

Université de Montréal

**Etude spectroscopique d'un plasma micro-onde à la
pression atmosphérique et son application à la
synthèse de nanostructures**

Par
Amaury Kilicaslan

Groupe de physique des plasmas
Département de physique
Faculté des arts et sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de maître en physique

Mars, 2014

© Amaury Kilicaslan, 2013

Faculté des Etudes Supérieures

Ce mémoire intitulé :

**Etude spectroscopique d'un plasma micro-onde à la pression atmosphérique et
son application à la synthèse de nanostructures**

Par

Amaury Kilicaslan

a été évalué par le jury composé des personnes suivantes :

Prof. Richard Leonelli

Président rapporteur

Prof. Luc Stafford

Directeur de recherche

Prof. Michel Moisan

Codirecteur de recherche

Prof. Joëlle Margot

Membre du jury

Résumé

L'objectif de ce mémoire de maîtrise est de caractériser la distribution axiale des plasmas tubulaires à la pression atmosphérique créés et entretenus par une onde électromagnétique de surface ainsi que d'explorer le potentiel de ces sources pour la synthèse de matériaux et de nanomatériaux. Un précédent travail de thèse, qui avait pour objectif de déterminer les mécanismes à l'origine de la contraction radiale du plasma créé dans des gaz rares, a mis en lumière un phénomène jusque-là inconnu dans les plasmas d'onde de surface (POS). En effet, la distribution axiale varie différemment selon la puissance incidente ce qui constitue une différence majeure par rapport aux plasmas à pression réduite. Dans ce contexte, nous avons réalisé une étude paramétrique des POS à la pression atmosphérique dans l'Ar. À partir de nos mesures de densité électronique, de température d'excitation et de densité d'atomes d'Ar dans un niveau métastable ($\text{Ar } ^3\text{P}_2$), résolues axialement, nous avons conclu que le comportement axial de l'intensité lumineuse avec la puissance n'est pas lié à un changement de la cinétique de la décharge (qui est dépendante de la température des électrons et de la densité d'atomes d'Ar métastables), mais plutôt à une distribution anormale de dissipation de puissance dans le plasma (reliée à la densité d'électrons). Plus précisément, nos résultats suggèrent que ce dépôt anormal de puissance provient d'une réflexion de l'onde dans le fort gradient de densité de charges en fin de colonne, un effet plus marqué pour de faibles longueurs de colonnes à plasma.

Ensuite, nous avons effectué une étude spectroscopique du plasma en présence de précurseurs organiques, en particulier le HMDSO pour la synthèse de matériaux organosiliciés et l'IPT pour la synthèse de matériaux organotitaniqes. Les POS à la PA sont caractérisés par des densités de charges très élevées (10^{13}cm^{-3}), permettant ainsi d'atteindre des degrés de dissociation des précurseurs nettement plus élevés que ceux d'autres plasmas froids à la pression atmosphérique comme les décharges à barrière diélectrique. Dans de tels cas, les matériaux synthétisés prennent la forme de nanopoudres organiques de taille inférieure à 100 nm. En présence de faibles quantités d'oxygène dans le plasma, nous obtenons plutôt des nanopoudres à base d'oxyde de silicium (HMDSO) ou à base de titanate de silicium (IPT), avec très peu de carbone.

Mots-clés : plasma à pression atmosphérique, plasma d'onde de surface, diagnostics optiques, synthèse de matériaux et de nanomatériaux.

Abstract

The purpose of this master thesis is to characterize the axial distribution of tubular discharges at atmospheric pressure sustained by electromagnetic surface wave and to explore their potential for materials and nanomaterials synthesis. A previous doctoral thesis, aimed at determining the mechanisms driving radial plasma contraction in rare gas discharges shed light on a yet unknown phenomenon occurring in surface wave discharges (SWD). As a matter of fact, increasing the power injected into the system leads to a change of the axial distribution of the discharge, in sharp contrast with the behavior commonly observed in reduced-pressure plasmas. In this context, we have performed a parametric investigation of atmospheric pressure SWD sustained in Ar gas. Based on our axially-resolved measurements of the electron density, excitation temperature, and number density of Ar atoms in metastable state ($\text{Ar } ^3\text{P}_2$), we found that the peculiar change of the axial distribution of the light intensity with power is not linked to a modification in the discharge kinetics (linked to the electron temperature and metastable number density) but rather to an anomalous power deposition (linked to the electron density). More specifically, such anomalous power deposition can be attributed to a wave reflection in the high gradient of charged particle densities near the end of the plasma column; a behavior that is more apparent in short plasma columns.

