (I_a - I_{para}) dt$$

$$U_g = U_a - \frac{1}{C_d} \int I_a dt - \frac{1}{C_d} \int I_{para} dt$$

En remplaçant  $I_{para}$  par l'expression (2)

$$U_g = U_a \left( 1 - \frac{C_p}{C_d} \right) - \frac{1}{C_d} \int I_a dt$$

On utilise l'expression (3) du courant plasma pour exprimer le courant appliqué et on l'insère dans l'expression de la tension plasma

$$U_g = U_a \left( \frac{C_d - C_p}{C_d} \right) - \frac{1}{C_d + C_g} \int I_p dt - \frac{1}{C_d} \left( C_p + \frac{C_d C_g}{C_d + C_g} \right) \int \frac{dV_a}{dt} dt$$

$$U_g = -\frac{1}{C_d + C_g} \int I_p dt + V_a \left( 1 - \frac{C_d C_g}{(C_d + C_g) C_d} \right)$$

En simplifiant on obtient :

$$\Rightarrow U_g = U_a \left( \frac{C_d}{C_d + C_g} \right) - \frac{1}{C_d + C_g} \int I_p dt \quad (4)$$

Enfin, la tension aux bornes du diélectrique  $U_d$ , peut être calculée au moyen de la relation :

$$U_d = \frac{C_g}{C_d + C_g} V_a + \frac{1}{C_d + C_g} \int I_p dt$$

*Limitation du modèle numérique :*

Le schéma numérique du code de calcul utilisé ne permet pas d'inclure la capacité du gaz. En effet, cette capacité en série avec la capacité du diélectrique permet de calculer analytiquement la tension aux bornes du gaz et le champ électrique réduit qui deviennent ainsi des variables primaires. La partie du code numérique couplant les parties microscopiques et macroscopiques doit donc être entièrement revue, ce qui sortait du cadre de notre travail. Nous avons donc simplement modifié le code initial en ajoutant la capacité du diélectrique en série avec le plasma et en ajoutant une résistance série  $R_s$  permettant d'affiner la valeur du courant. Ceci revient à supposer que la partie résistive de l'impédance est beaucoup plus faible que la partie capacitive. Ceci est vrai après le claquage et pendant toute la phase de passage du courant. Par contre à l'extinction du plasma, notre modèle n'est plus utilisable puisque toute la tension résiduelle se retrouve aux bornes du diélectrique, alors que dans une vraie DBD, elle est reportée aux bornes du gaz. Comme nous ne nous intéressons qu'aux phénomènes se produisant pendant la décharge, notre modèle devrait néanmoins être une bonne approximation. Il faut aussi souligner que le modèle correspond à une impulsion unique, alors qu'expérimentalement nous travaillons à des fréquences comprises entre la dizaine et la centaine de kHz. Nous ne pourrions donc pas prendre en compte directement les effets de mémoire lié à la présence, entre deux impulsions, d'électrons, d'ions ou de métastables résiduels.

## II.2 Les Cathodes Boundary Layer

Comme nous l'avons vu précédemment, la modélisation des CBL nécessite le développement d'un code 2D, tâche dépassant de loin le cadre de cette étude. Pour une première approche, nous nous sommes contentés d'utiliser le code 0D avec le circuit électrique d'une décharge photodéclenchée. Ce modèle permet de simuler l'absence de diélectrique, différence fondamentale entre les DBD et les CBL.

L'objectif essentiel étant d'analyser la cinétique en l'absence de diélectrique, recouvrant les électrodes et auto-limitant le courant.

## II.3 Comparaison des signaux électriques expériences - modèles

### 1) La décharge de type DBD

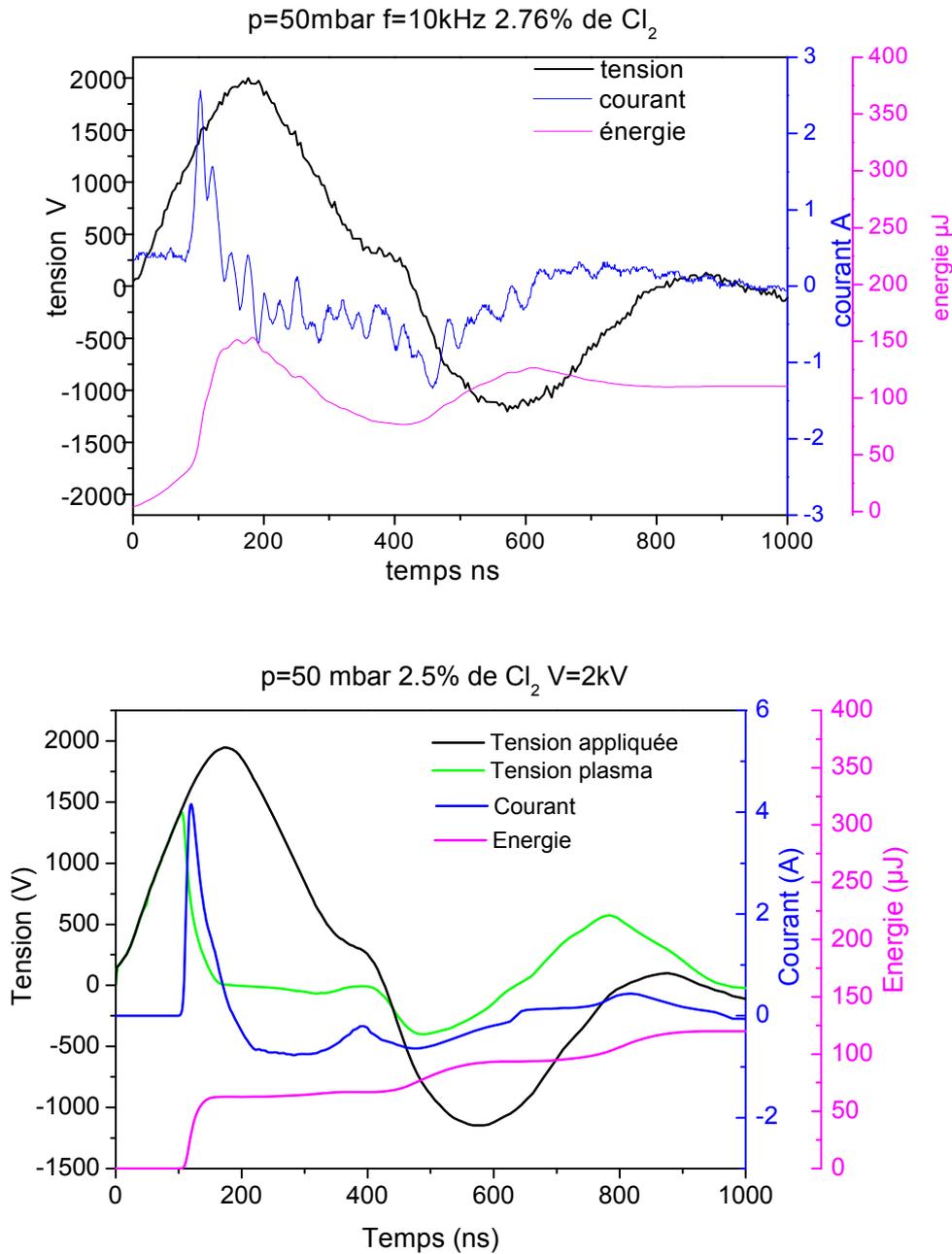
Dans le modèle, la forme de tension appliquée à la décharge est celle mesurée expérimentalement. Au préalable, nous avons vérifié que cette forme de tension était valable pour l'ensemble des conditions expérimentales. Cette forme étant fixée, il suffit de fixer, dans le programme d'entrée, la valeur de la tension maximale que l'on souhaite appliquer à la décharge.

Pour une tension appliquée donnée, la valeur du courant dépend de l'impédance du plasma et de la résistance série située en entrée de circuit. Nous avons donc ajusté la valeur de la résistance série de telle sorte que les valeurs crêtes prédites et mesurées pour le courant de décharge soient sensiblement identiques. Il faut souligner que cette valeur,  $R=120$  ohms, a été gardée constante pour toutes les conditions étudiées et n'est pas un paramètre ajustable d'une condition à une autre.

Le produit courant tension détermine la puissance instantanée fournie au plasma et l'intégrale sur la durée de l'impulsion de cette puissance donne l'énergie injectée dans le plasma par impulsion.

Les signaux électriques sont présentés sur la Figure 4-5, les signaux expérimentaux sont en haut et ceux modélisés en bas.

Les tensions appliquées (courbes noires) sont identiques, ici, cette variable est une donnée d'entrée du programme, sa valeur maximale est de 2 kV. Expérimentalement, nous n'avons pas accès aux signaux de tension aux bornes du plasma, sur la figure du bas, cette tension est représentée en vert. L'énergie par impulsion est représentée en rose. Expérimentalement l'énergie correspond à l'énergie délivrée par l'alimentation et pour le modèle il s'agit de l'énergie du plasma. Sur les deux graphiques le courant est représenté en bleu, les valeurs du premier pic de courant sont proches 2.8 A expérimentalement et 4 A pour le modèle. Les valeurs des énergies en fin d'impulsion sont très proches 110  $\mu$ J pour l'expérience et 119  $\mu$ J pour le modèle. L'écart sur les valeurs de courant crête est de 30 %, mais les énergies sont équivalentes car le modèle ne reproduit pas exactement toutes les variations du courant de décharge.



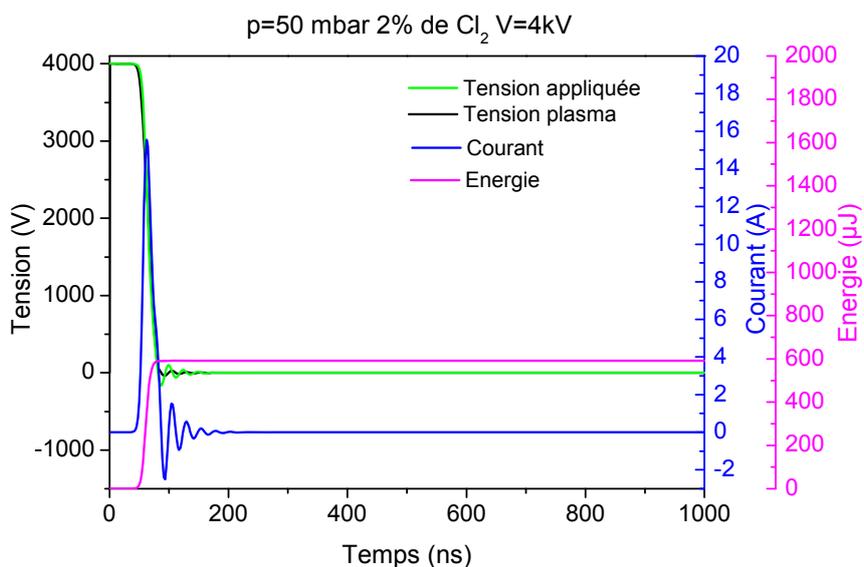
**Figure 4-5-Signaux électriques expérimentaux (en haut) et modélisés (en bas) dans le cas d'une décharge de type DBD**

Dans le paragraphe suivant, nous allons détailler les signaux électriques en décharge photodéclenchée.

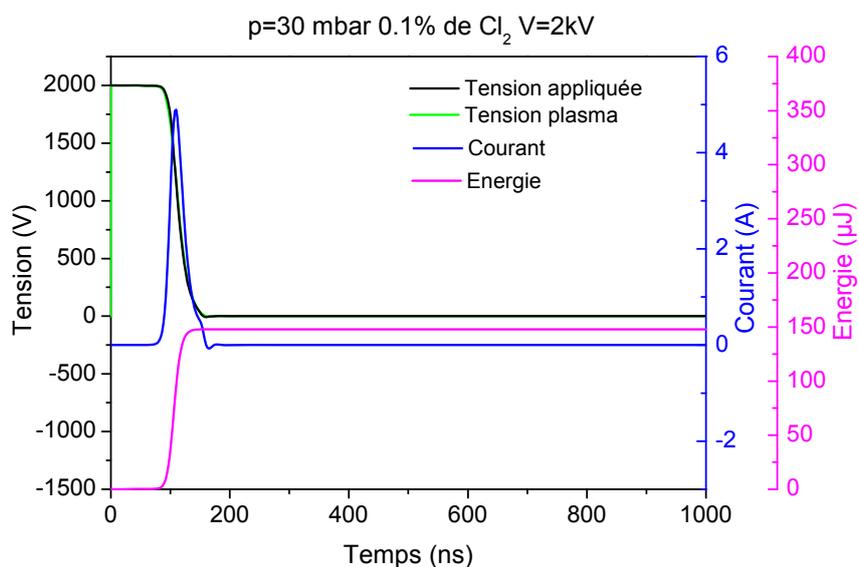
## 2) Photodéclenchée

Comme expliqué ci-dessus, la décharge photodéclenchée n'est qu'une approximation grossière des CBL. Mais, son étude peut tout de même apporter des informations intéressantes pour la compréhension des résultats expérimentaux.

Dans le cas de la décharge photodéclenchée, les signaux électriques sont présentés sur la Figure 4-6. La tension appliquée (vert) se décharge très rapidement en oscillant faiblement en fin de décharge. La tension de décharge (noir) chute aussi très rapidement pour devenir nulle, quand le claquage (et donc l'initiation de la décharge) se produit cela induit une chute de la tension et l'apparition d'un courant de décharge (bleu) qui, lui aussi, oscille pour devenir nul rapidement.



**Figure 4-6- Caractéristiques électrique du modèle de la photodéclenchée  $p=50$  mbar,  $U=4$  kV et 2% de chlore**



**Figure 4-7- Caractéristiques électrique du modèle de la photodéclenchée  $p=30$  mbar,  $U=2$  kV et 0.1% de chlore**

Sur la Figure 4-7, les signaux électriques sont présentés pour des caractéristiques de décharge différentes, il apparaît dans ce cas que les oscillations sont quasiment nulles.

Les oscillations correspondent à la formule suivante :  $LC\omega^2=1$  avec  $\omega=2\pi f$ , mais ces oscillations sont plus ou moins amorties selon la valeur de la résistance du plasma, les valeurs de l'inductance et de la capacité du circuit restant constantes dans toutes les simulations. Plus la valeur de la résistance du plasma est grande plus les oscillations seront amorties. Pendant la durée de passage du courant la résistance du plasma vaut au maximum dans le cas de la Figure 4-6, 155  $\Omega$ . Elle est plus élevée pour la Figure 4-7, valant 238  $\Omega$ . Ces valeurs devant être comparées au rapport  $2\sqrt{\frac{L}{C}}$  qui vaut 104  $\Omega$  qui correspond à la valeur de la résistance critique.

Les deux types de décharge modélisés (DBD et Photodéclenchée) présentent donc des signaux électriques très différents l'un de l'autre. Nous verrons plus loin ce qu'il en est des évolutions temporelles des diverses populations produites par ces décharges. Pour cela, il nous faut décrire la partie cinétique du code numérique.

Dans la partie suivante, nous allons présenter les sections efficaces utilisées pour chacune des espèces présentes dans le gaz en indiquant les états effectifs créés.

### III. Sections efficaces

Les sections efficaces d'excitation et d'ionisation, sont les données d'entrée pour le calcul de l'équation de Boltzmann.

#### III.1 Résolution de l'équation de Boltzmann

Généralement, dans les décharges électriques, la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) n'est pas maxwellienne. Afin de connaître les paramètres de transport et les fréquences d'excitation, d'ionisation et d'attachement, il est nécessaire de résoudre l'équation de Boltzmann pour les électrons.

La fonction de distribution en énergie des électrons qui dépend du temps, de l'espace et de la vitesse  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  est solution de l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{v}, t) + \vec{a} \nabla_{\vec{v}} f(\vec{r}, \vec{v}, t) + \vec{v} \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = J[f(\vec{r}, \vec{v}, t)]$$

Dans cette formule  $\vec{a} = \frac{-e\vec{E}}{m}$  est l'accélération subie par un électron de masse  $m$  et de charge  $e$  sous l'effet d'un champ électrique  $E$ . Le terme  $J[f(\vec{r}, \vec{v}, t)]$  est quant à lui l'opérateur général de collisions.

La résolution directe de l'équation n'est pas possible, il est donc nécessaire d'effectuer des hypothèses pour simplifier l'équation à résoudre.

Les dérivés partielles par rapport à l'espace et au temps peuvent être négligées en raison des hypothèses du modèle (homogénéité de la décharge et Approximation de Champ Local), l'équation se réécrit ainsi :

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = n(\vec{r})F(\vec{v})$$

$n(\vec{r})$  est la densité électronique et  $F(\vec{v})$  la fonction de distribution des vitesses et elles sont solutions de :

$$\int f(\vec{r}, \vec{v}) d\vec{v} = n(\vec{r})$$

$$\int F(\vec{v}) d\vec{v} = 1$$

La résolution de l'équation de Boltzmann a été effectuée par le solveur FTOUL qui a été mis au point par Pierre Ségur et Marie-Claude Bordage [IV-8], [IV-9], [IV-10], [IV-11].

Dans cette résolution, effectuée dans le cadre de l'approximation à deux termes de la FDEE, l'opérateur de collision inclut l'ensemble des types de collisions (élastique, inélastique: excitation, désexcitation, ionisation) que peut subir un électron. D'autres solveurs ont été mis au point plus récemment, tel Bolsig+ [IV-12], disponible gratuitement sur Internet [IV-13], qui est de plus en plus utilisé et qui tend à devenir le solveur standard. Nous avons effectué des comparaisons entre les prédictions de FTOUL et de Bolsig+ pour des valeurs données du champ électrique réduit et de la composition du mélange gazeux. Dans tous les cas, les résultats sont en très bon accord. De ce fait, et bien que Bolsig+ soit plus performant (possibilité de prendre en compte les collisions électrons-électrons et les ionisations Penning), nous avons conservé le module FTOUL dans notre code numérique car son remplacement par Bolsig+ eût été un travail numérique très important, peu compatible avec l'objectif essentiel de notre étude.

Après le calcul de FDEE, les paramètres de transport et les taux de réaction sont obtenus à partir des formules suivantes [IV-14].

$$v_d = -\left(\frac{2e}{m}\right)^{1/2} \frac{E}{3N} \int_0^\infty \frac{u}{\sigma_m} \frac{df}{du} du$$

$$\bar{u} = \int_0^\infty u^{3/2} f(u) du$$

$$K_i = \left(\frac{2e}{m}\right)^{1/2} \int_0^\infty u \sigma_i(u) f(u) du$$

La vitesse de dérive des électrons est notée  $v_d$ , leur énergie moyenne  $\bar{u}$ . Les coefficients  $K_i$  sont les taux de création ou de perte des différents états dont les sections efficaces correspondantes sont  $\sigma_i$ .

Les sections efficaces et la cinétique des mélanges réactionnels étudiés vont être présentées dans la suite.

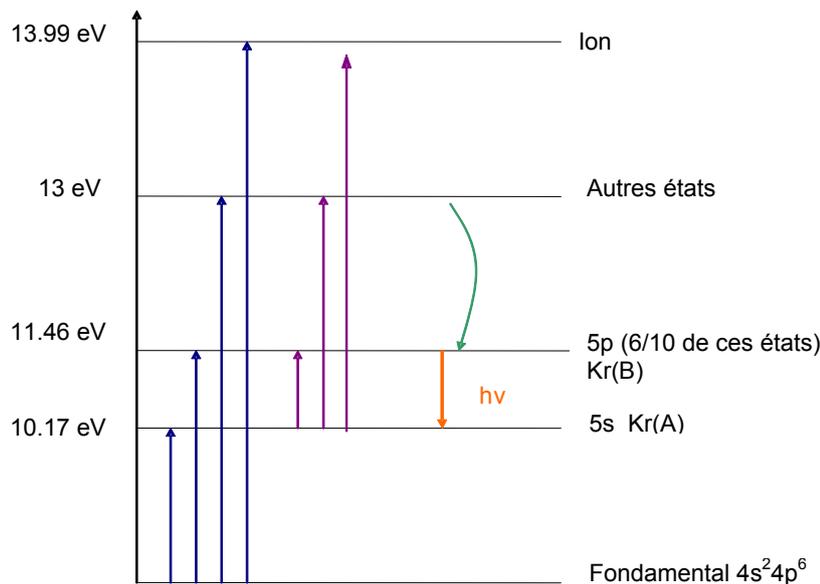
### III.2 Etats effectifs du krypton et du chlore

Pour avoir des temps de calcul raisonnables, il est impossible de tenir compte de l'ensemble des états. Nous avons donc regroupé les états du krypton et du chlore en états effectifs que nous allons maintenant détailler.

Pour les valeurs des sections efficaces, il est important de noter que nous avons pris des données existant dans la littérature sans réaliser une étude comparative très exhaustive de l'ensemble des données publiées. Une telle étude dépassant le cadre de ce travail de thèse. Soulignons toutefois que les données sélectionnées correspondent pour la plupart, à des données validées expérimentalement lors d'études effectuées sur les lasers exciplexes (KrF, XeCl, KrCl....).

#### III.2.1 Etats du krypton

Sur la Figure 4-8, les états effectifs du krypton sont présentés. Les valeurs des sections efficaces ont été prises dans le rapport LANL [IV-15].



**Figure 4-8-Etats du krypton**

Les niveaux effectifs pris en compte sont au nombre de cinq :

- Le premier état est le fondamental du krypton (4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>)
- Le 1<sup>er</sup> état excité est un état d'énergie 10.17 eV qui correspond à l'ensemble des états 5s (métastables et résonants). Pour calculer l'énergie moyenne de cet état, on a

utilisé la formule suivante  $E = \frac{\sum E_i g_i}{\sum g_i}$  avec  $g=2J+1$  qui est le poids statistique du

niveau.

- Le second état excité est constitué par 6 des 10 niveaux 5p dont les niveaux supérieurs des deux transitions à 764 et 812 nm, observées dans le spectre de la

décharge. Notons que l'on ne peut pas prendre l'ensemble des états 5p certains étant mélangés avec des niveaux 4d. On calcule l'énergie du niveau qui vaut 11.46 eV avec la même formule que pour l'état 5s. Pour les sections efficaces, on prend 6/10 des valeurs de tous les états 5p.

- Le dernier état excité comprend le reste des niveaux. L'énergie est la moyenne de l'énergie de tous les niveaux et vaut 13 eV. Pour les sections efficaces, on prend la somme de toutes les sections exceptées celles des états définis précédemment.
- Le dernier état correspond à l'ion qui a une énergie de 13.99 eV.

Pour l'ensemble de ces états, il existe une voie de peuplement par collisions électroniques depuis l'état fondamental (transitions bleues). Les collisions superélastiques correspondantes, et conduisant à la désexcitation de ces états sont prises en compte au travers du principe de micro-réversibilité.

Outre les transitions à partir, ou vers, l'état fondamental, nous avons tenu compte des transitions possibles à partir du premier état excité vers les 2 états excités d'énergies supérieures et l'ionisation (transitions violettes). Pour l'excitation à partir de l'état Kr(A) nous utilisons aussi les sections efficaces du rapport LANL. Ces sections efficaces étant relativement mal connues, nous les avons comparées aux valeurs calculées à partir des formules génériques proposées par Drawin [IV-16].

La formule de calcul des sections efficaces d'ionisation proposée par Drawin est la suivante :

$$\sigma_{i \rightarrow j}(U_{ij}) = 4\pi a_0^2 \left(\frac{13.56}{\Delta E}\right)^2 f_{ij} g(U_{ij})$$

Avec pour expression des différents termes :

$$g(U_{ij}) = \alpha_{ij} \frac{U_{ij} - 1}{U_{ij}^2} \ln(1.25U_{ij})$$

$$\alpha_{ij} = 0.8$$

$$\pi a_0^2 = 8.797 \times 10^{-21} m^2$$

$$U_{ij} = \frac{e}{\Delta E}$$

$$f_{ik} = \frac{2m\varepsilon_0 \hbar \omega_{ik}}{\pi e^2} B_{ik}, \quad B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki}, \quad A_{ki} = \frac{8\pi h \nu_{ik}^3}{c^3} B_{ki} = 0.6 \times 10^{18} s^{-1}$$

$$\omega_{ik} = 2\pi \nu_{ik}, \quad \Delta E = h \nu_{ik}$$

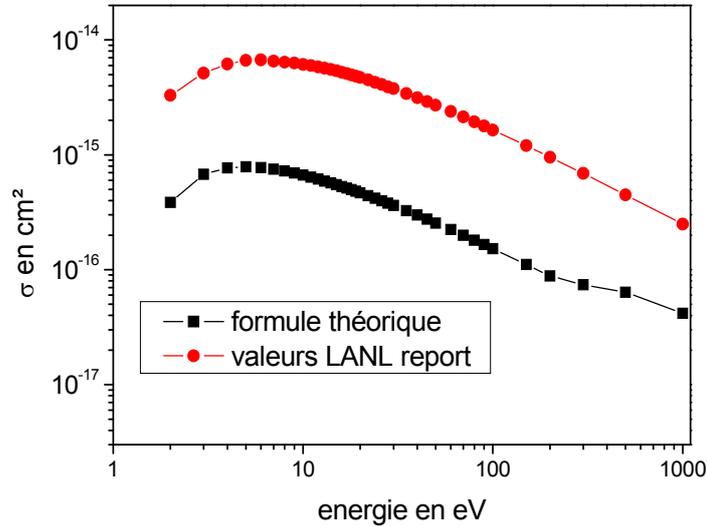
Où  $e$  est l'énergie d'un électron incident,  $\Delta E$  la différence d'énergie entre les 2 niveaux qui vaut 1.3eV pour la transition entre Kr(A) et Kr(B).

$g_k$  est le poids statistique du niveau supérieur et vaut 24 et  $g_i$  le poids statistique du niveau inférieur et vaut 12.

En faisant l'ensemble de ces calculs, on trouve comme formule pour la transition Kr(A)→Kr(B) :

$$\sigma_{ik} = A \times \left( \frac{e^{-1.3}}{e^2} \right) \ln(0.96e) \quad A \text{ est une constante qui vaut } 3.3857 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$$

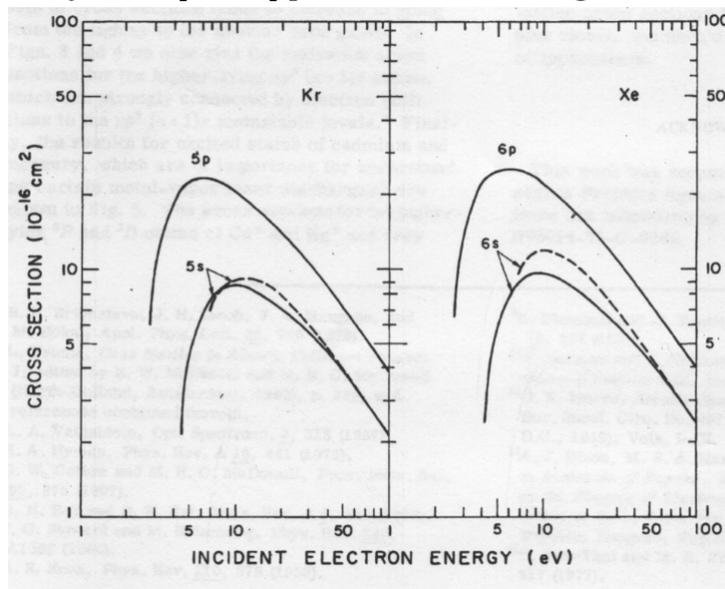
On trace donc les 2 jeux de sections efficaces obtenues sur la Figure 4-9.



**Figure 4-9-Section efficace d'excitation du krypton Kr(A)→Kr(B)**

La comparaison entre les valeurs proposées par le LANL et celles calculées au moyen de la formule empirique de Drawin fait apparaître un écart d'un ordre de grandeur. En l'absence d'autres éléments de comparaison, et en particulier de valeurs mesurées, nous avons retenu les valeurs plus récentes proposées par le LANL.

Pour les sections efficaces d'ionisation à partir de l'état Kr(A), nous avons utilisé les sections efficaces d'Hymann [IV-17] présentées sur la Figure 4-10.



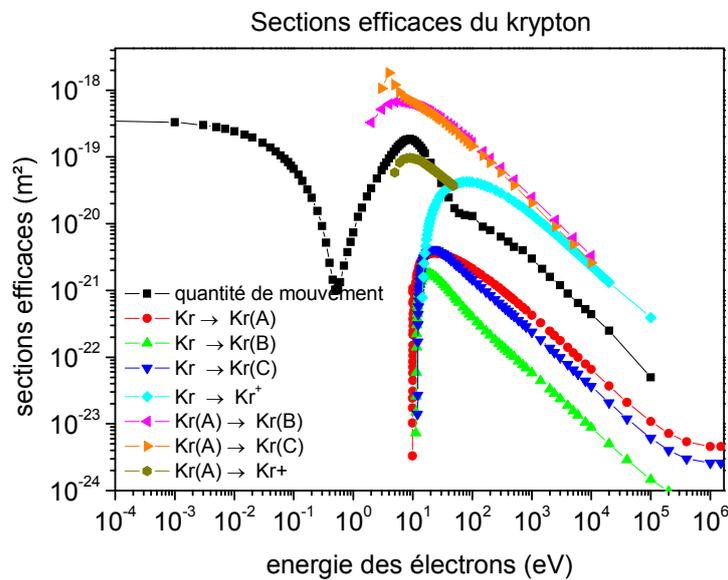
**Figure 4-10-Sections efficaces d'ionisation Hymann [IV-17]**

Dans le Tableau 4-1, sont répertoriées l'ensemble des réactions de collisions électroniques avec le krypton que nous avons détaillées précédemment.

Type de réaction	réactions	Etat départ	Etat final	références
Excitation	$e + \text{Kr} \rightarrow e + \text{Kr(A)}$	Kr	Kr(A)	[IV-15]
Excitation	$e + \text{Kr} \rightarrow e + \text{Kr(B)}$	Kr	Kr(B)	[IV-15]
Excitation	$e + \text{Kr} \rightarrow e + \text{Kr(C)}$	Kr	Kr(C)	[IV-15]
Ionisation	$e + \text{Kr} \rightarrow e + \text{Kr}^+ + e$	Kr	Kr <sup>+</sup>	[IV-15]
Superélastique	$e + \text{Kr(A)} \rightarrow e + \text{Kr}$	Kr(A)	Kr	[IV-15]
Superélastique	$e + \text{Kr(B)} \rightarrow e + \text{Kr}$	Kr(B)	Kr	[IV-15]
Superélastique	$e + \text{Kr(C)} \rightarrow e + \text{Kr}$	Kr(C)	Kr	[IV-15]
Excitation	$e + \text{Kr(A)} \rightarrow e + \text{Kr(B)}$	Kr(A)	Kr(B)	[IV-15]
Excitation	$e + \text{Kr(A)} \rightarrow e + \text{Kr(C)}$	Kr(A)	Kr(C)	[IV-15]
Ionisation	$e + \text{Kr(A)} \rightarrow e + \text{Kr}^+ + e$	Kr(A)	Kr <sup>+</sup>	[IV-17]
Superélastique	$e + \text{Kr(B)} \rightarrow e + \text{Kr(A)}$	Kr(B)	Kr(A)	[IV-15]
Superélastique	$e + \text{Kr(C)} \rightarrow e + \text{Kr(A)}$	Kr(C)	Kr(A)	[IV-15]

**Tableau 4-1-Réactions de collisions électroniques pour le krypton**

Ces sections efficaces sont présentées sur la Figure 4-11 (les échelles sont logarithmiques).



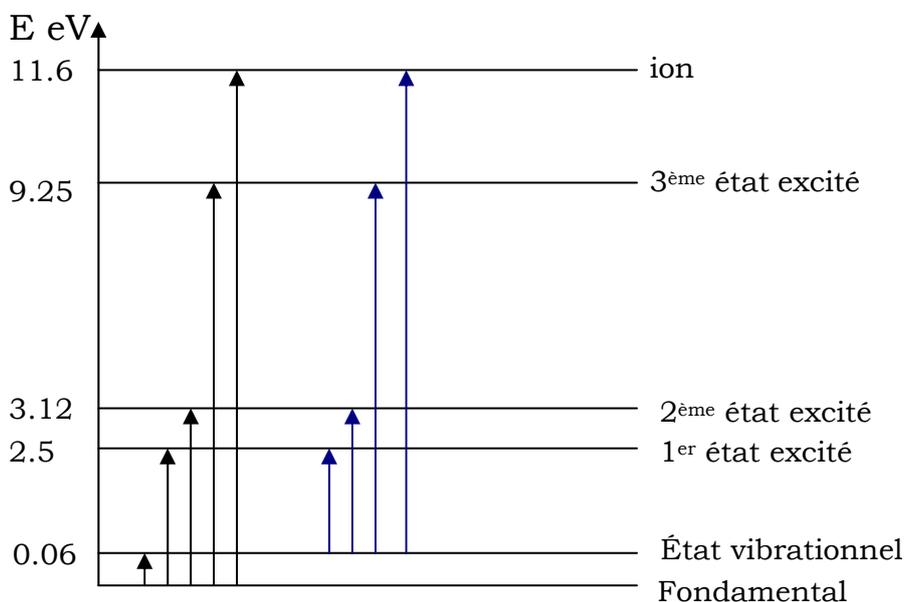
**Figure 4-11-Sections efficaces du krypton**

Dans le paragraphe suivant, nous allons faire la même étude mais cette fois-ci pour le chlore moléculaire.

## III.2.2 Etats du chlore

Pour définir les états excités du chlore moléculaire  $\text{Cl}_2$ , on utilise les sections efficaces de Rogoff [IV-18], correspondant au schéma des états effectifs présenté sur la Figure 4-12.

Ce schéma simplifié est en accord qualitatif avec les courbes de potentiel de Zuev [IV-19] présentées sur la Figure 4-16.



**Figure 4-12-Etats du chlore**

L'ensemble des niveaux du chlore comprend l'état fondamental, le niveau vibrationnel à une énergie de 0.06 eV, trois états électroniques ayant pour énergie respectivement 2.5, 3.12 et 9.25 eV, ainsi que l'ion à 11.6 eV. Ces excitations, et ionisations ont lieu à partir de l'état fondamental et du premier état vibrationnel. L'attachement est aussi pris en compte, mais il n'est pas représenté sur le schéma. Pour chacune des réactions d'excitation, les réactions superélastiques sont prises en compte. L'état noté  $\text{Cl}_2(v)$  correspond à l'état vibrationnel, l'état  $\text{Cl}_2(B)$  à l'état électronique d'énergie 2.5 eV, l'état  $\text{Cl}_2(C)$  à l'état d'énergie 3.12 eV et l'état  $\text{Cl}_2(D)$  à l'état d'énergie 9.25 eV.

L'ensemble des réactions de collisions électron-chlore prises en compte dans notre modèle est donné dans le Tableau 4-2.

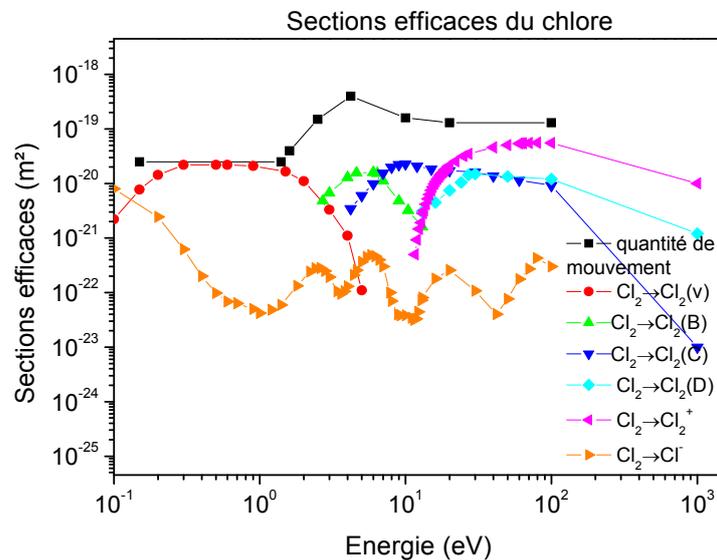
Type de réaction	réactions	Etat départ	Etat final
Excitation	$e + \text{Cl}_2 \rightarrow e + \text{Cl}_2(v)$	$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2(v)$
Excitation	$e + \text{Cl}_2 \rightarrow e + \text{Cl}_2(B)$	$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2(B)$
Excitation	$e + \text{Cl}_2 \rightarrow e + \text{Cl}_2(C)$	$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2(C)$
Excitation	$e + \text{Cl}_2 \rightarrow e + \text{Cl}_2(D)$	$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2(D)$
Ionisation	$e + \text{Cl}_2 \rightarrow e + \text{Cl}_2^+ + e$	$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2^+$
Attachement	$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}^-$
Superélastique	$e + \text{Cl}_2(v) \rightarrow e + \text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2(v)$	$\text{Cl}_2$

Superélastique	$e + \text{Cl}_2(\text{B}) \rightarrow e + \text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2(\text{B})$	$\text{Cl}_2$
Superélastique	$e + \text{Cl}_2(\text{C}) \rightarrow e + \text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2(\text{C})$	$\text{Cl}_2$
Superélastique	$e + \text{Cl}_2(\text{D}) \rightarrow e + \text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2(\text{D})$	$\text{Cl}_2$
Excitation	$e + \text{Cl}_2(\text{v}) \rightarrow e + \text{Cl}_2(\text{B})$	$\text{Cl}_2(\text{v})$	$\text{Cl}_2(\text{B})$
Excitation	$e + \text{Cl}_2(\text{v}) \rightarrow e + \text{Cl}_2(\text{C})$	$\text{Cl}_2(\text{v})$	$\text{Cl}_2(\text{C})$
Excitation	$e + \text{Cl}_2(\text{v}) \rightarrow e + \text{Cl}_2(\text{D})$	$\text{Cl}_2(\text{v})$	$\text{Cl}_2(\text{D})$
Ionisation	$e + \text{Cl}_2(\text{v}) \rightarrow e + \text{Cl}_2^+ + e$	$\text{Cl}_2(\text{v})$	$\text{Cl}_2^+$
Attachement	$e + \text{Cl}_2(\text{v}) \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2(\text{v})$	$\text{Cl}^-$
Superélastique	$e + \text{Cl}_2(\text{B}) \rightarrow e + \text{Cl}_2(\text{v})$	$\text{Cl}_2(\text{B})$	$\text{Cl}_2(\text{v})$
Superélastique	$e + \text{Cl}_2(\text{C}) \rightarrow e + \text{Cl}_2(\text{v})$	$\text{Cl}_2(\text{C})$	$\text{Cl}_2(\text{v})$
Superélastique	$e + \text{Cl}_2(\text{D}) \rightarrow e + \text{Cl}_2(\text{v})$	$\text{Cl}_2(\text{D})$	$\text{Cl}_2(\text{v})$

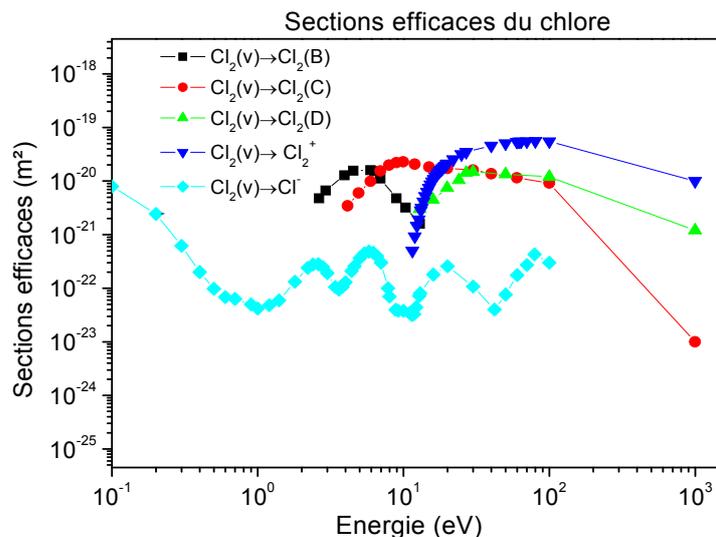
**Tableau 4-2-Réactions de collisions électroniques du chlore moléculaire**

Contrairement au cas du krypton, nous n'avons pas tenu compte de l'excitation et de l'ionisation à partir du premier état excité. En effet, pour le chlore moléculaire, nous n'avons pas trouvé de sections efficaces pour ces transitions.

Les sections efficaces ont été tracées sur la Figure 4-13 pour celles qui partent du niveau fondamental et sur la Figure 4-14 pour celles qui partent du niveau vibrationnel.



**Figure 4-13-Sections efficaces de collisions électrons-Cl<sub>2</sub>**



**Figure 4-14--Sections efficaces de collisions électrons-Cl<sub>2</sub>(v)**

Dans la partie suivante, nous allons présenter l'ensemble des réactions cinétiques choisies pour modéliser les processus physico chimiques de nos décharges.

#### IV. Modèle cinétique

En plus des réactions d'excitation, d'ionisation et d'attachement, pour obtenir une cinétique complète, il faut ajouter des réactions entre particules lourdes, ainsi que des réactions de désexcitation radiative.

On va présenter ici les réactions et les coefficients choisis. Pour la plupart des réactions nous avons utilisé des valeurs trouvées dans la littérature. Dans le cas contraire, nous avons estimé les coefficients de réaction à partir de ceux donnés dans la littérature pour des gaz voisins (néon, argon et xénon pour le krypton et le fluor pour le chlore).