Then, we have realized a parametric investigation of the discharge with the addition of organic precursors. Particularly, we used HMDSO for organo-silicon material synthesis and TTIP for organo-titanium material synthesis. It is found that because SWD are characterized by high charged particle densities ($>10^{13}\text{cm}^{-3}$), higher precursor dissociation rates can be achieved with respect to other cold, atmospheric-pressure plasmas such as low-density dielectric barrier discharges. In this case, powder-like nanomaterials with sizes below 100 nm are obtained. Moreover, the addition of small amounts of oxygen into the discharge leads to the formation of round-like silicon oxide or titanium oxide nanoparticles.

Keywords : atmospheric pressure, surface wave discharge, optical diagnostics, materials and nanomaterials synthesis.

Table des matières

Introduction.....	13
Chapitre 1. Principes généraux des plasmas à la pression atmosphérique et revue de la littérature scientifique	16
1.1 Introduction	16
1.2 Rappel sur l'équilibre thermodynamique complet, local et partiel	16
1.3 Contraction et décontraction.....	20
1.4 Filamentation et homogénéisation de la décharge.....	25
1.5 Plasmas générés par des ondes électromagnétiques de surface	28
1.6 Conclusions	36
Chapitre 2. Montage expérimental et diagnostics	37
2.1 Introduction	37
2.2 Montage expérimental.....	37
2.3 Diagnostics du plasma.....	41
2.4 Conclusions	48
Chapitre 3. Distribution axiale d'un POS d'argon entretenu à la pression atmosphérique.....	49
3.1 Introduction	49
3.2 Anomalous axial distribution of power deposition in atmospheric-pressure plasma columns sustained by microwave electromagnetic fields .	49
3.3 Conclusion du chapitre	50
Chapitre 4. Caractérisation d'un POS d'Ar entretenu à la pression atmosphérique en présence de précurseurs organosiliciés et organotitaniques	74
4.1 Introduction	74

4.2 Formation dynamics of organosilicon and silicon-titanate in microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure	74
4.3 Conclusion du chapitre	75
Conclusions et perspectives	106
Annexe : Contributions de l'auteur	i

Liste des figures

- Figure 1.** Evolution de la température des particules lourdes (T_g) et de celle des électrons (T_e) en fonction de la pression ($P_A=1.01 \times 10^2$ kPa; $T_e=T_g=8000$ K) dans une décharge à vapeur de mercure en régime d'arc. Photographie modifiée à partir de [3] 18
- Figure 2.** Diagramme de Boltzmann, sur une échelle logarithmique, pour l'un des cas étudiés ($P=120$ W, $z=1$ cm à partir de la fin de colonne) dans un plasma d'Ar. Pour les niveaux 5p et au-dessus, la distribution de Boltzmann est proportionnelle à $-1/k_B T_{exc}$. [4]..... 20
- Figure 3.** A gauche, enregistrements obtenus au moyen d'une caméra CCD de la partie supérieure (par rapport à l'applicateur de champs micro-ondes (situé en bas de la photo) d'une décharge d'onde de surface orientée verticalement dans le Ne et l'Ar, pour un tube à décharge de rayon interne de $R = 6$ mm et à 915 MHz. Le graphique de droite représente un exemple de profil radial de l'intensité lumineuse pour une décharge contractée (décharge de Ne) et une décharge diffuse (par l'ajout d'une trace d'Ar, de Kr ou de Xe). Photographie et graphique que l'on retrouve dans [5] 21
- Figure 4.** Densité électronique n_e (trait plein), densité d'ions atomiques n_{i1} (trait avec des tirets) et densité d'ions moléculaires n_{i2} (trait en pointillé) en fonction de la température du gaz T_g (à une valeur fixe de la température électronique $T_e=10500$ K, dans une décharge d'Ar à la pression atmosphérique et pour un rayon du tube $R=3$ mm). Données prises dans [14]. 23
- Figure 5.** Photos de différents POS entretenus à la pression atmosphérique à 915 MHz, dans un tube de rayon $R=6$ mm et avec un débit de Ne de 0.5 SLM. Ces images montrent que l'ajout progressif d'Ar permet la transformation continue d'un plasma contracté de Ne pur en un plasma similaire à celui d'un plasma d'Ar pur en passant par un plasma décontracté avec l'ajout de moins de 1% d'Ar. Photographie parue dans [13]..... 24

Figure 6. Photographie d'un plasma d'Ar entretenu par une onde électromagnétique de surface (2.45 GHz) à la pression atmosphérique en fonction du débit de gaz pour une taille de tube de 15 cm et une puissance de 300 W. Gracieuseté du prof. Stafford.	26
Figure 7. a) Oscillogramme typique de la tension et du courant dans une DBD filamentaire d'He à une fréquence d'excitation de 1 kHz et b) photographie d'une décharge filamentaire avec un temps d'exposition de 10 ns. Données obtenues dans [19].....	27
Figure 8. Schéma de l'enceinte servant à entretenir un POS (plasma et diélectrique) entouré d'air.	28
Figure 9. Diagramme de phase d'une onde de surface pour le mode $m=0$. Ici, le rayon interne du tube de la décharge est $a=5$ mm et le rayon externe est $b=6$ mm. Graphique extrait de [28].....	30
Figure 10 Diagramme de phase de l'onde de surface pour le monde $m=0$ montrant en a) l'influence de v/ω (pour des valeurs de 10^{-3} , 0.5, 1 et 5) sur le nombre d'onde axial β_z et en b) l'intensité du vecteur d'onde β ainsi que sa composante axial β_z pour $v/\omega=1$. Les courbes ont été calculées pour un plasma d'une permittivité $\epsilon_g = 4.52$, un diamètre interne et externe de 26 et 30 mm respectivement et avec une onde ayant une fréquence $\omega/2\pi=200$ MHz (k_0 est le nombre d'onde dans le vide).	31
Figure 11. Densité électronique mesurée en fonction de la position axiale depuis la fin de la colonne de plasma, pour a) [32] différentes fréquences et b) [33] différentes pressions du gaz.	33
Figure 12. Variation de l'intensité d'une raie d'Ar neutre le long d'un POS, à une fréquence de 2.45 GHz et une pression de 0.5 Torr, pour différentes distances entre le court-circuit et le lanceur d'onde (60 cm en A, 50 cm en B et 20 cm en C).[33].....	34
Figure 13. Impédance caractéristique RW de la colonne de plasma calculée en fonction de la densité électronique moyenne n_e , vue par une onde de surface électromagnétique de mode $m=0$, de fréquence $f=2450$ MHz dans un tube de	

silice fondue ($\epsilon_g = 3.78$) de diamètre interne de 10 mm et externe de 12 mm. Données obtenues dans [28]	35
Figure 14. Schéma du dispositif expérimental servant à entretenir la décharge produite par une onde électromagnétique de surface à la pression atmosphérique.....	38
Figure 15. Schéma du surfatron permettant d'entretenir une décharge entre 300 et 2500 MHz. Image tirée de [28].....	39
Figure 16. Schéma de l'évaporateur de marque Bronkhorst[35]. L'image présente l'entrée du liquide réactif qui, couplé au gaz vecteur inerte, permet en sortie l'injection d'un gaz réactif.....	40
Figure 17. Exemple d'un profil de Voigt, de Lorentz et de Gauss ajustés pour qu'ils aient la même valeur maximale.	42
Figure 18. Exemple à gauche de spectre d'émission du plasma d'Ar à gauche et à droite de diagramme de Boltzmann des niveaux supérieurs à la configuration 5p.	45
Figure 19. Contribution des deux processus d'excitation pour la création des niveaux $4p(3/2)2$ (à gauche) et $4p(5/2)3$ (à droite), en fonction du rapport de la densité d'atomes dans un niveau métastable (n_{m^*}) sur la densité d'atomes dans le niveau fondamental (n_0) (pour $0.3 \text{ eV} < T_e < 1 \text{ eV}$). Gracieuseté de R.K.Gangwar.	48

Liste des notations et symboles

Acronymes

BF	Basse fréquence
CC	Courant continu
DBD	Décharge à barrière diélectrique
ET	Equilibre thermodynamique
ETL	Equilibre thermodynamique local
ETLp	Equilibre thermodynamique local partiel
HF	Haute fréquence
HMDSO	Hexaméthylidisiloxane
IRTF-RTA	Spectroscopie infrarouge à transformateur de Fourier en réflexion totale atténuée
IPT	Isopropoxide de titane
IR	Infrarouge
LSM	litre standard par minutes
MTE	Microscopie à transmission
POS	Plasma d'onde de surface
RF	Radio fréquence
UV	Ultraviolet
UV-VIS	Ultraviolet-visible