La cinétique prise en compte dans ce travail est présentée dans le tableau suivant :

1	Réactions à 3 corps	$\text{Kr}^+ + \text{Kr} + \text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_2^+ + \text{Kr}$	$2.5 \cdot 10^{-31} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	[IV-15]
2	Réactions à 3 corps	$\text{Kr}^{*+} + \text{Kr} + \text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_2^* + \text{Kr}$	$1 \cdot 10^{-32} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	[IV-15]
3	Réactions à 3 corps	$\text{Cl}_2 + \text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$	$2.28 \cdot 10^{-32} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	[IV-20]
4	Réactions à 3 corps	$\text{KrCl}^* + 2\text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_2\text{Cl}^* + \text{Kr}$	$1.3 \cdot 10^{-30} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	[IV-21]
5	Transfert de charge	$\text{Kr}^+ + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Kr} + \text{Cl}_2^+$	$1.6 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[IV-22]
6	Recombinaison ion-ion	$\text{Cl} + \text{Kr}^+ \rightarrow \text{KrCl}^*$	Dépend de p	[IV-23]
7	Recombinaison ion-ion	$\text{Cl} + \text{Kr}_2^+ \rightarrow \text{KrCl}^* + \text{Kr}$	Dépend de p	[IV-23]
8	Recombinaison ion-ion	$\text{Cl} + \text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{Cl}^* + \text{Cl} + \text{Cl}$	Dépend de p	[IV-23]
9	Recombinaison ion-ion	$\text{Cl} + \text{Cl}^+ \rightarrow \text{Cl}_2(\text{D})$	Dépend de p	[IV-23]
10	Recombinaison dissociative	$\text{Kr}_2^{++} + \text{e} \rightarrow \text{Kr}(\text{B}) + \text{Kr}$	Dépend de $T_e$	[IV-24] [IV-25]

11	Recombinaison dissociative	$Kr_2^{++} e \rightarrow Kr(A) + Kr$	Dépend de $T_e$	[IV-24] [IV-25]
12	Recombinaison dissociative	$Cl_2^{++} e \rightarrow Cl^* + Cl$	Dépend de $T_e$	[IV-24]
13	Déexcitation radiative	$Kr(B) \rightarrow Kr(A)$	$3.3.10^7 s^{-1}$	[IV-26]
14	Déexcitation radiative	$Kr(C) \rightarrow Kr(B)$	$0.174.10^7 s^{-1}$	[IV-26]
15	Déexcitation collisionnelle	$Kr(B) + Kr \rightarrow Kr(A) + Kr$	$3.5.10^{-11} cm^3.s^{-1}$	[IV-27]
16	Déexcitation radiative	$Kr_2(A) \rightarrow Kr + Kr$	$3.3.10^6 s^{-1}$	[IV-15]
17	Harpooning	$Kr^{*+} Cl_2 \rightarrow KrCl^* + Cl$	$7.3.10^{-10} cm^3.s^{-1}$	[IV-28]
18	Déexcitation collisionnelle	$KrCl^* + Kr \rightarrow Kr + Cl + Kr$	$5.4.10^{-12} cm^3.s^{-1}$	[IV-28]
19	Déexcitation collisionnelle	$KrCl^* + Cl_2 \rightarrow Kr + Cl + Cl_2$	$6.10^{-10} cm^3.s^{-1}$	[IV-28]
20	Déexcitation collisionnelle	$Cl_2(D) + Kr \rightarrow Cl_2(C) + Kr$	$1.10^{-15} cm^3.s^{-1}$	Estimé
21	Déexcitation collisionnelle	$Cl_2(C) + Kr \rightarrow Cl_2(B) + Kr$	$1.10^{-15} cm^3.s^{-1}$	Estimé
22	Déexcitation radiative	$Cl_2(D) \rightarrow Cl_2(C)$	$0.33.10^9 s^{-1}$	[IV-21]
23	Déexcitation radiative	$Cl_2(C) \rightarrow Cl_2(B)$	$0.63.10^8 s^{-1}$	[IV-21]
24	Déexcitation collisionnelle	$Cl_2(B) + Kr \rightarrow Cl_2(v) + Kr$	$1.10^{-15} cm^3.s^{-1}$	Estimé
25	Déexcitation collisionnelle	$Cl^* + Kr + Kr \rightarrow Cl + Kr + Kr$	$1.10^{-35} cm^6.s^{-1}$	Estimé
26	Déexcitation radiative	$Cl_2(B) \rightarrow Cl_2(v)$	$0.63.10^8 s^{-1}$	[IV-21]
27	Déexcitation radiative	$KrCl^* \rightarrow Kr + Cl + hv$	$0.6.10^{-8} s^{-1}$	[IV-29]
28	Déexcitation collisionnelle	$Kr_2Cl^{*+} Cl_2 \rightarrow 2Kr + Cl + Cl_2$	$3.10^{-10} cm^3.s^{-1}$	[IV-30] [IV-31]
29	Déexcitation collisionnelle	$Kr_2Cl^{*+} Kr \rightarrow 3Kr + Cl$	$1.10^{-14} cm^3.s^{-1}$	[IV-30] [IV-31]
30	Déexcitation radiative	$Kr_2Cl^* \rightarrow 2Kr + Cl$	$0.5.10^7 s^{-1}$	[IV-30] [IV-31]
31	Penning	$Kr(C) + Cl_2 \rightarrow Cl_2^{++} e + Kr$	$5.1.10^{-10} cm^3.s^{-1}$	[IV-32]
32	Penning	$Kr(C) + Cl_2(v) \rightarrow Cl_2^{++} e + Kr$	$5.1.10^{-10} cm^3.s^{-1}$	[IV-32]
33	Penning	$Kr(A) + Kr(A) \rightarrow Kr^{++} Kr + e$	$2.5.10^{-10} cm^3.s^{-1}$	[IV-33] [IV-34]
34	Penning	$Kr(B) + Kr(B) \rightarrow Kr^{++} Kr + e$	$2.5.10^{-10} cm^3.s^{-1}$	[IV-33] [IV-34]
35	Penning	$Kr(A) + Kr(B) \rightarrow Kr^{++} Kr + e$	$5.10^{-10} cm^3.s^{-1}$	[IV-33] [IV-34]
36	Penning	$Kr_2(A) + Kr_2(A) \rightarrow Kr_2^{++} Kr + e + Kr$	$2.5.10^{-10} cm^3.s^{-1}$	[IV-33] [IV-34]
37	Penning	$Kr_2(A) + Kr(A) \rightarrow Kr_2^{++} Kr + e$	$5.10^{-10} cm^3.s^{-1}$	[IV-33] [IV-34]
38	Penning	$Kr_2(A) + Kr(B) \rightarrow Kr_2^{++} Kr + e$	$5.10^{-10} cm^3.s^{-1}$	[IV-33] [IV-34]

Tableau 4-3-Réactions cinétiques utilisées dans le modèle

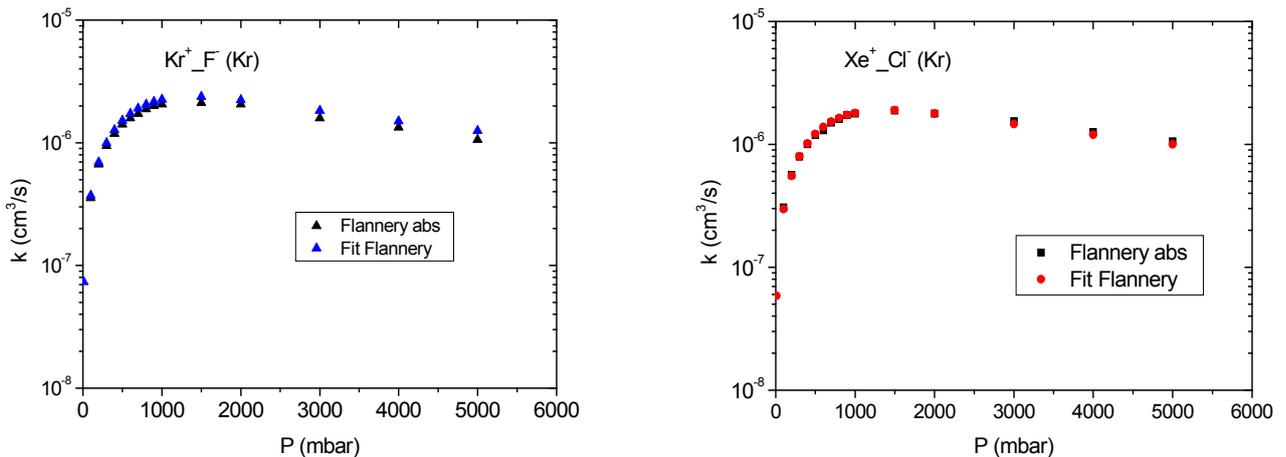
L'ensemble des réactions sélectionnées et leurs coefficients sont présentés dans le Tableau 4-3. Nous allons maintenant détailler le choix des coefficients. Les coefficients trouvés dans la littérature et dans les bases de données correspondant à la réaction exacte ne seront pas détaillés dans la suite.

Les coefficients de réaction des recombinaisons ion-ion (réactions 6 à 9), sont dépendants de la pression. Cette dépendance en pression a été étudiée par Flannery [IV-23] dans le cas de mélange Kr/F<sub>2</sub> et Xe/Cl<sub>2</sub> formant les exciplexes KrF\* et XeCl\*. Nous avons effectué une approximation analytique de ces courbes présentée sur la Figure 4-15. Dans les deux cas, une bonne approximation est

obtenue au moyen de la formule suivante :  $k(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) = 0,36 \cdot 10^{-7} \frac{\left(1 + \frac{p(\text{mbar})}{12}\right)}{\left(1 + \frac{p(\text{mbar})}{1400}\right)^2}$

que nous utiliserons donc pour le couple Kr/Cl<sub>2</sub>.

Pour les recombinaisons avec les ions du chlore, nous n'avons pas trouvé de données, nous avons donc choisi d'utiliser la même formule de calcul.



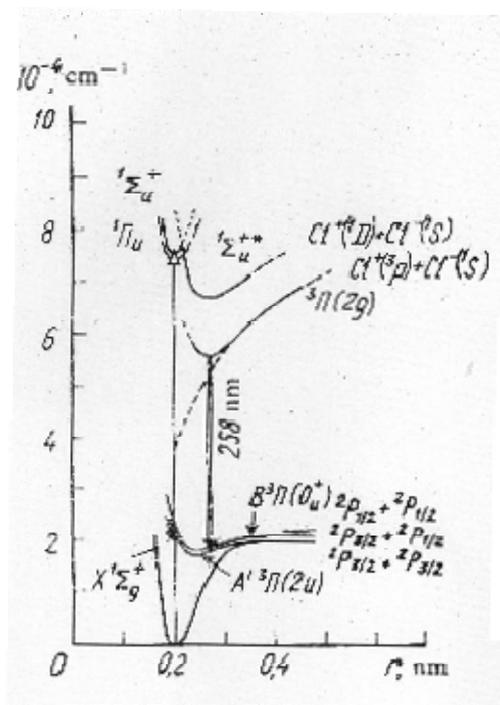
**Figure 4-15-Fit des formules de Flannery pour la recombinaison ion-ion**

Les coefficients de réaction des recombinaisons dissociatives du krypton et du chlore (réactions 10 à 12), sont dépendants de la température électronique selon la formule suivante [IV-24], où la température électronique est en électronvolt.

$$K = A \left( \frac{0.026}{T_e} \right)^R$$

Les constantes A et R sont dépendantes de la nature des particules. Pour la recombinaison du chlore, nous n'avons pas trouvé de données sur ces constantes dans la littérature. Nous avons donc pris ceux de la formule générale [IV-24], c'est-à-dire un R valant 0.5 et A=7.10<sup>-9</sup>cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. Les constantes pour le krypton sont données dans l'article de Shiu [IV-25] R vaut 0.55 et A 1.6.10<sup>-12</sup>m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.

Les désexcitations radiatives du chlore moléculaire correspondent aux transitions de  $\text{Cl}_2^*$  (pour les états B et C) et de  $\text{Cl}_2^{**}$  (pour l'état D) dont les durées de vie ont été déterminées par Zuev et al [IV-21]. Les courbes de potentiel correspondantes sont présentées sur la Figure 4-16.



**Figure 4-16-Courbes de potentiel de la molécule  $\text{Cl}_2$  [IV-21]**

Les coefficients de réaction des désexcitations collisionnelles et la durée de vie du trimère  $\text{Kr}_2\text{Cl}^*$  sont les moyennes des valeurs déterminées pour les molécules  $\text{Ar}_2\text{F}$  et  $\text{Kr}_2\text{F}$ . On peut noter que la désexcitation collisionnelle par le krypton est négligeable par rapport à celle due au chlore moléculaire.

Les réactions Penning (33 à 38) ont été affectées de coefficients correspondant à des valeurs obtenues dans le cas d'une étude dans le néon [IV-33], [IV-34]. Ces valeurs sont proches de celles utilisées par de nombreux auteurs dans le cas de l'argon.

Pour les réactions de désexcitations collisionnelles du chlore (réactions 20, 21, 24 et 25), nous avons estimé leurs coefficients de réaction car nous n'avons trouvé aucune donnée dans la littérature. Nous avons toutefois vérifié que malgré la valeur élevée des coefficients, ces réactions ne jouaient pas un rôle prépondérant dans l'évolution des densités des populations autres que celles des états excités du chlore moléculaire.

Dans la partie suivante, nous allons présenter les résultats obtenus à partir de la cinétique et des circuits électriques présentés précédemment dans ce chapitre.

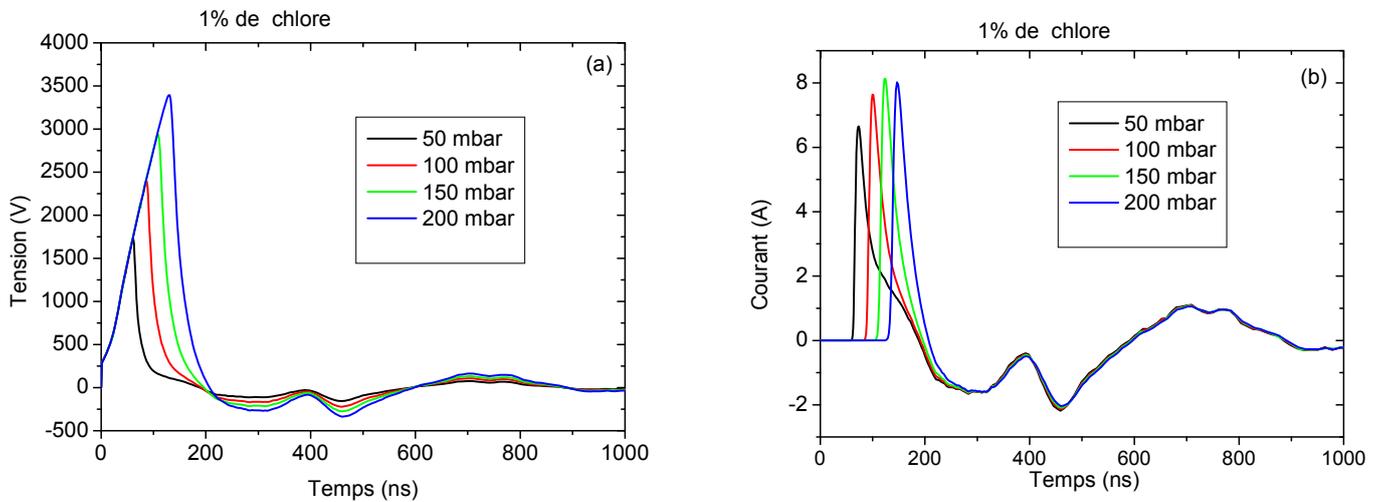
## V. Résultats du modèle

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats du modèle. L'étude de la DBD sera plus détaillée car elle permet une comparaison directe des prédictions du modèle avec les expériences réalisées.

### V.1 Etude du modèle de la DBD

#### V.1.1 Paramètres électriques

##### a) Caractéristique courant/tension de décharge



**Figure 4-17-Tension (a) et courant de décharge (b) pour 4 pressions 50, 100, 150 et 200 mbar. Mélange contenant 1 % de chlore tension maximale appliquée 4 kV**

Sur la Figure 4-17, la tension de décharge (4-17 (a)) et le courant de décharge (4-17 (b)) sont représentés pour 4 pressions totales différentes : 50, 100, 150 et 200 mbar. Le pourcentage de chlore est fixé à 1 % et la tension maximale appliquée est de 4 kV. En observant la tension de décharge, il est visible qu'avec l'augmentation de la pression totale, la tension nécessaire pour induire un claquage augmente et donc que celui-ci a lieu plus tard.

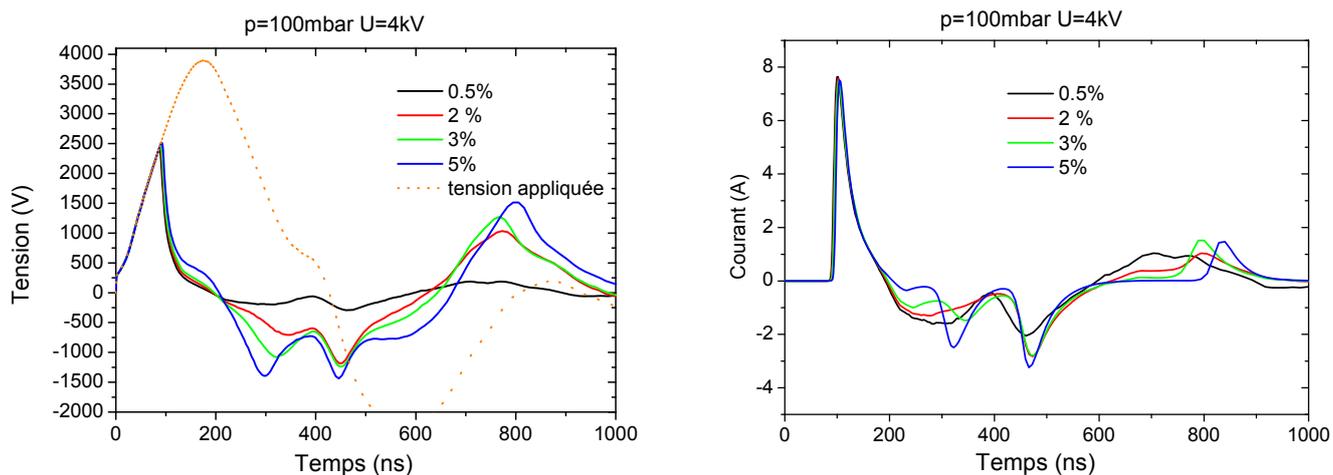
La variation du courant crête n'est que de 15 % lorsque la tension de claquage passe de 1700 à 3500 V.

Pendant la décharge, la tension aux bornes du plasma chute bien en suivant la

relation  $\frac{dV}{dt} = -\frac{I}{C}$ . Par contre la tension appliquée continuant à augmenter aux

bornes des électrodes, on continue à injecter de l'énergie dans le plasma, ce qui se traduit par une faible variation du courant crête.

Le courant est très peu sensible à la variation de la pression totale.



**Figure 4-18- Tension et courant de décharge pour 4 pourcentages de chlore 0.5, 2, 3 et 5 %. Pression totale 100 mbar, tension maximale appliquée 4 kV**

Sur la Figure 4-18, la pression totale d'étude est fixée à 100 mbar, la tension maximale appliquée à 4 kV. Les courbes de tension et de courant de décharge pour quatre pourcentages de chlore : 0.5, 2, 3 et 5 % sont présentées.

Les variations du pourcentage de chlore pour une pression fixe n'influencent pas la valeur de la tension de claquage ni du maximum du premier pic de courant. Cependant, l'augmentation de la densité de chlore engendre l'apparition de pics secondaires de tension, corrélés à l'apparition de pics secondaires de courant. Les raisons physiques de ce comportement seront discutées dans un prochain paragraphe.

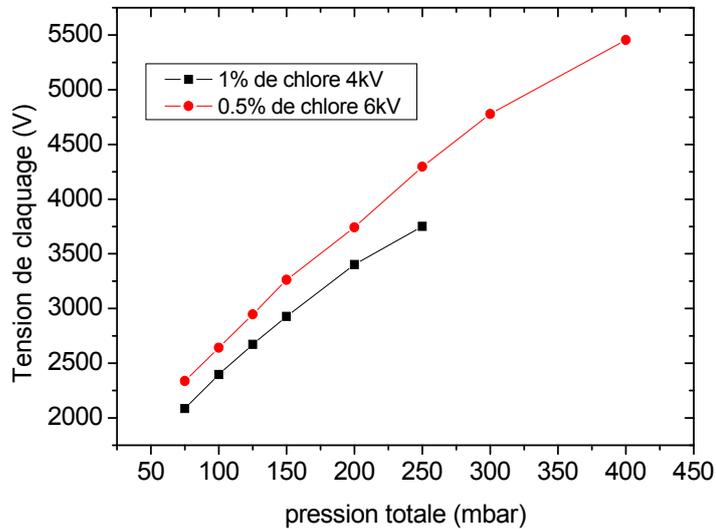
Le courant total est très peu sensible aux conditions du mélange ce qui montre que c'est le circuit extérieur qui détermine l'évolution du courant. Le plasma s'adapte pour laisser passer ce courant.

#### b) La tension de claquage

Dans cette partie, nous étudions l'évolution de la tension de claquage avec la pression totale de gaz pour un pourcentage de chlore et une tension appliquée fixe. Nous définissons la tension de claquage comme étant la valeur de tension pour laquelle le courant vaut 1 % du courant crête. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-19, deux séries de mesures sont présentées l'une pour une décharge contenant 1 % de chlore et une tension appliquée maximale de 4 kV et l'autre pour 0.5 % de chlore et une tension maximale de 6 kV. Dans les deux cas l'évolution est identique, à savoir que la tension de claquage augmente quasi linéairement avec la pression totale.

La tension de claquage est plus faible à 1 % de chlore qu'à 0.5 %. Ceci est dû au fait que la section efficace d'ionisation du chlore est supérieure à celle du krypton comme on peut le voir en comparant la Figure 4-11 et la Figure 4-13 . De plus, le seuil d'ionisation du chlore est plus faible que celui du krypton. En conséquence,

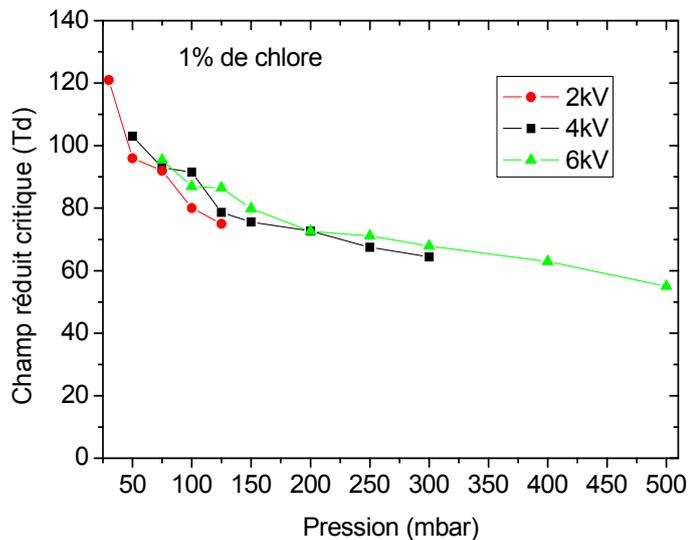
l'augmentation de la densité de chlore induit une augmentation de l'ionisation et donc le claquage s'effectue pour une tension plus faible.



**Figure 4-19-Evolution de la tension de claquage en fonction de la pression totale**

c) Champ réduit critique

Le champ électrique réduit est défini par la formule suivante  $E = \frac{V}{d \times N}$ , où d est la distance interélectrode (fixée ici à 5 mm), N le nombre particule et V la tension. Le champ réduit s'exprime en Townsend (1 Td =  $10^{-17}$  V.cm<sup>2</sup>). Nous définissons le champ réduit critique comme étant la valeur du champ correspondant au maximum de courant.



**Figure 4-20-Evolution du champ réduit critique en fonction de la pression totale pour différentes tensions appliquées**

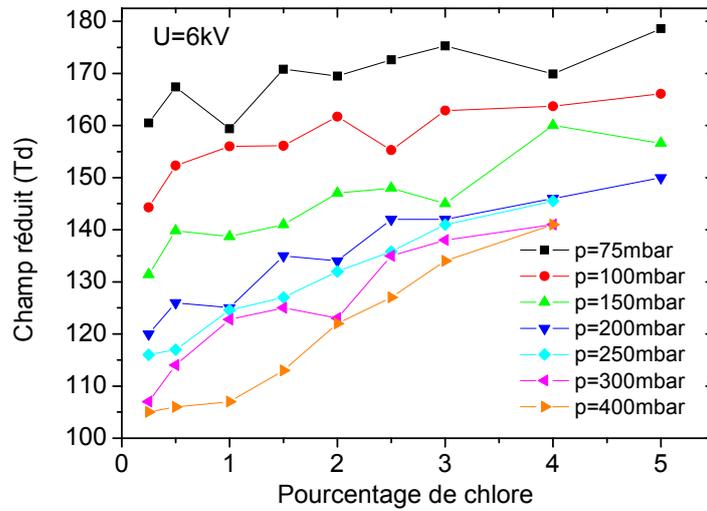
Sur la Figure 4-20, le champ réduit critique a été tracé en fonction de la pression pour différentes tensions maximales appliquées, le pourcentage de chlore étant constant et fixé à 1 %. Le champ réduit critique décroît avec l'augmentation de la pression totale. En revanche, la valeur de tension appliquée ne semble pas modifier sa valeur.

Sur la Figure 4-21, la tension maximale est prise constante à 6 kV puisque nous venons de voir que cette valeur n'influait pas le champ réduit critique, et qu'une tension plus élevée permet d'initier une décharge à des pressions plus importantes. Nous avons ainsi pu faire varier la pression totale de 75 à 400 mbar. Le pourcentage de chlore varie de 0.1 à 5 %, et pour chaque pression l'évolution du champ réduit critique en fonction du pourcentage de chlore est observée.

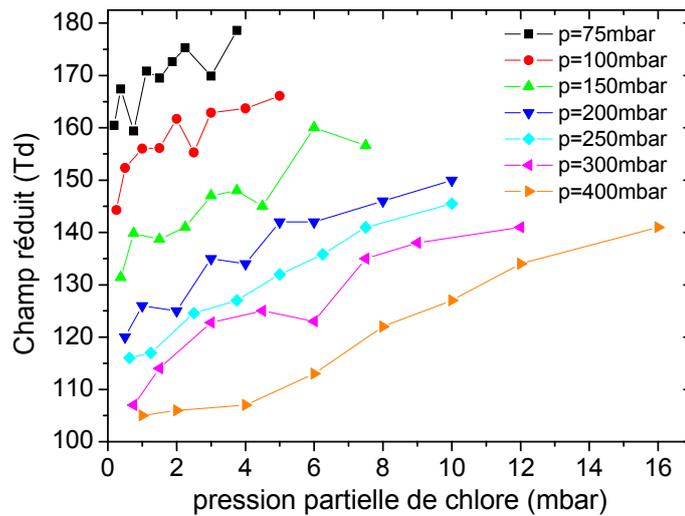
Cette figure permet de faire deux constatations : le champ réduit critique diminue avec l'augmentation de la pression totale et il a plutôt tendance à augmenter avec le pourcentage de chlore. En effet, avec l'augmentation de la pression la tension au maximum de courant augmente ; cependant cette augmentation est moins importante que l'augmentation de la densité de particules. Donc la valeur du champ réduit diminue.

L'effet du pourcentage de chlore semble plus important pour les pressions élevées : à plus haute pression, l'augmentation du pourcentage de chlore entraîne une augmentation plus importante de la pression partielle de chlore dans le mélange.

C'est pourquoi sur la Figure 4-22, l'évolution du champ réduit critique a été tracée pour différentes pressions en fonction de la pression partielle de chlore dans le mélange. La croissance du champ réduit avec l'augmentation de la densité de chlore moléculaire dans la décharge est bien visible sur cette courbe. Cette figure montre que la variation du champ réduit critique est une fonction linéaire de la pression partielle de chlore. La connaissance du champ réduit critique en krypton pur permet donc de déterminer à priori le champ réduit critique pour une pression partielle de chlore quelconque.



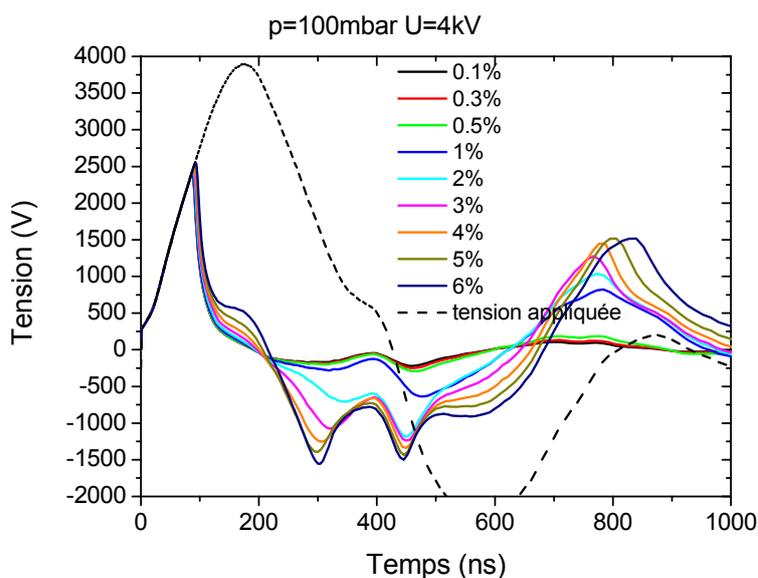
**Figure 4-21-Evolution du champ réduit en fonction du pourcentage de chlore pour différentes pressions**



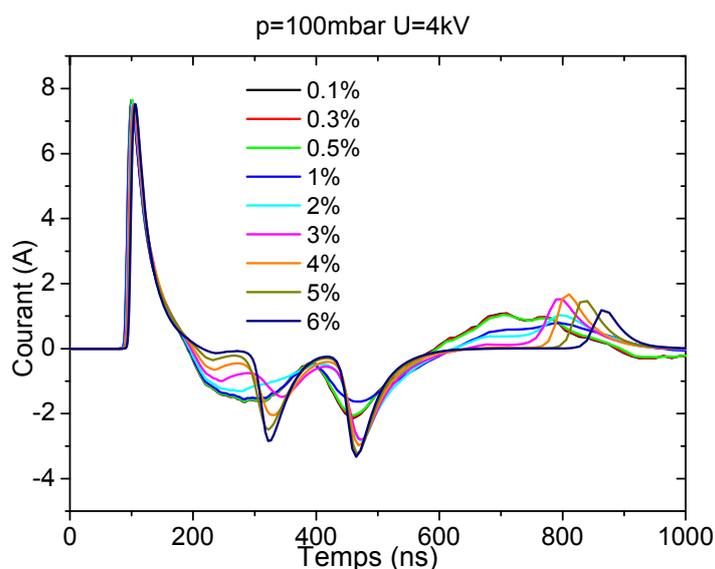
**Figure 4-22-Evolution du champ réduit en fonction de la pression partielle de chlore pour différentes pressions**

### V.1.2 Pics secondaires de tension plasma

Lorsque la densité de chlore augmente, l'apparition d'un second pic est visible sur les courbes de tension de décharge (il peut même apparaître un troisième pic). Ce second pic engendre une nouvelle production d'espèces.



**Figure 4-23- Tension de décharge pour différents pourcentages de chlore p=100mbar U=4kV**

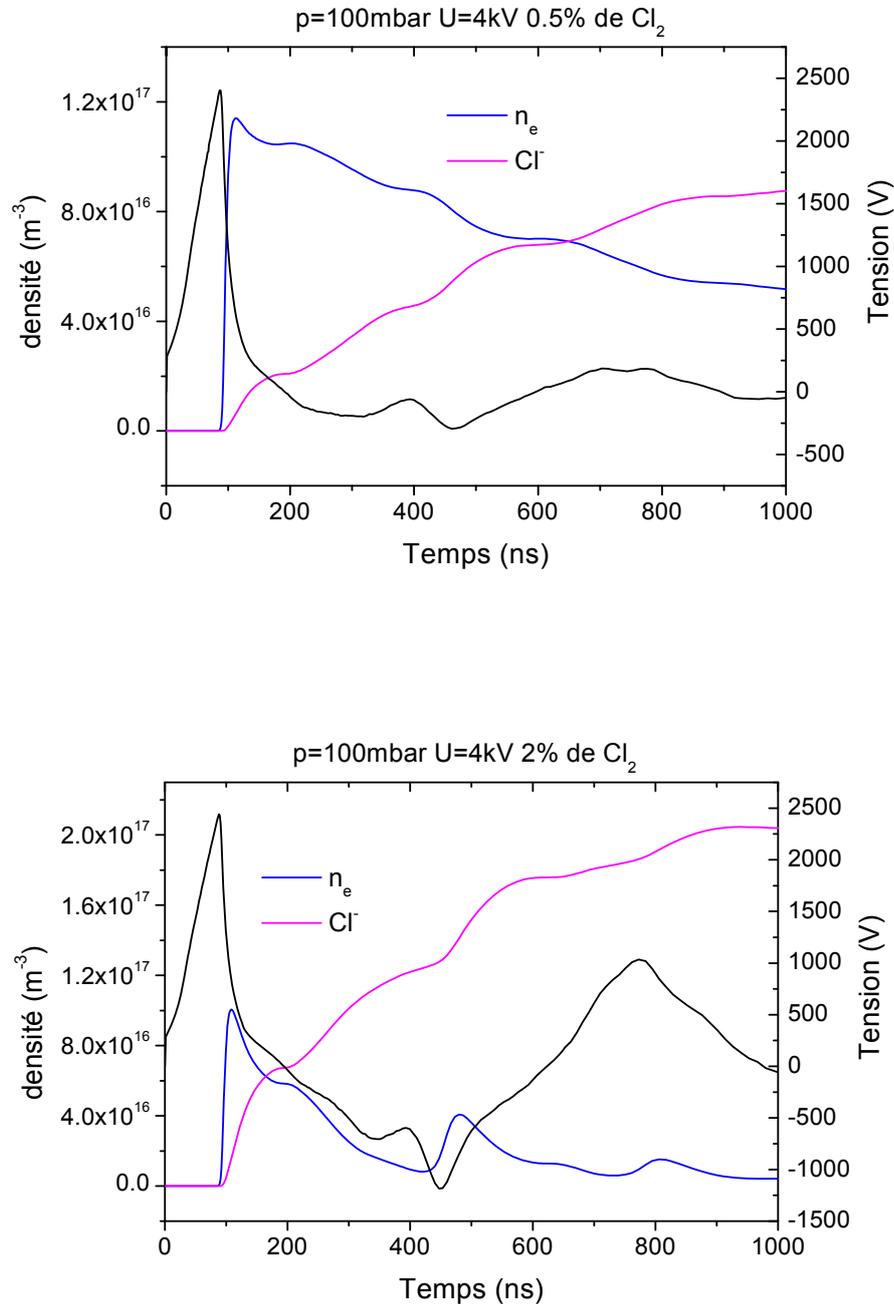


**Figure 4-24- Courant de décharge pour différents pourcentages de chlore p=100mbar U=4kV**

Sur la Figure 4-23, nous pouvons observer la tension de décharge en fonction du pourcentage de chlore dans le cas d'une pression totale de 100 mbar et d'une tension appliquée de 4 kV. A partir de 2% de chlore dans le mélange, l'apparition d'un nouveau pic de tension est clairement visible.

L'apparition de ce nouveau pic est due au fait que la densité d'espèces chargées négativement est très majoritairement dominée par les ions  $\text{Cl}^-$  et que les électrons sont dans ce cas peu nombreux. La densité d'électrons et d'ions  $\text{Cl}^-$  ainsi que la tension de décharge ont été tracées sur la Figure 4-25 pour 0.5 et 2% de chlore respectivement. Dans le cas de la décharge contenant 2% de chlore, il est visible

que pour des temps supérieurs à 200 ns, la densité d'électrons devient inférieure à celle des ions  $\text{Cl}^-$ , du fait de l'augmentation de l'attachement avec la pression partielle de chlore. Pour un pourcentage de chlore de 0.5 %, la densité électronique reste supérieure à la densité des ions  $\text{Cl}^-$  jusqu'à 600 ns.



**Figure 4-25-Densités d'électrons, d'ions  $\text{Cl}^-$  et tension de décharge pour 0.5% de chlore (en haut) et 2% de chlore (en bas)**

Maintenant, nous allons expliciter l'apparition de ce second pic de tension. Le circuit électrique extérieur impose le courant comme nous l'avons vu lors de la discussion des figures Figure 4-17 et Figure 4-18. Le plasma doit pouvoir faire

passer ce courant  $I = \iint \vec{j} \cdot d\vec{S}$ . Le courant total correspond à la somme des courants ioniques et électroniques.

Au niveau microscopique c'est le plasma qui va s'auto-adapter pour faire passer ce courant (densités des ions négatifs et positifs, densité électronique).

La densité de courant vaut  $\vec{j} = nq\vec{v}$ , où  $n$  est la densité de l'espèce chargée,  $q$  la charge et  $\vec{v}$  la vitesse de dérive de la particule reliée au champ par la relation  $\mu = \frac{v}{E}$

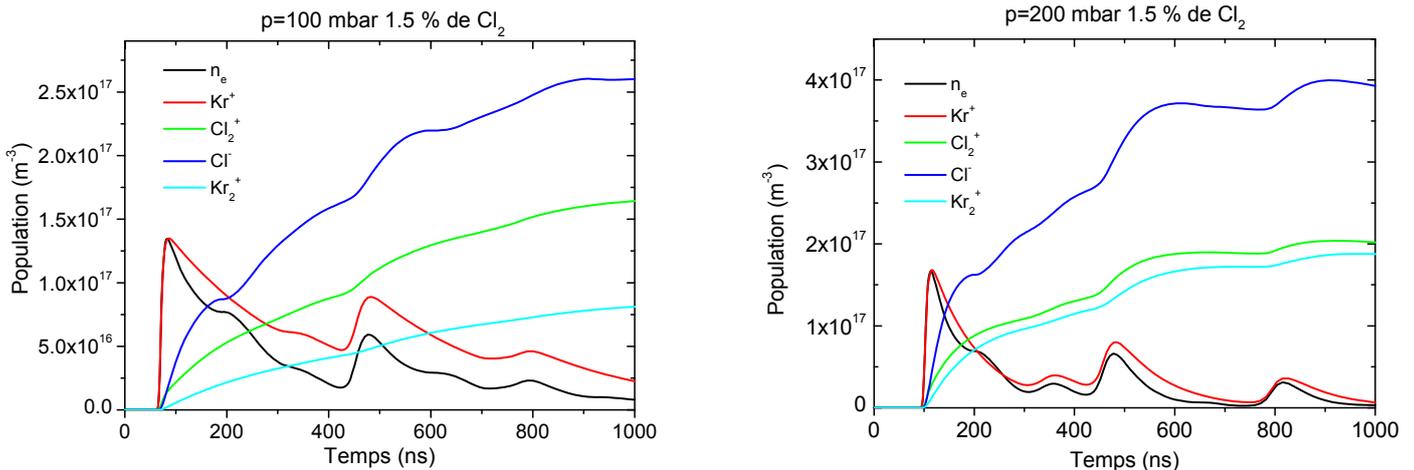
où  $\mu$  est la mobilité. La mobilité des ions étant  $10^3$  à  $10^4$  fois plus faible que celles des électrons, dans nos conditions le courant ionique est négligeable. Lorsque la densité des électrons devient plus faible que celle des ions négatifs du chlore, le passage du courant imposé par le circuit ne peut se faire qu'au travers d'une augmentation du champ réduit et donc de la tension plasma. C'est pourquoi pour des densités de chlore plus importantes, on observe l'apparition d'un autre pic de tension.

### V.1.3 Espèces chargées

Dans notre modèle cinétique nous avons pris en compte deux types d'espèces chargées distinctes à savoir les espèces chargées positivement ( $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Cl}_2^+$ ,  $\text{Kr}^+$ ,  $\text{Kr}_2^+$ ) et celles chargées négativement (électrons et  $\text{Cl}^-$ ).

#### a) Evolution avec la pression totale

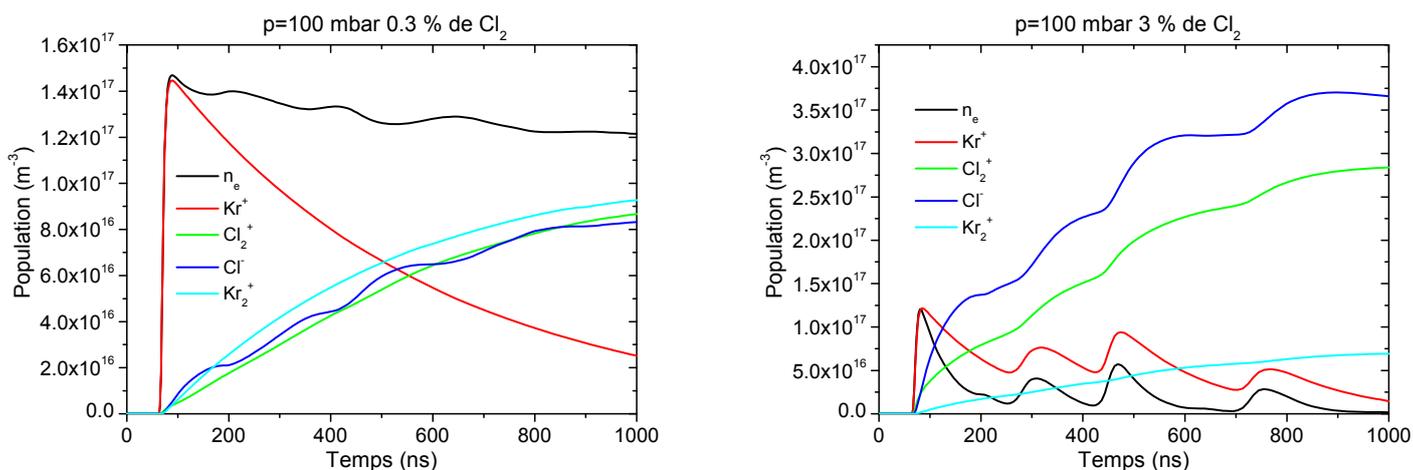
Sur la Figure 4-26, l'évolution des espèces chargées est présentée pour un pourcentage de chlore fixé à 1.5 % et pour deux pressions totales, 100 et 200 mbar. L'augmentation de la pression engendre une augmentation de la densité de l'ensemble des espèces chargées.



**Figure 4-26- Evolution de l'ensemble des espèces chargées p=100mbar (à gauche) p=200mbar (à droite) 1.5% de Cl<sub>2</sub>**

b) Evolution avec le pourcentage de chlore

Sur la Figure 4-27, l'évolution des espèces chargées est présentée pour une pression totale de 100 mbar et deux pourcentages de chlore distincts à savoir 0.3 et 3 % respectivement. Avec l'augmentation de la densité de chlore, la production d'ions du chlore augmente. L'ion  $\text{Cl}^-$  devenant même l'espèce majoritaire chargée négativement. La population des ions du krypton est peu influencée par le pourcentage de chlore.

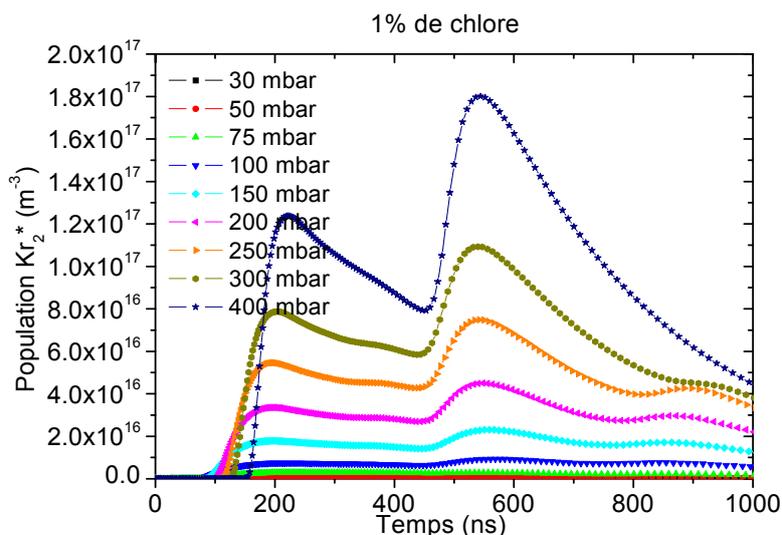


**Figure 4-27- Evolution de l'ensemble des espèces chargées 0.3 % (à gauche) et 3 % de chlore (à droite) p=100 mbar**

V.1.4 Production de l'excimère  $\text{Kr}_2^*$

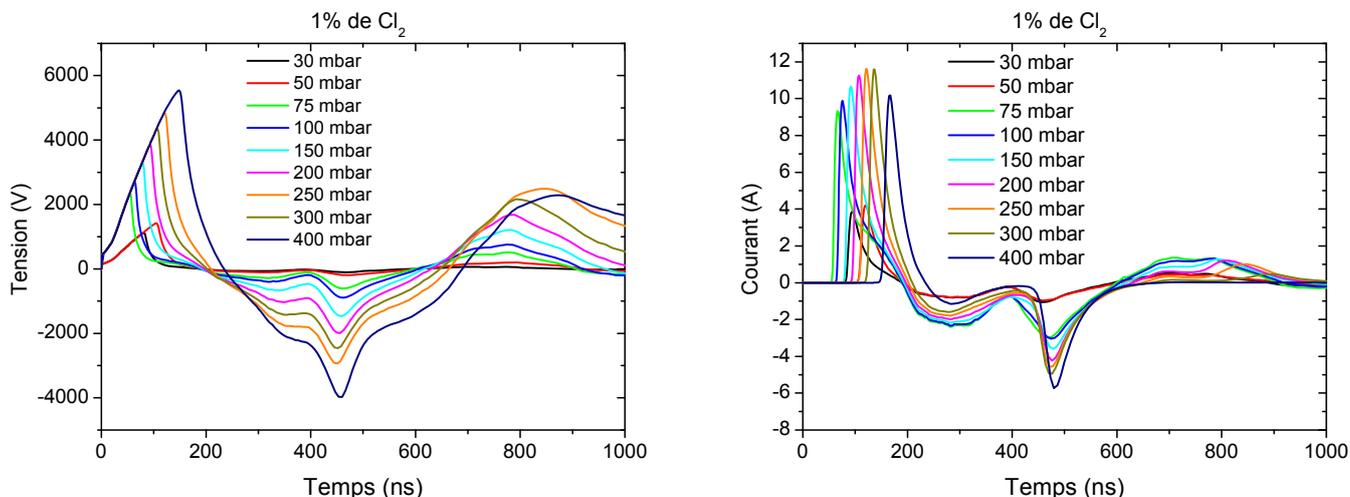
L'évolution avec la pression totale et le pourcentage de chlore de l'excimère de krypton  $\text{Kr}_2^*$  est présentée dans cette partie.

L'évolution de  $\text{Kr}_2^*$  avec la pression totale pour un pourcentage de chlore fixe de 1 % est présentée sur la Figure 4-28. Avec l'augmentation de la pression totale la population de  $\text{Kr}_2^*$  augmente. La réaction de formation de l'excimère est une réaction à trois corps dépendant du carré de la pression de krypton, c'est pourquoi sa densité est très dépendante de la pression totale.



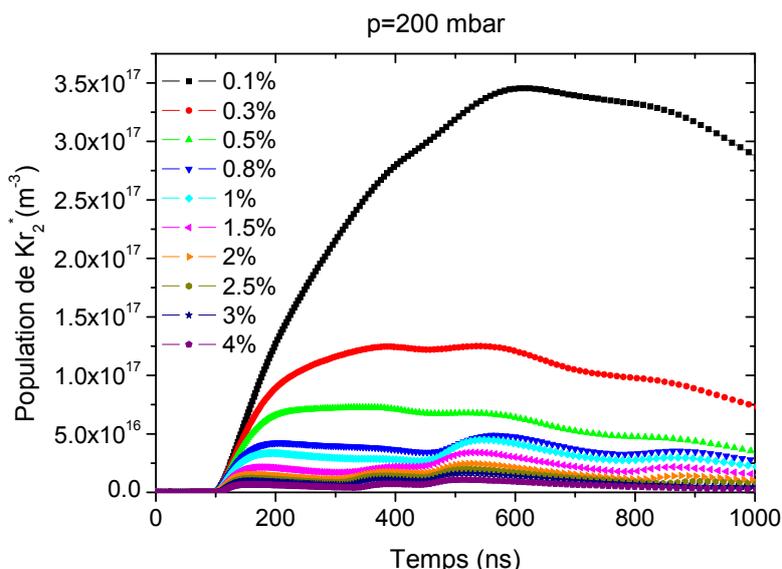
**Figure 4-28-Evolution de la population de l'excimère  $Kr_2^*$  en fonction de la pression totale pour 1% de chlore**

Pour les pressions plus élevées la remontée importante de la densité de  $Kr_2^*$  à 550 ns correspond à une production supplémentaire des atomes de  $Kr^*$  lors des seconds pics de courant et de tension observés sur la Figure 4-29.



**Figure 4-29-Courbes de tension (à droite) et de courant (à gauche) de décharge en fonction de la pression totale pour 1% de chlore**

Sur la Figure 4-30, on observe l'évolution de la densité de  $Kr_2^*$  avec le pourcentage de chlore pour une pression totale de 200 mbar. Avec l'augmentation de la densité de chlore la population de  $Kr_2^*$  chute rapidement.

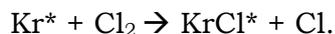


**Figure 4-30- Evolution de la population de l'excimère  $Kr_2^*$  en fonction du pourcentage de chlore pour une pression de 200 mbar**

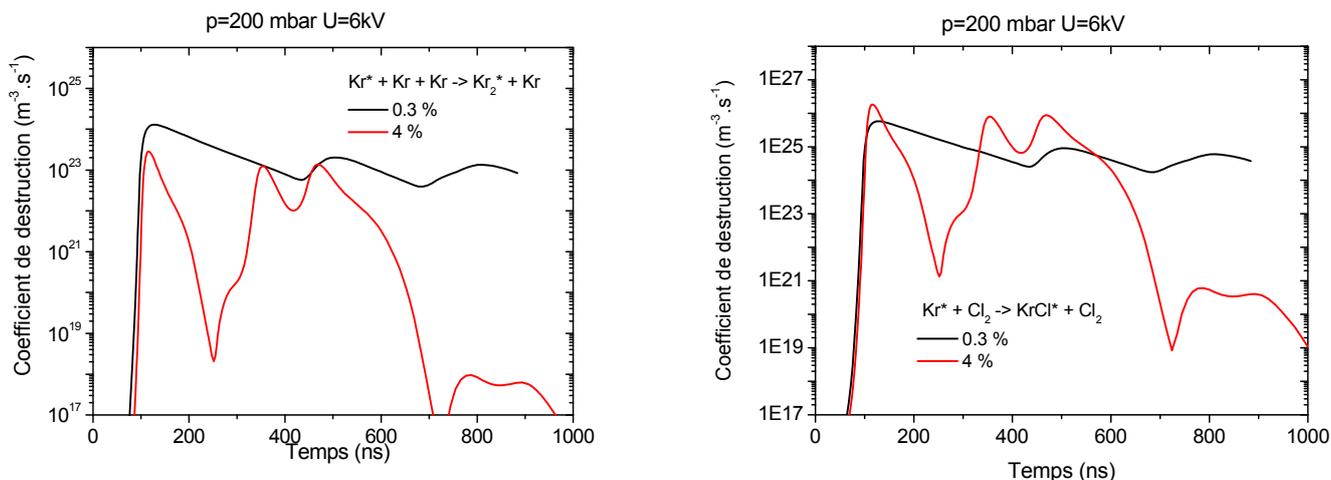
L'excimère  $Kr_2^*$  est produit par réaction à trois corps avec le krypton excité :



Sa formation dépend donc fortement de la population de l'état  $Kr^*$  qui est aussi dépeuplé lors de la formation de l'exciplexe  $KrCl^*$  par la réaction de harpooning :



Sur la Figure 4-31, les deux coefficients de destruction de  $Kr^*$  sont présentés pour deux valeurs du pourcentage de chlore 0.3 et 4 % (la formation de  $Kr_2^*$  (à gauche) et celle de  $KrCl^*$  (à droite)). Avec l'augmentation de la densité de chlore, la formation de l'exciplexe  $KrCl^*$  augmente alors que celle de l'excimère  $Kr_2^*$  décroît. Ceci explique l'effet observé, à savoir, la diminution de la population de  $Kr_2^*$  avec l'augmentation du pourcentage de chlore.

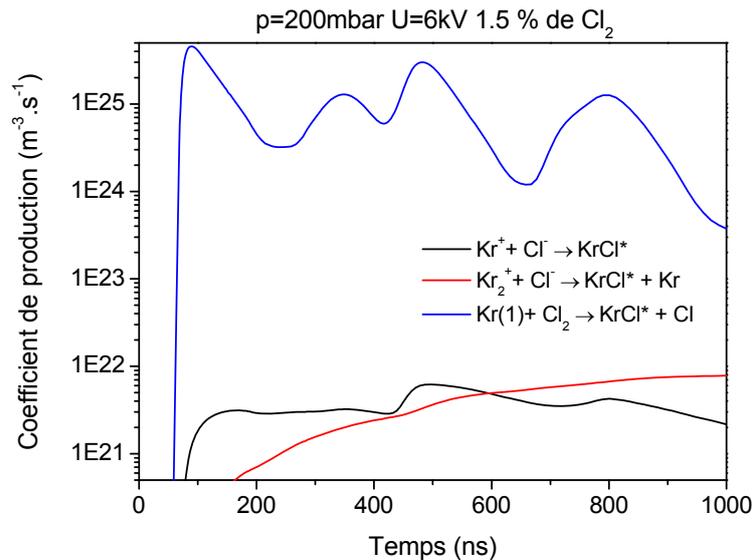


**Figure 4-31- Evolution des coefficients de destruction de  $Kr^*$  en fonction du pourcentage de chlore (0.3 et 4 %)**

### V.1.5 Optimisation de l'émission de $\text{KrCl}^*$

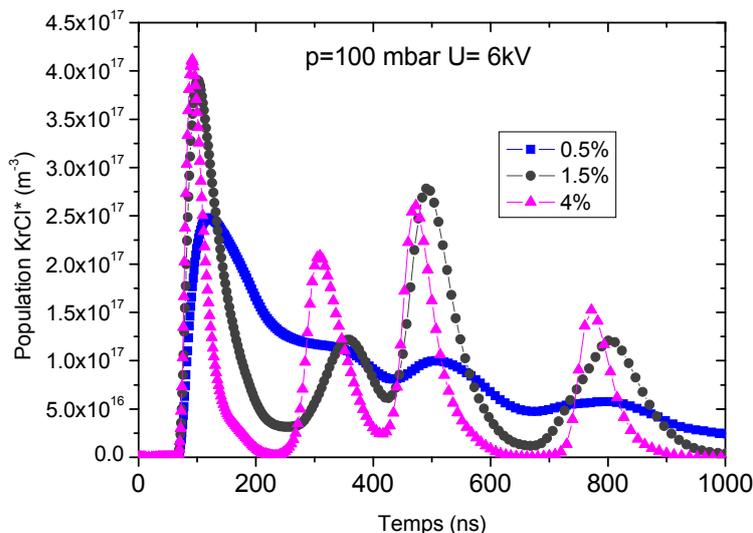
Dans cette partie les conditions optimales de production de  $\text{KrCl}^*$  sont recherchées. La première chose à analyser est la contribution des diverses réactions à la formation de  $\text{KrCl}^*$ . Sur la Figure 4-32, la contribution de l'ensemble des processus de création de  $\text{KrCl}^*$  est présentée dans le cas d'une décharge à 200 mbar contenant 1.5% de chlore. Il est très clairement visible que la réaction majoritaire est le harpooning.

Ceci est vrai pour toutes les conditions de notre étude.



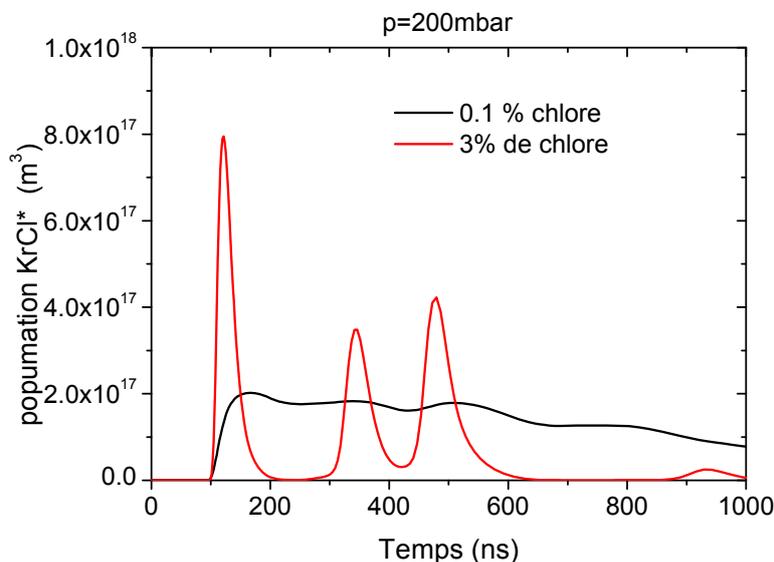
**Figure 4-32-Comparaison de l'influence des différents processus de création de  $\text{KrCl}^*$  pour une décharge à 200 mbar contenant 1.5 % de  $\text{Cl}_2$**

Il est ensuite intéressant de comparer pour une pression totale fixe l'influence du pourcentage de chlore sur l'évolution temporelle de  $\text{KrCl}^*$ . Sur la Figure 4-33, la pression est fixée à 100 mbar, la tension maximale appliquée vaut 6 kV, et on observe trois pourcentages de chlore différents 0.5, 1.5 et 4 %. La remarque principale est que la variation temporelle de la densité de  $\text{KrCl}^*$  est une fonction très sensible du pourcentage de chlore. Pour des faibles pourcentages de  $\text{Cl}_2$ , la population de  $\text{KrCl}^*$  relaxe lentement alors que pour des pourcentages élevés, la relaxation est beaucoup plus rapide, ce qui entraîne une modulation de la population qui se corrèle à l'évolution temporelle du courant et de la tension de décharge. Ceci est valable pour l'ensemble des pressions d'étude.



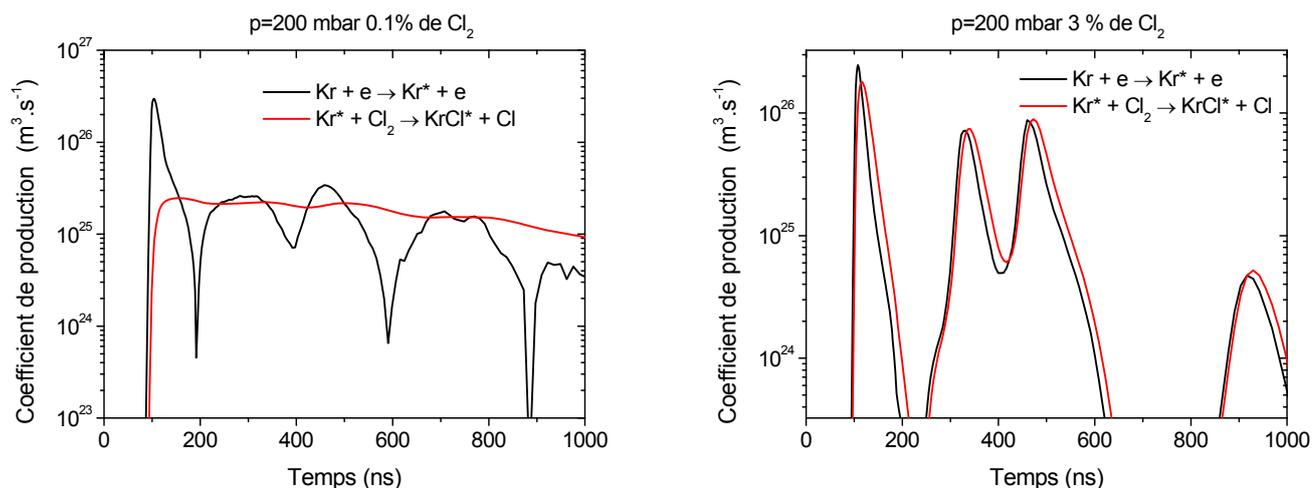
**Figure 4-33-Evolution de la population de KrCl\* en fonction du pourcentage de chlore pour p=100 mbar et U=6 kV**

Sur la Figure 4-34 est présentée l'évolution de la population de KrCl\* pour une pression totale de 200 mbar et deux pourcentages de chlore respectivement 0.1 et 3 %.



**Figure 4-34-Evolution de la population de KrCl\* pour une pression totale de 200 mbar et une tension appliquée de 6 kV en fonction du pourcentage de chlore 0.1 (noir) et 3 % (rouge)**

La réaction principale de formation de KrCl\* est le harpooning :  $\text{Kr}^* + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KrCl}^* + \text{Cl}$ . La production principale de Kr\*, est l'excitation par collisions électroniques depuis l'état fondamental. Sur la Figure 4-35, les coefficients principaux de Kr\* et de KrCl\* sont présentés pour 0.1 % de Cl<sub>2</sub> (à gauche) et 3 % (à droite).



**Figure 4-35-Evolution des coefficients de production principaux de Kr\* et de KrCl\* en fonction du pourcentage de chlore 0.1 % (à gauche) et 3 % (à droite) pour p=200 mbar**

La production de Kr\* suit l'évolution du champ, alors que celle de KrCl\* est très dépendante de la concentration de chlore. La population de KrCl\* suit l'évolution de ce coefficient de production. A bas pourcentage de chlore, la production de KrCl\* est plus longue qu'à fort pourcentage. Le temps de production de KrCl\* est inversement proportionnel à la concentration de chlore. C'est pourquoi la relaxation de sa population est plus rapide à 3 % de chlore qu'à 0.1 %.

L'augmentation du pourcentage de chlore induit simultanément une augmentation de la densité crête de KrCl\* et une augmentation de la relaxation de la population. On voit également que l'augmentation de la densité de Cl<sub>2</sub> induit une augmentation des pics secondaires d'émission correspondant aux pics de courant et de tension de décharge. Nous allons ainsi pouvoir observer deux paramètres distincts pour l'optimisation de KrCl\*, la puissance crête du premier pic d'émission et l'énergie rayonnée pendant toute la durée de l'impulsion. C'est cette énergie que nous pourrions comparer aux résultats expérimentaux.

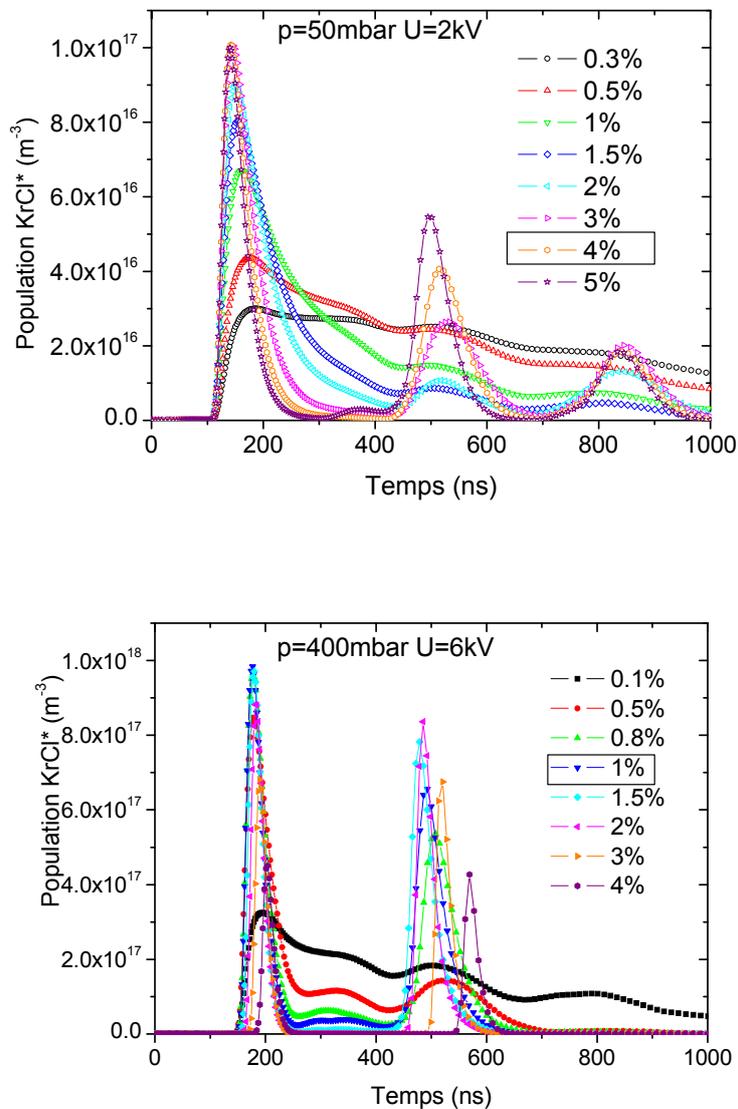
Tout d'abord, on s'intéresse à l'évolution de la puissance crête. La pression d'étude varie de 30 à 500 mbar et on recherche le pourcentage de chlore qui donne pour chaque pression la puissance crête la plus élevée. Dans le Tableau 4-4, le pourcentage de chlore optimal et la pression partielle correspondante sont indiqués.

Pression totale (mbar)	Pourcentage optimal	Pression partielle optimale (mbar)
30	7%	2.1
50	4%	2
75	3%	2.25
100	2.7%	2.7
150	2%	3
200	1.5%	3

250	1.5%	3.75
300	1.2%	3.6
400	1%	4
500	0.5%	2.5

**Tableau 4-4-Pourcentage et pression partielle optimale de chlore pour différente pression**

Dans ce tableau, on voit très clairement apparaître que selon la pression d'étude le pourcentage optimal d'émission est très différent. En revanche, si on observe l'évolution de la pression partielle de chlore, l'optimum reste quasiment toujours le même entre 2 et 4 mbar. C'est donc ce paramètre qui semble le plus pertinent pour optimiser l'émission de la raie de KrCl\*.



**Figure 4-36-Evolution de la population de KrCl\* en fonction du pourcentage de chlore pour p=50 mbar (en haut) et p=400 mbar (en bas)**

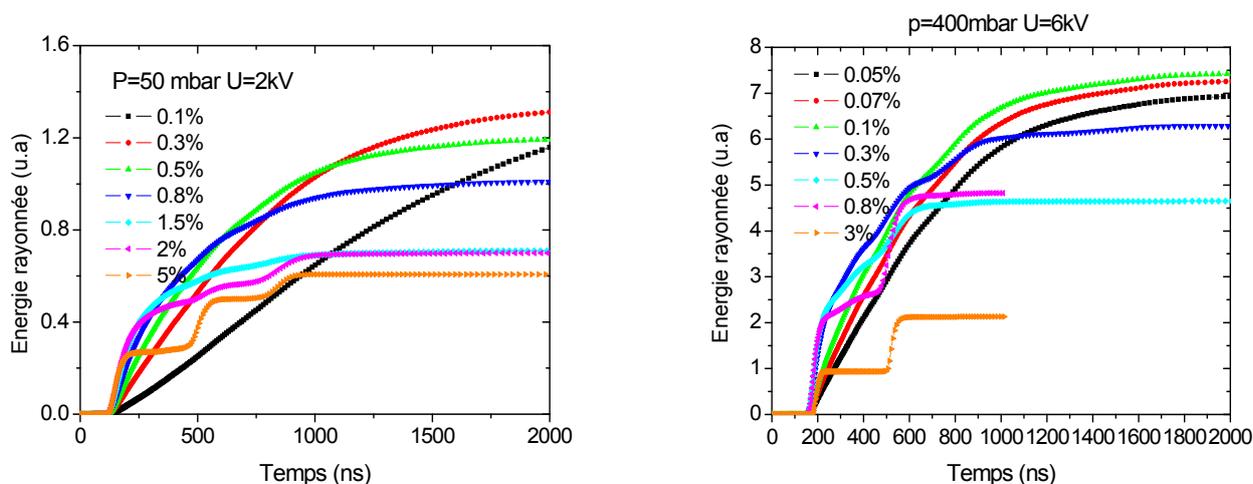
Sur la Figure 4-36, l'évolution de la population de  $KrCl^*$  en fonction du pourcentage de chlore pour deux pressions différentes (50 et 400 mbar respectivement) est présenté. Il apparaît bien qu'avec l'augmentation de la pression le pourcentage optimal de chlore diminue.

Nous allons maintenant réaliser une étude similaire mais cette fois-ci en fonction de l'énergie émise pendant toute la durée de l'impulsion lumineuse.

Pression totale (mbar)	Pourcentage optimal	Pression partielle optimale (mbar)
30	0.6%	0.18
50	0.4%	0.2
75	0.3%	0.25
100	0.3%	0.3
150	0.25%	0.375
200	0.2%	0.4
250	0.15%	0.375
300	0.1%	0.3
400	0.1%	0.4
500	0.08%	0.4

**Tableau 4-5-Pourcentage et pression partielle optimale de chlore pour différente pression totale**

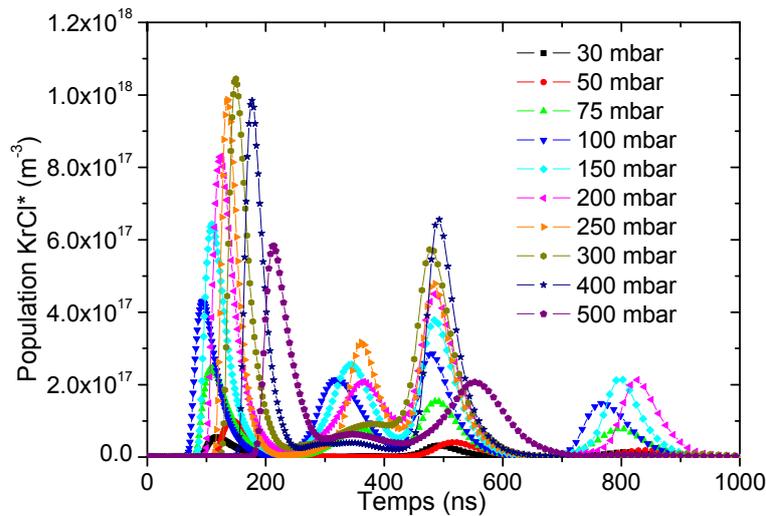
Les résultats sont présentés dans le Tableau 4-5. Il apparaît comme dans le cas de la puissance crête que le paramètre clé de l'optimisation est la pression partielle de chlore est non le pourcentage. L'optimum de pression partielle est situé entre 0.2 et 0.4 mbar c'est-à-dire pour des pressions plus faibles que dans le cas de l'évolution des puissances crêtes. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à faible pression partielle de chlore, le rallongement de la durée d'impulsion est beaucoup plus importante que la diminution de la puissance crête.



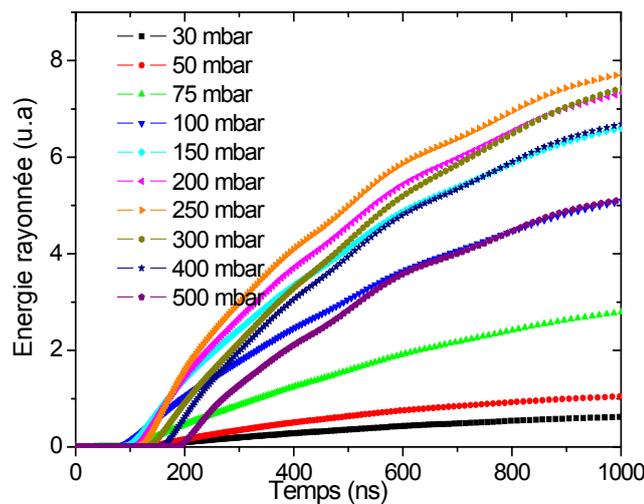
**Figure 4-37-Evolution de l'énergie rayonnée par  $KrCl^*$  en fonction du pourcentage de chlore pour  $p=50$  mbar et  $p=400$  mbar**

Sur la Figure 4-37, un exemple d'évolution de l'énergie rayonnée par  $\text{KrCl}^*$  en fonction du pourcentage de chlore pour deux pressions différentes (50 et 400 mbar respectivement) est présenté. Il apparaît bien qu'avec l'augmentation de la pression le pourcentage optimal de chlore diminue.

Après avoir observé l'influence du chlore moléculaire sur l'émission de  $\text{KrCl}^*$ , nous allons étudier l'influence de la pression totale. Pour cela, on va se placer dans les conditions de pression partielle optimale et rechercher les meilleures conditions de pression totale.



**Figure 4-38-Evolution de la population  $\text{KrCl}^*$  en fonction de la pression totale pour la densité de chlore optimale correspondant à chaque pression**



**Figure 4-39-Evolution de l'énergie rayonnée par  $\text{KrCl}^*$  en fonction de la pression totale pour la densité de chlore optimale correspondant à chaque pression**

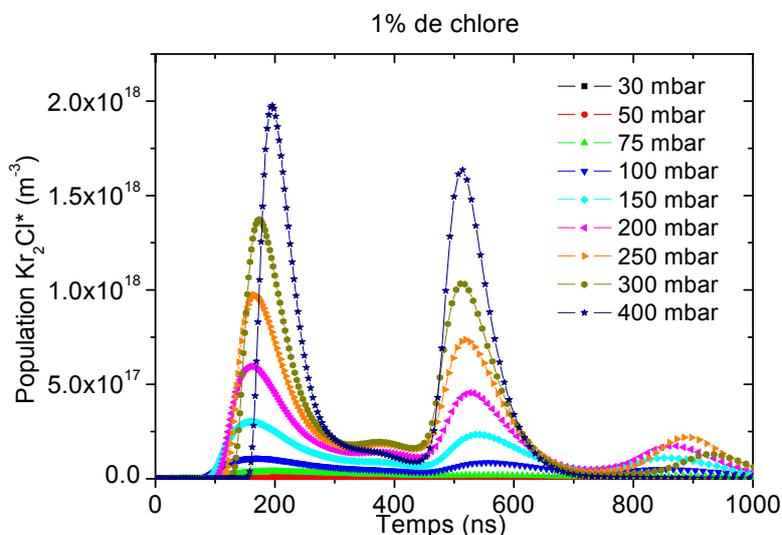
La Figure 4-38, représente l'évolution du premier pic de création et montre que la meilleure pression totale se situe pour une valeur intermédiaire de 300 mbar.

Sur la Figure 4-39, l'évolution de la puissance rayonnée en fonction de la pression est présentée. Dans ce cas aussi, la pression optimale est intermédiaire. Elle se situe à 250 mbar : qu'on s'intéresse à l'optimisation de la puissance crête ou de l'énergie rayonnée, des pressions totales de l'ordre de 300 mbar sont donc des pressions recommandables

Dans la partie suivante, nous allons présenter l'évolution du trimère  $\text{Kr}_2\text{Cl}^*$  qui est produit à partir de l'exciplexe  $\text{KrCl}^*$ , et dont la formation constitue une voie de perte pour celui-ci.

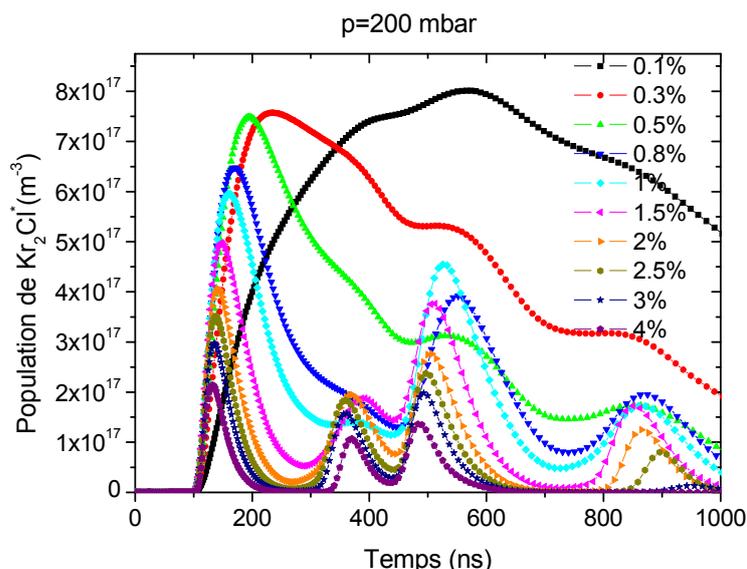
### V.1.6 Production de l'excimère $\text{Kr}_2\text{Cl}^*$

Sur la Figure 4-40, l'évolution de la population du trimère  $\text{Kr}_2\text{Cl}^*$  en fonction de la pression totale pour un pourcentage de chlore de 1 % est présentée. Avec l'augmentation de la pression, la population croît. Comme dans le cas de l'excimère la réaction de formation de cette molécule est une réaction à trois corps :  $\text{KrCl}^* + \text{Kr} + \text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_2\text{Cl}^* + \text{Kr}$  dont le taux de production est dépendant du carré de la pression. Ceci explique l'augmentation de la population du trimère avec la pression totale.

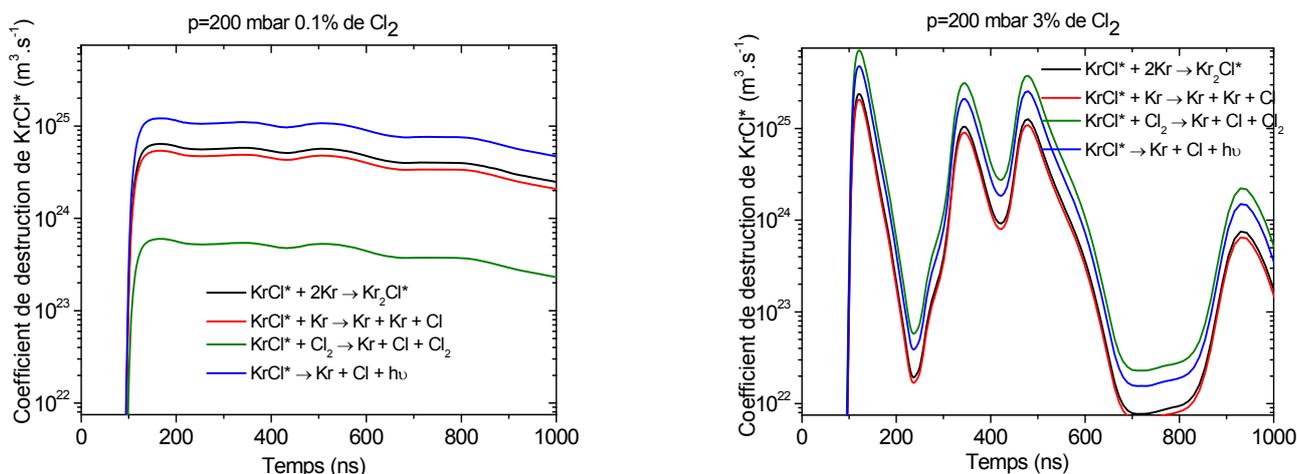


**Figure 4-40- Evolution de la population de l'excimère  $\text{Kr}_2\text{Cl}^*$  en fonction de la pression totale pour 1% de chlore**

L'évolution de la population du trimère avec le pourcentage de chlore pour une pression de 200 mbar est présentée sur la Figure 4-41. Avec l'augmentation de la densité de chlore, la population de  $\text{Kr}_2\text{Cl}^*$  diminue.



**Figure 4-41- Evolution de la population de l'excimère  $Kr_2Cl^*$  en fonction du pourcentage de chlore pour une pression de 200 mbar**



**Figure 4-42- Evolution de la destruction de l'exciplexe  $KrCl^*$  en fonction du pourcentage de chlore (0.1 et 3 %) pour une pression totale de 200 mbar**

Sur la Figure 4-42, l'ensemble des réactions de perte de  $KrCl^*$  sont présentées pour 2 valeurs de pourcentage de chlore 0.1 et 3 %. A bas pourcentage de chlore la réaction principale de perte est la désexcitation radiative, la seconde réaction est la formation du trimère :  $KrCl^* + 2 Kr \rightarrow Kr_2Cl^* + Kr$ .

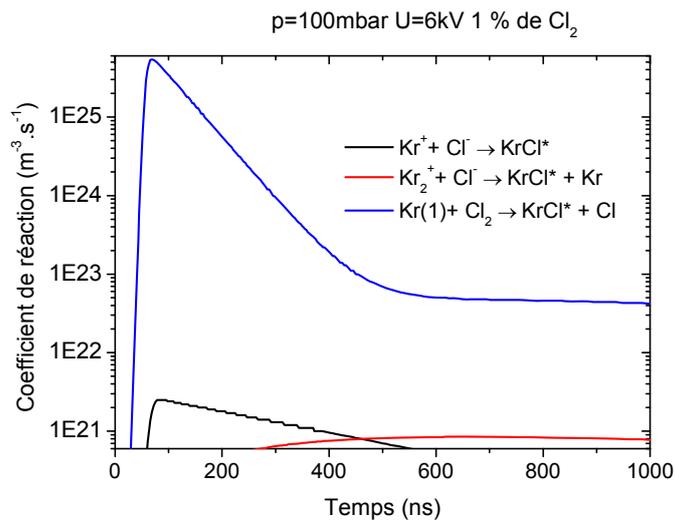
Avec l'augmentation du pourcentage de chlore la réaction principale est la désexcitation radiative par le chlore moléculaire :  $KrCl^* + Cl_2 \rightarrow Kr + Cl + Cl_2$ .

La population du trimère diminue donc avec l'augmentation de la densité de chlore puisque l'espèce source  $KrCl^*$  est dépeuplé principalement par une autre voie (quenching par  $Cl_2$ ) que celle de formation du trimère.

## V.2 Etude du modèle en décharge photodéclenchée

Dans le cas de la décharge photodéclenchée, nous n'allons pas réaliser une étude complète mais nous intéresser principalement à l'évolution de  $\text{KrCl}^*$  avec la pression totale et le pourcentage de chlore.

Sur la Figure 4-43, la contribution de l'ensemble des processus de création de  $\text{KrCl}^*$  est présentée dans le cas d'une décharge à 100 mbar contenant 1% de  $\text{Cl}_2$ . Comme dans le cas de l'étude en DBD, la voie principale de création est le harpooning. Cette voie de peuplement domine pour toutes les conditions étudiées.



**Figure 4-43-Comparaison de l'influence des différents processus de création de  $\text{KrCl}^*$  pour une décharge à 100 mbar contenant 1 % de  $\text{Cl}_2$**

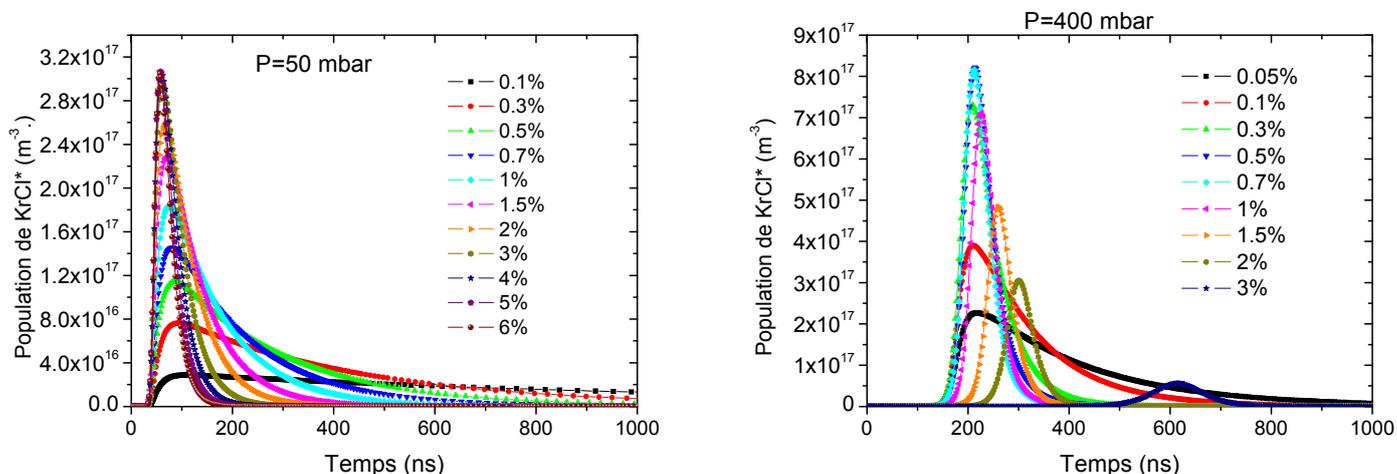
Nous allons maintenant rechercher l'optimisation de la puissance crête du pic d'émission. Les valeurs optimales de pourcentage et de pression partielle de chlore sont présentées dans le Tableau 4-6.

Pression totale (mbar)	Pourcentage optimal	Pression partielle optimale (mbar)
30	6	1.8
50	5	2.5
75	4	3
100	3	3
150	1.5	2.25
200	1.5	3
300	1	3
400	0.5	2

**Tableau 4-6- Pourcentage et pression partielle optimale de chlore pour différente pression totale**

Selon la pression d'étude, le pourcentage de chlore varie, en revanche la pression partielle de chlore dans le mélange est constante entre 2 et 3 mbar. Le paramètre clé pour l'optimisation est donc, comme dans le cas de la DBD, la pression partielle de chlore.

Sur la Figure 4-44, des exemples d'évolution de la population de  $\text{KrCl}^*$  en fonction du pourcentage de chlore sont présentés pour deux pressions différentes (50 et 400 mbar). Il est clairement visible que l'augmentation de la pression induit une diminution du pourcentage optimal.



**Figure 4-44-Evolution de la population de  $\text{KrCl}^*$  en fonction du pourcentage de chlore pour  $p=50$  mbar (à gauche) et  $p=400$  mbar (à droite)**

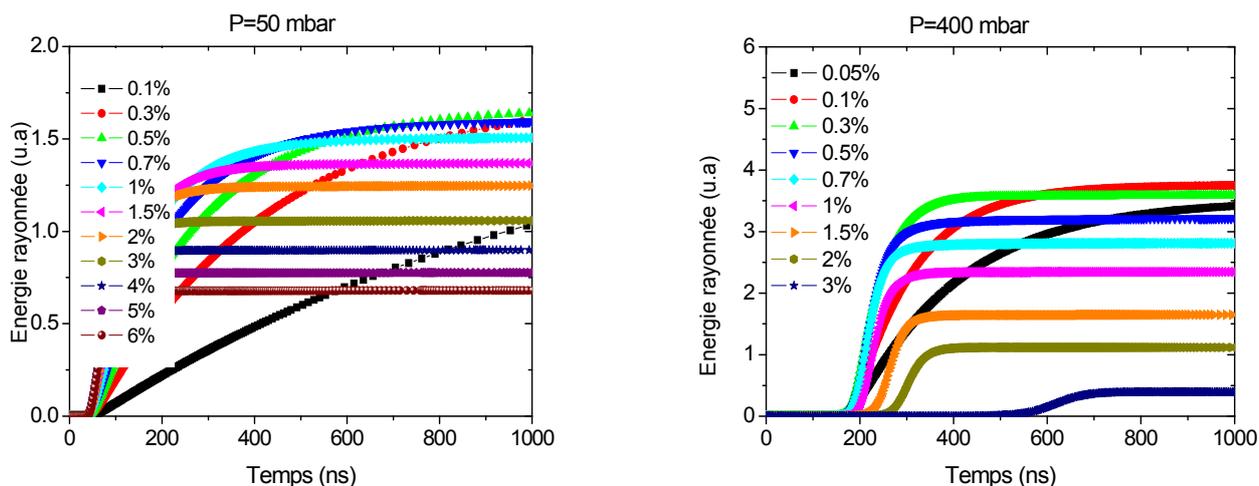
Sur cette figure, il est également visible que l'évolution temporelle de  $\text{KrCl}^*$  est fortement dépendante du pourcentage de chlore, nous allons, dans ce qui suit, rechercher le pourcentage de chlore optimal de l'énergie rayonnée sur toute une impulsion.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 4-7. L'optimum correspond à la pression partielle de chlore présente dans le mélange et non au pourcentage, sa valeur se situe entre 0.2 et 0.4 mbar. Cette valeur est plus basse que celle permettant d'optimiser la puissance crête.