Symboles latins

A_{ij}	Fréquence de transition du niveau d'énergie j vers i
c	Vitesse de la lumière dans le vide
e	Charge élémentaire de l'électron (valeur absolue)
f	Fréquence d'une onde électromagnétique
f_e	Fonction de distribution des électrons

h	Constante de Planck
k_B	Constante de Boltzmann
$k_{e,x}$	Taux de réaction pour l'excitation par impact électronique
m	Mode azimutal de propagation d'une onde électromagnétique
m_e	Masse de l'électron
M	Masse atomique de l'atome émetteur
n_{Ar}	Densité d'argon neutre
n_e	Densité électronique
n_m	Densité d'atomes dans un niveau métastable
n_x	Densité d'espèce dans le niveau fondamental de l'atome x
r	Coordonnée radiale
P	Puissance de l'onde électromagnétique de surface
P_i	Puissance de l'onde électromagnétique de surface incidente
P_r	Puissance de l'onde électromagnétique de surface réfléchie
R	Rayon interne du tube de la décharge
R_λ	Fonction de réponse du spectromètre pour la longueur d'onde considérée
R_W	Impédance caractéristique d'une ligne de transmission
T	Température thermodynamique
T_e	Température des électrons
T_{exc}	Distribution de Boltzmann de la densité de population des états excités
T_g	Température des espèces neutres
T_i	Température des ions
T_m	Distribution de Maxwell des vitesses microscopiques des particules m
T_{rad}	Loi de Planck exprimant la distribution spectrale de l'intensité du rayonnement électromagnétique
T_S	Distribution de Saha décrivant le degré d'ionisation
z	Coordonnée axiale
Z	Impédance du milieu de propagation de l'onde électromagnétique de surface

Symboles grecs

α	Coefficient d'atténuation de l'onde électromagnétique de surface
$\alpha_{1/2}$	Largeur réduite du profil Stark
β	Nombre d'onde
ϵ_0	Permittivité du vide
ϵ_g	Permittivité relative du tube à décharge
λ_0	Longueur d'onde de l'onde de surface dans le vide
θ_A	Puissance absorbée en moyenne par électron
θ_p	Puissance perdue par collisions en moyenne par électron
ϕ	Coordonnée azimutale
$\sigma_{e,x}$	Section efficace pour l'excitation de l'atome x en fonction de la vitesse de l'électron
ω	Pulsation de l'onde
ω_p	Fréquence plasma électronique
$\Delta\lambda_D$	Elargissement Doppler
$\Delta\lambda_G$	Largeur à mi-hauteur d'une fonction de Gauss
$\Delta\lambda_L$	Largeur à mi-hauteur d'une fonction de Lorentz
$\Delta\lambda_S$	Elargissement Stark
$\Delta\lambda_V$	Largeur à mi-hauteur d'une fonction de Voigt
$\Delta\lambda_W$	Elargissement Van der Waals

A tous ceux qui se reconnaîtront.

Remerciements

Je remercie en premier le professeur L. Stafford sans qui je n'aurai pas eu l'occasion d'écrire ces remerciements et surtout de faire une maîtrise aussi enrichissante. Il a agi (volontairement ou involontairement) de façon à tirer le meilleur de moi ce qui m'a permis de me dépasser. Je n'oublierai jamais la chance que tu m'as donnée.

Je remercie également le professeur M. Moisan de m'avoir accepté comme étudiant à la maîtrise. Ses qualités de chercheur et sa rigueur, tant scientifique que littéraire, continueront de m'inspirer.

Ce mémoire a été le fruit de deux longues années de travail. Il n'aurait pas été possible de le produire sans le support indéfectible de ma famille et de mes amis. Je suis content d'avoir eu l'occasion de montrer à ma mère de quoi j'étais capable. Ta fierté me donne la force d'aller toujours plus loin. Je peux enfin dire à ma sœur que je comprends maintenant par quoi elle est passée (deux fois) et à mon frère qu'il peut sortir le champagne. Je n'oublie bien évidemment pas ma Choupoux qui a réussi à me supporter au quotidien. Ce n'était pas une tâche facile, mais tu t'en es bien tirés. Je tiens également à remercier Mic et Mat qui m'ont aussi accompagné au quotidien par bouts. Je suis chanceux de vous connaître parce que vous aussi avez été là pour moi, même dans des moments difficiles.

Du groupe de recherche, je tiens à remercier Jason, Oli, Pierre, Sab, Julien, George, Garofano, Lanoir, Jean-Sébastien et Danielle pour leur aide et pour les bons moments passés à l'université ou en dehors.

Finalement, je remercie le professeur R. Leonelli d'avoir accepté d'être le président rapporteur de mon jury.