Pression totale (mbar)	Pourcentage optimal	Pression partielle optimale (mbar)
30	0.7	0.21
50	0.5	0.25
75	0.4	0.3
100	0.3	0.3
150	0.3	0.4
200	0.2	0.4
300	0.1	0.3
400	0.1	0.4

**Tableau 4-7- Pourcentage et pression partielle optimale de chlore pour différente pression totale**

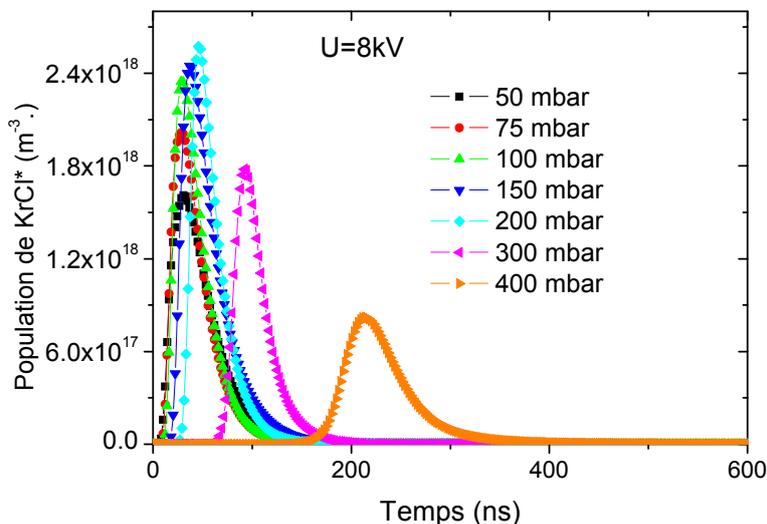
Sur la Figure 4-45, des exemples d'énergie rayonnée par  $\text{KrCl}^*$  sur toute une impulsion pour deux pressions 50 et 400 mbar sont présentées. Avec l'augmentation de la pression totale, le pourcentage de chlore optimal diminue.



**Figure 4-45- Evolution de l'énergie rayonnée par KrCl\* en fonction du pourcentage de chlore pour p=50 mbar (à gauche) et 400 mbar (à droite)**

L'ensemble de ces observations est cohérent avec celles effectuées dans le cas de la DBD.

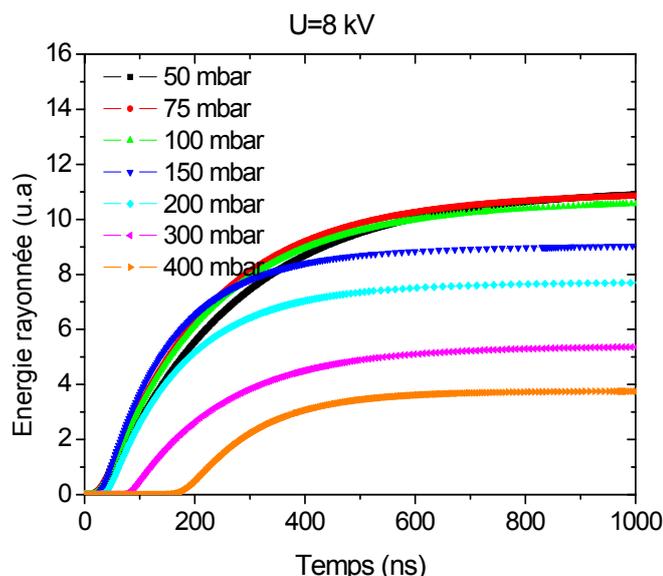
Dans ce qui suit, l'influence de la pression totale est recherchée. Pour cela, on se place pour chaque pression dans les conditions optimales de pression partielle.



**Figure 4-46- Evolution de la population KrCl\* en fonction de la pression totale pour la densité de chlore optimale correspondant à chaque pression**

Sur la Figure 4-46, l'évolution de la puissance crête est observée. Il est visible que la meilleure pression totale se situe pour une valeur de 200 mbar.

Sur la Figure 4-47, l'évolution de l'énergie rayonnée en fonction de la pression est présentée. Dans ce cas, la pression totale optimale est plus faible. Elle se situe entre 50 et 75 mbar.



**Figure 4-47- Evolution de l'énergie rayonnée par KrCl\* en fonction de la pression totale pour la densité de chlore optimale correspondant à chaque pression**

#### Conclusion du chapitre :

Le modèle réalisé pour la DBD présente, comme nous l'avons indiqué, quelques limitations qui imposent de rester critique envers les résultats obtenus. Cependant, nous pouvons retenir quelques informations intéressantes sur la cinétique du mélange de gaz. Ces résultats seront confrontés dans le chapitre 5 aux résultats expérimentaux. Le modèle de la décharge photodéclenchée donne des indications pour les décharges de type CBL.

Les résultats principaux à retenir de ces modèles sont les suivants :

- La réaction principale de formation de KrCl\* est le harpooning.
- La densité de chlore influence l'évolution temporelle de KrCl\*. La durée de production de KrCl\* est réduite avec l'augmentation du pourcentage de chlore.
- Le paramètre clé pour l'optimisation du rayonnement semble être la pression partielle de chlore.
- La pression partielle optimale correspondant à celle mesurée expérimentalement (énergie rayonnée sur toute une impulsion) se situe pour de faibles densités de chlore entre 0.2 et 0.4 mbar.
- En DBD, la pression optimale semble se situer autour de 250-300 mbar. En décharge photodéclenchée la pression optimale correspond à une pression plus faible située entre 50 et 75 mbar.
- En DBD, la génération importante d'ions négatifs du chlore engendre l'apparition de pics secondaires de tension et de courant.

Dans le chapitre suivant, l'ensemble des résultats expérimentaux sont présentés.

## **Chapitre 5: Etude expérimentale des matrices de microdécharges et des DBD**

---

**C**e chapitre présente l'ensemble des résultats expérimentaux, il est divisé en deux grandes parties. La première est consacrée à l'étude de l'initiation en parallèle de CBL et de MHCD en régime continu et impulsionnel. Dans le cas de l'étude en régime impulsionnel de l'imagerie résolue temporellement a permis de suivre très finement l'évolution du plasma sur une impulsion de tension et ainsi d'analyser l'initiation des décharges dans chaque microcavité.

La seconde partie est consacrée à l'étude du rayonnement dans l'ultraviolet émis par les décharges (matrice de CBL et DBD coaxiale), les diagnostics utilisés se composent de mesures de spectroscopie d'émission et de mesures de puissance. Les résultats présentés ont été confrontés à ceux prédits par le modèle présentés dans le précédent chapitre.

## I. Initiation des décharges dans des réseaux de CBL selon le type d'alimentation utilisée

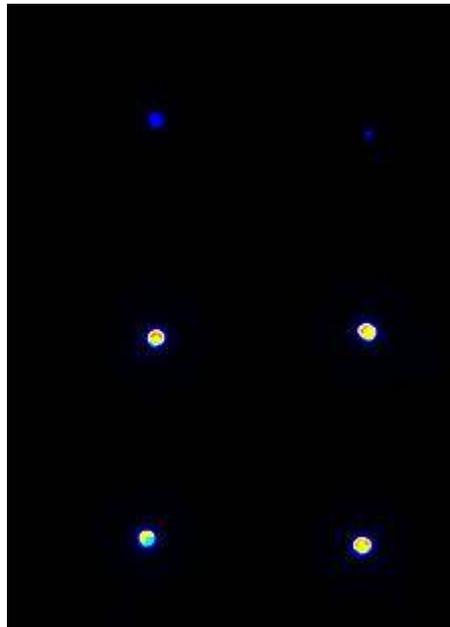
Nous allons comparer l'allumage des décharges selon le type d'alimentation utilisée (continue ou impulsionnelle). Les matrices de micro-décharges sont toutes de type CBL excepté la matrice de 169 microdécharges qui est composée de MHCD. Les images des décharges sont réalisées à l'aide de la caméra intensifiée présentée dans le chapitre 2. L'objectif utilisé est l'objectif macro.

### I.1 Etude en régime continu

L'ensemble des études en régime continu a été effectué dans de l'argon, le premier réacteur utilisé n'étant pas adapté à l'emploi de gaz corrosifs. Dans un second temps, un réacteur adapté à l'emploi de gaz corrosif a été réalisé, les études réalisées dans ce réacteur ont montré que la nature du gaz ne modifiait pas les caractéristiques observées pour les décharges.

Pour une première série d'expériences, la plaque utilisée est percée de 6 microcavités de diamètre 800  $\mu\text{m}$  séparées de 10 mm chacune, les électrodes sont en molybdène et le diélectrique est en alumine. L'épaisseur du diélectrique est de 1 mm et celui des électrodes de 150  $\mu\text{m}$ . Les trous sont répartis en 2 colonnes de 3 trous chacune.

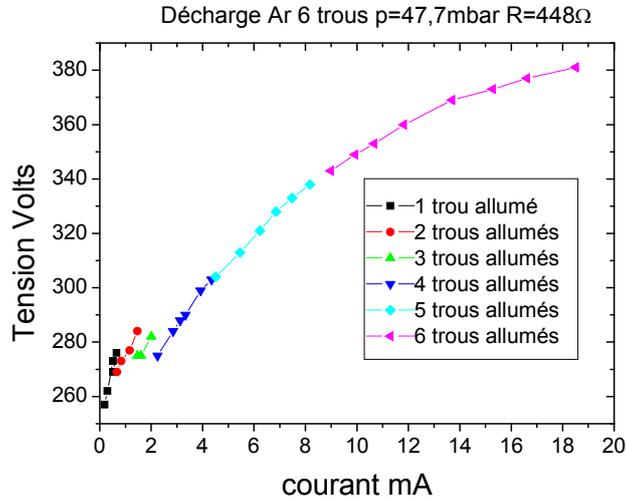
La face pleine est alimentée par une haute tension négative, cette face correspond donc à la cathode. On réalise les expériences en régulant le courant. Une image de la décharge est présentée sur la Figure 5-1. La répartition de l'intensité lumineuse n'est pas identique dans chaque microdécharge.



**Figure 5-1-Image de la décharge,  $p=48\text{mbar}$ , le diamètre des microcavités est de 800  $\mu\text{m}$  et la distance entre elles est de 10 mm**

Les figures présentées correspondent au cas d'une décharge effectuée pour une pression de 48 mbar, avec une résistance d'entrée de 450  $\Omega$ , et une capacité de 30

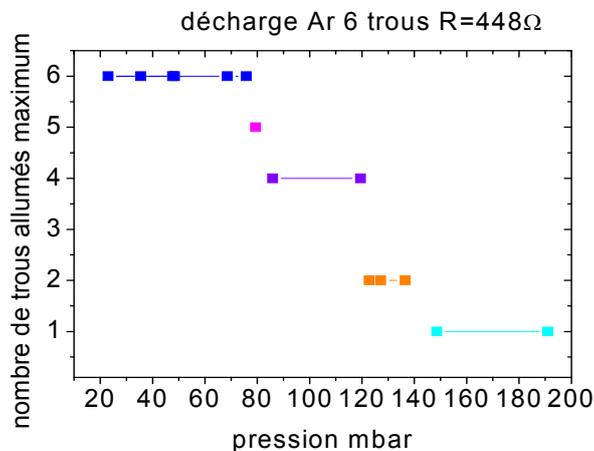
pF. L'allumage des 6 microdécharges s'effectue de façon individuelle, comme cela est visible sur la courbe de la Figure 5-2 qui représente la tension appliquée en fonction du courant.



**Figure 5-2-Caractéristique courant tension de la CBL 6 trous p=48mbar**

A l'allumage de chaque nouveau microplasma, une chute de la tension appliquée est observable. En effet avec l'augmentation du courant, le nombre de décharges individuelles initiées change et une redistribution du courant dans chaque cavité s'effectue. A l'allumage d'une nouvelle microdécharge, la surface disponible pour l'émission électronique augmente, donc la densité de courant baisse et la tension nécessaire pour passer cette densité de courant diminue. Cette observation est concordante avec l'étude faite en xénon par Zhu [V-1].

La Figure 5-3 présente le nombre maximal de microdécharges initiées en fonction de la pression totale. A partir de 80 mbar d'argon, il n'est plus possible de produire un plasma dans chaque microcavité. Pour des pressions supérieures à 140 mbar, un seul plasma est généré dans une microcavité.



**Figure 5-3-Nombre de microplasmas générés dans la "plaque de 6 cavités " en fonction de la pression**

Le nombre de microcavités a été augmenté en réalisant une matrice de 19 cavités d'un diamètre de 800  $\mu\text{m}$  séparées de 5 mm. Les épaisseurs des électrodes et du diélectrique n'ont pas varié. La caractéristique courant-tension (dans le cas d'une pression de 50 mbar, avec une résistance d'entrée pour l'ensemble des micro-trous de 1.5 k $\Omega$ ) est présentée sur la Figure 5-4, ainsi que les images intégrées sur 100 ms des décharges correspondantes. Cette figure montre que l'augmentation du courant entraîne l'initiation successive des plasmas à l'intérieur des micro-cavités.

Quand un plasma est initié dans une nouvelle microcavité, la redistribution du courant total de décharge induit une caractéristique électrique en forme de dent de scie, comme nous l'avons déjà vu pour la matrice de 6 CBL. Pour des courants inférieurs à 8 mA, la pente de la caractéristique courant-tension entre deux initiations de décharges successives est très raide. Cela permet un fonctionnement de plusieurs microdécharges en parallèle même en l'absence d'un ballast résistif individuel. Les décharges initiées dans ces conditions expérimentales sont très stables. Pour des courants supérieurs à 8 mA, la courbe devient plus plate et pour des courants supérieurs à 10 mA la décharge devient instable, et ce malgré le fait que la lumière reste confinée dans les différentes cavités. Un phénomène de "clignotement" de la lumière et des instabilités apparaissent. Dans ces conditions expérimentales, il a été possible d'initier au maximum 11 plasmas sur les 19 possibles.

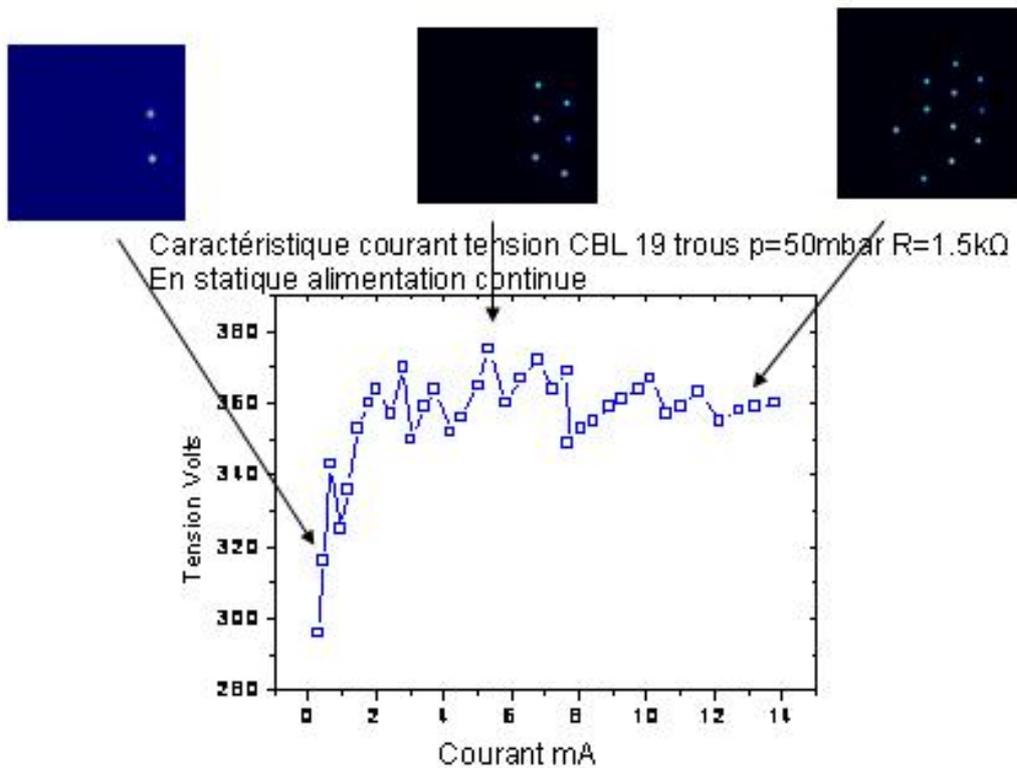
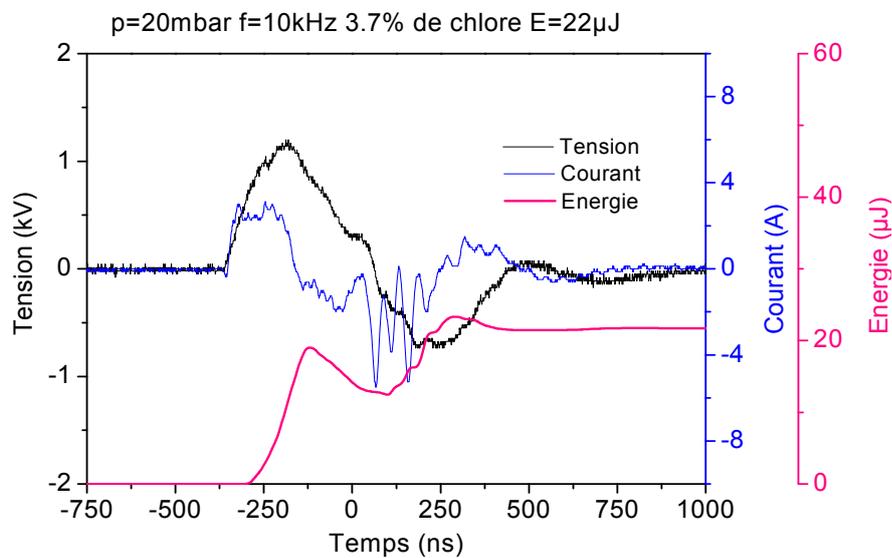


Figure 5-4-Caractéristique courant-tension pour p=50 mbar R=1.5 k $\Omega$

L'utilisation de décharges fonctionnant en continu ne permet pas d'initier un grand nombre de microdécharges en parallèle. Pour augmenter le nombre de microcavités dans lesquelles un plasma peut être initié, nous avons testé un autre type d'excitation, en utilisant l'alimentation impulsionnelle présentée dans le second chapitre.

Dans le paragraphe suivant, nous allons donc présenter les résultats obtenus avec cette alimentation. Sur la Figure 5-5, la caractéristique électrique obtenue avec ce type d'alimentation est rappelée pour une décharge en mélange krypton chlore à 20 mbar de pression totale, et 3.7 % de  $\text{Cl}_2$ . La tension appliquée est représentée en noir, le courant en bleu et l'énergie par impulsion en rose.

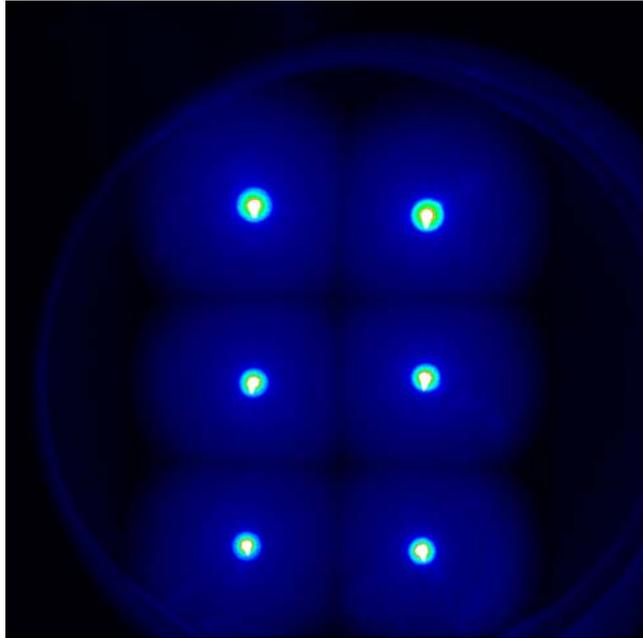


**Figure 5-5-Caractéristique électrique d'une matrice de 6 CBL fonctionnant avec une pression totale de 20 mbar avec 3.7 % de  $\text{Cl}_2$  et  $E=22\mu\text{J}$**

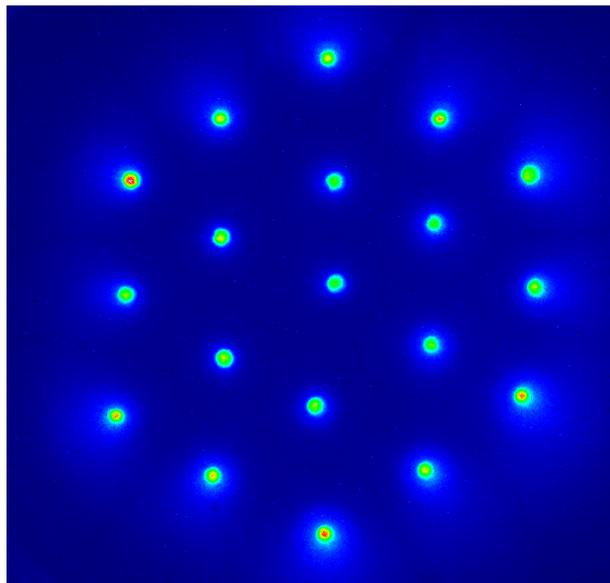
## I.2 Etude en régime impulsionnel

L'étude en régime impulsionnel est réalisée avec les mêmes microdécharges qu'en régime continu, à savoir l'association de 6 et 19 CBL en parallèles. Pour toutes les mesures réalisées, la haute tension est reliée à la face pleine **sans aucune résistance de ballast**.

Des images de ces décharges sont respectivement représentées sur les Figure 5-6 et Figure 5-7. Les images ont été obtenues avec des temps d'exposition de 50 et 100 ms ce qui correspond respectivement à une intégration de la lumière émise par 800 (la décharge fonctionne à 16 kHz) et 1000 (la décharge fonctionne à 10 kHz) décharges successives.



**Figure 5-6- Image de la CBL de 6 microcavités.  $F=16$  kHz  $P=58.5$  mbar et  $E=105$   $\mu$ J, temps d'exposition 50 ms**



**Figure 5-7- Image de la CBL de 19 microcavités.  $F=10$  kHz  $P=50$  mbar et  $E=5800$   $\mu$ J, temps d'exposition 100 ms**

Ces figures mettent en évidence deux propriétés fondamentales des réseaux de microdécharges fonctionnant en régime impulsionnel :

- En utilisant une excitation impulsionnelle, un plasma est créé dans la totalité des microcavités et la distribution de l'intensité lumineuse paraît homogène. On observe aussi une expansion des plasmas sur l'électrode percée. Ceci montre qu'avec la forme d'impulsion utilisée, le régime de décharge ne correspond pas exactement au régime des CBL excitées en régime continu [V-2], [V-3]. Pour éclaircir

cette différence, des études d'imagerie résolue temporellement ont été effectuées et seront présentées ultérieurement.

- Les plasmas entourant chaque microcavité se repoussent mutuellement de telle sorte que pour chaque microdécharge la surface émise est limitée. Ceci doit conduire à une caractéristique courant tension positive et explique que le régime impulsif permette de produire des décharges stables sans ballast résistif individuel.

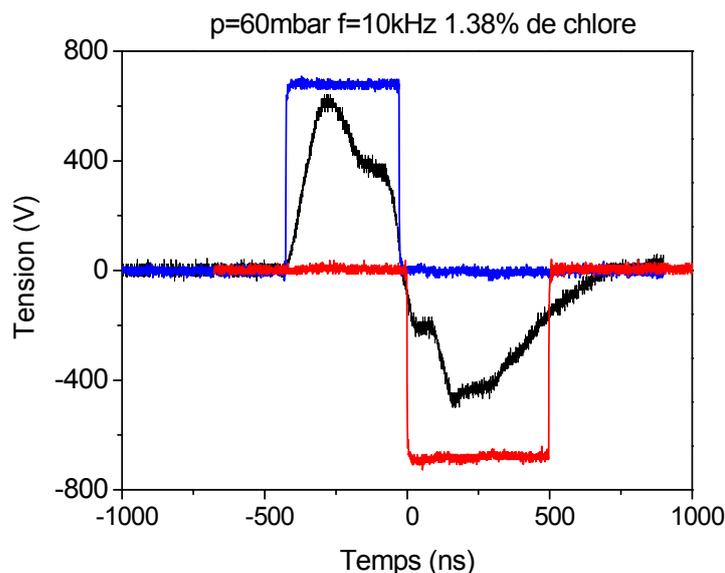
Dans la partie suivante, le temps d'ouverture de la caméra est réduit afin d'obtenir des informations permettant d'expliquer l'expansion du plasma sur l'électrode percée. La phase d'initiation du plasma dans les microdécharges a été observée.

## II. Imagerie de la décharge résolue en temps

Dans cette partie, nous avons réalisé de l'imagerie résolue en temps en synchronisant la porte de la caméra avec l'impulsion de tension. Pour ces mesures, nous avons utilisé l'objectif UV. Les expériences ont été réalisées en argon et en mélange krypton/chlore. Il est important de noter que les résultats dans les deux gaz sont concordants. Ainsi, nous ne présenterons ici que les résultats obtenus en mélange krypton/chlore.

### II.1 Comportement des décharges sur une impulsion

Pour observer le comportement du plasma durant chaque phase de l'impulsion de tension (polarité positive et polarité négative), le temps d'exposition a été réduit à 400 ns et la porte de la caméra ouverte au début de la partie positive, ou au moment où la tension s'inverse comme le montre la Figure 5-8.



**Figure 5-8-Signal de tension appliquée et porte de la caméra pendant la partie positive (bleu) et la partie négative (rouge)**

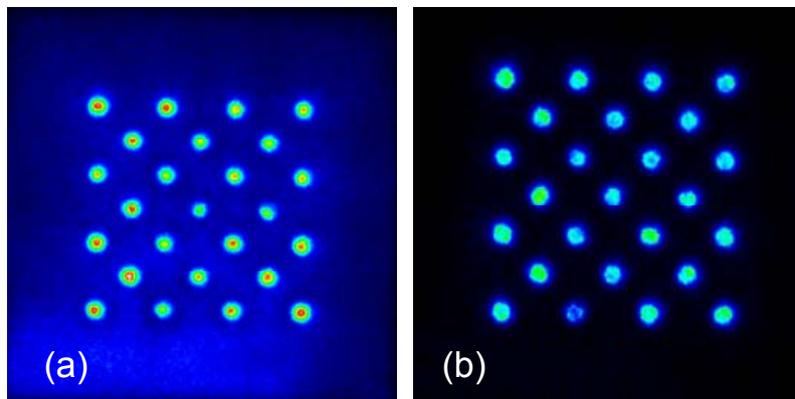
Dans la suite, nous allons observer les images correspondant à chaque partie selon que la haute tension est appliquée soit à la face pleine, soit à la face percée.

### II.1.1 Haute tension reliée à la face pleine

Tout d'abord, examinons le cas de la haute tension appliquée à la face pleine. La partie positive est représentée sur l'image (a) et la partie négative sur l'image (b) de la Figure 5-9.

Quand la polarité est positive, l'électrode percée fait office de cathode de la décharge, et dans ce cas, une expansion du plasma sur la surface de l'électrode est clairement visible. Ce comportement est similaire à celui de la face cathodique d'une Micro Hollow Cathode Discharge (MHCD) [V-4] fonctionnant en régime normal dans le cas d'une alimentation continue comme présenté dans le chapitre 1.

Quand la polarité s'inverse, l'électrode percée devient l'anode de la microdécharge, et comme le montre la Figure 5-9 (b), le plasma reste confiné dans les trous. Ce comportement est caractéristique d'une décharge de type CBL fonctionnant en régime continu [V-2]. Les images ont été prises avec le même réglage contraste/luminosité. Une pseudo-couleur noire indique l'absence d'émission lumineuse, une couleur bleue indique la présence d'un plasma.

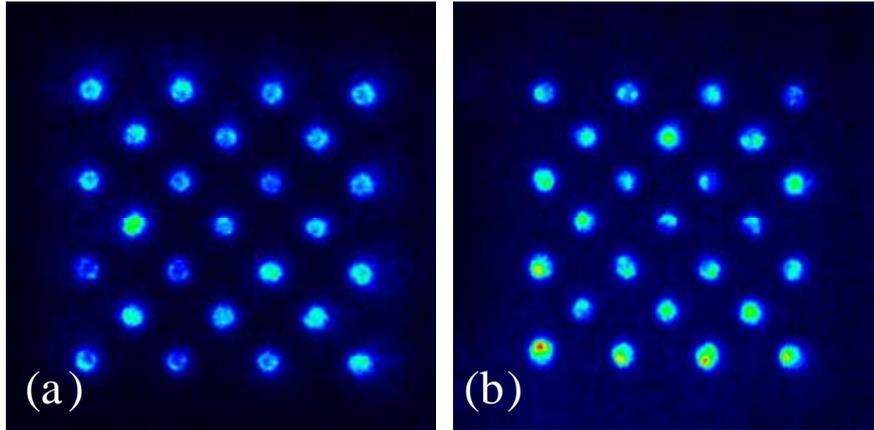


**Figure 5-9-Image de la décharge pendant la partie positive de l'impulsion (a) et la partie négative (b).**

### II.1.2 Haute tension reliée à la face percée

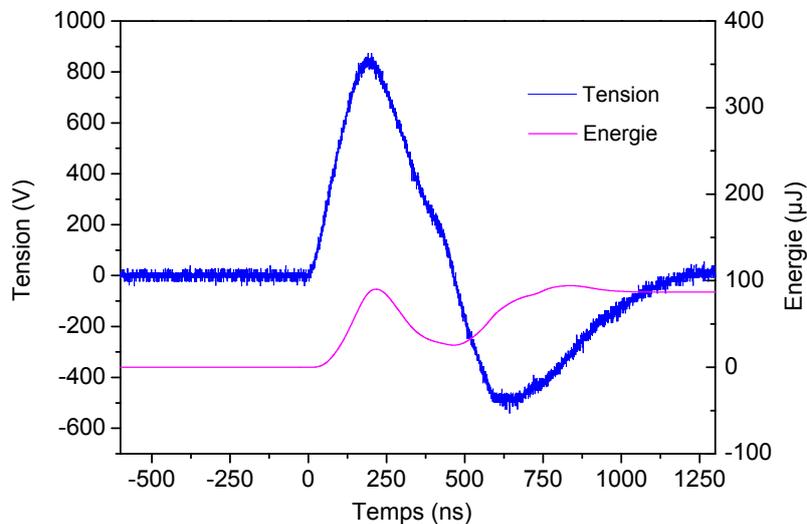
Si maintenant la haute tension est reliée à l'électrode percée, un comportement différent de la lumière émise est observé. Les images sont présentées sur la Figure 5-10 qui montre que :

- Pendant la phase positive (a) le plasma est confiné dans les micro-cavités (fonctionnement de type CBL).
- Pendant la polarité négative (b) le plasma s'étend sur l'électrode percée (fonctionnement de type MHCD).



**Figure 5-10-Image de la décharge pendant la partie positive de l'impulsion (a) et la partie négative (b)**

Pour ces mesures, nous avons utilisé un filtre interférentiel à 220 nm de manière à isoler l'émission de  $\text{KrCl}^*$ . Notons toutefois qu'un comportement analogue est observé lorsqu'on analyse la lumière totale émise par la plasma. Par intégration de l'intensité lumineuse reçue par les pixels de la caméra, nous pouvons calculer le rapport des intensités émises dans chacune de ces deux phases et la comparer au rapport correspondant de l'énergie électrique déposée dans le plasma, représentée sur la Figure 5-11.



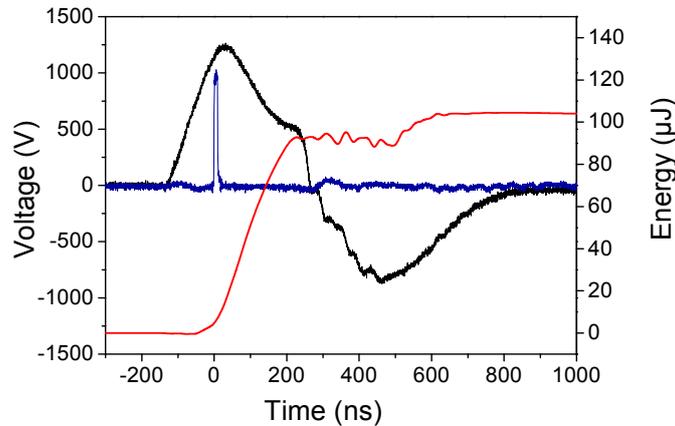
**Figure 5-11-Energie et tension de décharge correspond aux images pour la HT appliquée à la face percée**

La lumière émise par la raie de  $\text{KrCl}^*$  durant la phase négative est 2.3 fois supérieure à celle émise durant la polarité positive. Pendant la phase positive, il a été déposé  $27 \mu\text{J}$  dans le plasma alors que dans la phase négative il a été déposé  $60 \mu\text{J}$ , soit un rapport de 2.2. Ces deux rapports sont donc en bon accord.

Afin d'obtenir des informations sur l'initiation des décharges elle-même, nous avons finalement réduit la porte de la caméra à une durée de 10 ns.

## II.2 Observation des différentes phases de l'allumage

Dans cette partie, la face pleine est reliée à la haute tension. Le temps d'ouverture de la porte de la caméra est fixé à 10 ns et nous avons fait varier la position de cette porte sur toute la durée de l'impulsion. La synchronisation des signaux est présentée sur la Figure 5-12.

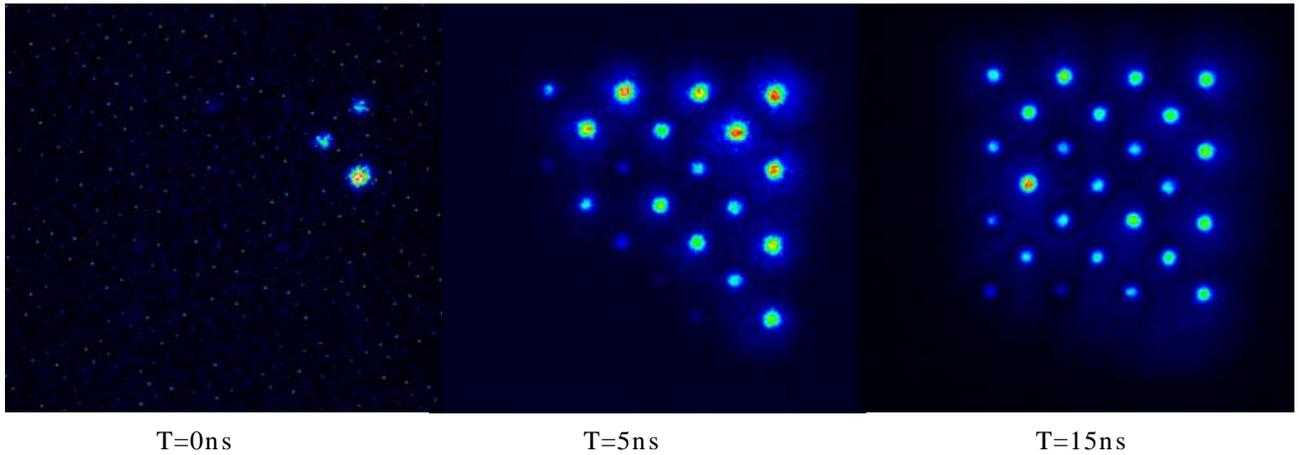


**Figure 5-12-Tension et énergie de la décharge (noir et rouge respectivement) et porte de la caméra (10ns) (bleu)**

Sur la Figure 5-13, l'initiation de la décharge est présentée. A  $t=0$  ns, il y a création d'un plasma dans quelques microcavités, puis très rapidement sur une durée de l'ordre de 10 nanosecondes l'ensemble des microdécharges est allumé.

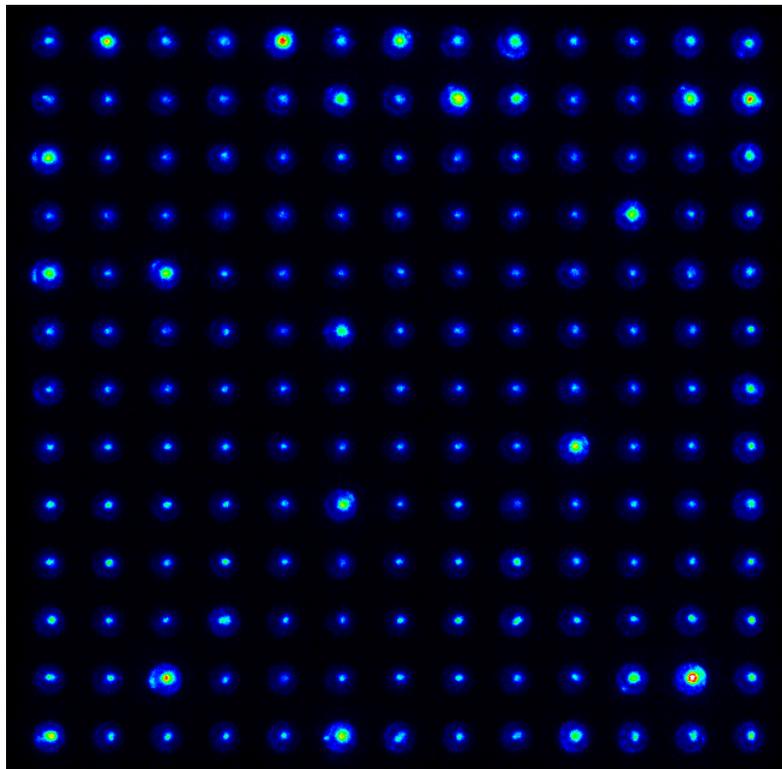
L'initiation des plasmas dans les microcavités est simultanée. Ce comportement est différent de celui observé dans des études réalisées en régime continu et en régime alternatif [V-5], [V-6]. Dans ces articles l'initiation des décharges était caractérisée par une vague qui traverse la matrice. Les microdécharges étudiées dans ces articles sont légèrement différentes car elles possèdent une couche de diélectrique.

Il faut souligner que cet allumage simultané est très intéressant dans la perspective de générer des sources possédant une puissance crête élevée.



**Figure 5-13-Initiation du plasma pendant la phase positive de l'impulsion de tension (HT reliée face pleine) avec des temps d'exposition de 10 ns et une augmentation progressive du retard**

L'excitation impulsionnelle permet donc de générer simultanément des plasmas dans toutes les microcavités. Nous pouvons alors essayer d'initier des microdécharges dans le cas d'une matrice possédant un nombre plus élevé de microdécharges. Pour cela, nous présentons sur la Figure 5-14, une matrice de 169 microcavités de type MHCD d'un diamètre de 400  $\mu\text{m}$  séparés centre à centre de 400  $\mu\text{m}$ . L'initiation d'un plasma dans chaque microcavité est possible, la décharge est réalisée dans 50 mbar de krypton pur. Le fait que les plasmas se repoussent mutuellement assure la stabilité de la décharge sans aucun ballast.



**Figure 5-14-Réseau de 169 MHCD fonctionnant en krypton pur à 50 mbar ( $1\text{cm}^2$ )**

Ce résultat est extrêmement prometteur pour la réalisation de panneaux comptant un grand nombre de microdécharges, capables de générer de la lumière UV et d'éclairer des surfaces importantes ce qui est un pré-requis pour de nombreuses applications.

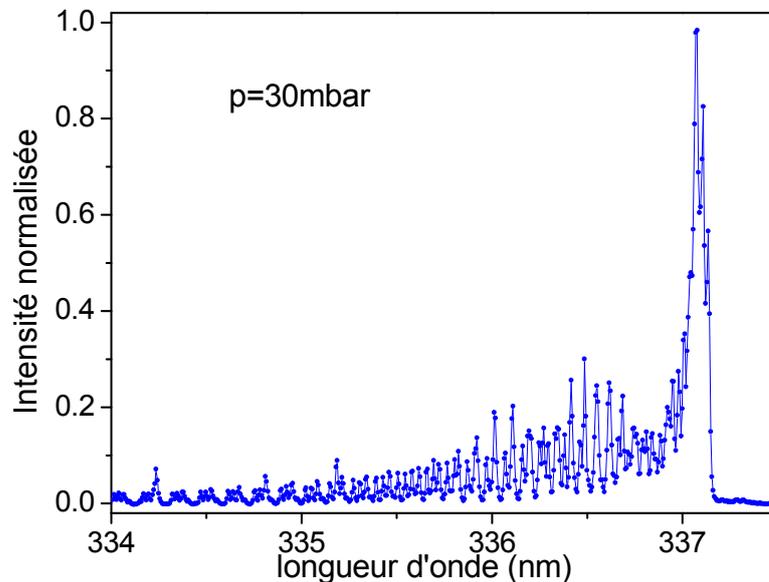
### III. Détermination de la température du plasma dans les CBL et les DBD

#### III.1 Transitions observées

La technique de mesure de la température des neutres présents dans le gaz a été présentée dans le chapitre 2. Les mesures de température aussi bien en DBD qu'en CBL ont été réalisées dans des mélanges krypton/chlore. Dans ce mélange de gaz, normalement il n'y a pas de transfert d'énergie entre les atomes excités du krypton et les niveaux rotationnels de l'état  $N_2(C)$  de l'azote. Le logiciel Specair [V-7] a été utilisé pour simuler des spectres théoriques et les comparer aux spectres expérimentaux afin de déterminer la température du gaz.

Nous avons étudié la bande rotationnelle du second système positif de l'azote à 337 nm, qui correspond à la transition 0-0. L'azote est présent en tant qu'impureté dans le gaz.

Sur la Figure 5-15, on peut voir un exemple de spectre d'émission de cette bande dans le cas d'une décharge CBL multitrou pour une pression totale de 30 mbar.

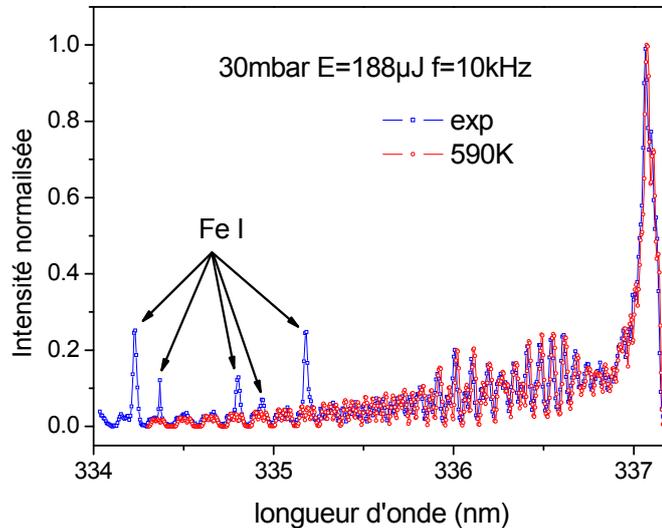


**Figure 5-15-Spectre d'émission du second système positif de l'azote**

Nous allons dans ce qui suit déterminer pour différentes conditions expérimentales la température du plasma dans les matrices de CBL et dans les décharges à barrière diélectrique.

### III.2 Température du plasma en CBL

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés, au réseau de CBL. Sur la Figure 5-16, une comparaison entre un spectre expérimental et un spectre simulé est présentée. Les conditions expérimentales correspondent à une pression totale de 30 mbar, une énergie par impulsion de 188  $\mu\text{J}$  et une fréquence de 10 kHz. Dans ce cas, le meilleur accord trouvé correspond à une température moyenne du gaz de  $590 \pm 20$  K. En observant cette figure, il est aussi visible que la concordance entre la simulation et l'expérience est très bonne même pour les niveaux rotationnels de haute énergie. Il faut veiller cependant à exclure de ces comparaisons les raies métalliques parasitant les spectres. Ces raies sont des raies du fer présent dans le gaz du fait de la pulvérisation cathodique liée au bombardement ionique.



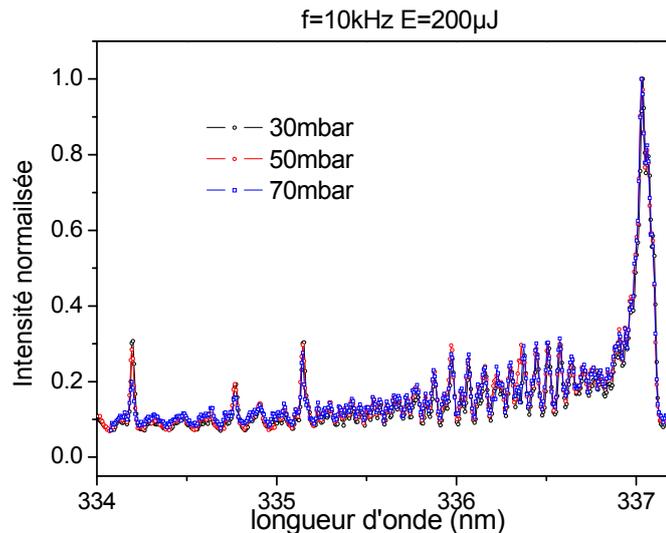
**Figure 5-16-Comparaison spectre expérimentaux et simulés pour  $p=30$  mbar et  $E=188$   $\mu\text{J}$**

Nous avons ensuite fait varier les paramètres expérimentaux afin de déterminer l'évolution de la température. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 5-1, qui montre que la température du plasma n'est pas constante. Ces résultats indiquent clairement qu'avec l'augmentation de l'énergie, la température moyenne du plasma augmente.

Pression (mbar)	Energie ( $\mu\text{J}$ )	Température (K) $\pm 20$
30	12	450
30	87	570
30	188	590
30	336	700
50	278	600
50	496	800
70	28	500
70	204	600

**Tableau 5-1-Evolution de la température du plasma avec la pression et l'énergie par impulsion**

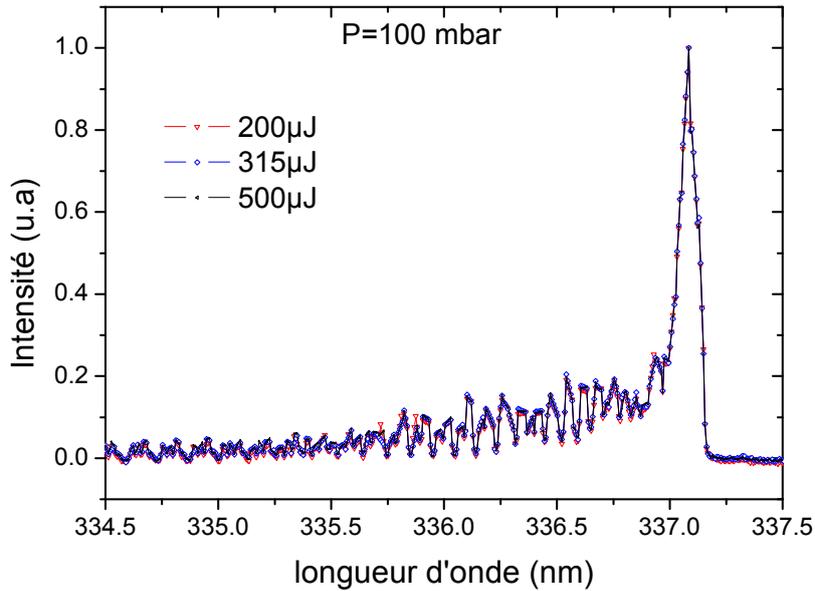
Afin d'observer l'influence de la pression totale sur l'évolution de la température, nous avons tracé sur la Figure 5-17, les spectres mesurés pour 3 pressions totales : 30, 50 et 70 mbar, et pour une énergie par impulsion de 200  $\mu$ J. Les spectres se superposent exactement, ce qui indique que la pression totale ne modifie pas la température du gaz. Seule l'énergie par impulsion engendre une croissance de la température moyenne du gaz.



**Figure 5-17-Comparaison des spectres émis pour différentes pressions à une énergie fixe 200 $\mu$ J**

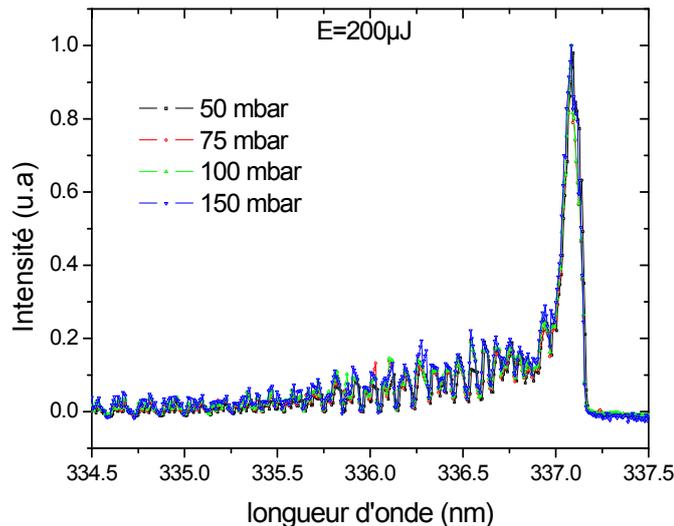
### III.3 Température du plasma en DBD

Dans le cas de l'étude en Décharge à Barrière Diélectrique, la même transition a été analysée mais dans ce cas nous avons été obligés de rajouter de l'azote dans le mélange gazeux initial, afin d'avoir un spectre assez intense pour être exploité dans des conditions correctes de rapport signal sur bruit.



**Figure 5-18-Spectres du second système positif de l'azote pour  $p=100$  mbar en fonction de l'énergie par impulsion**

Sur la Figure 5-18, les spectres rotationnels sont présentés pour une pression totale de 100 mbar et pour trois énergies par impulsion distinctes : 200, 315 et 500  $\mu\text{J}$ . Ces spectres normalisés se superposent exactement, la température moyenne du plasma ne dépend donc pas de l'énergie par impulsion.



**Figure 5-19- Spectres du second système positif de l'azote pour  $E=200$   $\mu\text{J}$  en fonction de la pression totale**

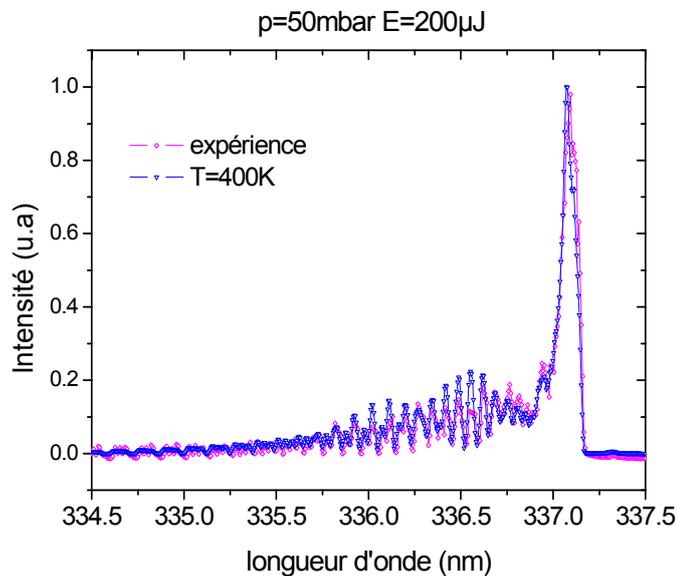
Sur la Figure 5-19, l'énergie par impulsion est fixe,  $E=200$   $\mu\text{J}$  mais la pression varie de 50 à 150 mbar. Les mesures de température à partir de cette bande pour des pressions supérieures ne sont pas possibles en raison de l'apparition de l'émission

du trimère  $\text{Kr}_2\text{Cl}^*$  qui se mélange avec le spectre rotationnel. Les spectres se superposent, la température semble donc indépendante de la pression totale.

Il apparaît donc pour les décharges de type DBD que contrairement aux réseaux de CBL la température moyenne du plasma est indépendante des paramètres expérimentaux (pression totale, l'énergie par impulsion).

La meilleure correspondance entre spectres expérimentaux et spectres théoriques est obtenue pour une température située entre 400 et 450 K, ce qui est relativement froid.

La comparaison est présentée sur la Figure 5-20, dans le cas d'une pression de 50 mbar et d'une énergie par impulsion de 200  $\mu\text{J}$ .



**Figure 5-20-Comparaison spectre expérimental/ spectre modélisé pour p=50 mbar E=200  $\mu\text{J}$**

Pour les niveaux rotationnels élevés, cependant l'accord n'est pas excellent, il serait peut-être nécessaire d'utiliser un code plus précis, tel que le code à deux températures développé par N. Sadeghi et utilisé au chapitre 3 pour la lampe argon/chlore, afin d'obtenir une meilleure précision sur la température du plasma.

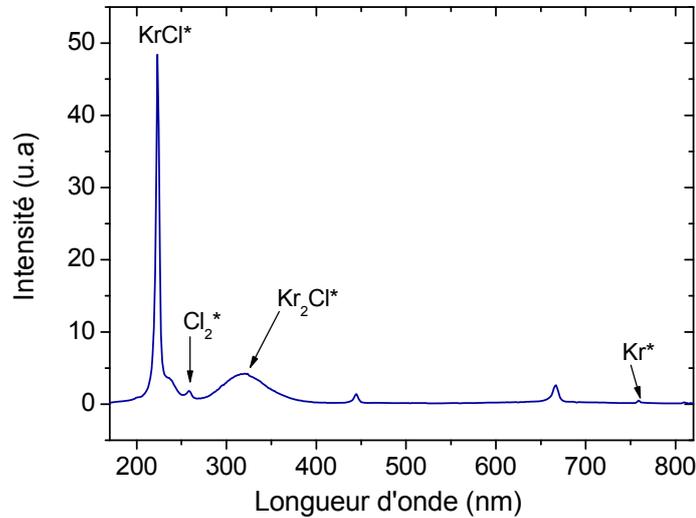
#### IV. Présentation du spectre de la décharge

Avant d'analyser l'évolution des espèces générées dans nos plasmas, nous allons présenter les spectres d'émission générés par les DBD et les matrices de CBL.

##### IV.1 Spectre dans le domaine 200-800 nm

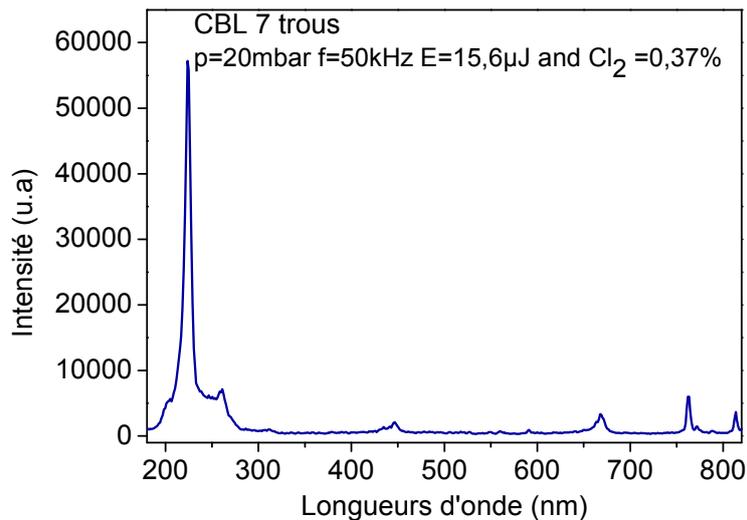
Le spectre émis dans le domaine 200-800 nm obtenu par la DBD est présenté sur la Figure 5-21. Les raies observées sont l'exciplexe  $\text{KrCl}^*$  à 222 nm (ainsi que les ordres

2 et 3), une transition de  $\text{Cl}_2^*$  à 259 nm, le trimère  $\text{Kr}_2\text{Cl}^*$  qui émet autour de 315 nm, et la raie du krypton excité à 762 nm.



**Figure 5-21-Spectre typique d'émission d'une DBD dans un mélange Kr/ $\text{Cl}_2$  p= 600 mbar et 0.1 mbar de  $\text{Cl}_2$**

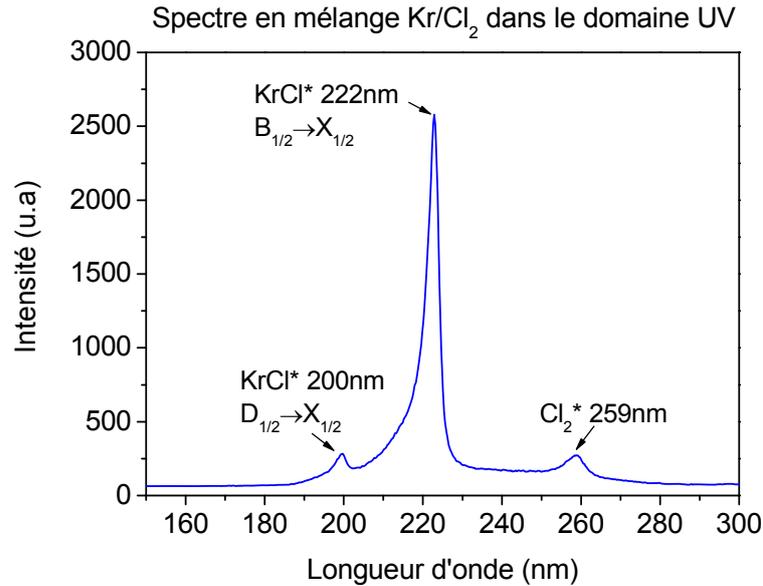
Le spectre d'émission des réseaux de CBL est identique, la seule différence est l'absence de la raie du trimère  $\text{Kr}_2\text{Cl}^*$  et une intensité plus élevée des raies du krypton due à la pression totale plus faible. En effet, en CBL, les pressions d'étude sont plus faibles et la formation du trimère dans de telles conditions est moins importante. Nous nous intéresserons plus loin à l'évolution de ce trimère dans le cas de la DBD. Le spectre des CBL est présenté sur la Figure 5-22.



**Figure 5-22-Spectre d'émission d'un réseau de CBL dans un mélange Kr/ $\text{Cl}_2$**

## IV.2 Spectre dans l'UV-C

Par rapport aux applications envisagées, la partie du rayonnement la plus intéressante est située dans le domaine UV-C, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3. A l'aide d'un spectromètre plus résolutif que celui utilisé pour étudier le spectre d'émission dans la bande 200-800 nm, nous avons étudié la gamme 160-300 nm. Les raies observées correspondent à la transition  $B \rightarrow X$  de l'exciplexe  $KrCl^*$  à 222 nm qui est la transition principale comme cela a été explicité dans le chapitre 3 ; la transition  $D \rightarrow X$  à 200 nm est aussi présente, ainsi que la raie de  $Cl_2^*$  à 259 nm.

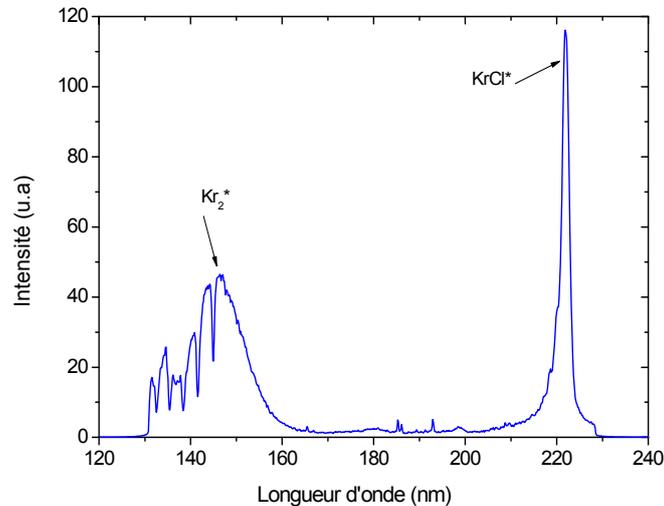


**Figure 5-23-Spectre de la décharge dans la région VUV et UV-C**

Dans la partie suivante, les résultats présentés correspondent à une étude réalisée avec les réseaux de CBL.

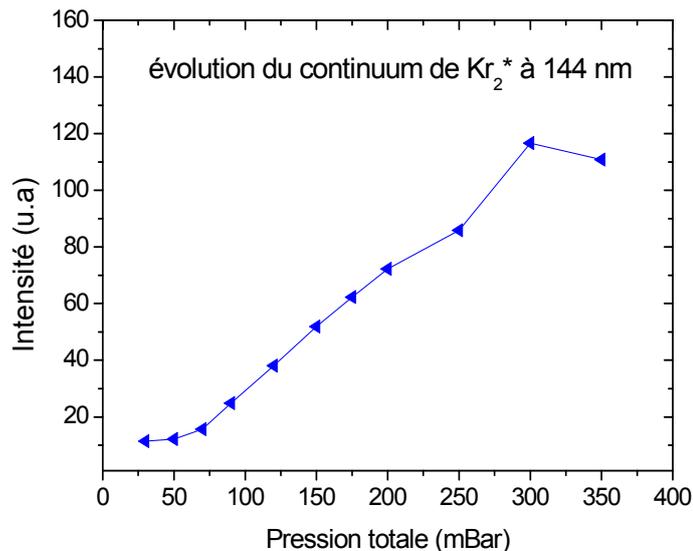
## V. Etude des CBL et des réseaux de CBL

## V.1 Evolution du continuum du krypton



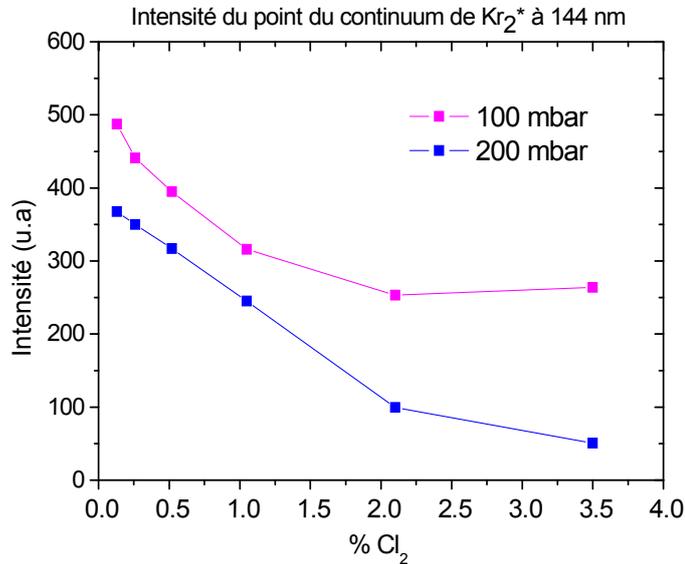
**Figure 5-24-continuum du krypton à 140 nm et raie de KrCl\* à 222 nm**

La Figure 5-24 présente le continuum de  $Kr_2^*$  émettant à 140 nm. A ce continuum se superposent des raies d'émission du chlore atomique ainsi que des raies d'absorption que nous n'avons pu identifier, sachant que cette absorption ne correspond pas aux transitions de l'oxygène moléculaire de la bande de Shuman-Range. Lorsque la pression totale augmente pour une densité de chlore fixe, l'émission du continuum augmente comme nous l'avons vu dans le chapitre IV puisque le taux de création dépend du carré de la pression totale. L'évolution est présentée sur la Figure 5-25 dans le cas d'une décharge contenant uniquement des impuretés de chlore.



**Figure 5-25-Evolution de l'intensité à une longueur d'onde donnée du continuum n'étant pas absorbée (cette longueur d'onde est située à 144 nm) en fonction de la pression totale**

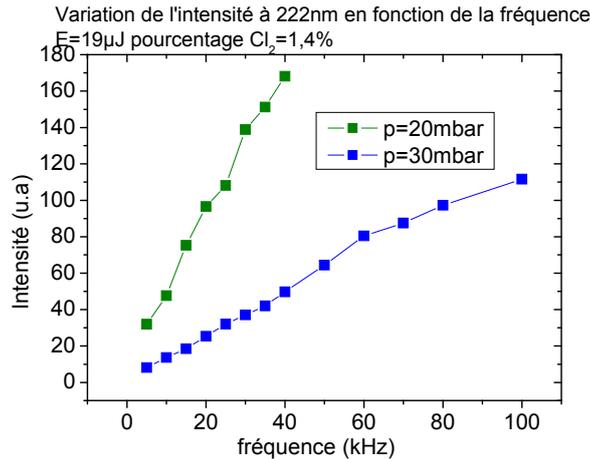
A l'inverse, avec l'augmentation de la densité de chlore, l'intensité du continuum diminue, car l'état  $Kr^*$  est dépeuplé par réaction avec le chlore, réaction de harpooning. Donc la production de  $Kr_2^*$  diminue avec l'augmentation du pourcentage de chlore ce qui est observable sur la Figure 5-26 pour deux pressions 100 et 200 mbar.



**Figure 5-26- Evolution de l'intensité à 144 nm en fonction du pourcentage de chlore pour 100 et 200 mbar**

V.2 Evolution de la raie de  $KrCl^*$  pour une microdécharge avec des électrodes en nickel

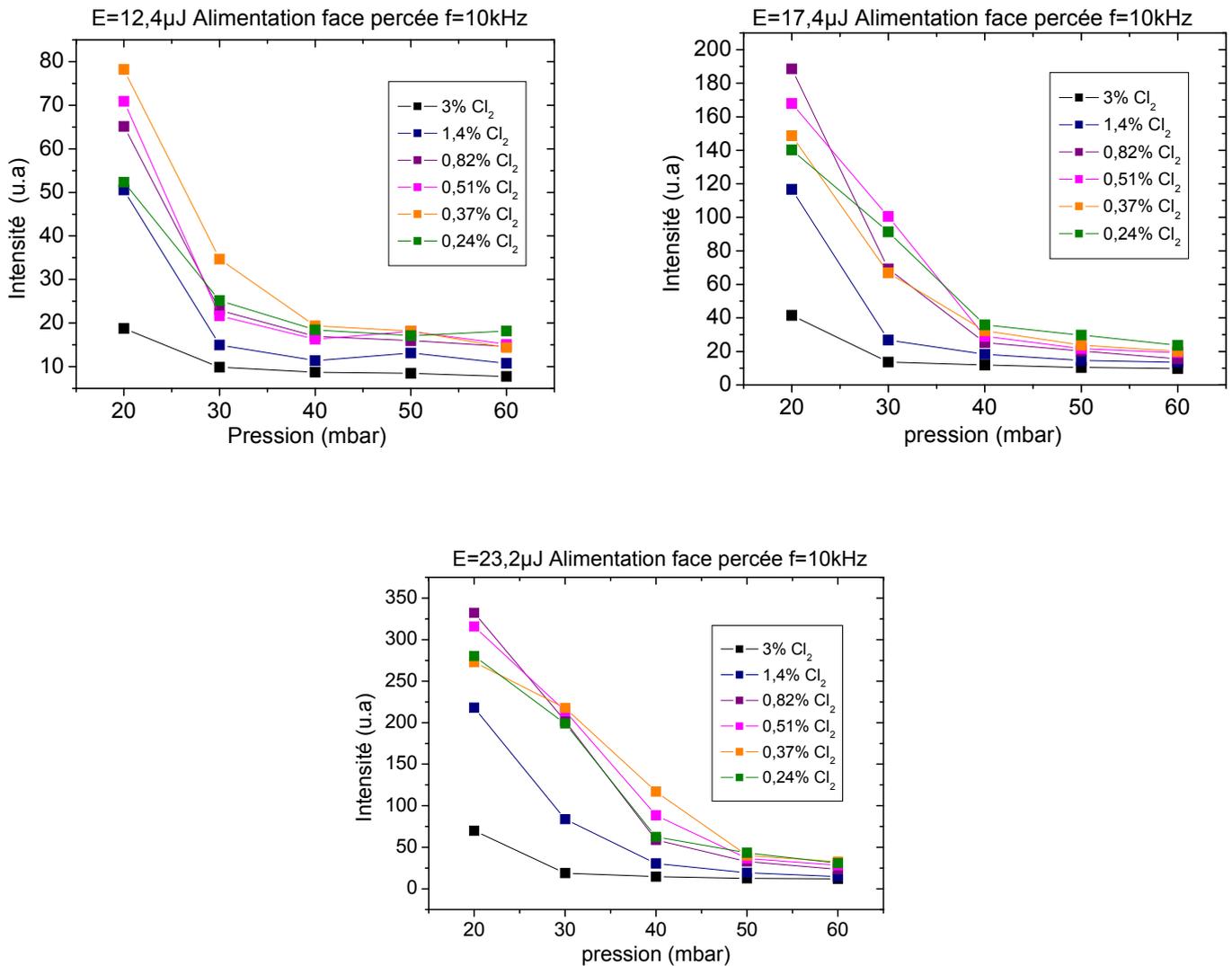
Le premier réseau de microdécharges utilisé pour étudier l'évolution de l'émission à 222 nm était un réseau de CBL comportant 7 micro-cavités d'un diamètre de 800  $\mu m$ , la distance entre elles étant de 3 mm. Les électrodes étaient en nickel et d'épaisseur 150  $\mu m$ .



**Figure 5-27-Variation de la fréquence pour p=20 et 30mbar, E=19 $\mu\text{J}$  et 1.4% de chlore**

Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution de l'émission lumineuse à 222 nm en fonction de la fréquence pour une énergie par impulsion fixe à savoir 19  $\mu\text{J}$  (en revanche la puissance moyenne  $P = f \times E$  varie), le pourcentage de chlore était fixé à 1.4 %, et les pressions étudiées à 20 et 30 mbar. Les courbes sont présentées sur la Figure 5-27, la fréquence varie entre 5 et 100 kHz pour une pression de 30 mbar et de 20 à 40 kHz pour une pression de 20 mbar. En effet à 20 mbar, pour cette énergie par impulsion, la décharge devient instable pour une fréquence supérieure à 40 kHz. Cela ne signifie pas qu'il est impossible d'initier une décharge stable à ces fréquences, il est juste nécessaire de réduire l'énergie par impulsion et donc la puissance. L'émission semble croître linéairement avec la fréquence, ce qui implique que l'émission croît linéairement avec la puissance appliquée à la décharge.

Nous avons ensuite étudié l'évolution de l'intensité de la raie de  $\text{KrCl}^*$  avec le pourcentage de chlore présent dans le mélange. Dans cette étude la fréquence a été fixée à 10kHz. La pression totale varie entre 20 et 60 mbar, et 3 valeurs d'énergie par impulsion 12.4, 17.4 et 23.2  $\mu\text{J}$  ont été utilisées.

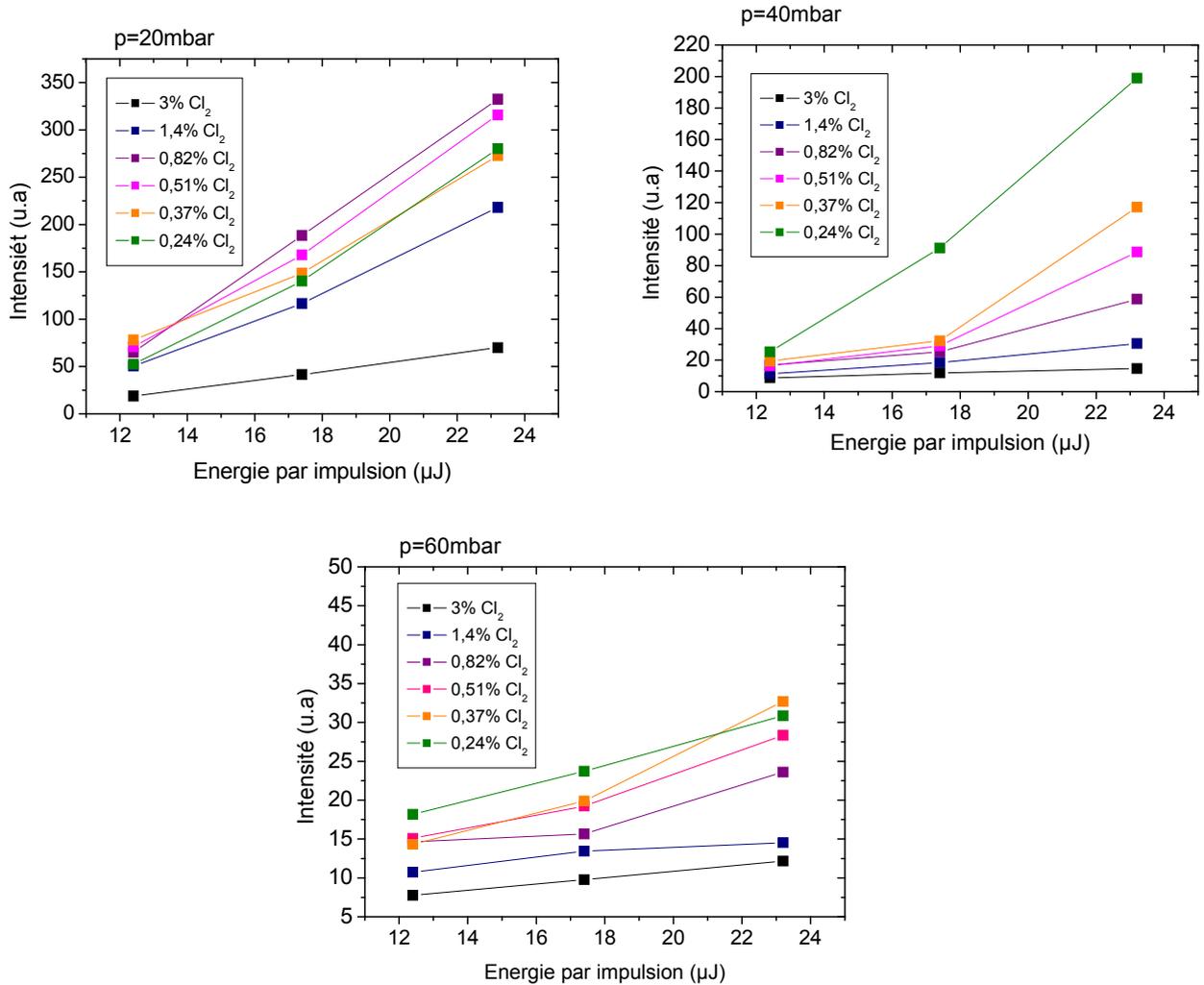


**Figure 5-28-Evolution de l'intensité émise à 222nm en fonction de la pression pour différents pourcentages de chlore pour E=12.4, 17.4 et 23.2μJ**

Sur la Figure 5-28 est présentée pour les 3 valeurs de l'énergie par impulsion, l'évolution de l'intensité émise à 222 nm (pic de KrCl\*) pour un pourcentage de chlore variant de 0.24 % à 3 %. Pour tous les pourcentages de chlore, l'émission de KrCl\* diminue avec l'augmentation de la pression totale.

En se plaçant à une énergie par impulsion fixe, il est visible que selon la pression totale, le pourcentage de chlore optimal n'est pas le même.

Dans la suite, nous allons fixer la pression totale, et faire varier l'énergie par impulsion ainsi que le pourcentage de chlore. Les 3 pressions totales d'étude sont 20, 40 et 60 mbar.



**Figure 5-29-Evolution de l'intensité émise à 222nm pour p=20, 40 et 60 mbar en fonction de l'énergie par impulsion et pour différents pourcentages de chlore**

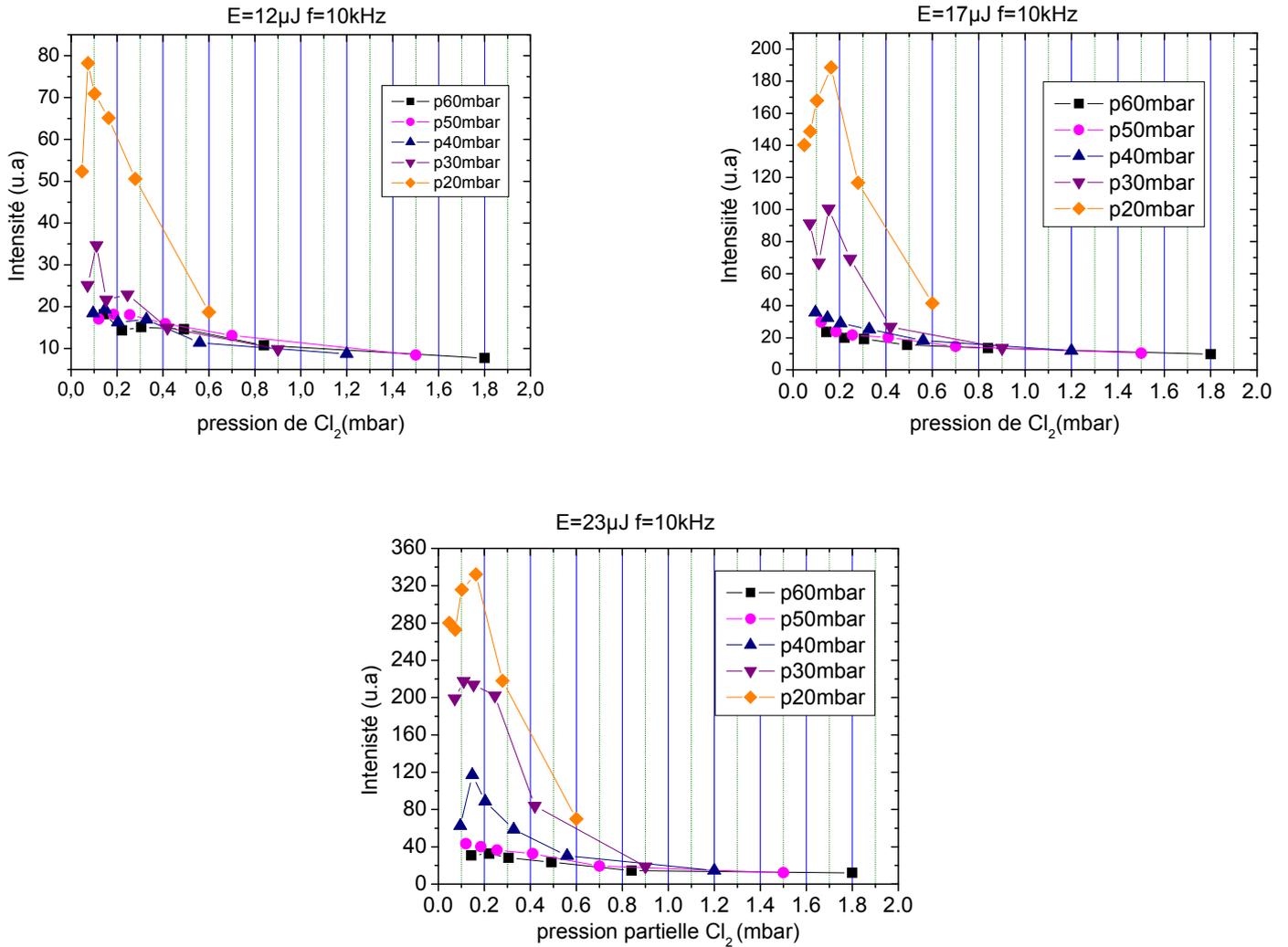
Ces différentes courbes sont tracées sur la Figure 5-29. Pour une pression donnée, le meilleur pourcentage de chlore pour optimiser l'émission à 222 nm ne varie pas excepté à 60 mbar pour l'énergie la plus grande. Selon la pression totale, le pourcentage de chlore optimal n'est pas identique.

Pour une pression totale de 20 mbar, le meilleur pourcentage de chlore est de 0.82 % soit une pression partielle de 0.16 mbar.

Pour une pression totale de 40 mbar le meilleur pourcentage de chlore est de 0.24 % soit une pression partielle de 0.1 mbar de Cl<sub>2</sub>.

Pour une pression de 60 mbar l'optimum est de 0.24 % de Cl<sub>2</sub> soit une pression partielle entre 0.14 mbar.

Le paramètre qui semble donc le plus important n'est donc pas le pourcentage de chlore en lui-même mais plutôt la pression partielle de chlore se trouvant dans le mélange.

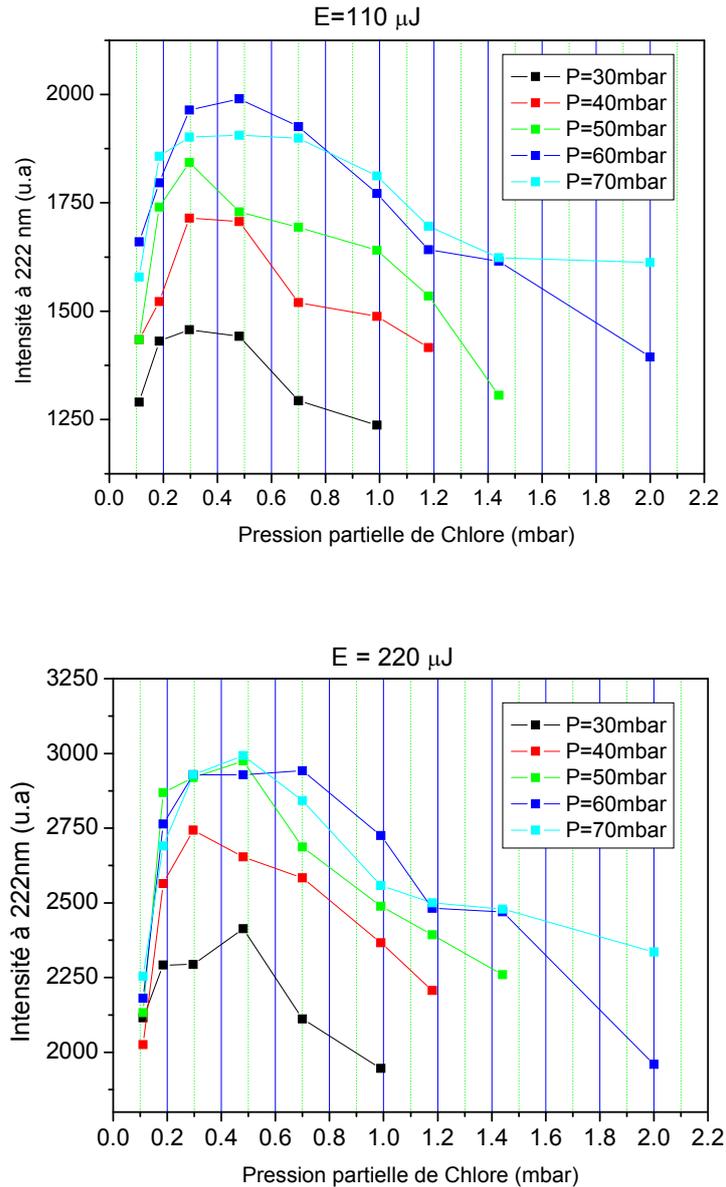


**Figure 5-30-Evolution de l'intensité en fonction de la pression partielle de chlore pour différentes pressions totales**

Sur la Figure 5-30, l'intensité de la raie à 222 nm a donc été tracée en fonction de la pression partielle de chlore dans le mélange pour différentes valeurs de l'énergie par impulsion. L'optimum se situe toujours dans la même région et correspond à une valeur située entre 0.1 et 0.2 mbar.

### V.3 Evolution de la raie de $KrCl^*$ pour une microdécharge avec des électrodes en inox

Le second réseau de microdécharges est identique au précédent (même nombre de cavités, même diamètre), la différence réside dans la nature du métal de l'électrode qui est maintenant de l'inox. Il est en effet apparu au cours des mesures que ce matériau était le plus adapté car il résiste mieux au bombardement ionique.

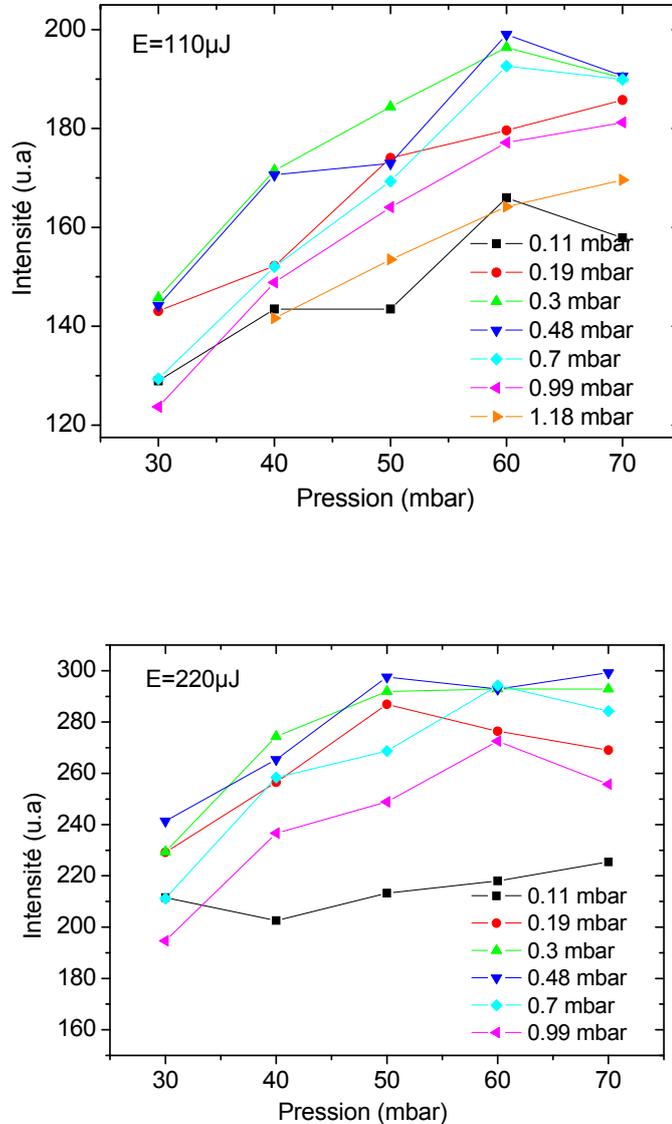


**Figure 5-31- Evolution de l'intensité à 222 nm en fonction de la pression partielle de chlore pour différentes pressions totales (E= 110 et 220 µJ)**

Une étude de l'émission à 222 nm est réalisée en fonction de la pression partielle de chlore pour deux énergies par impulsion 110 et 220 µJ. Ces courbes sont présentées sur la Figure 5-31. Pour les deux valeurs d'énergie par impulsion et les différentes pressions variant de 30 à 70 mbar, l'optimum de densité de chlore se situe autour de 0.3 mbar. Cet optimum est légèrement plus élevé que dans le cas de l'électrode en nickel.