Introduction

Les plasmas de basse pression ont trouvé une place importante dans nombre d'applications comme le dépôt et la gravure de couches minces ainsi que la fonctionnalisation de matériaux et de nanomatériaux. Par exemple, l'industrie de la microélectronique utilise cette technologie pour répondre à des demandes toujours croissantes de miniaturisation. L'avantage principal de recourir aux plasmas par rapport à d'autres techniques physiques ou chimiques traditionnelles pour la fabrication de tels composants repose sur la présence simultanée de diverses particules (ions, électrons, neutres réactifs) et de rayonnement (UV, VIS, IR et mêmes rayons X) ayant en commun d'être extrêmement réactifs avec la matière organique et inorganique. Par exemple, l'obtention de tranchées très profondes et très étroites en microélectronique s'explique par la présence simultanée de neutres réactifs pour former des produits volatils et d'ions positifs accélérés dans la gaine ionique pour assurer une gravure anisotrope.

Dans les dernières décennies s'est manifesté un intérêt grandissant pour les plasmas, cette fois, à haute pression. En effet, ceux-ci ont permis le développement de plusieurs applications fonctionnant à l'air ambiant, par exemple la décontamination de divers gaz (notamment les gaz à effet de serre comme le SF₆ et le C₄F₈ utilisés en microélectronique), la destruction de déchets et la synthèse de matériaux et de nanomatériaux. De plus, grâce à leur densité de particules chargées particulièrement élevée, les plasmas à la pression atmosphérique sont caractérisés par un haut taux de conversion des espèces chimiques, ce qui est particulièrement intéressant pour les applications nécessitant des procédés rapides et à grande échelle.

Il existe plusieurs moyens de créer des plasmas à la pression atmosphérique, notamment en recourant à un champ électrique en courant continu (arcs électriques), de basse fréquence (décharges à barrière diélectrique (DBD)), radiofréquence (plasmas à couplage inductif) ou dans le domaine des micro-ondes (plasmas générés par des ondes électromagnétiques de surface). Les plasmas issus de ces sources se distinguent

les un des autres par leurs degrés d'ionisation et leurs températures. Par exemple, les plasmas d'arcs et les torches à plasmas RF sont caractérisés par des températures voisines de 10 000 K, ce qui en fait des candidats de choix pour des applications nécessitant des apports de chaleur élevés comme le traitement des déchets. Au contraire, les DBD sont des plasmas hors équilibre thermodynamique dont la température des espèces neutres avoisine la température ambiante, ce qui est particulièrement utile pour le traitement de matériaux thermosensibles comme la plupart des polymères.

Ce qui distingue principalement les plasmas de basse et haute pression créés par des champs électromagnétiques est l'inhomogénéité spatiale de la décharge. En effet, pour des pressions supérieures à la dizaine de Torr, il est fréquent que le plasma n'occupe plus totalement le volume de l'enceinte dans laquelle il est entretenu. Ce phénomène, étudié depuis déjà plusieurs décennies, est qualifié de contraction de la décharge. Dans certaines conditions opératoires (fréquence plus élevée du champ électrique, plus grand diamètre du tube à décharge), le plasma peut également se scinder en plusieurs petits filaments stationnaires ou transitoires, donnant lieu à des décharges dites filamentaires. Ces phénomènes constituent, à l'évidence, des obstacles majeurs à l'efficacité de divers procédés basés sur ces plasmas, plusieurs groupes de recherche à l'échelle internationale se sont penchés sur l'étude de l'origine de ces phénomènes et des moyens permettant de les contrer. Dans le cas des plasmas tubulaires générés par des ondes électromagnétiques de haute fréquence (des MHz aux GHz), des travaux antérieurs réalisés à l'Université de Montréal ont montré que la contraction radiale survient lorsque les ions moléculaires du gaz plasmagène (par exemple Ar_2^+) contrôlent les pertes des particules chargées par recombinaison en volume. Plus récemment, des études complémentaires ont aussi révélé que l'on pouvait décontracter la décharge (expansion du plasma jusqu'aux parois du tube) en y ajoutant une trace d'un gaz rare de plus faible potentiel d'ionisation (par exemple Kr ou Xe dans Ar).

Dans ce travail de maîtrise, nous avons cherché à étudier la distribution axiale des plasmas tubulaires créés et entretenus par une onde électromagnétique de surface

à la pression atmosphérique. Nous avons aussi exploré le potentiel de telles sources pour la synthèse de matériaux et de nanomatériaux. Comme les POS présentent une souplesse extraordinaire en termes de paramètres opératoires (fréquence du champ électrique appliqué, diamètre et configuration du tube à décharge, domaine de pression du gaz plasmagène), ils constituent des réacteurs idéaux pour étudier leur influence sur les propriétés du plasma et donc sur la dynamique des divers procédés.