Les études réalisées avec des matrices de CBL en nickel et en inox montrent que le paramètre clé pour l'optimisation de l'émission à 222 nm est la pression partielle de chlore présente dans le mélange et non le pourcentage de chlore. Ce résultat est en très bon accord avec la prédiction du modèle en décharges photodéclenchée qui lui

aussi indique la pression partielle de chlore comme étant le bon paramètre pour optimiser l'émission de  $\text{KrCl}^*$ . La nature du métal de l'électrode influence légèrement la valeur de la pression partielle optimale de chlore.



**Figure 5-32- Evolution de l'intensité à 222 nm en fonction de la pression totale pour différentes pressions partielles de chlore (E= 110 et 220 µJ)**

La Figure 5-32 présente l'évolution de l'émission de  $\text{KrCl}^*$  en fonction de la pression totale qui varie de 30 à 70 mbar pour des pressions partielles de chlore fixes. La figure (a) correspond à une énergie de 110 µJ et la figure (b) à une énergie de 220 µJ. Pour ces deux valeurs d'énergie par impulsion, l'émission de  $\text{KrCl}^*$  augmente avec la pression totale, la meilleure pression se situe pour 60-70 mbar. Ceci est très différent du comportement observé avec la matrice en nickel où l'optimum se situait à plus basse pression.

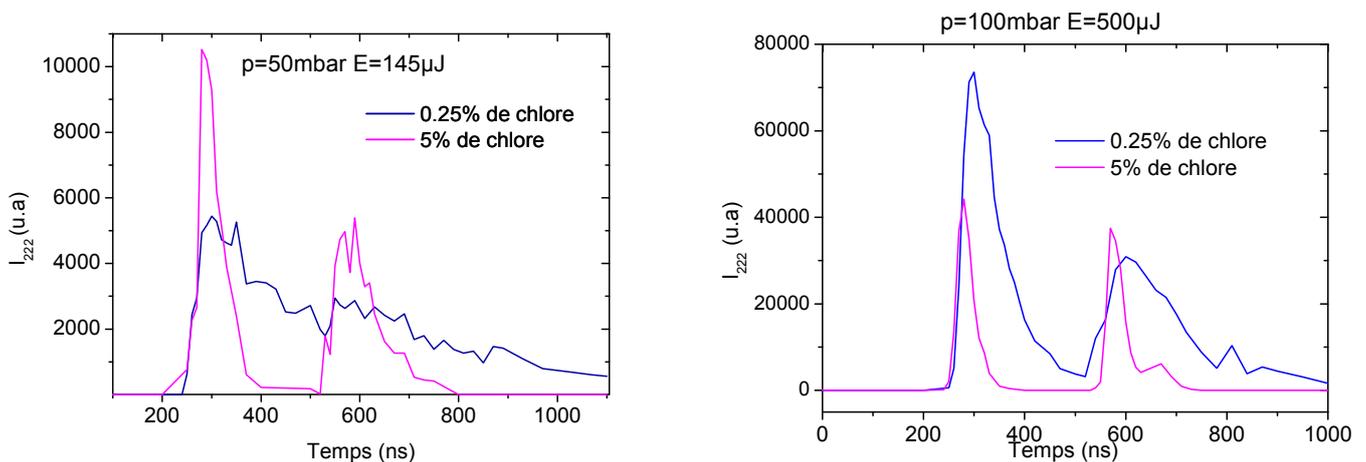
La comparaison de ces deux séries d'expériences en nickel et en inox montre l'influence de la nature des matériaux de l'électrode et la difficulté technologique inhérente à l'utilisation de chlore.

Dans la partie suivante, nous allons étudier l'évolution de l'émission ultraviolette pour la DBD coaxiale.

## VI. Etude de la décharge à barrière diélectrique

### VI.1 Comportement global

Dans un premier temps, à l'aide de mesures de spectroscopie résolue en temps et d'une porte temporelle de 10 ns, l'émission de la raie de  $\text{KrCl}^*$  à 222 nm va être étudiée sur une impulsion. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-33. Deux pressions totales ont été étudiées 50 et 100 mbar, pour deux pourcentages de chlore : un élevé, 5% (courbes roses), et un faible, 0.25% (courbes bleues). L'énergie par impulsion vaut 145  $\mu\text{J}$  pour une pression de 50 mbar et 500  $\mu\text{J}$  pour une pression de 100 mbar.

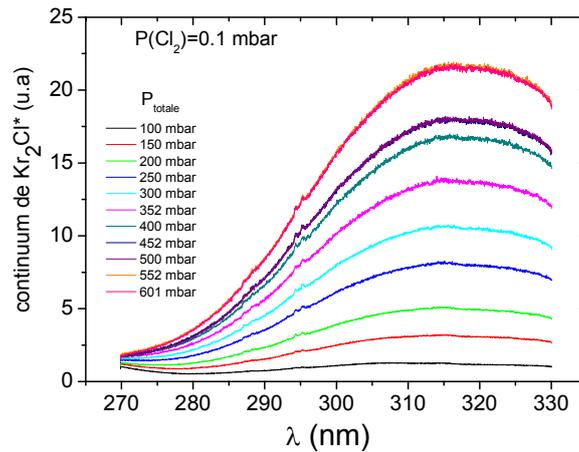


**Figure 5-33-Intensité de la raie à 222 nm sur une impulsion pour 50 mbar (en haut) et pour 100 mbar (en bas)**

On voit deux pics d'émissions lumineuses correspondant aux deux impulsions de courant visible sur la Figure 2-4.

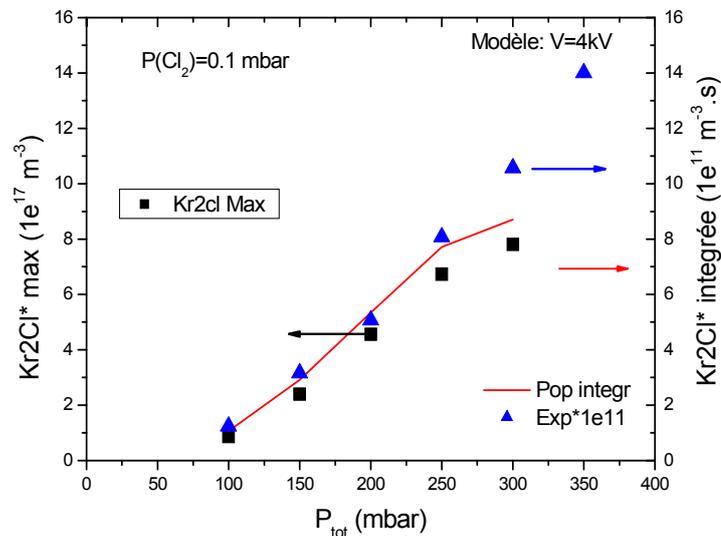
Dans le cas d'un pourcentage de chlore élevé, la relaxation de  $\text{KrCl}^*$  est plus rapide, et de ce fait la population de  $\text{KrCl}^*$  suit la variation de courant alors que pour les faibles pourcentages de chlore le temps de relaxation est beaucoup plus long et l'évolution temporelle d'intensité émise à 222 nm intègre les variations de courant.

Ces observations sont cohérentes avec les résultats du modèle obtenus dans le chapitre 4 présentés sur la Figure 4-33 et la Figure 4-34.



**Figure 5-34-Evolution du continuum de  $Kr_2Cl^*$  en fonction de la pression totale**

L'évolution du continuum de  $Kr_2Cl^*$  en fonction de la pression totale de chlore pour une pression partielle fixe de 0.1 mbar est présentée sur la Figure 5-34. L'émission de ce continuum augmente avec la pression totale, ce qui est également cohérent avec les prédictions du modèle.



**Figure 5-35-Comparaison entre modèle et expérience de l'évolution de l'émission du trimère  $Kr_2Cl^*$  en fonction de la pression totale pour des mélanges contenant 0.1 mbar de chlore**

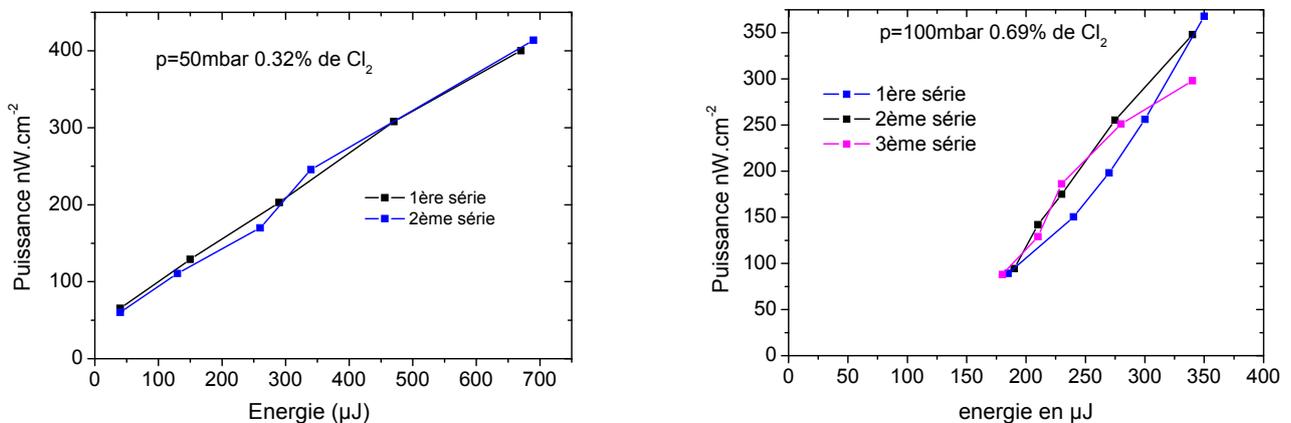
Sur la figure 5-35, une comparaison des résultats expérimentaux avec ceux du modèle a été réalisée. Les triangles bleus correspondent à l'évolution de l'intensité mesurée expérimentalement pour l'émission du trimère  $Kr_2Cl^*$ . La mesure étant une mesure en unité arbitraire, nous l'avons normalisée pour qu'elle ait une intensité représentative sur la même échelle que celle représentant l'intégrale dans le temps de la population de  $Kr_2Cl^*$  prédite par le modèle (courbe rouge). Soulignons que la normalisation est la même pour toutes les pressions totales (multiplication des

valeurs par un facteur  $10^{11}$ ). Les carrés noirs correspondent à la population maximale de  $Kr_2Cl^*$  prédite par le modèle. Les évolutions sont présentées en fonction de la pression totale pour un mélange contenant 0.1 mbar de chlore. La Figure 5-35 montre très clairement un excellent accord modèle expérience.

## VI.2 Optimisation de l'émission de $KrCl^*$ et efficacité de la lampe

Dans le chapitre 2, nous avons présenté la méthode de mesure de la puissance rayonnée ainsi que celle du calcul de l'efficacité de la lampe, nous allons maintenant présenter les résultats expérimentaux. Contrairement à l'étude des CBL, nous n'avons pas fait d'étude de mesures spectroscopiques mais des études de puissance rayonnée.

Avant de réaliser des mesures systématiques, il est important de vérifier la reproductibilité des mesures, ceci est d'autant plus important que réaliser les mesures de puissance peut s'avérer délicat. Sur la Figure 5-36, plusieurs séries de mesures à 50 mbar avec 0.32% de chlore et 100 mbar avec 0.69% de chlore sont présentées. La reproductibilité des mesures est bonne. Nous pouvons donc dans la suite effectuer des mesures pour comparer l'influence des différents paramètres expérimentaux (la pression totale, la densité de chlore, la fréquence, la puissance d'entrée).



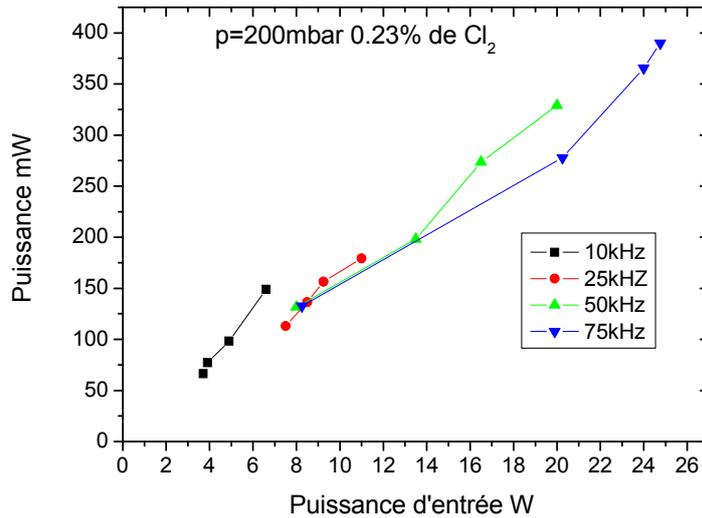
**Figure 5-36-Reproductibilité des mesures à 50 (à droite) et 100mbar (à gauche)**

### VI.2.1 Influence de la fréquence

Le premier paramètre que nous pouvons faire varier est la fréquence. La puissance injectée dans la décharge étant proportionnelle au produit fréquence et énergie par impulsion  $P = E \times f$ .

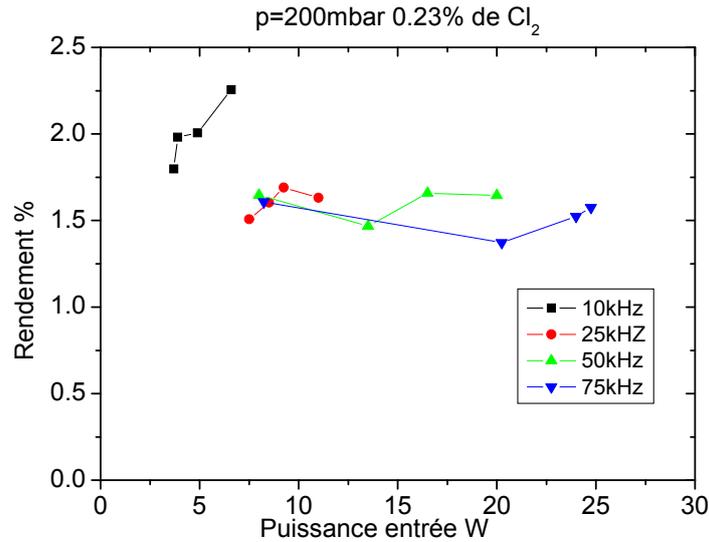
On va faire varier la fréquence entre 10 et 75 kHz, Sur la Figure 5-37, on observe l'évolution de la puissance UV-C en fonction de la puissance d'entrée pour une pression totale de 200 mbar. L'augmentation de la fréquence permet d'atteindre des puissances moyennes d'entrée plus grandes. La Figure 5-37 montre que

l'augmentation de la puissance moyenne injectée se traduit par une augmentation de la puissance lumineuse rayonnée. Pour une fréquence donnée la variation est quasi-linéaire ce qui indique que le rendement doit être à peu près constant. Ceci est confirmé par la Figure 5-38 qui présente l'évolution du rendement pour les différentes fréquences.



**Figure 5-37-Variation de la puissance rayonnée avec la fréquence**

Au-delà de 20 kHz l'augmentation de la fréquence se fait sans perte de rendement. Il est donc envisageable d'augmenter la puissance rayonnée en cherchant à développer des alimentations impulsionnelles fonctionnant à très haute fréquence de répétition. De ce point de vue la technologie actuelle doit permettre la réalisation d'alimentations fonctionnant jusqu'à 200 kHz. La chute du rendement entre 10 et 25 kHz pourrait être due à la stabilisation des effets "mémoires" liés à la présence d'espèces à longue durée de vie (électrons résiduels dans le gaz et en surface du diélectrique, métastables...) qui affectent les caractéristiques des décharges DBD [V-8].



**Figure 5-38- Variation du rendement avec la fréquence à bas pourcentage de chlore 0.23% pour p=200 mbar**

#### VI.2.2 Influence de la densité de chlore moléculaire

Nous avons vu qu'en CBL le paramètre d'optimisation qui paraissait pertinent était la pression partielle de chlore et non le pourcentage de chlore. Nous allons rechercher le bon paramètre pour l'excitation par DBD.

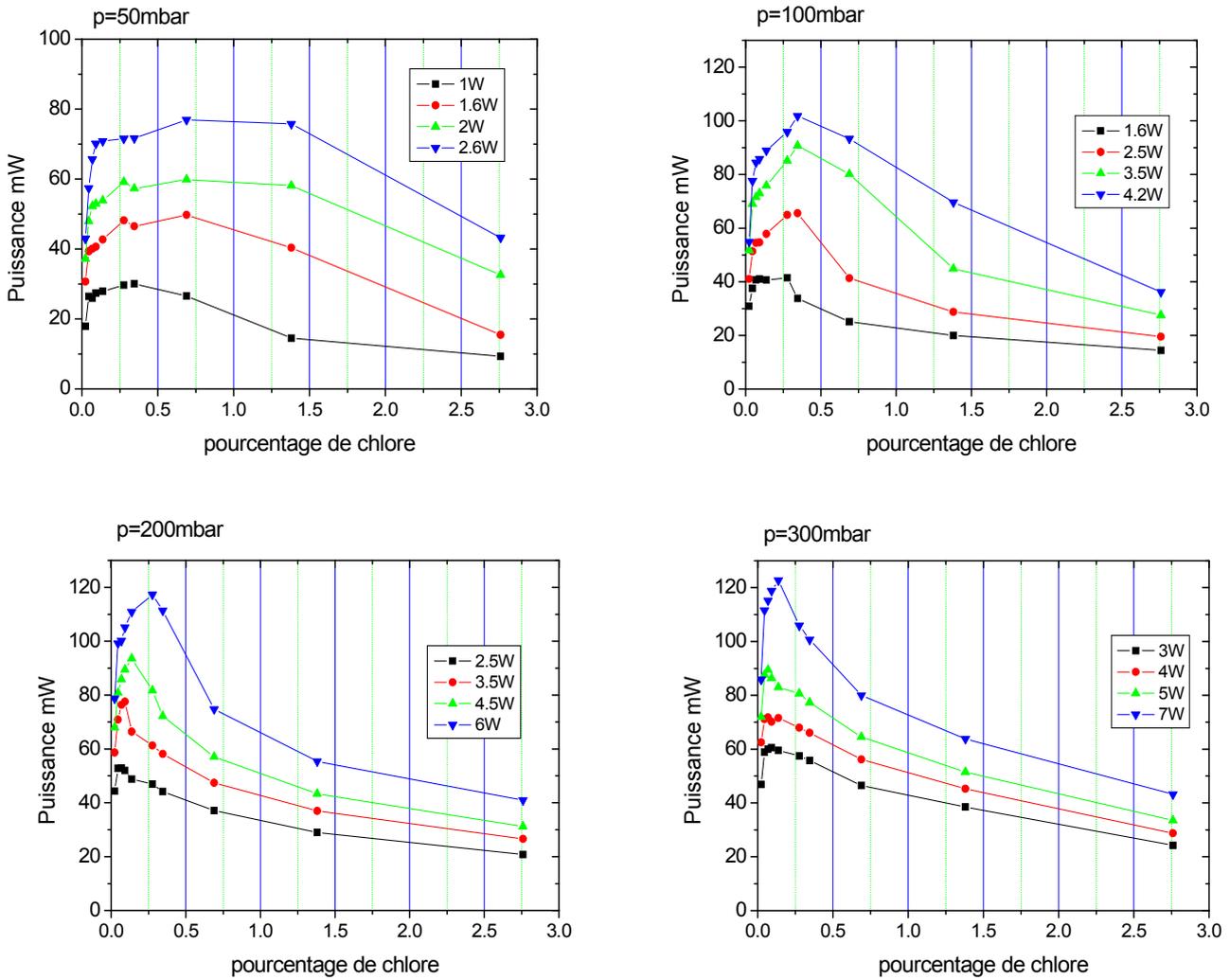
Pour cela, nous avons fait varier le pourcentage de chlore dans le mélange de gaz et analysé son influence. La fréquence d'étude a été fixée à 10 kHz, et 4 pressions 50, 100, 200 et 300 mbar ont été étudiées.

Sur les Figure 5-39, nous avons tracé la puissance rayonnée en fonction du pourcentage de chlore pour différentes valeurs de puissance d'entrée.

En analysant ces courbes, il est possible de faire deux observations. Tout d'abord, il est clairement visible que pour les différentes pressions totales le pourcentage de chlore optimal n'est pas identique, ce paramètre n'est donc pas un paramètre pertinent pour rechercher les conditions optimales de l'émission de la raie de  $\text{KrCl}^*$ .

En revanche, la seconde observation réside dans le fait que pour une pression totale donnée, le meilleur pourcentage de chlore reste le même quelque soit la puissance d'entrée injectée dans la décharge.

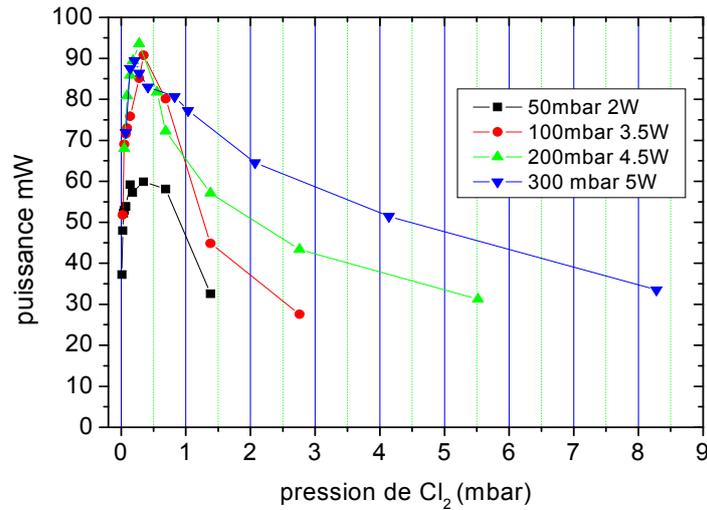
C'est pourquoi, nous allons maintenant tracer ces mêmes courbes en fonction de la pression partielle de chlore présente dans le mélange.



**Figure 5-39-Variation de la puissance rayonnée en fonction du pourcentage de chlore pour différentes pressions 50, 100, 200 et 300 mbar**

Sur la Figure 5-40, la puissance rayonnée en fonction de la pression partielle de chlore dans le mélange est tracée pour les différentes pressions totales. La pression partielle idéale étant la même pour une pression donnée, comme nous l'avons vu précédemment, les courbes ont été tracées pour une seule puissance d'entrée pour chaque pression totale.

Cette figure montre très distinctement que pour toutes les pressions, la pression partielle optimale de chlore moléculaire est la même. Cet optimum se situe à **0.28 mbar** avec une précision de 0.10 mbar. Ceci est en total accord avec les résultats obtenus avec le modèle de la DBD pour l'optimisation de la puissance rayonnée sur toute une impulsion, où l'optimum était situé entre 0.2 et 0.4 mbar.



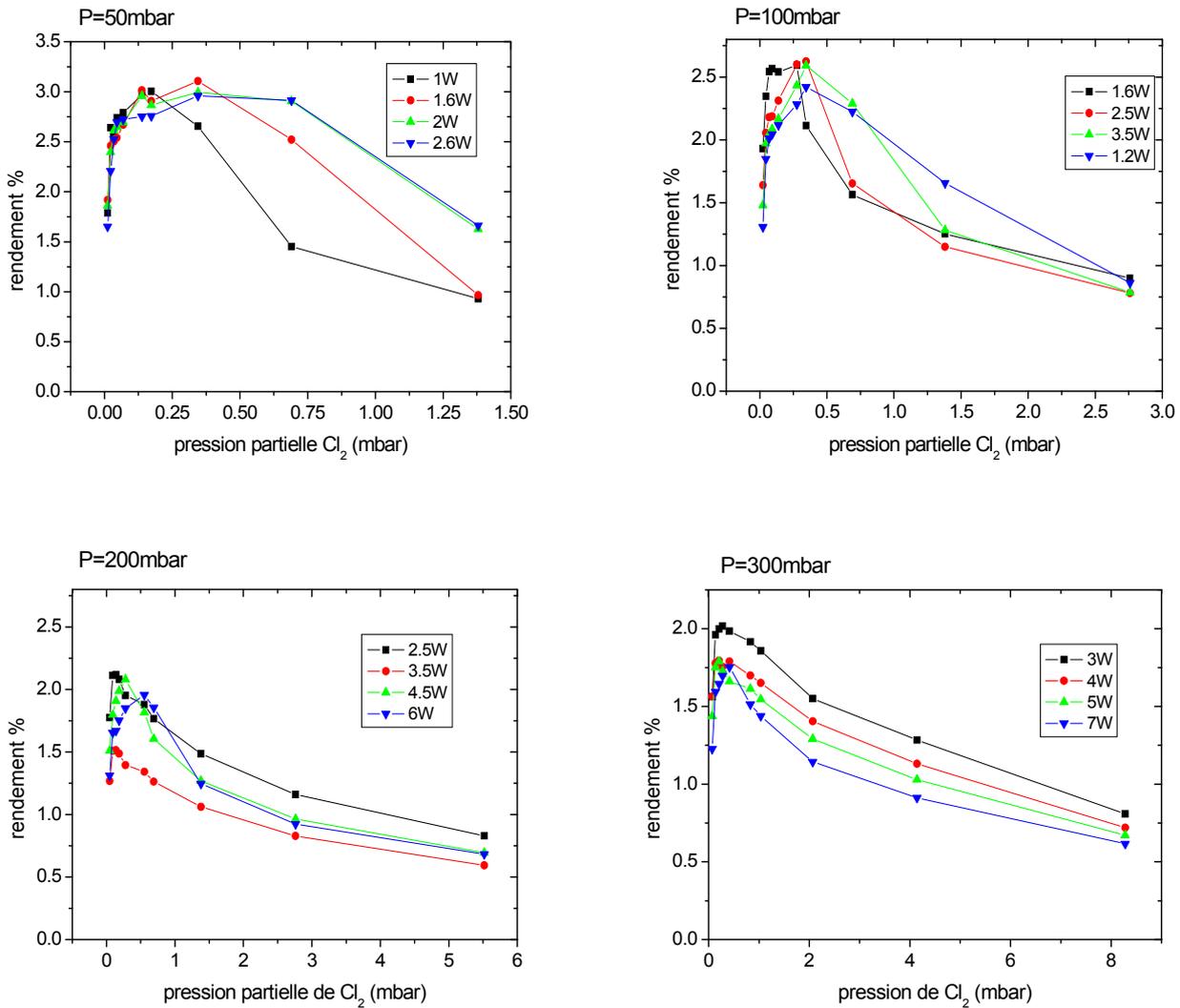
**Figure 5-40-Influence de la pression partielle de chlore sur l'émission UV-C**

L'évolution du rendement est présentée en fonction de la pression partielle de chlore pour ces mêmes pressions sur la Figure 5-41.

L'évolution du rendement avec le pourcentage de chlore pour des pressions et puissances d'entrée fixées est identique à celle de la puissance rayonnée c'est-à-dire que l'optimum correspond à une pression partielle de chlore autour de 0.28 mbar. Au dessus et en dessous de cette valeur, le rendement diminue comme on peut l'observer sur l'ensemble des courbes de la Figure 5-41.

Le rendement maximum est meilleur à basse pression, mais les puissances atteintes sont plus faibles.

Les valeurs du rendement se situent entre 1 et 3 % selon les conditions expérimentales. Le facteur de transmission du quartz dans l'ultraviolet est de 85 %, celui de la grille de 80 % et l'électrode centrale en cuivre ne permet pas une bonne réflexion de la lumière. Les valeurs de puissance mesurées correspondent donc au mieux à 68 % des puissances théoriques. Le rendement de ces lampes pourra donc être largement amélioré dans des excilampes de deuxième génération.



**Figure 5-41-Evolution de l'efficacité en fonction du pourcentage de chlore pour  $f=10kHz$ , différentes pressions et puissances appliquées**

Nous pouvons comparer ce rendement à ceux trouvés dans la littérature. Zhuang et al [V-9] ont étudié une DBD coaxiale fonctionnant dans un mélange krypton chlore avec différents types d'alimentation (sinusoïdal, rectangulaire et impulsionnel), le rendement maximum qu'ils obtiennent est de 9 % dans le cas de l'utilisation d'une source impulsionnelle, ce qui est trois fois supérieur à nos rendements. Une étude réalisée par Rahmani et al [V-10] également par DBD coaxiale en mélange krypton chlore donne des rendements plus proches des nôtres situés entre 2 et 5 %. Tarasenko [V-11] donne des valeurs de rendement de l'ordre de 10 à 15 % pour une décharge coaxiale dans un mélange krypton chlore.

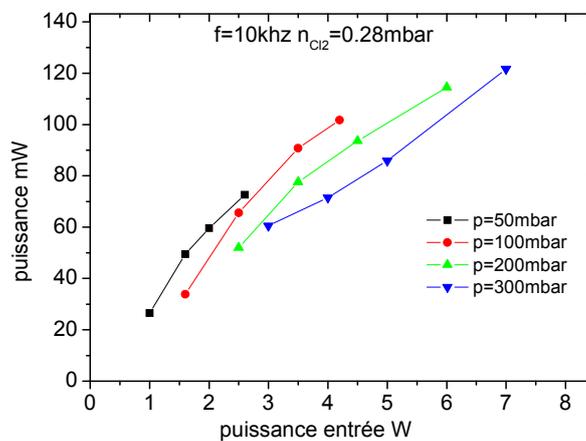
Des études ont également été menées avec d'autres types de décharges, d'autres mélanges de gaz ou d'autres types d'alimentation. Sosnin et al [V-12] ont étudié une décharge capacitive fonctionnant en mélange xénon chlore. Leurs valeurs de rendement sont très dépendantes du ratio des pressions de xénon et de chlore et il atteint au maximum 11 %. Fallkenstein et al [V-13] ont étudié une DBD coaxiale dans un mélange xénon brome, le rendement se situe entre 2 et 10 % et il est très

dépendant de la fréquence et de la distance entre les électrodes. Kumagai et al [V-14] ont étudié une lampe fonctionnant dans un mélange krypton fluor excité par décharge microonde, l'efficacité varie de 5 à 12 %.

Il faut toutefois être critique sur les valeurs publiées. En effet, nous avons vu au chapitre 2 que la mesure absolue de la puissance est très délicate, et très peu d'auteurs donnent suffisamment de détail sur la méthodologie de mesures pour que leurs affirmations puissent être validées. Si toutefois ces mesures étaient exactes, cela signifierait qu'il est possible d'améliorer l'émission de nos lampes en jouant sur un ou plusieurs paramètres tels que la fréquence, la nature des électrodes, les fenêtres du réacteur ou encore le mélange de gaz. De telles études sont en cours de réalisation au laboratoire.

### VI.2.3 Influence de la pression totale

Dans la partie précédente, nous avons vu que le paramètre important pour optimiser l'émission ultraviolette est la pression partielle de chlore qui doit se situer autour de 0.28 mbar. Ces résultats sont en accord avec le modèle. Dans la suite, en se plaçant à l'optimum de densité de chlore, nous allons rechercher la meilleure pression totale. Sur la Figure 5-42, la puissance rayonnée est tracée en fonction de la puissance d'entrée dans la décharge pour différentes pressions totales.

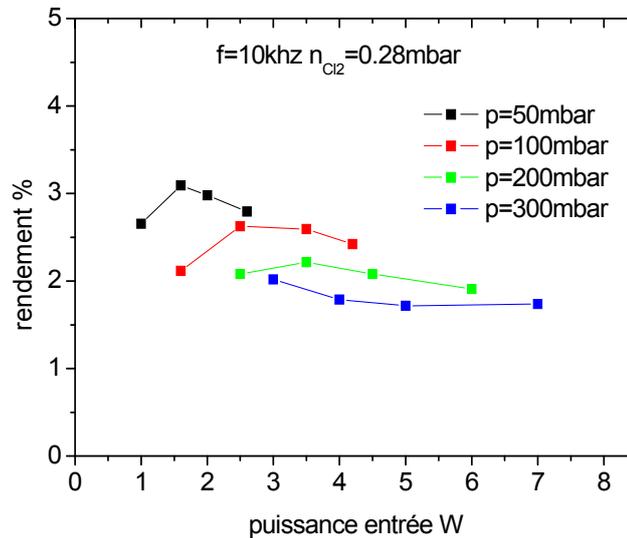


**Figure 5-42-Puissance rayonnée en fonction de la puissance d'entrée pour différentes pressions avec 0.28 mbar de chlore**

Pour chaque pression, la puissance injectable correspond à un domaine limité de puissance. La limite basse est fixée par la tension minimale permettant d'obtenir le claquage du gaz et la limite supérieure est fixée par la tension maximale applicable au dispositif pour ne pas avoir de claquage parasite. La Figure 5-42 montre qu'avec l'augmentation de la pression, la puissance injectée est plus grande. Pour chaque pression totale, la puissance rayonnée est proportionnelle à la puissance injectée. Ce facteur de proportionnalité (la pente de la courbe) dépend peu de la pression. Pour

une pression de 50 mbar ce coefficient vaut 0.028, pour 100 mbar 0.024, pour 200 mbar 0.021 et 0.02 pour 300 mbar, ce qui correspond ici aussi à des rendements de 2 à 3 %. Suivant les applications recherchées, l'optimisation de la lampe KrCl consistera à chercher à obtenir une puissance rayonnée maximale sans perte excessive de rendement.

Sur la Figure 5-43, l'évolution du rendement est présentée pour différentes pressions totales en fonction de la puissance d'entrée pour la pression partielle de chlore optimale 0.28 %. Le rendement diminue faiblement avec l'augmentation de la pression totale. Cette figure montre qu'une pression totale de l'ordre de 200 mbar semble un choix judicieux. Une telle valeur est en bon accord avec les prédictions du modèle présentées sur la Figure 4-39, et qui correspondaient à l'énergie rayonnée sur toute la durée d'une impulsion. Cette énergie est comparable aux puissances mesurées expérimentalement divisées par la fréquence.



**Figure 5-43- Evolution du rendement en fonction de la puissance d'entrée pour différentes pressions avec 0.28 mbar de chlore**

Conclusion du chapitre :

Les études réalisées dans ce chapitre, nous indiquent que l'utilisation d'une alimentation impulsionnelle permet de générer des plasmas stables dans de nombreuses micro-cavités sans ballast résistif individuel (allumage possible de 169 micro-cavités). Ce point est très important car cela permettra d'augmenter le nombre de microdécharges individuelles.

Un second point intéressant est l'observation de l'initiation des décharges grâce à l'utilisation d'imagerie rapide. Nous avons montré que l'allumage de l'ensemble du réseau de micro-cavités est simultané. Ce qui est un point extrêmement important pour la réalisation de sources ayant une puissance crête élevée.

Les études d'optimisation du rayonnement de la raie à  $\text{KrCl}^*$  montrent que le paramètre clé aussi bien en réseau de CBL qu'en DBD est la pression partielle de chlore présente dans le mélange. Ce résultat est en très bon accord avec les prédictions des modèles présentées dans le chapitre précédent.

## Conclusion générale

L'étude des microdécharges est devenue ces dernières années un sujet de recherche majeur en physique des plasmas car ces dispositifs permettent de générer à pression élevée des plasmas hors équilibre thermodynamique, stables, exempts de transition en régime d'arcs, même pour des densités de puissance électrique injectées supérieures à  $10 \text{ kW/cm}^3$ . De ce fait, leurs applications potentielles sont considérables tant en ce qui concerne la production de densités importantes d'espèces réactives que de flux intenses de photons énergétiques. Cette dernière application était au cœur des travaux développés dans le cadre de cette thèse, l'objectif étant de réaliser une source efficace de rayonnement dans la domaine UV-C (200-280 nm) utilisable, à terme, pour des applications de décontamination bactériologique. Depuis les études effectuées dans les années 1990 sur les lasers à gaz de puissance, il est connu que l'excitation par décharge électrique de mélanges gaz rares - halogène permet de générer de tels rayonnements. Nous avons choisi d'étudier le mélange krypton chlore qui permet la formation de l'exciplexe  $\text{KrCl}^*$  dont la désexcitation radiative génère un rayonnement à 222 nm.

Outre les rayonnements produits par deux types de microdécharges confinées géométriquement, Micro Hollow Cathode Discharge (MHCD) et Cathode Boundary Layers, nous avons également étudié ceux générés par des Décharges à Barrière Diélectrique (DBD) afin de comparer avantages et inconvénients de ces deux types d'excitation. De plus, une littérature relativement abondante était disponible pour l'excitation par DBD, alors que l'excitation par MHCD ou CBL est un sujet quasiment inexploré.

Bien qu'essentiellement expérimental, notre travail a comporté une partie de modélisation. Cette modélisation était nécessaire pour analyser, pour les deux types d'excitation utilisés expérimentalement, les mécanismes réactionnels conduisant à la production de l'exciplexe  $\text{KrCl}^*$  et déterminer les paramètres clés contrôlant l'optimisation du rayonnement UV-C produit.

Pour cela nous avons adapté à nos configurations de décharge un modèle précédemment développé au Laboratoire pour l'étude des décharges photodéclenchées. Ce modèle est un modèle OD qui couple, de manière auto-cohérente l'évolution temporelle des paramètres électriques macroscopiques (tension et courant) aux paramètres microscopiques que sont les densités des espèces produites par la décharge et la fonction de distribution en énergie des électrons. Soulignons que ce modèle ne correspond qu'à une première approximation de la physique impliquée dans les microdécharges, puisqu'il ne peut prédire les comportements liés à la présence de gradients spatiaux. Les résultats obtenus sont néanmoins en bon accord avec les expériences. Nous avons ainsi pu déterminer des paramètres clés contrôlant la production de l'exciplexe  $\text{KrCl}^*$ . Nous avons démontré que:

- le paramètre pertinent pour maximiser l'émission à 222 nm est pression partielle de chlore moléculaire présente dans le mélange, et non le pourcentage de chlore présent dans le mélange comme l'avancent de nombreux auteurs. La valeur de ce paramètre

est dépendante du type de décharge utilisé pour produire le plasma (DBD ou MHCD/CBL).

- la densité optimale de chlore moléculaire dépend de la grandeur physique que l'on souhaite optimiser : soit la puissance crête rayonnée, soit l'énergie émise pendant toute la durée de l'impulsion lumineuse.
- pour une forme d'excitation électrique donnée, cette durée d'impulsion dépend de manière sensible tant de la valeur de la pression partielle de chlore que de la pression totale du mélange.
- la principale voie de formation de l'exciplexe  $\text{KrCl}^*$  est la réaction de harpooning,  $\text{Kr}^* + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KrCl}^* + \text{Cl}$ , et non les réactions de recombinaison ion-ion,  $\text{Cl} + \text{Kr}^+ \rightarrow \text{KrCl}^*$  et  $\text{Cl} + \text{Kr}_2^+ \rightarrow \text{KrCl}^* + \text{Kr}$ , comme il est généralement supposé.

Sur le plan expérimental, nous avons réalisé des réseaux de microdécharges afin d'obtenir des sources de lumière étendues. La difficulté principale de l'association en réseau de nombreuses microdécharges réside dans l'allumage en parallèle d'un grand nombre de microdécharges sans faire apparaître d'instabilités ou sans avoir besoin d'insérer de ballast résistif ou capacitif individuel pour stabiliser la décharge. Nous avons montré que l'utilisation d'une alimentation impulsionnelle permet d'initier en parallèle des plasmas dans un grand nombre de microcavités, et ce sans aucun ballast résistif. Ce résultat remarquable est obtenu même dans le cas des MHCD qui présentent une caractéristique courant-tension négative fortement défavorable au fonctionnement en parallèle de plusieurs microdécharges. L'analyse, au moyen d'une caméra CCD intensifiée, du développement spatio-temporel du plasma sur la surface cathodique nous a permis de montrer que les plasmas générés par chaque microcavité se repoussent les uns les autres, ce qui génère une auto-limitation de la surface émissive disponible pour chaque cathode. Ceci se traduit par une caractéristique courant tension positive conduisant à la stabilité de la décharge. Soulignons que, sans aucun ballast individuel, nous avons réussi à allumer un réseau comprenant près de 200 microcavités.

L'étude de la dynamique d'amorçage des microplasmas a été effectuée avec une résolution temporelle de 5 ns. Nous avons démontré que grâce à l'utilisation d'une excitation impulsionnelle à front de montée rapide, 100 ns, toutes les microdécharges s'allument simultanément à la précision de la mesure près (5 ns). Ce résultat est important car il permet de générer des puissances crêtes beaucoup plus importantes que celles obtenues avec une excitation alternative caractérisée par un allumage progressif des différentes microcavités.

Les études spectroscopiques nous ont permis de mesurer la température du plasma selon l'énergie déposée par impulsion et la pression totale. Les valeurs obtenues, 400 K pour les DBD et 600 K pour les CBL, montrent que nos plasmas sont bien des plasmas hors-équilibre thermodynamique. De ce fait la composante thermique du rayonnement est négligeable. Dans le domaine 120-900 nm, les spectres montrent que le rayonnement produit est très majoritairement dominé par la bande à 222 nm, caractéristique de  $\text{KrCl}^*$ . Une faible émission à 258 nm est toutefois observée. Cette émission est due à la désexcitation radiative de l'état  $D' \rightarrow A'$  de  $\text{Cl}_2^*$ . Par contre les émissions liées aux états

excités du krypton sont très faibles, que ce soit celles des états atomiques rayonnants entre 700 et 900 nm, ou celle de l'excimère  $\text{Kr}_2^*$ . Ceci est la signature de l'efficacité de la réaction de harpooning entre le  $\text{Kr}^*$  et  $\text{Cl}_2$ , comme démontré dans le modèle. Par contre, en DBD, l'augmentation progressive de la pression permet d'observer également l'apparition d'une émission à 325 nm caractéristique du trimère  $\text{Kr}_2\text{Cl}$ . La production de cet état constitue une voie de perte qu'il est important de minimiser. De ce fait, la pression totale optimale obtenue expérimentalement pour les DBD est de l'ordre de 200 mbar, ce qui est en excellent accord avec les prédictions du modèle.