Dans ce contexte, le premier chapitre de ce mémoire présente une revue de la physique des plasmas à la pression atmosphérique. Il est composé de parties exposant les conditions nécessaires pour éventuellement atteindre l'équilibre thermodynamique et de sections présentant la physique de la contraction, de la filamentation, de la décontraction et de la défilamentation dans les plasmas à la pression atmosphérique. Dans le second chapitre, nous exposerons le montage expérimental que nous avons utilisé pour l'étude axiale du plasma, avec et sans l'ajout de précurseurs pour la synthèse de matériaux et de nanomatériaux, ainsi que les différents diagnostics du plasma que nous avons mis en place. Les troisième et quatrième chapitres correspondent aux résultats que nous avons obtenus, d'une part, sur la distribution axiale des plasmas d'onde de surface (POS) à la pression atmosphérique (chap. 3) et d'autre part, sur l'étude et la caractérisation des plasmas en présence de précurseurs donnant lieu à la formation de nanopoudres (chap. 4). Finalement, nous concluons ce travail et nous présenterons quelques perspectives pour la suite de ce travail.

Chapitre 1. Principes généraux des plasmas à la pression atmosphérique et revue de la littérature scientifique

1.1 Introduction

Nous avons mentionné précédemment que l'une des différences entre les plasmas à pression réduite et les plasmas à la pression atmosphérique tient à l'inhomogénéité spatiale de la décharge due en particulier à la contraction et à la filamentation. Dans ce chapitre, nous passerons en revue ce qui a été publié dans la littérature scientifique sur la contraction, la décontraction et la filamentation. Nous commencerons par un rappel des notions d'équilibre thermodynamique qui vont permettre de distinguer les plasmas thermiques des plasmas froids ou hors équilibre thermodynamique. Ensuite, nous présenterons la physique de la contraction et de la filamentation ainsi que de la décontraction et de la défilamentation d'une décharge à la pression atmosphérique. Nous terminerons par une section rappelant les principes généraux des plasmas générés par des ondes électromagnétiques de surface.

1.2 Rappel sur l'équilibre thermodynamique complet, local et partiel

Une notion importante permettant de caractériser les plasmas est l'équilibre thermodynamique (ET). Celle-ci est particulièrement utile dans le cas d'une étude spectroscopique, puisque les méthodes d'extraction des paramètres fondamentaux du plasma (distribution en énergie, densité) varient grandement selon que le plasma est ou non en ET. Cette notion différencie aussi les plasmas thermiques des plasmas froids. L'ET requiert que, dans un système donné, chaque processus microscopique d'échange d'énergie soit statistiquement complètement compensé par le même processus inverse (réversibilité microscopique ou encore microréversibilité)[1, 2]. Ce faisant, les caractéristiques des diverses espèces du système sont régies par la distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses microscopiques des particules m (donnant la température T_m), la distribution de Boltzmann de la densité de population des états

excités (fixant leur température d'excitation T_{exc}), la loi de Planck exprimant la distribution spectrale de l'intensité du rayonnement électromagnétique (fournissant la température de radiation T_{rad}) et la distribution de Saha décrivant le degré d'ionisation (conduisant à la température de Saha T_S). A l'ET, toutes ces températures sont égales et correspondent à la température thermodynamique T . À partir de là, il devient assez simple de décrire le système, puisqu'il suffit de connaître T et la densité d'atomes initiale (avant la création du plasma), et toutes les quantités d'intérêt peuvent être déduites des équations d'ET. Cette approche est couramment utilisée pour étudier les plasmas naturels comme le soleil et certaines étoiles.

Cependant, dans nombre de plasmas de laboratoire, le principe de réversibilité microscopique n'est pas parfaitement respecté. En effet, il arrive qu'un processus soit compensé par un processus impropre, dans le sens où ce n'est pas le mécanisme inverse correspondant qui intervient, mais qui permet néanmoins de maintenir l'ET. Par exemple, dans un plasma en ET, la recombinaison radiative est proprement compensée par photo-ionisation. Donc lorsqu'il y a des photons qui s'échappent du plasma, les conditions d'ET ne sont pas parfaitement respectées. Néanmoins, il se peut que l'écart par rapport à l'ET soit faible si la perte de photons est faible par rapport à l'énergie totale du système. Dans ce cas, la loi de Planck pour le rayonnement électromagnétique ne s'applique plus, mais, si le flux de photons du système s'échappant est faible comparé à l'énergie échangée par collisions, les trois autres lois ne sont pas affectées. Dans le cas où il y aurait de forts gradients spatiaux des propriétés du plasma, l'ET ne peut être réalisé. Par contre, s'il existe suffisamment d'interactions entre les particules dans un petit volume de plasma, on pourra alors affirmer qu'il y a équilibre thermodynamique local (ETL).