En ce qui concerne la composition des mélanges, que se soit en DBD ou en CBL, les résultats expérimentaux confirment également les résultats du modèle: le paramètre clé est la pression partielle de chlore dans le mélange et non son pourcentage.

Par ailleurs, nous avons mis au point une nouvelle source de diagnostic permettant de sonder, l'état fondamental ainsi que le premier état métastable du chlore atomique dans des réacteurs de gravure par spectroscopie d'absorption résonante. Cette source est une alternative aux méthodes actuelles de détection du chlore atomique qui nécessitent des dispositifs laser complexes qui peuvent être difficiles à calibrer (TALIF, REMPI, mesures d'absorption laser). Cette source originale est basée sur l'utilisation d'une MHCD fonctionnant en régime continu dans un mélange argon chlore. Cette décharge permet de générer un rayonnement des raies de résonance du chlore atomique dans la gamme 132-142 nm. Sur l'ensemble des neuf raies présentes dans cette gamme, seules les deux raies à 137.953 et 139.653 nm ne devraient pas être sujettes à l'auto-absorption et assez intenses pour servir de source pour des expériences d'absorption résonante. Les meilleures conditions de fonctionnement de la lampe correspondent à une pression totale de 150 mbar comprenant 0.5 % de  $\text{Cl}_2$  et un courant de décharge de 4 mA. Pour connaître le profil de la raie, nous avons effectué une étude exhaustive des causes d'élargissement, et montré que le profil est un profil Doppler dû à la température élevée ( $800 \pm 30$  K). La largeur à mi-hauteur est de  $4.7 \cdot 10^{-4}$  nm.

Cette source est maintenant opérationnelle sur un réacteur de gravure du Laboratoire de Technologies de la Microélectronique de Grenoble.

L'obtention récente du fonctionnement stable, sans ballast résistif, d'un réseau de près de 200 microdécharges implantées sur une surface de  $1 \text{ cm}^2$ , offre des perspectives passionnantes pour le développement de sources intenses et étendues de rayonnement UV-C. Il reste toutefois des problèmes à résoudre afin d'accroître leurs performances. Sur un plan technologique, la présence du chlore moléculaire pose un défi qui n'est pas totalement résolu. Le meilleur matériau constitutif des électrodes reste à déterminer. Il doit d'une part résister chimiquement à l'attaque par le chlore mais d'autre part présenter un taux d'érosion faible vis-à-vis du bombardement ionique. De tous les métaux testés, l'acier inoxydable s'est révélé être le meilleur compromis, mais une étude exhaustive reste à accomplir pour trouver un matériau permettant de parvenir à une durée de vie importante des microdécharges.

Cette première étude de production de rayonnement UV-C par microdécharges a été effectuée en utilisant du chlore moléculaire, élément gazeux à température ambiante. D'autres halogènes, moins agressifs, tels que le brome et l'iode pourraient également être utilisés en association avec du xénon pour générer des rayonnements à 282 et 253 nm, également utilisables pour l'application envisagée. L'inconvénient est que les précurseurs sont respectivement liquide et solide, ce qui complique la technologie de remplissage des excilampes.

Les premières modélisations réalisées avec le code 0D ont permis de valider le schéma cinétique grâce au bon accord entre modèles et expériences. Il est toutefois nécessaire de passer à des codes 2D pour modéliser plus finement le développement spatio-temporel du plasma dans les microdécharges. De tels codes nécessitent des temps de calcul important, et une simplification de la cinétique réactionnelle devra être effectuée. Les résultats obtenus dans cette thèse devraient permettre d'effectuer cette réduction sans perdre d'informations essentielles.

## **Références Bibliographiques :**

### **Chapitre I:**

**[I-1]** F. Iza, G.J Kim, S.M Lee, J. K. Lee, J. L Walsh, Y.T Zhang, M.G .Kong “Microplasmas: Sources, particle Kinetics and biomedical applications” Plasma Process. Polym., 5, 322-344 (2008)

**[I-2]** K H Becker, K H Schoenbach and G J Eden “Microplasmas and applications” J. Appl. Phys., 39, 55-70 (2006)

**[I-3]** Eur. Phys. J. D. “Topical issue on Microplasmas” vol. 60 number 3, (2010)

**[I-4]** R.Foest, M.Schmidt, K.Becker “Microplasmas, an emerging of low-temperature plasma science and technology” International Journal of Mass Spectroscopy, 248, 87-102, (2006)

**[I-5]** Y.Raiser “Gas Discharge Physics” Springer Verlag (1991)

**[I-6]** G. Bauville, F. Bendiab, A. Delmas “Pseudospark discharge in long time current pulse electrical characterisation and recovery phenomena” IEEE transactions on plasma science, 23 (1995)

**[I-7]** K.H Becker, U. Kogelschatz, K.H Schoenbach and R.J Barker “Non equilibrium air plasmas at atmospheric pressure” IOP (2005)

**[I-8]** A. Rousseau, J-L. Raimbault “Cours de Physique des Plasmas Froids” Ecole Polytechnique (2007)

**[I-9]** E.E Kunhardt “Gas discharge closing switches” edt G. Schaefer, M. Kristiansen and A. Guenther (1990) pp 15-44

**[I-10]** B. Lacour, V. Puech and S. Pasquiers “High-pressure phototriggered discharges : Physics and applications” Recent Res. Devel. Applied Phys. 6, 149, (2003)

**[I-11]** M. Laroussi, I. Alexeff, J.P. Richardson, F.F Dyer “The resistive barrier discharge” IEEE transactions on plasma science, 30, 158-159 (2002)

**[I-12]** U. Kogelschatz “Dielectric-barrier Discharges: Their history, Discharge Physics and Industrial Applications” Plasma chemistry and plasma processing, 23, 1-46 (2003)

- [I-13]** G. Bauville, P. Choquet, B. Lacour, E. Michel, V. Puech, E. Silberberg, ISPC 16, Taormina (Italie), (2004)
- [I-14]** V. Rohani, G. Bauville, B. Lacour, V. Puech, F.D. Duminica, E. Silberberg “study of the treatment’s homogeneity in plasma assisted chemical vapour deposition by atmospheric pressure dielectric barrier discharge” *Surface and Coatings Technology* 203, 862-867, (2008)
- [I-15]** O. Goosens, E. Dekempeneer, D. Vangeneugden, R. Van de Leest, C. Leys “Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition, cleaning and activation” *Surface and Coatings Technology* 142-144, 474-481, (2001)
- [I-16]** C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince “ Atmospheric pressure plasmas: a review ” *Spectrochimica Acta Part B* 61, 2-30, (2006)
- [I-17]** B. Rahmani, S. Bhosle and G. Zissis “ Dielectric-Barrier Discharge Excilamp in mixtures of krypton and molecular chlorine” *IEEE transactions on plasma science* 37, 546-550, (2009)
- [I-18]** E.A. Sosnin, S.M Avdeev, E.A. Kuznetzova, L.V. Lavrent’eva “A bactericidal barrier-discharge KrBr excilamp” *Instruments and experimental technique*, 48, 663-666 (2005)
- [I-19]** K.F. Chen, N.P. Ostrom, J.G Eden “One quarter million (500×500) pixel arrays of silicon microcavity plasma devices: Luminous efficacy above 6 lumens/watt with Ne/50% Xe mixtures and a green phosphor” *Appl. Phys. Lett.* 88, 061121 (2006)
- [I-20]** K.Becker, A. Koutsospyros, S-M Yin, C.Christodoumatos, N.Abramzon, J.C Joaquin and G.Brelles-Marino “Environmental and biological applications of microplasmas” *Plasma Phys. Control. Fusion*, 47, 513- 523, (2005)
- [I-21]** K.F. Chen, N.P. Ostrom, J.G Eden “One quarter million (500×500) pixel arrays of silicon microcavity plasma devices: Luminous efficacy above 6 lumens/watt with Ne/50% Xe mixtures and a green phosphor” *Appl. Phys. Lett.* 88, 061121 (2006)
- [I-22]** E. Stoffels, A.J. Flikweert, W.W. Stoffels, G.M.W Kroesen “Plasma needle: a non-destructive atmospheric plasma source for fine surface treatment of (bio)materials” *Plasma Source Sci. Technol.* 11, 383-388, (2002)

- [I-23]** J.G Eden, S.J. Park, K.S Kim “Arrays of nonequilibrium plasmas confined to microcavities: an emerging frontier in plasma science and its application” *Plasma Source Sci. Technol.* 15, 67-73, (2006)
- [I-24]** D. D. Hsu, D. B. Graves “Microhollow cathode discharge stability with flow and reaction” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36, 2898-2907 (2003)
- [I-25]** C. Jiang, A. A.H. Mohamed, R.H. Stark, J.H. Yuan, K.H. Schoenbach “Removal of Volatil Organic Component in atmospheric pressure air by means of direct current glow discharge” *IEEE transactons on plasma science*, 33, 1416-1425 (2005)
- [I-26]** V. Karanassios “Microplasmas for chemical analysis: analytical tools or research toys” *Spectrochimica Acta Part B* 59, 909-928, (2004)
- [I-27]** J. Santos Sousa, G. Bauville, B. Lacour, V. Puech, M. Touzeau, J-L. Ravanat “DNA oxidation by singlet delta oxygen produced by atmospheric pressure microdischarges” *Appl. Phys. Lett.*, 97, 141502, (2010)
- [I-28]** K.H Schoenbach, A.El-Habachi, W. Shi, M. Ciocca “High pressure Hollow Cathode Discharge”, *Plasma Sources Sci. Technol.* 6, 468 (1997)
- [I-29]** M. Moselhy and K. H. Schoenbach “Excimer emission from cathode boundary layer discharges” *J. Appl. Phys.* 95, 1642-1649, (2004)
- [I-30]** J.P Boeuf, L.C Pitchford and K.H Schoenbach “Predicted properties of microhollow cathode discharges in xenon” *Appl. Phys. Lett.* 86 , 71501 (2005)
- [I-31]** X. Aubert, G. Bauville, J. Guillon, B. Lacour, V. Puech and A. Rousseau “Analysis of the self-pulsing operating mode of a microdischarge” *Plasma sources science and technology* 16, 23-32 (2007)
- [I-32]** K.H Becker, N.M. Masoud, K.E. Martus, K.H. Schoenbach “Electron-driven processes in high pressure plasmas” *Eur. Phys. J. D*, 35, 279-297 (2005)
- [I-33]** M. J. Kushner “Modelling of microdischarge devices: plasma and gas dynamics” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, 1633-1643 (2005)
- [I-34]** C. Lazzaroni, P. Chabert, A. Rousseau and N. Sadeghi “Sheath and electron density dynamics in the normal and self-pulsing regime of a micro hollow cathode discharge in argon gas” *Eur. Phys. J. D*, 60, 555-564 (2010)
- [I-35]** C. Lazzaroni, P. Chabert, A. Rousseau and N. Sadeghi “The excitation structure in a micro-hollow cathode discharge in the normal regime medium argon pressure” *J. Phys. D*, 43 (2010)

**[I-36]** P. Von Allmen, S.T. McCain, N.P. Ostrom, B.A. Vojak, J.G. Eden, F. Zenhausern, C. Jensen and M. Oliver “Ceramic microdischarge arrays with individually ballasted pixels” *Appl. Phys. Lett.* 82, 2562-2564, (2003)

**[I-37]** T. Dufour, L.J. Overzet, R. Dussart, L.C. Pitchford, N. Sadeghi, P. Lefauchaux, M. Kulsreshath and P. Ranson “Experimental study and simulation of a microdischarge with limited cathode area” *Eur. Phys. J. D*, 60, 565-574 (2010)

**[I-38]** T. Dufour, R. Dussart, P. Lefauchaux, P. Ranson, L.J. Overzet, M. Mandra, J-B. Lee and M. Goeckner “Effect of limiting the cathode surface on direct current microhollow cathode discharge in helium” *Appl. Phys. Lett.*, 93, 071508 (2008)

**[I-39]** T. Dufour Thèse de doctorat de l’université d’Orléans” (2009)

**[I-40]** M. Moselhy and K. H. Schoenbach “Excimer emission from cathode boundary layer discharges” *J. Appl. Phys.* 95, 1642-1649, (2004)

**[I-41]** K. H. Schoenbach, M. Moselhy and W. Shi “self-organisation in cathode boundary layer microdischarges” *Plasma Sources Sci. Technol.* 13, 177-185, (2004)

**[I-42]** W. Zhu, N.Takano, K.H Schoenbach, D.Guru, J. McLaren, J.Heberlein, R.May, and J.R Cooper “Direct current planar excimer source” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 3896-3906 (2007)

**[I-43]** J.G. Eden and S.J Park “Microcavity plasma devices and arrays: a new realm of plasma physics and photonic applications” *Plasma Phys. Control. Fusion* 47, 83-92, (2005)

**[I-44]** J. Waskoenig, D. O’Connell, V. Schulz von der Gathen, J. Winter, S-J. Park and J.G. Eden "Spatial dynamics of the light emission from a microplasma array" *Appl. Phys. Lett.*, 92, 101503 (2008)

**[I-45]** H. Boettner, J. Waskoenig, D. O’Connell, T.L. Kim, P.A. Tchertchian, J. Winter and V. Schulz-von der Gathen "Excitation dynamics of micro-structured atmospheric pressure plasma arrays" *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 124010 (2010)

## **Chapitre II:**

**[II-1]** K.H Becker, K.H Schoenbach and J.G Eden “Microplasmas and applications” *J.Phys.D*, 39, 55-70 (2006)

**[II-2]** N.Takano and K.H Schoenbach “Self-organisation in cathode boundary layer discharges in xenon” *Plasma Sources Sci. Technol*, 15, 109-117 (2006)

**[II-3]** E.A.Sosnin, M.V Erofeev and V.F Tarasenko “Capacitive Discharge Exciplex Lamps” J.Phys.D : Appl. Phys., 38, 3194-3201 (2005)

**[II-4]** F.Rioux-Damidau et C.Rioux “Etude générale des sondes de mesure inductive de courants I. Description des principaux types de sondes” Revue de Physique Appliquée, 7, 303 (1972)

**[II-5]** Princeton Instrument Acton Pi-Max system, user manuel

**[II-6]** R.P Wayne, Chemistry of atmosphere, Clarendon Press, Oxford (1985)

**[II-7]** P.H Krupenic, J.Phys. Chem. Ref data A, 1, 423-534 (1972)

**[II-8]** A.G. Mitchell, M.W. Zemansky, Resonance Radiation and Excited Atoms, London, Cambridge Press (1971)

**[II-9]** S. Hubinger, J.B. Nee “Absorption spectra of Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> and BrCl between 190 and 600nm” J.of Photochemistry and Photobiology A, 86, 1-7 (1995)

**[II-10]** M.Rozoy, these de Doctorat Université Paris Sud (1997)

**[II-11]** O.Dutuit, thèse de Doctorat Université Paris Sud (1978)

**[II-12]** O.Dutuit, “Etude en absorption de la désexcitation des états Ar(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub> et <sup>1</sup>P<sub>1</sub>) dans l’argon pur ou en présence d’additifs” rapport CEA (1974)

**[II-13]** X. Zhuang, Q. Han, H. Ahang, X. Feng, M. Roth, O. Rosier, S. Zhu, S. Zhang “The efficiency of coaxial KrCl\* excilamps” J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 205202, (2010)

### **Chapitre III:**

**[III-1]** G.Cunge, M.Mori, M.Kogelschatz, N.Sadeghi “Time-resolved measurements of Cl<sub>2</sub> density in high-density plasmas and application” Appl. Phys. Lett., 88 (2006)

**[III-2]** G.Cunge, N.Sadeghi, R.Ramos “Influence of the reactor wall composition on radicals’ densities and total pressure in Cl<sub>2</sub> inductively coupled plasmas: I. Without silicon etching” J. of Appl. Phys., 102 (2007)

**[III-3]** G.S. Selwyn, L.D. Baston and H.H. Sawin “Detection of Cl and chlorine-containing negative ions in rf plasmas by two-photon laser-induced fluorescence” Appl. Phys. Lett., 51, 898 (1987)

- [III-4]** K. Ono, T. Oomori, M. Tuda and K. Namba “Measurements of the Cl atom concentration in radio-frequency and microwave plasmas by two-photon laser-induced fluorescence: Relation to the etching of Si” *J. Vac. Sci. Technol. A* 10, 1071 (1992)
- [III-5]** S. Arepalli, N. Presser, D. Robie and R.J. Gordon “Detection of Cl atoms and HCl molecules by resonantly enhanced multiphoton ionization” *Chem. Phys. Lett.* 118, 88 (1985)
- [III-6]** J. Wormhoudt, A.C. Stanto, A.D. Richards and H.H. Sawin “Atomic chlorine concentration and gas temperature measurements in a plasma etching reactor” *J. Appl. Phys.* 61, 142 (1987)
- [III-7]** A.D. Richards, B.E. Thomson, K.D. Allen, H.H. Sawin “Atomic chlorine concentration in a plasma etching reactor I.A comparison of infrared absorption and optical emission actinometry” *J. Appl. Phys.* 62, 792 (1987)
- [III-8]** K.H Schoenbach, A. El-Habachi, W. Shi and M.Ciocca "High-pressure hollow cathode discharges" *Plasma sources Sci. Technol.* 6, 468 (1997)
- [III-9]** [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
- [III-10]** N.Sadeghi, M.Cheaib and D.W Sester “Comparison of the Ar( $^3P_2$ ) and Ar( $^3P_0$ ) reactions with chlorine and fluorine containing molecules: Propensity for ion-core conservation ” *J. Chem. Phys.* 90, 219 (1989)
- [III-11]** T.Holstein “Imprisonment of Resonance Radiation in Gases” *Physical Review* 72, 12 (1947)
- [III-12]** T.Holstein “Imprisonment of Resonance Radiation in Gases.II” *Physical Review* 83 ,6 (1951)
- [III-13]** O.Dutuit “Etude en absorption de la désexcitation des états Ar( $^3P_2$ ,  $^3P_1$  et  $^1P_1$ ) dans l’argon pur ou en présence d’additifs” rapport CEA (1974)
- [III-14]** A.G. Mitchell, M.W. Zemansky, “Resonance Radiation and Excited Atoms” London, Cambridge Press (1971)
- [III-15]** J.Jolly and M.Touzeau “Measurement of metastable-state densities by absorption spectroscopy measures” *J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 15, 863-872, (1975)

- [III-16]** S.Konstantinidis, A.Ricard, M.Ganciu, J.P Dauchot, C.Ranea, M.Hecq. “Measurement of ionic and neutral densities in amplified magnetron discharges by pulsed absorption spectroscopy” *J.Appl.Phys.*, 95, 2900, (2004)
- [III-17]** H.R Griem “Plasma Spectroscopy ”McGraw Hill (1964)
- [III-18]** T.D. Nguyen, N. Sadeghi, “Rotational and vibrational distributions of  $N_2(C^3\Pi_u)$  excited by state-selected  $Ar(^3P_2)$  and  $Ar(^3P_0)$  metastable atoms” *Chem. Phys.* 79, 41 (1983)
- [III-19]** J.E. Velazco, J.H. Kolts and D.W. Setser “Rate constants and quenching mechanisms for the metastable states of argon, krypton and xenon” *J. Chem. Phys.* 69, 4357 (1978)
- [III-20]** Q.Wang, F.Doll F, V.M Donely, D.J Economou, N. Sadeghi N, G.F Frantz “Experimental and theoretical study of the effect of gas flow on gas temperature in an atmospheric pressure microplasma” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 4202 (2007)
- [III-21]** W.L Wiese “AIP Physics Desk Reference” Eds: Cohen E R, Lide R D, and Trigg G L (AIP Press, 3° edition) (2002) p. 242-263
- [III-22]** G.V Marr “Plasma spectroscopy” Elsevier (1968) p.235
- [III-23]** C.S Lee, D.M Camm and G.H Copley “Van der Waals broadening of argon absorption lines” *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*, 15, 211 (1975)
- [III-24]** D.J Griffiths “AIP Physics Desk Reference” Eds: Cohen E R, Lide R D, and Trigg G L (AIP Press, 3° edition) (2002) p. 376-401
- [III-25]** H.R Griem “Spectral line broadening by plasmas” Academic Press (1974)
- [III-26]** C. Lazzaroni, P.Chabert, A. Rousseau and N. Sadeghi “Sheath and electron density dynamics in the normal and self-pulsing regime of a micro hollow cathode discharge in argon gas” *Eur. Phys. J. D*, 60 , 555-563 (2010)
- [III-27]** H. Naghashara, S. Sobhanian, S. Khorram, N. Sadeghi “Measured density of copper atoms in the ground states in argon magnetron discharge correlated with the deposition rate” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44 , 025202 (2011)
- [III-28]** F.Brandi, I.Velchev, W.Hogervost and W. Ubachs “Vacuum-ultraviolet spectroscopy of Xe: Hyperfine splittings, isotope shifts, and isotope-dependent ionization energies” *Phys. Rev. A*, 64, 032505 (2001)

- [III-29]** G. H Fuller “Nuclear spins and moments” J. Phys. Chem. Ref. Data, 5, 835 (1976)
- [III-30]** D.A Tate and J.P. Walton “Hyperfine-structure intervals and isotope shifts in the  $3p^4 4s^4 P_J \rightarrow 3p^4 4p^4 D_J$  fine-structure multiplet of atomic chlorine by diode laser spectroscopy” Phys. Rev. A, 59, 1170 (1999)
- [III-31]** E.U Condon and G.H Shortley “The theory of atomic spectra” Cambridge University Press (1935)
- [III-32]** L.J.S Halloran, S.Fostner, E. Paradis and J.A Behr “Specific mass shift of potassium  $^5P_{1/2}$  state” Optics Comm., 282, 554 (2009)
- [III-33]** J.H.M Neijzen and A. Donszelmann “Hyperfine structure and isotope shift measurements in neutral gallium and indium with a pulsed dye laser” Physica 98C, 235 (1980)
- [III-34]** <http://www.esi.umontreal.ca/~badiaa/spectro-moleculaire-3.pdf>
- [III-35]** G. Upadhyaya, R.D Curry, K.F McDonald, L.M Nichols, T. Clevenger “A pulse power flashlamp system for water decontamination” Pulsed Power Conference, 2003 Digest of Technical Papers, PPC-2003, 14th IEEE International
- [III-36]** B.Eliasson and U.Kogelschatz “UV Excimer radiation from Dielectric Barrier Discharges” Appl.Phys.B 46, 299-303 (1988)
- [III-37]** Z.Falkenstein and J.Coogan “The development of a silent discharge-driven XeBr\* excimer UV light source” J.Phys.D 30, 2704-2710 (1997)
- [III-38]** A.M Boichenko, V.F Tarasenko, S.I Yakovlenko, “Exciplex rare-halide Lasers” Laser Physics 10, 6, 1159-1187 (2000)
- [III-39]** R.Riva, Thèse de doctorat Université Paris Sud (1993)
- [III-40]** N N Guivan, J.Janca, A.Brablec, P.Stahel, LL Shimon, “Planar UV excilamp excited by a surface barrier discharge” J.Phys.D, 38, 3188-3193 (2005)
- [III-41]** D.Praschak, T.Bahners, E.Schollmeyer, “PET surface modifications by treatment with monochromatic excimer UV lamps” Appl. Phys. A, 6, 69-75 (1998)
- [III-42]** G.Cernogora cours de spectroscopie Université Versailles Saint Quentin (2007)
- [III-43]** <http://www.cours.polymtl.ca/phs3202/Notes%20de%20cours/laserch3.pdf>

**[III-44]** B.Gellert and U.Kogelschatz “Generation of Excimer Emission in Dielectric Barrier Discharges” Appl. Phys. B, 52, 14-21 (1991)

**[III-45]** Sudhakar Alla, Thèse de doctorat Applied Plasma Technology Laboratory, Old Dominion University

**[III-46]** W.Krötz, A.Ulrich, B.Busch, G.Ribitzki and J.Wiezer “Emission of vacuum ultraviolet radiation from neon excimers excited by heavy ion beam” Appl. Phys. Lett, 55 (22), 2265-2267 (1989)

**[III-47]** M. Tsuji, M. Furusawa, H.Kouno and Y.Nishimura, “Spin-orbit state selective formation of rare gas chlorides from three-body ionic-recombination reactions of  $Rg^+(^2P_{1/2,3/2}) + Cl + He$  at thermal energy” J. Chem. Phys, 94 (6), 4291-4300 (2001)

**[III-48]** J.Y Zhang and I.W Boyd “Efficient excimer ultraviolet sources from a dielectric barrier discharge in rare-gas/halogen mixtures” J.Appl.Phys 80 (2), 633-638 (1996)

**[III-49]** E.A.Sosnin, T.Oppenländer, V.F.Tarassenko “Applications of capacitive and barrier discharge excilamps in photoscience” J. Photochemistry rev. 7, 145-163 (2006)

#### **Chapitre IV:**

**[IV-1]** M. Legentil, S. Pasquiers, V. Puech, R. Riva “Breakdown delay time in phototriggered discharges” J. Appl. Phys, 72, 879 (1992)

**[IV-2]** R. Riva, M. legentil, S. Pasquiers, V. Puech “Experimental and theoretical investigations of a XeCl phototriggered laser ” J. Phys D: Appl. Phys, 28, 856 (1995)

**[IV-3]** L. Richeboeuf, S. Pasquiers, F. Doussiet, M. Legentil, C. Postel, V. Puech “Dynamics and correlated performance of a photo-triggered discharge-pumped HF laser using SF6 with hydrogen or ethane” Appl. Phys. B, 68, 45 (1999)

**[IV-4]** M. Rozoy, C. Postel, V. Puech “NO removal in a photo-triggered discharge reactor” Plasma Sources Sci. Technol., 8, 337 (1999)

**[IV-5]** M. Kushner “Non equilibrium Processes in Partially Ionized Gases” Eds M. Capitelli and J.N. Bardsley (Plenum, New York) pp 425-432 (1990)

**[IV-6]** E.Michel Thèse de Doctorat de l’Université Libre de Bruxelles (2004)

**[IV-7]** V.Rohani Thèse de Doctorat de l’Université Paris Sud (2009)

**[IV-8]** M.C Bordage, A. Chouki and P.Ségur “Proc. XX ICPIG” Ed V.Palleschi and V. Vasemmi, Inst. Fisica At. Molec., Pisa, Italie (1991)

**[IV-9]** P. Ségur, M.Yousfi, M.H Kadri and M.C Bordage “ A survey of the numerical methods currently in use to describe the motion of an electron swarm in a weakly ionized gas” Transport Theory and Stat. Phys., 15, 705 (1986)

**[IV-10]** P.Ségur, M.C Bordage and M.Yousfi “Swarm Studies and Inelastic Electron-Molecule Collisions”, Ed L.C. Pitchford, Springer Verlag, New York (1987)

**[IV-11]** P.Ségur, M. Yousfi and M.C Bordage “Comparisons between different methods of solution of the Boltzmann equation adapted to the calculation of swarm parameters in a weakly ionised medium” J. Phys. D : Appl. Phys., 17, 2199-2214 (1984)

**[IV-12]** G. J. M. Hagelaar and L. C. Pitchford “Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models” plasma Sources sci. Technol, 44, 722-733 (2005)

**[IV-13]** <http://www.bolzig.laplace.univ-tlse.fr/>

**[IV-14]** H. Brunet and P. Vincent “Predicted electron transport coefficients at high E/N values I. Hydrogen” J. Appl. Phys, 50, 4700 (1979)

**[IV-15]** D. C. Cartwright “Initial Confinement Fusion at Los Alamos”, volume II, septembre 1989

**[IV-16]** H.W Drawin “Report CEA” EUR-CEA-FC, 386 (1966)

**[IV-17]** H.A. Hymann “Electron impact ionization cross sections for excited states of the rare gases (Ne, Ar Kr, Xe), cadmium and mercury” Phys. Rev. A, 20, 3 (1979)

**[IV-18]** G.L. Rogoff, J.M. Kramer, and R.B. Piejak, IEEE Trans. Plas. Sci., 14, 103 (1986)

**[IV-19]** V. S. Zuev, A. V. Kanaev and L.D. Mikheev “Measurements of the absolute luminescence quantum efficiency of mixtures of Cl<sub>2</sub> with Ar, Kr and Xe excited by vacuum ultraviolet radiation” Sov. J. Quantum Electron., 14, 2, 242 (1984)

**[IV-20]** L. G. Christophorou and J. K. Olthoff “Electron Interactions with Cl<sub>2</sub>” J. Phys. Chem. Ref data, 28, 131 (1999)

- [IV-21]** V. S. Zuev, A. V. Kanaev and L.D. Mikheev “Measurements of the absolute luminescence quantum efficiency of mixtures of Cl<sub>2</sub> with Ar, Kr and Xe excited by vacuum ultraviolet radiation” *Sov. J. Quantum Electron.*, 14, 2, 242 (1984)
- [IV-22]** Y. Ikezoe, S. Matsuoka, M. Tabeke and A. Viggiano “Gas phase ion-molecule reaction rate constant” (1986)
- [IV-23]** M.R Flannery “Applied Atomic Collision Physics” vol.3 Eds E.W.McDaniel and W.L Wigan, Academic Press, N.Y (1982)
- [IV-24]** M. A. Biondi “Principles of Laser Plasmas” Edt G. Bekefi, pp. 125-157 (1976)
- [IV-25]** Y-J. Shiu and M. A. Biondi “dissociative recombination of the total rate coefficient and excited-state production on electron temperature” *Phys. Rev. A*, 16, 5, 1817 (1977)
- [IV-26]** [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
- [IV-27]** N. Sadeghi and J. Sabbagh “Collisional transfer between the 6s' [1/2]<sub>0,1</sub> and 6p[1/2]<sub>1</sub> xenon levels” *Phys. Rev. A*, 46, 6 (1977)
- [IV-28]** A.M Boichenko and S.I Yakovlenko “Simulation of KrCl\*(222nm) and XeCl (308nm) excimer lamps with Kr/HCl(Cl<sub>2</sub>) and Xe/HCl(Cl<sub>2</sub>) ternary mixtures excited by glow discharge” *Laser Physics*, 10 (1), 1-14 (2004)
- [IV-29]** A.M Boichenko, V.F Tarasenko, S.I Yakovlenko, “Exciplex rare-halide Lasers” *Laser Physics*, 10 (6), 1159-1187 (2000)
- [IV-30]** G. Marowsky, G. P. Glass, F. K. Tittel, W. L. Wilson Jr and H. Weber “Formation Kinetics of the Triatomic Excimer Ar<sub>2</sub>F\*” *IEEE J. Quant. Electronics*, 18, 5 (1982)
- [IV-31]** G. P. Quigley and W. M. Hughes “Lifetime and quenching rate constants for Kr<sub>2</sub>F\* and Kr<sub>2</sub>\*” *Appl. Phys. Lett.*, 32, 10 (1978)
- [IV-32]** D.C Lorentz, D.J Eckstrom and D. Huestis “Excimer formation and decay processes in rare gas” Stanford research institute, Rep. MP 73-2 (1973)
- [IV-33]** V. Demidov and N. Kolokov “Interaction between excited atoms in a neon afterglow” *Sov. Phys. Tech. Phys*, 23, 1044 (1978)
- [IV-34]** A. Blagoev and T. Popov “Investigation of the electron energy distribution function in a neon afterglow plasma” *Phys Lett.*, 66A, 210 (1978)

**Chapitre V:**

- [V-1]** W. Zhu, N. Takano, K. H. Schoenbach, D. Guru, J. McLaren, J. Haberlein, R. May, and J. R. Cooper "Direct current planar excimer source" *J. of Appl. Phys.*, 40, 3896-3906 (2007)
- [V-2]** M. Moselhy and K.H. Schoenbach "Excimer emission from cathode boundary layer discharges" *J. of Appl. Phys.*, 95, 4, 1642-1649 (2004)
- [V-3]** N. Takano and K.H. Schoenbach "Self-organisation in cathode boundary layer discharges in xenon" *Plasma Sources. Sci. Technol.*, 15, 109-117 (2006)
- [V-4]** K.H. Schoenbach, A. El-Habachi, W. Shi and M. Ciocca "High-pressure hollow cathode discharges" *Plasma sources Sci. Technol.*, 6, 468 (1997)
- [V-5]** J. Waskoenig, D. O'Connell, V. Schulz von der Gathen, J. Winter, S.-J. Park and J. G. Eden "Spatial dynamics of the light emission from a microplasma array" *Appl. Phys. Lett.*, 92, 101503 (2008)
- [V-6]** H. Boettner, J. Waskoenig, D. O'Connell, T.L. Kim, P.A. Tchertchian, J. Winter and V. Schulz-von der Gathen "Excitation dynamics of micro-structured atmospheric pressure plasma arrays" *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 124010 (2010)
- [V-7]** C.O. Laux, "Radiation and Nonequilibrium Collisional-Radiative Models," von Karman Institute Lecture Series 2002-07, *Physico-Chemical Modeling of High Enthalpy and Plasma Flows*, eds. D. Fletcher, J.-M. Charbonnier, G.S.R. Sarma, and T. Magin, Rhode-Saint-Genèse, Belgium, 2002.
- [V-8]** N. Naude, J.-P. Cambronne, N. Gherardi and F. Massines "Electrical model and analysis of the transition from an atmospheric pressure Townsend discharge to a filamentary discharge" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, 530-538 (2005)
- [V-9]** X. Zhuang, Q. Han, H. Ahang, X. Feng, M. Roth, O. Rosier, S. Zhu, S. Zhang "The efficiency of coaxial KrCl\* excilamps" *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 205202, (2010)
- [V-10]** B. Rahmani, S. Bhosle, G. Zissis "Dielectric Barrier Discharge excilamp in mixtures of krypton and molecular chlorine" *IEEE transactions on plasma science* 37, 4 (2009)
- [V-11]** V. Tarasenko "Excilamps as efficient UV-VUV light sources" *Pure Appl. Chem.*, 74, 465-469 (2002)

**[V-12]** E.A. Sosnin, M.V Erofeev and V.F Tarasenko “Capacitive Discharge Exciplex Lamps” J.Phys.D, 38, 3194-3201 (2005)

**[V-13]** Z.Falkenstein and J.Coogan “The development of a silent discharge-driven XeBr\* excimer UV light source” J.Phys.D 30, 2704-2710 (1997)

**[V-14]** H. Kumagai, M. Obara “New high efficiency quasi continuous operation of a KrF (B→ X) excimer lamp excited by microwave discharge” Appl. Phys. Lett. 54, 26 (1989)

# Nanosecond Pulsed Arrays of Microdischarges in Argon

Virginie Martin, Gérard Bauville, and Vincent Puech, *Member, IEEE*

**Abstract**—The spatiotemporal behavior of the optical emission of an array of 25 microdischarges has been studied through fast imaging technique. The device basically consists of a metal/dielectric/metal sandwich powered by nanosecond high-voltage pulses. It is shown that all the microdischarges ignite simultaneously within an accuracy of 5 ns and that the parallel operation of all the microdischarges occurs without any ballast resistors.

**Index Terms**—Cathode boundary layer, gas discharges, microdischarge arrays, nanosecond pulsed excitation.

IN RECENT years, arrays of microdischarges operating at high pressure have attracted a lot of attention due to many applications, including plasma display panels, mercury-free light sources, and photodetectors. Most of these devices basically used micro-DBD structures excited in ac mode [1], [2]. Despite many advantages, mainly correlated to a very long lifetime and low production costs, such devices cannot allow to achieve the high UV peak power required by applications such as the biodecontamination of surfaces. Thus, we investigated nanosecond pulsed excitation of structures similar to the so-called cathode boundary layers (CBLs) introduced by Schoenbach *et al.* [3]. In our device, one electrode and the dielectric are drilled with 25 holes, 800  $\mu\text{m}$  in diameter, while the second electrode is a full one.

The plasma is generated by applying nanosecond pulses of high voltage to the full electrode at a repetition rate frequency in the range of 1–100 kHz. A typical voltage waveform is shown in Fig. 1. It should be pointed out that the high-voltage pulses are directly applied to the full electrode without any ballast resistor. The discharges are operated in argon at pressures in the range of 30–300 mbar.

The spatiotemporal development of the discharge has been studied by imaging the drilled electrode side of the device onto an ICCD camera (Princeton Instrument PIMAX II) synchronized to the voltage generator. Fig. 2(a) shows a typical picture acquired over an entire voltage pulse (exposure time  $\Delta t = 2 \mu\text{s}$ ). This picture shows that, while the plasma emission is more intense inside the holes, it nevertheless covers the whole surface of the drilled electrode. To have a better understanding of the plasma behavior, the exposure time has been reduced to 400 ns, and the gate of the camera has been opened either

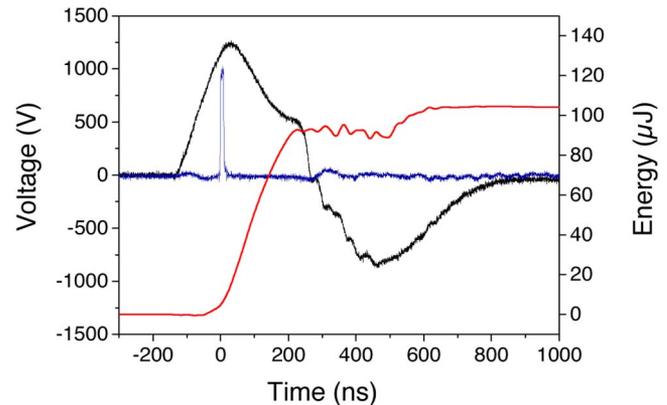


Fig. 1. (Black curve) Applied voltage and (red) energy deposited into the plasma. The blue curve shows the camera gate ( $\Delta t = 10 \text{ ns}$ ) synchronized to open at the breakdown of the discharge.

during the positive part of the voltage pulse [Fig. 2(b)] or during the negative one [Fig. 2(c)]. As far as the polarity is positive, the drilled electrode acts as the cathode of the discharge, and an expansion of the plasma over the whole surface is clearly observed. This behavior is similar to that of the cathode side of a microhollow cathode discharge [4] operating in normal dc mode. When the polarity reverses, the drilled electrode acts as an anode, and Fig. 2(c) shows that the plasma stays confined inside the holes. This behavior is similar to that of the dc operating mode of CBL [3]. The emission intensity recorded by the camera during the positive part of the applied voltage is ten times higher than the intensity emitted during the negative part. This value is in good agreement with the ratio of the energy deposited into the plasma during the positive and negative polarities (90 and 10  $\mu\text{J}$ , respectively), as shown in Fig. 1.

To get more accurate details on the plasma behavior, the exposure times have finally been reduced to 10 ns, and the delays varied from the voltage onset until the end of the pulse. The corresponding pictures show that the plasma ignites inside a few holes when the value of the applied voltage is 1.12 kV. Then, in less than 10 ns, the breakdown occurs in all the holes, and the plasma rapidly extends over the cathode surface, as shown in Fig. 2(d).

In summary, the use of fast imaging technique has provided insights in the behavior of nanosecond pulsed arrays of microdischarges. The use of nanosecond pulsed excitation has allowed the simultaneous breakdown of all the microdischarges, both for the positive and negative polarities. Thus, this behavior appears very different from the one previously reported for ac voltage excitation [2], [5]. Moreover, it should be pointed out that, owing to the nanosecond pulsed excitation,

Manuscript received November 24, 2010; revised March 30, 2011; accepted April 10, 2011. Date of publication May 19, 2011; date of current version November 9, 2011.

The authors are with the Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Université Paris Sud, 91405 Orsay, France (e-mail: virginie.martin@u-psud.fr). Digital Object Identifier 10.1109/TPS.2011.2144623

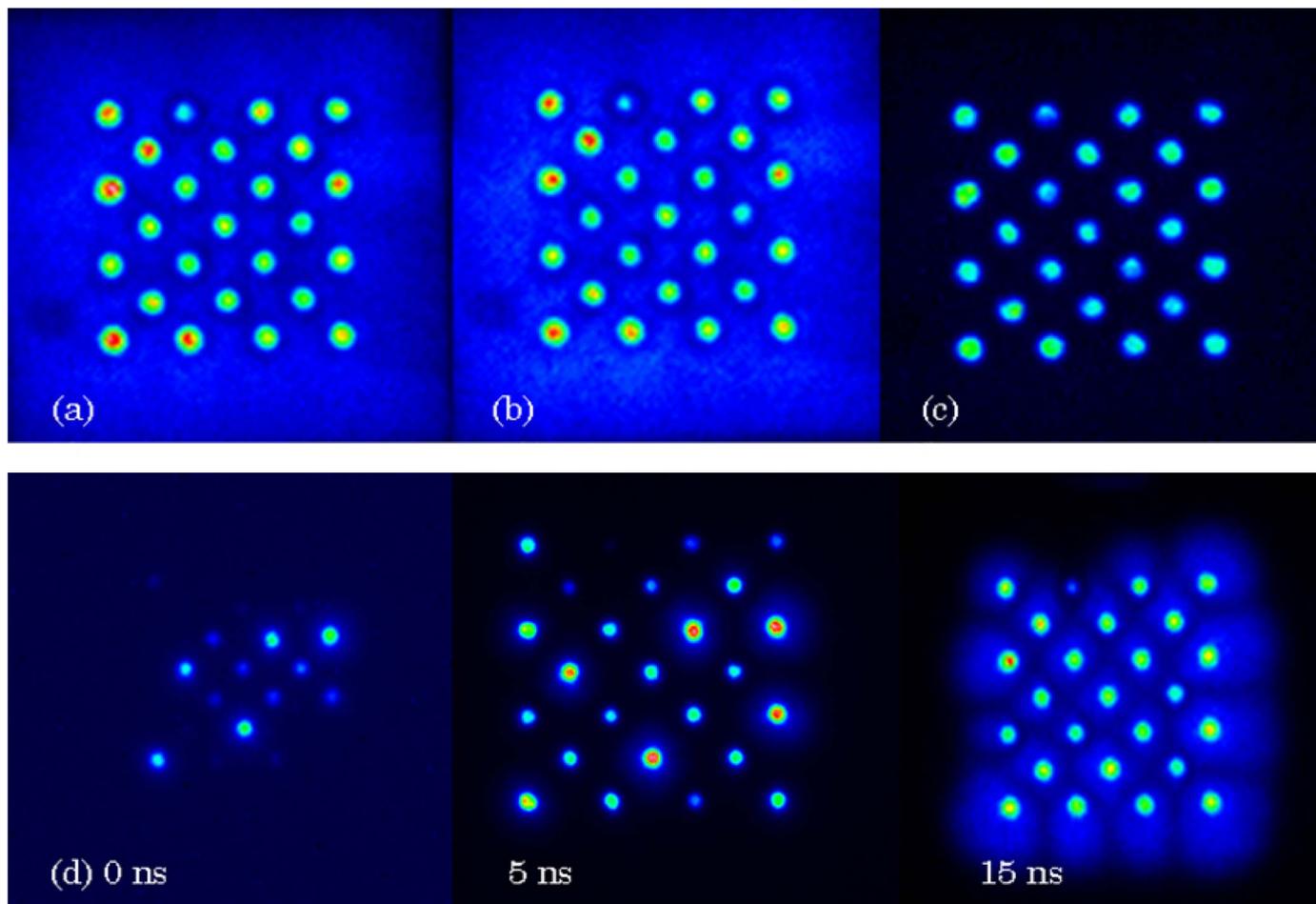


Fig. 2. (a) Image of the plasma integrated over one pulse (exposure time of  $2 \mu\text{s}$ ). Plasma emission integrated over 400 ns during (b) the positive polarity and (c) the negative polarity. (d) Ignition of the plasma during the positive part of the voltage with exposure times of 10 ns and a progressive increase of the delay between the gate opening and the discharge breakdown.

the parallel operation of all the individual microdischarges can be achieved without any resistive ballast, despite the negative current–voltage characteristic associated to the positive polarity [4]. This is a key point for the future development of microdischarge arrays of large dimension.