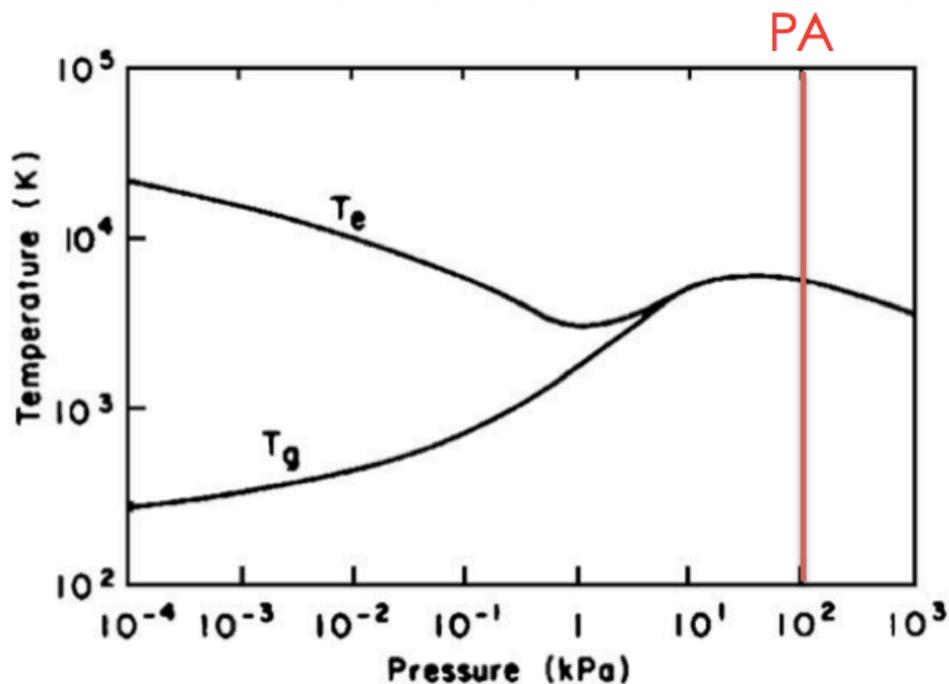


Figure 1. Evolution de la température des particules lourdes (T_g) et de celle des électrons (T_e) en fonction de la pression ($PA=1.01 \times 10^2$ kPa; $T_e=T_g=8000$ K) dans une décharge à vapeur de mercure en régime d'arc. Photographie modifiée à partir de [3]

Un écart encore plus important par rapport à l'ET intervient, par exemple, dans des plasmas de faible degré d'ionisation où le transfert d'énergie cinétique par seconde entre les électrons et les particules plus lourdes du système n'est pas suffisant pour que ces deux espèces aient la même énergie moyenne (du fait de la faible masse de l'électron). Ceci est illustré à la figure 1, qui présente la température des électrons et des particules lourdes dans une décharge de mercure en régime d'arc en fonction de la pression. Chaque espèce possède une température différente si les collisions entre particules de même type sont insuffisantes (plasma de basse pression). Dans de tels plasmas, étant donné la plus grande mobilité des électrons, ce sont eux qui amènent l'énergie au système de sorte que leur température T_e est plus élevée que celle des ions T_i ou encore que celle des neutres T_g . Puisque la masse des ions et des neutres est approximativement la même, le transfert d'énergie par collisions entre ces deux espèces est très efficace de sorte que leurs températures sont généralement similaires

($T_e > T_i \approx T_g$). Dans cette situation, on peut recourir à un modèle à deux températures dans lequel on traite la température des électrons et celle des particules lourdes séparément. Les électrons, ayant la plus haute température, contrôlent la cinétique d'ionisation (équilibre de Saha) ainsi que celle des états d'énergie voisins du seuil d'ionisation (équilibre de Boltzmann partiel). L'équilibre de Saha n'est pas ou peu influencé par les particules lourdes donc $T_S = T_e$. De plus, pour les niveaux proches du seuil d'ionisation, la loi de Boltzmann obéit à la température T_{exc} telle que $T_{exc} = T_e = T_S$. Toutefois, il est rare que l'équilibre de Boltzmann s'applique à tous les niveaux d'énergie. En effet, comme les états d'énergie proches de l'état fondamental ont une durée de vie plus courte que le temps entre deux collisions, leur désexcitation se fait généralement de façon radiative (sauf pour les métastables et les résonnants) plutôt que par collisions avec les électrons. Ainsi, ce ne sont que les niveaux d'énergie proche du seuil d'ionisation qui sont soumis à l'équilibre de Boltzmann, étant donné que pour ces niveaux d'énergie le taux d'excitation et de désexcitation par les collisions avec les électrons est élevé. Comme l'illustre le diagramme de Boltzmann d'un plasma d'Ar (figure 2), les niveaux en dessous de la configuration 5p donnent une température d'excitation plus faible que les niveaux au-dessus. Ce sont ainsi les niveaux proches du seuil d'ionisation qui vont obéir à l'équilibre de Boltzmann (et de Saha) si bien que le système n'est pas en ETL, mais plutôt en Equilibre Thermodynamique Local partiel (ETLp). En somme, plus le système s'éloigne de l'ET et plus il faut fournir d'informations pour le caractériser complètement.