#### REFERENCES

- [1] J. G. Eden, S. J. Park, and K. S. Kim, “Arrays of nonequilibrium plasmas confined to microcavities: An emerging frontier in plasma science and its applications,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 15, no. 2, pp. S67–S73, May 2006.
- [2] J. Waskoenig, D. O’Connell, V. Schulz von der Gathen, J. Winter, S.-J. Park, and J. G. Eden, “Spatial dynamics of the light emission from a microplasma array,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 10, p. 101 503, Mar. 2008.
- [3] K. H. Schoenbach, M. Moselhy, and W. Shi, “Self-organization in cathode boundary layer microdischarges,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 13, no. 1, pp. 177–185, Feb. 2004.
- [4] K. H. Becker, K. H. Schoenbach, and J. G. Eden, “Microplasmas and applications,” *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 39, no. 3, pp. R55–R70, Feb. 2006.
- [5] H. Boettner, J. Waskoenig, D. O’Connell, T. L. Kim, P. A. Tchertchian, J. Winter, and V. Schulz-von der Gathen, “Excitation dynamics of microstructured atmospheric pressure plasma arrays,” *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 43, no. 12, p. 124 010, Mar. 2010.

# Microplasmas as vacuum ultraviolet source for Cl-atom density measurements by resonance absorption spectroscopy

Virginie Martin<sup>1</sup>, Gérard Bauville<sup>1</sup>, Nader Sadeghi<sup>2</sup> and Vincent Puech<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, CNRS & Univ. Paris Sud, Orsay, France

<sup>2</sup> Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, CNRS & Univ. Joseph Fourier, Grenoble, France

E-mail: [virginie.martin@u-psud.fr](mailto:virginie.martin@u-psud.fr)

Received 2 July 2011, in final form 14 September 2011

Published 14 October 2011

Online at [stacks.iop.org/JPhysD/44/435203](http://stacks.iop.org/JPhysD/44/435203)

## Abstract

A micro-hollow cathode discharge was used to generate radiation on the chlorine atom resonance lines. Such radiation could be used to measure, by resonance absorption spectroscopy, the density of chlorine atoms in either ground state ( $3p^5\ ^2P_{3/2}$ ) or in the fine structure metastable state ( $3p^5\ ^2P_{1/2}$ ), which is located at  $882.35\text{ cm}^{-1}$ . Among the nine analysed lines in the 132–142 nm spectral region, only those at 137.953 and 139.653 nm, which are strong enough and are not affected by the self-absorption, can be used for the resonance absorption diagnostic of the ground state and the metastable state, respectively. The best operating conditions of the lamp source are 0.5% of  $\text{Cl}_2$  in argon at 150 mbar and 4 mA discharge current. The measured  $800 \pm 30\text{ K}$  gas temperature of the microplasma, indicates that under these specific conditions, these two lines are dominantly Doppler broadened. So their profile is Gaussian shaped with full widths at half maximum of  $(4.7 \pm 0.1) \times 10^{-4}\text{ nm}$ .

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

## 1. Introduction

In microelectronics manufacturing,  $\text{Cl}_2$ -based plasmas are widely used for etching different materials. The etching rates are strongly dependent on the flux of chlorine atoms impacting onto the surface. Hence, an accurate measurement of the Cl-atom density is required for optimizing the process [1]. However, such measurements are still challenging. Absolute Cl-atom densities have already been measured by infrared laser absorption on the  $11.33\ \mu\text{m}$  spin-orbit transition of the ground state [2, 3]. Ultraviolet lasers in the range 230–245 nm have also been used to detect Cl atoms by two-photon absorption laser induced fluorescence (TALIF) [4, 5] or resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) [6] techniques. However, these are complex laser techniques which require expensive equipment and often complicated calibration methods for the estimate of the absolute density. Thus, the aim of this work was to develop a vacuum ultraviolet (VUV) light source in order to perform direct measurements of the Cl-atom density through resonance absorption spectroscopy (RAS). For good spatial resolution

over a given line of sight, the ideal source should be point-like. To be useful in the context of semiconductor manufacturing, it also must be compact and reliable. In order to fulfil these requirements, the emission of a micro-hollow cathode discharge (MHCD) operating in Ar/ $\text{Cl}_2$  mixtures was investigated.

MHCDs, first developed by Schoenbach and co-workers [7], are high-pressure non-equilibrium gas discharges with sub-millimetre dimensions, able to sustain high density power deposition without exhibiting glow to arc transitions even at high pressure. MHCDs have been extensively studied to generate excimer radiation in rare gases and rare gas-halogen mixtures as described in a recent topical review [8]. Intense emission on atomic lines was also obtained by adding a small amount of molecular gases such as hydrogen or oxygen to rare gases. Using MHCD as VUV photon sources, emission of the Lyman- $\alpha$  line of atomic hydrogen at 121.6 nm was reported by Kurunczi *et al* [9] and by Takashima *et al* [10], while emissions at 130 nm corresponding to the  $2p^4\ ^3P-2p^3(^4S^\circ)3s\ ^3S^\circ$  lines of atomic oxygen were studied by Moselhy *et al* [11]. Optical emissions from metallic atoms of Cu, Zn, Fe and

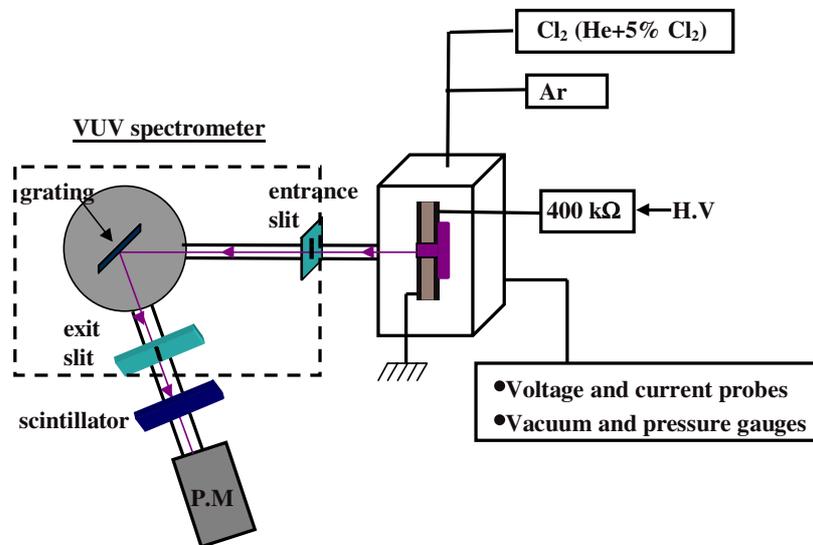


Figure 1. Experimental set-up.

Mo were also obtained in MHCD by Ohta *et al* [12], and used to perform absorption spectroscopy measurements in a magnetron sputtering reactor.

## 2. Experimental set-up

The MHCD device is made of a metal/dielectric/metal sandwich drilled with a hole 800  $\mu\text{m}$  in diameter. Stainless steel was used as electrode material, while the dielectric is alumina. One electrode is powered in dc mode through a ballast resistor of 400 k $\Omega$ , while the other electrode is grounded. As shown in figure 1, the microplasma device was placed inside a chamber equipped with MgF<sub>2</sub> windows allowing imaging and emission spectroscopy diagnostics. One of these windows was directly mounted in front of the entrance slit of a 0.5 m focal length VUV monochromator (Jobin Yvon ASM 50) equipped with a grating with 1200 grooves per mm blazed at 140 nm, and slits 100  $\mu\text{m}$  in width. This monochromator provides a spectral resolution of about 0.5 nm for wavelengths around 130 nm and was used to record the chlorine atom emissions. The outer face of the exit MgF<sub>2</sub> window of this monochromator was covered with a thin sodium salicylate layer, which converted the VUV radiation into visible light which was detected by a photomultiplier tube. An analogue/digital converter (Acton, Spectra Hub) is used to record the VUV spectra emitted by the microplasma under different experimental conditions. Moreover, a spectrometer (Acton SP 2750) equipped with a grating with 1800 grooves per mm, blazed at 500 nm, was used to record the rotational spectrum of the nitrogen second positive system, N<sub>2</sub> being present as an impurity in the gas. This spectrum allowed the determination of the gas temperature as discussed below. With an entrance slit of 50  $\mu\text{m}$  and a Pixis 2K CCD camera (Princeton Instruments) as detector, the spectral resolution of this spectrometer was 0.024 nm around 380 nm.

Before each experiment, the discharge chamber was evacuated down to a pressure of  $5 \times 10^{-6}$  mbar, and then filled with argon–chlorine mixtures at a total pressure in the range

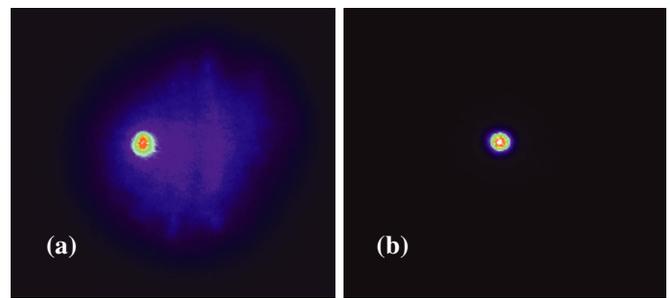
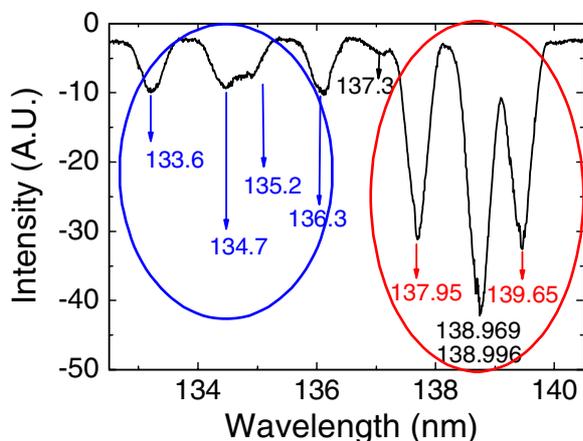


Figure 2. End-on photographs of the microdischarge viewed either from the cathode side (a) or from the anode side (b).

30–300 mbar. To fill the chamber with the desired contents of chlorine, we used a premixed 5% Cl<sub>2</sub> in helium bottle. For discharge currents lower than 0.2 mA, the plasma was confined inside the hole and the emitted light appeared basically the same in intensity and geometry when observed either from the anode or cathode sides. This mode corresponds to the abnormal discharge regime of the MHCD [8]. For currents in the range 0.2–2 mA, the discharge operated in the self-pulsed mode, at frequencies in the range 10–60 kHz, which corresponds to a periodic breakdown and an expansion of the plasma on the backside of the MHCD cathode as described in [13]. When viewed from the anode side, the light emitted by the plasma remained well localized and confined inside the hole, while large fluctuations in position, diameter and intensity of the emitted light were observed when viewed from the cathode side. At currents higher than 2 mA, the discharge switched from the self-pulsed mode to the normal dc mode [8], characterized by a constant discharge voltage and a large expansion of the plasma on the cathode backside. The higher the current, the larger the surface of the plasma spreading on the cathode surface. As shown in figure 2(a), the emission intensity of the plasma confined inside the hole was one order of magnitude higher than that of the plasma spreading on the backside of the cathode, which was not actually symmetrically homogeneous around the hole and the light emission randomly

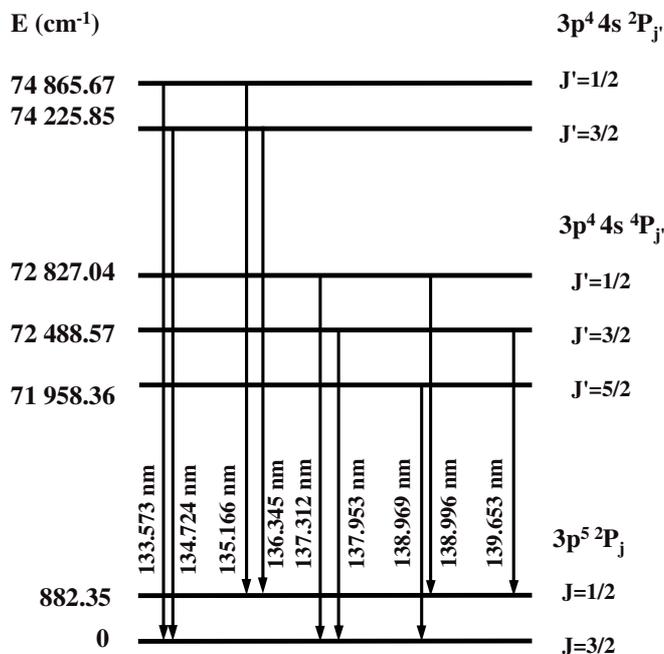


**Figure 3.** Typical spectrum emitted in the VUV by MHCD operating in Ar/Cl<sub>2</sub> mixtures.

fluctuated both in position and in intensity. These fluctuations of the light intensity prevented to use the emission from the cathode side as a stable and well-defined light source. On the other end, when viewed from the anode side, figure 2(b), the plasma appears as an intense point-like (800  $\mu\text{m}$  in diameter) source with a constant intensity which can be easily imaged on the entrance slit of a VUV monochromator, and can be used for the RAS measurements.

### 3. Results and discussion

Figure 3 shows a typical emission spectrum in the 132–141 nm range. This spectrum contains nine lines corresponding to transitions between the  $3s^23p^4(^3P)4s$  and the  $3s^23p^5$  configurations of chlorine atom. A term diagram of the fine structure of the multiplets under consideration in this work is given in figure 4 with the indication of the level energies and the wavelengths of different transitions. The corresponding transition probabilities [14] are given in table 1. Three mechanisms can contribute to the production of Cl atoms in the upper levels of these transitions. (1) Direct electron-impact excitation of the ground state chlorine atoms produced by the plasma induced dissociation of Cl<sub>2</sub> molecules. For different energy levels, the energy threshold ranges from 8.93 to 9.28 eV [14]. (2) Dissociative excitation of chlorine molecules by energetic electrons. 2.48 eV extra energy is required for this channel. (3) Reaction of argon metastable atoms, produced by the plasma excitation of Ar, with Cl<sub>2</sub> molecules. The energy threshold for the excitation of Ar into Ar\*(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) and Ar\*(<sup>3</sup>P<sub>0</sub>) metastable states is 11.55 eV and 11.72 eV, respectively [14], while the first ionization potential of Cl<sub>2</sub> is 11.65 eV [15]. The branching ratio for the Penning ionization of Cl<sub>2</sub> by argon metastables is rather low,  $\Gamma < 0.03$  [16], and the main exit channels of the reaction between argon metastables and chlorine molecules are (i) the formation of the exciplex states ArCl\*(B,C,D) and (ii) the dissociative excitation of Cl<sub>2</sub> leading to the direct formation of the  $3s^23p^4(^3P)4s$  levels of the chlorine atoms [17]. So depending on the partial pressure of chlorine and on the electron temperature of the plasma in the MHCD, the contributions of the different production channels to the observed intensities of the different lines can be different.



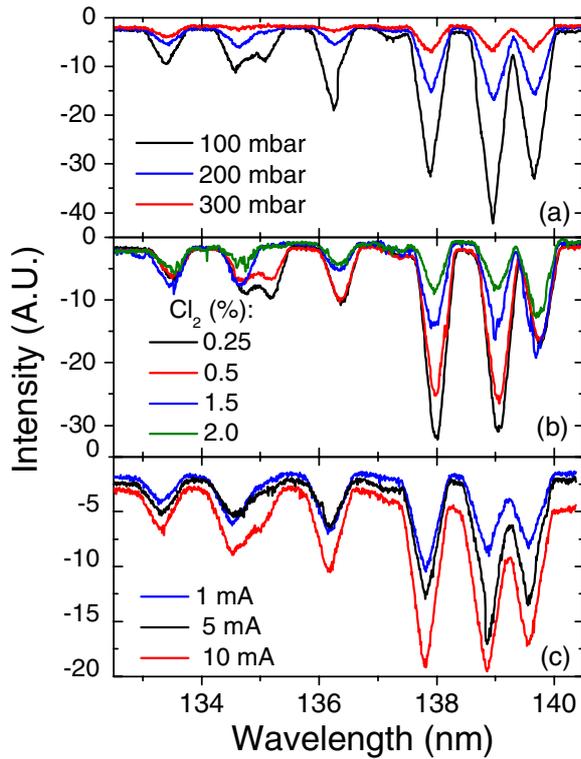
**Figure 4.** Partial term diagram of the Cl atom showing the transitions investigated in this work.

Those nine transitions can be divided into three groups. A first group comprises the four spin-allowed transitions, with  $\lambda < 136.5$  nm, for which the transition probability is of the order of  $10^8 \text{ s}^{-1}$ . In the following these transitions will be named as ‘allowed lines’. A second group, barely apparent in the spectrum, is composed of the 137.312 and 138.969 nm transitions, for which the transition probabilities are a few times  $10^5 \text{ s}^{-1}$ . The emission intensity of these two lines is very weak, and as they are in close proximity to the more intense 137.953 nm and 138.996 nm lines, they cannot be spectrally resolved with our VUV monochromator. Finally, the last group is composed by the lines at 137.953 nm, 138.996 nm and 139.653 nm for which the transition probabilities are between  $10^6$  and  $10^7 \text{ s}^{-1}$ . These three lines, which are the most intense ones in our recorded spectra, will be referred in the following as ‘forbidden lines’ because they correspond to spin-forbidden quartet-doublet transitions.

Figure 5(a) shows the evolution of the emission intensities versus the total pressure for a chlorine concentration of 0.5% and a discharge current of 4 mA. As seen in this figure, the intensity of forbidden lines decreases roughly inversely proportional to the total pressure, while the intensity of allowed lines decreases dramatically as the pressure increases, and becomes very weak at 300 mbar. Figures 5(b) and (c), which, respectively, show the evolution of the line intensities versus the chlorine concentration and the discharge current, point out that the intensities of the allowed lines are less sensitive to the discharge conditions than those of the forbidden lines. This behaviour is related to the stronger self-absorption suffered by the allowed lines. Consequently, due to the potential self-reversal, the spectral profile of allowed lines will be different from the well-known Voigt shape. In the opposite, forbidden lines, which do not suffer from this effect, will have a conventional spectral profile and could be used

**Table 1.** Transitions probabilities [14] of the different lines corresponding to transitions between the  $3s^23p^4(^3P)4s$  and  $3s^23p^5$  configurations.

Wavelength (nm)	Transition	$g_i$	$g_k$	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )
133.573	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^0) - 3s^23p^44s(^2P_{1/2})$	4	2	$1.74 \times 10^8$
134.724	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^0) - 3s^23p^44s(^2P_{3/2})$	4	4	$4.19 \times 10^8$
135.166	$3s^23p^5(^2P_{1/2}^0) - 3s^23p^44s(^2P_{1/2})$	2	2	$3.23 \times 10^8$
136.345	$3s^23p^5(^2P_{1/2}^0) - 3s^23p^44s(^2P_{3/2})$	2	4	$0.75 \times 10^8$
137.312	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^0) - 3s^23p^44s(^4P_{1/2})$	4	2	$2.90 \times 10^5$
137.953	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^0) - 3s^23p^44s(^4P_{3/2})$	4	4	$1.10 \times 10^7$
138.969	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^0) - 3s^23p^44s(^4P_{5/2})$	4	6	$2.30 \times 10^5$
138.996	$3s^23p^5(^2P_{1/2}^0) - 3s^23p^44s(^4P_{1/2})$	2	2	$1.70 \times 10^6$
139.653	$3s^23p^5(^2P_{1/2}^0) - 3s^23p^44s(^4P_{3/2})$	2	4	$1.50 \times 10^6$

**Figure 5.** Emission spectra of the MHCD operating in Ar/Cl<sub>2</sub> mixtures. (a) for different total pressures at 0.5% of chlorine, and for a discharge current of 4 mA; (b) for different values of the chlorine concentration at a total pressure of 150 mbar and a discharge current of 4 mA; (c) for different values of the discharge current at a total pressure of 150 mbar, and a chlorine concentration of 0.5%.

for the quantitative Cl-atom density measurement by RAS. However, accurate measurements are only possible using well isolated lines. Thus, the 138.996 nm line cannot be used as it partially overlaps the 138.969 nm line. As a result, among the nine identified transitions of the chlorine atom, only two of them, namely the 137.953 nm and 139.653 nm lines, could be efficiently used for probing, respectively, the ground state ( $3p^5\ ^2P_{3/2}$ ) and the first metastable state ( $3p^5\ ^2P_{1/2}$ ) at  $882.35\text{ cm}^{-1}$  of the chlorine atom. Figures 5(a)–(c) show that the intensity of these two lines increases when either the total pressure or the chlorine concentration decrease. But as far as the stability of the emission over a long enough time period to perform resonance absorption measurements is concerned, the best results were obtained for a total pressure

of 150 mbar and a chlorine concentration of 0.5%. Moreover, figure 5(c) shows that for discharge currents above 5 mA, the presence of a continuum emission superimposed onto the Cl-atom lines. This continuum belongs to the high-energy tail of the  $B-X$  transition of ArCl excimer formed by the reaction of argon metastable atoms with Cl<sub>2</sub> molecules [17]. The presence of this continuum will result in a misinterpretation of resonance absorption data. Thus, discharge currents lower than 5 mA are recommended to perform accurate Cl-atom density measurements.

Determination of the ground state atoms density by RAS has been developed by Mitchell and Zemansky [18] and since then widely used by many workers. For an isolated line, the fractional absorption,  $A = 1 - I_p/I_0$ , where  $I_p$  and  $I_0$  are, respectively, the transmitted intensities with and without the presence of absorbing atoms, is given by [19]:

$$A = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-k_0 l)^n}{n!(1 + n\alpha^2)^{1/2}}, \quad (1)$$

where  $l$  is the absorption length (in cm),  $\alpha$  the ratio of the probing and absorption linewidths, and  $k_0$  the absorption coefficient at the centre of the line (in  $\text{cm}^{-1}$ ), given by

$$k_0 = \frac{8.25 \times 10^{-13}}{\Delta\sigma} \times f \times N, \quad (2)$$

where  $f$  is the oscillator strength,  $\Delta\sigma$  is the absorption linewidth (in  $\text{cm}^{-1}$ ) and  $N$  is the average density of the absorbing species (in  $\text{cm}^{-3}$ ). Due to the  $\alpha$  factor in equation (1), the accurate determination of the density of absorbing atoms requires the knowledge of the emission line profile of the resonance line. However, because of the low resolution of our spectrometer, the actual line shapes of Cl lines cannot be spectrally resolved. We have thus used the well-known equations to evaluate, for the above-mentioned best discharge conditions, the different broadening parameters of the lines.

As a first step, we calculated the Doppler broadening which depends on the gas temperature,  $T_g$ , and on the atomic mass  $M$  through the relation [20]

$$\Delta\lambda = 7.16 \cdot 10^{-7} \times \lambda \sqrt{\frac{T_g}{M}}. \quad (3)$$

The gas temperature of the MHCD source was determined by comparing the recorded rotational spectrum of the second

positive system of N<sub>2</sub>, nitrogen being present as an impurity in the discharge, to synthetic spectra calculated at different temperatures. Figures 6(a) and (b) show the spectra recorded in the 374–381 nm range with the 75 cm focal length spectrometer, providing a spectral resolution of 0.024 nm, together with the simulated ones for the 0–2 and 1–3 bands of the 2<sup>+</sup> system at 800 K. In addition to the nitrogen 2<sup>+</sup> spectra, the Fe atomic lines at 373.48 nm, 373.72 nm, 374.82 nm and 376.55 nm are clearly evidenced in the experimental spectra. These lines are due to the sputtering from the stainless-steel cathode under ion bombardment. Ignoring these atomic lines, the agreement between the experimental and synthetic spectra of the 2<sup>+</sup> system of nitrogen is excellent. The accuracy of the temperature determination is estimated to be ±30 K. However, this method assumes a rotational equilibrium at the gas temperature in the upper N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) state of the transition, a reasonable assumption at high pressures. But in argon-based plasmas, the high rotational levels of N<sub>2</sub>(C; v' = 0) can also be very efficiently populated by the energy transfer reaction from argon metastable atoms [21, 22]. However, with 0.75 mbar partial pressure of chlorine in the MHCD plasma, which corresponds to about 10<sup>22</sup> m<sup>-3</sup> Cl<sub>2</sub> density at 800 K, and given the 7.1 × 10<sup>-16</sup> m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> quenching rate coefficient of argon metastable atoms by Cl<sub>2</sub> [23], the argon metastable atoms are very efficiently quenched and their effective lifetime is reduced to about 150 ns. So opposite to what was observed in [22], any overpopulation of the high rotational levels is present in the spectrum shown in figure 6. At 800 ± 30 K, the Doppler full width at half maximum (FWHM) of the 137.953 nm and 139.653 nm lines is (4.7 ± 0.1) × 10<sup>-4</sup> nm.

In addition to the Doppler broadening, the spectral profile of these lines could also have a Lorentzian component, due to the interaction of the radiating excited Cl atoms with both argon and chlorine atoms in their ground state. Collisions with chlorine atoms result in the resonance broadening given by [20]

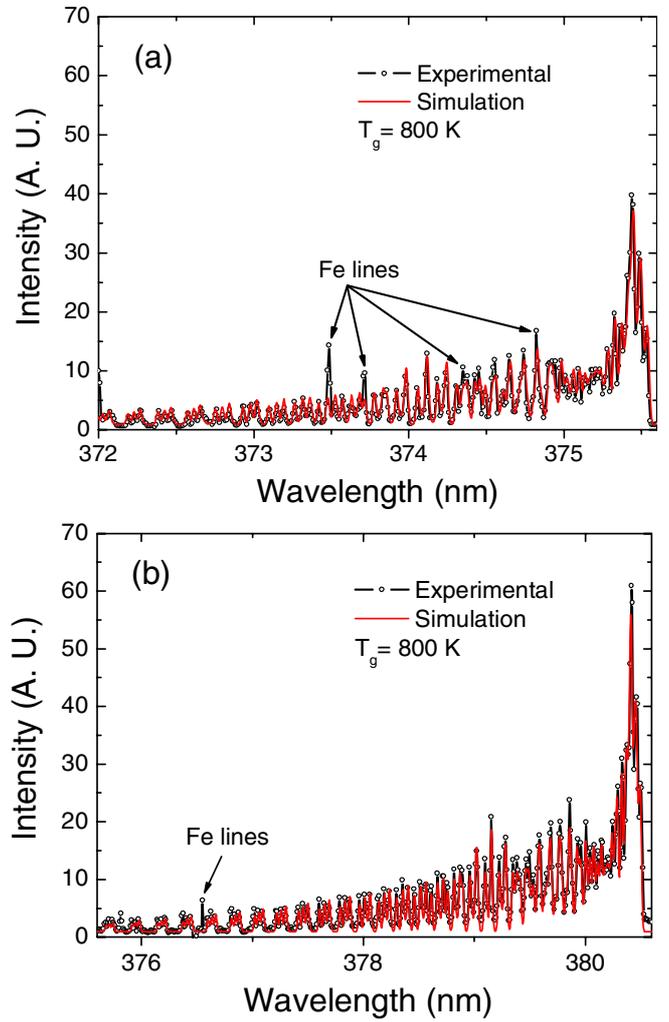
$$\Delta\lambda(\text{nm}) = 8.6 \times 10^{-34} \cdot \left(\frac{g_1}{g_2}\right)^{1/2} \times \lambda^3(\text{nm}) \times f \times N(\text{m}^{-3}), \quad (4)$$

where  $g_1$  and  $g_2$  are the statistical weights of the lower and upper levels of the resonance transition,  $N$  the density of the Cl atoms and  $f$  and  $\lambda$  are the oscillator strength and the wavelength of the resonance transition. From equation (4), a width (FWHM) of about 9 × 10<sup>-9</sup> nm is obtained for both 137.953 and 139.653 nm lines with an estimated Cl-atom density of 1.3 × 10<sup>21</sup> m<sup>-3</sup> corresponding to a Cl<sub>2</sub> dissociation rate of 10% at 800 K. Collisions with argon atoms results in the Van der Waals broadening given by [24]

$$\Delta\lambda(\text{nm}) = 3.41 \times 10^{-21} \times \lambda^2 \times C_6^{2/5} \left(\frac{T_g}{\mu}\right)^{3/10} N(\text{m}^{-3}), \quad (5)$$

where  $\mu = 18.8$  is the Ar–Cl reduced mass in atomic unit,  $N$  the argon density in m<sup>-3</sup>, and  $C_6$  the Van der Waals coefficient defined by [20]

$$C_6 = 9.8 \times 10^{-10} \times \alpha_p \times (\langle R_u \rangle^2 - \langle R_l \rangle^2), \quad (6)$$



**Figure 6.** Comparison between the experimental and a simulated spectra of the 1–3 (a) and 0–2 (b) transitions of the second positive system of nitrogen. The simulated spectrum was computed for a gas temperature of 800 K.

where  $\alpha_p = 1.62 \times 10^{-24}$  cm<sup>3</sup> is the polarizability of argon atom, and  $R_u$  and  $R_l$  are the coordinate vectors (in units of Bohr radius) of the upper and lower levels of the chlorine resonance lines, which can be approximated by [24]

$$R_i^2 = 2.5 \left[ \frac{I_H}{I - E_i} \right]^2 \left[ 1 + \frac{I - E_i}{5I_H} \times (1 - 3l_i(l_i + 1)) \right], \quad (7)$$

where  $I_H$  is the ionization energy of hydrogen and  $E_i$  and  $l_i$  are the energy and the orbital momentum of the level  $i$ , respectively. Including the numerical values of different parameters, a width (FWHM) of 7.29 × 10<sup>-5</sup> and 7.47 × 10<sup>-5</sup> nm is obtained for the Van der Waals broadening of the 137.953 and 139.653 nm lines for the above-mentioned best discharge conditions.

The Stark broadening due to the electric field induced by charged particles of the plasma was estimated from the value given by Griem [25] for the 134.9 nm line. Assuming an electron density of 10<sup>19</sup> m<sup>-3</sup> and an electron temperature of 1 eV, the width (FWHM) of the Stark broadening would be 2.0 × 10<sup>-6</sup> nm.

Finally, the hyperfine structure and isotope shifts of the lines should also be considered, as was previously shown in the case of copper atoms [26]. Neglecting the multi-lines structure of the transitions could induce non-negligible errors in the measured densities of atoms.

Chlorine has two stable isotopes:  $^{35}\text{Cl}$  (75%) and  $^{37}\text{Cl}$  (25%), both with  $I = 3/2$  nuclear spin. Coupling of  $I$  with the electronic angular momentum  $J$  of each state, leads to the hyperfine splitting of its energy level, each sub-level being defined by its total angular momentum  $F = I + J$ . As a result, the ground state  $^2\text{P}_{3/2}$  will split into four sublevels, with  $F = 0, 1, 2$  and  $3$ , and the spin-orbit  $^2\text{P}_{1/2}$  state into two sublevels, with  $F = 1$  and  $2$ . The energy shift of the sublevels can be calculated with

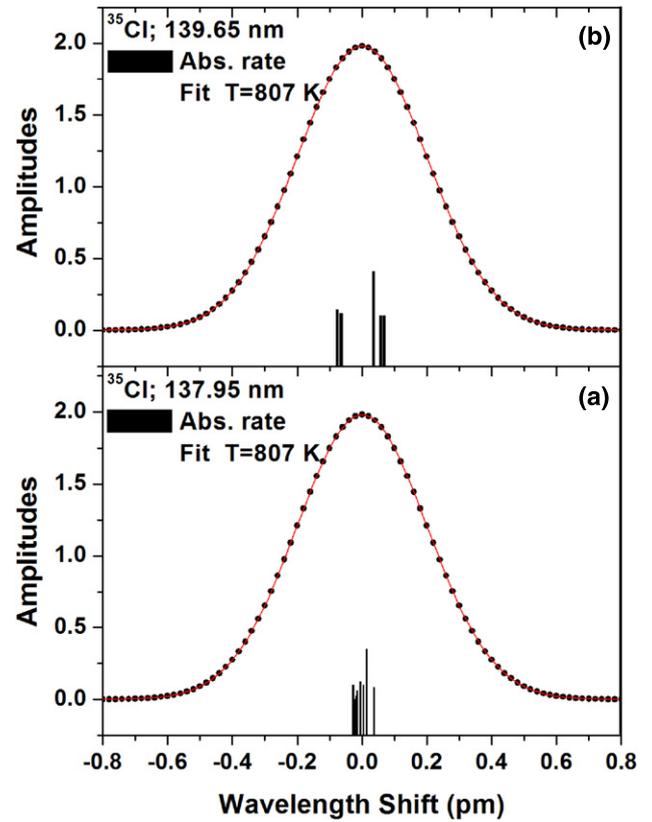
$$\delta E(I, J, F) = \frac{A}{2}K + \frac{B}{4} \frac{(1.5K(K+1) - 2I(I+1)J(J+1))}{I(2I-1)J(2J-1)}, \quad (8)$$

where

$$K = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1). \quad (9)$$

Constants  $A$  and  $B$  are magnetic dipole and electric quadrupole interaction constants, respectively. For the ground state  $^2\text{P}_{3/2}$ , their values are [27]  $A = 205.05$  and  $B = 54.87$  MHz for  $^{35}\text{Cl}$  and  $A = 170.68$  and  $B = 43.25$  MHz for  $^{37}\text{Cl}$ . For the spin-orbit metastable state,  $A = 1037$  and  $863$  MHz for  $^{35}\text{Cl}$  and  $^{37}\text{Cl}$ , respectively [27]. The population distribution between sublevels of each state is according to their statistical weights,  $2F + 1$ . For the  $^4\text{P}_{3/2}$  state, which is the upper level of both 137.953 and 139.653 nm lines, these constants are [28]  $A = 101.1$  and  $B = 47.3$  MHz for  $^{35}\text{Cl}$  and  $A = 85.5$  and  $B = 37.6$  MHz for  $^{37}\text{Cl}$ . As a consequence of the states splitting and respecting the selection rule  $\Delta F = 0$  and  $\pm 1$ , but  $0 \neq 0$ , for each isotope, the 137.953 nm line has nine components and the 139.653 nm line six components. The strength of the line is distributed between these components according to the  $6j$  coefficients of momentums composition [29]. In the lower parts of figures 7(a) and (b), bars represent the centre line positions and relative intensities of different HF components of the 137.953 nm and 139.653 nm lines, respectively. Now, considering a Doppler profile at  $T = 800$  K for each component, the synthetic resultant profile indicated by solid circles in figures 7(a) and (b) can be built for each of the 137.953 and 139.653 nm lines. Each of these synthetic profiles can be fitted with a single Doppler profile at temperature 807 K. This means that ignoring the HF splitting of the lines introduces less than 1% error in the estimated Doppler width of these lines. The error would even be less for the  $^{37}\text{Cl}$  isotope, for which smaller HF spectroscopic constants lead to less energy levels splitting in each state. However, the problem of an eventual line splitting by the isotopic shift (IS) of the energy levels still remains. The so-called normal mass shift (NMS) of the line, which represent the contribution of the reduced mass of the electron in the atomic system and represent the most important part of the IS, can be expressed as [30, 31]

$$\Delta\lambda = \frac{m_e \cdot (M_1 - M_2)}{M_1 \cdot M_2} \cdot \lambda, \quad (10)$$



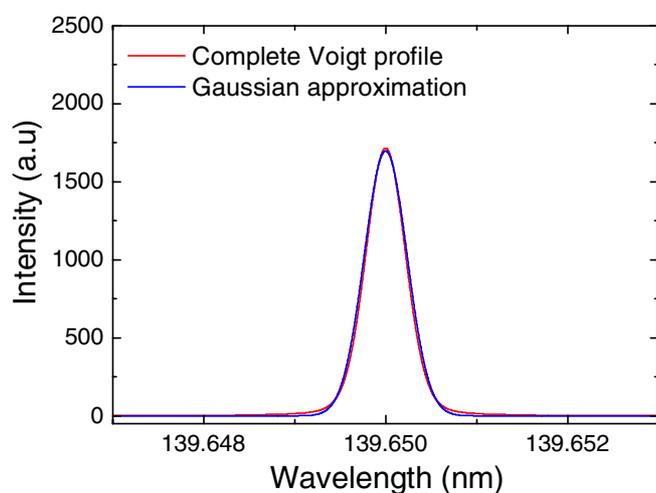
**Figure 7.** Synthetic profiles of 137.953 nm (a) and 139.653 nm (b) lines. The HF components of each line is in the bottom part. (●) the line profile built by adding Doppler profiles at 800 K of different components, (solid line) the fit of this profile with a Gaussian which corresponds to  $T = 807$  K in the case of both lines.

where  $m_e$ ,  $M_1$  and  $M_2$  are the electron,  $^{35}\text{Cl}$  and  $^{37}\text{Cl}$  masses. The NMS of chlorine 140 nm lines would be about 0.12 pm. However, the two others components of the IS, namely the specific mass shift and the field shift [31] are usually of opposite sign and will be subtracted from the NMS value to lead a final value of less than 0.1 pm for the IS of the considered lines. As a comparison, the IS of similar  $^2\text{P}$  states in copper [26] and in gallium [32] atoms are in the range of, or less than 100 MHz, corresponding to about 0.007 pm. We therefore conclude that the presence of a IS should not induce a significant distortion in the Doppler profiles of the line, whose width is in the range of 0.47 pm.

Finally, the actual emission profile of each line can be computed through the Voigt line shape, including all the above discussed physical broadening processes, except the instrumental broadening which does not matter in the resonance absorption spectroscopic technique. Such a profile, shown in figure 8 for the 139.65 nm line, clearly point out that the actual profiles can be very well approximated by a Gaussian. This is because the Doppler broadening induced by the high gas temperature in the MHCD discharge is largely dominant over the other broadening processes.

#### 4. Conclusions

Using a MHCD operating in the normal discharge mode, a reliable, point-like, VUV lamp was developed and



**Figure 8.** Comparison of the actual profile of the 139.653 nm line including all the broadening parameters, with a Gaussian approximation taking only account the Doppler broadening due to the gas temperature.

characterized. It appears to be well suited for measuring the densities of chlorine atoms in the spin-orbit split  $^2P_{3/2,1/2}$  ground state. Determination of Cl atoms' density in process reactors is of particular interest for the on-line monitoring of etching reactors used in microelectronic manufacturing. Among the nine lines corresponding to the transitions between  $3s^23p^4(^3P)4s$  and the  $3s^23p^5$  configurations of the chlorine atom, the so-called forbidden quartet-doublet transitions at 137.953 nm and 139.653 nm, which were not strongly affected by the self-absorption inside the source, are recommended to be used for the Cl densities measurements in the ground state ( $3p^5\ ^2P_{3/2}$ ) and the first metastable state ( $3p^5\ ^2P_{1/2}$ ) at  $882.35\text{ cm}^{-1}$ , by the RAS. For a long period of stable and reliable operation, the recommended operating conditions are a total pressure of 150 mbar, a chlorine concentration of 0.5% and a discharge current of 4 mA. For those conditions, the gas temperature of the microplasma, deduced from the rotational spectrum of the second positive system of nitrogen, present as a small impurity inside the discharge chamber, was found to be  $800 \pm 30\text{ K}$ . As a result, for the specified operating conditions the profiles of the 137.953 nm and 139.653 nm lines are dominantly Gaussian shaped, with a FWHM of  $(4.7 \pm 0.1) \times 10^{-4}\text{ nm}$ .

## References

- [1] Cunge G, Sadeghi N and Ramos R 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 093304

- [2] Wormhoudt J, Stanto A C, Richards A D and Sawin H H 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 142
- [3] Richards A D, Thomson B E, Allen K D and Sawin H H 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 792
- [4] Selwyn G S, Baston L D and Sawin H H 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 898
- [5] Ono K, Oomori T, Tuda M and Namba K 1992 *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 1071
- [6] Arepalli S, Presser N, Robie D and Gordon R J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **118** 88
- [7] Schoenbach K H, El-Habachi A, Shi W and Ciocca M 1997 *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** 468
- [8] Becker K H, Schoenbach K H and Eden J G 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** R55
- [9] Kurunczi P, Shah H and Becker K H 1999 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** L651
- [10] Takashima S, Hori M, Goto T, Kono A, Ito M and Yoneda K 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3929
- [11] Moselhy M, Stark R H, Schoenbach K H and Kogelschatz U 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 880
- [12] Ohta T, Ito M, Tachibana Y, Taneda S, Takashima S, Hori M, Kano H and Den S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 251502
- [13] Aubert X, Bauville G, Guillon J, Lacour B, Puech V and Rousseau A 2007 *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** 23
- [14] [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
- [15] Cornford A B, Frost D C, McDowell C A, Ragle J L and Stenhouse I A 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 2651
- [16] Jones M T, Dreiling T D, Setser D W and McDonald R N 1985 *J. Phys. Chem.* **89** 4501
- [17] Sadeghi N, Cheaib M and Setser D W 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 219
- [18] Mitchell A G and Zemansky M W 1971 *Resonance Radiation and Excited Atoms* (London: Cambridge University Press)
- [19] Konstantinidis S, Ricard A, Ganciu M, Dauchot J P, Ranea C and Hecq M 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 2900
- [20] Wiese W L 2002 *AIP Physics Desk Reference* 3rd edn, ed E R Cohen *et al* (New York: AIP) pp 242–63
- [21] Nguyen T D and Sadeghi N 1983 *Chem. Phys.* **79** 41
- [22] Wang Q, Doll F, Donely V M, Economou D J, Sadeghi N and Frantz G F 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 4202
- [23] Velazco J E, Kolts J H and Setser D W 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 4357
- [24] Lee C S, Camm D M and Copley G H 1975 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **15** 211
- [25] Griem H R 1974 *Spectral Line Broadening by Plasmas* (New York: Academic) p 348
- [26] Naghashara H, Sobhanian S, Khorram S and Sadeghi N 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 025202
- [27] Fuller G H 1976 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **5** 835
- [28] Tate D A and Walton J P 1999 *Phys. Rev. A* **59** 1170
- [29] Condon E U and Shortley G H 1935 *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [30] Brandi F, Velchev I, Hogervost W and Ubachs W 2001 *Phys. Rev. A* **64** 032505
- [31] Halloran L J S, Fostner S, Paradis E and Behr J A 2009 *Opt. Commun.* **282** 554
- [32] Neijzen J H M and Donszelmann A 1980 *Physica C* **98** 235