Par exemple, les plasmas d'arc ou encore les torches à plasmas RF sont des plasmas thermiques, donc à l'ET, alors que les DBD ou les POS sont des plasmas non thermiques donc hors équilibre thermodynamique. Pour modéliser ces derniers, il est nécessaire d'avoir recours soit à un modèle hydrodynamique (si les espèces obéissent à une distribution en vitesse de Maxwell-Boltzmann) dans lequel le plasma est décrit comme plusieurs fluides caractérisés par des densités et températures distinctes, soit à un modèle cinétique permettant de décrire les fonctions de distribution en énergie de chacune des particules, couplé à un modèle collisionnel-radiatif décrivant l'équilibre entre les différentes espèces.

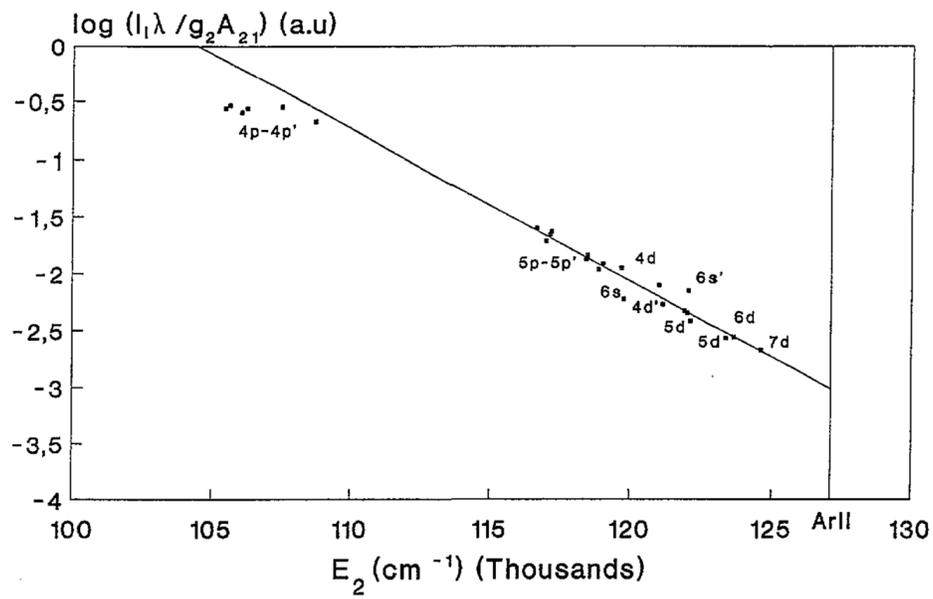


Figure 2. Diagramme de Boltzmann, sur une échelle logarithmique, pour l'un des cas étudiés ($P=120$ W, $z=1$ cm à partir de la fin de colonne) dans un plasma d'Ar. Pour les niveaux 5p et au-dessus, la distribution de Boltzmann est proportionnelle à $-1/k_B T_{exc}$. [4]

1.3 Contraction et décontraction

Pour des pressions inférieures à environ 10 Torr, une colonne de plasma, qu'elle soit entretenue en courant continu (CC) ou en courant périodique (basse fréquence (BF) ou haute fréquence (HF)), occupe toute la section radiale du tube dans lequel elle est produite[6-9]. En augmentant la pression, la région lumineuse du plasma s'éloigne progressivement de la paroi du tube tout en devenant plus intense, si bien qu'à très haute pression la colonne de plasma est très contractée et très lumineuse[10-12]. A titre d'exemple, la figure 3 présente deux photographies de plasmas POS à 915 MHz à la pression atmosphérique d'argon et de néon. Pour les deux gaz, la colonne de plasma

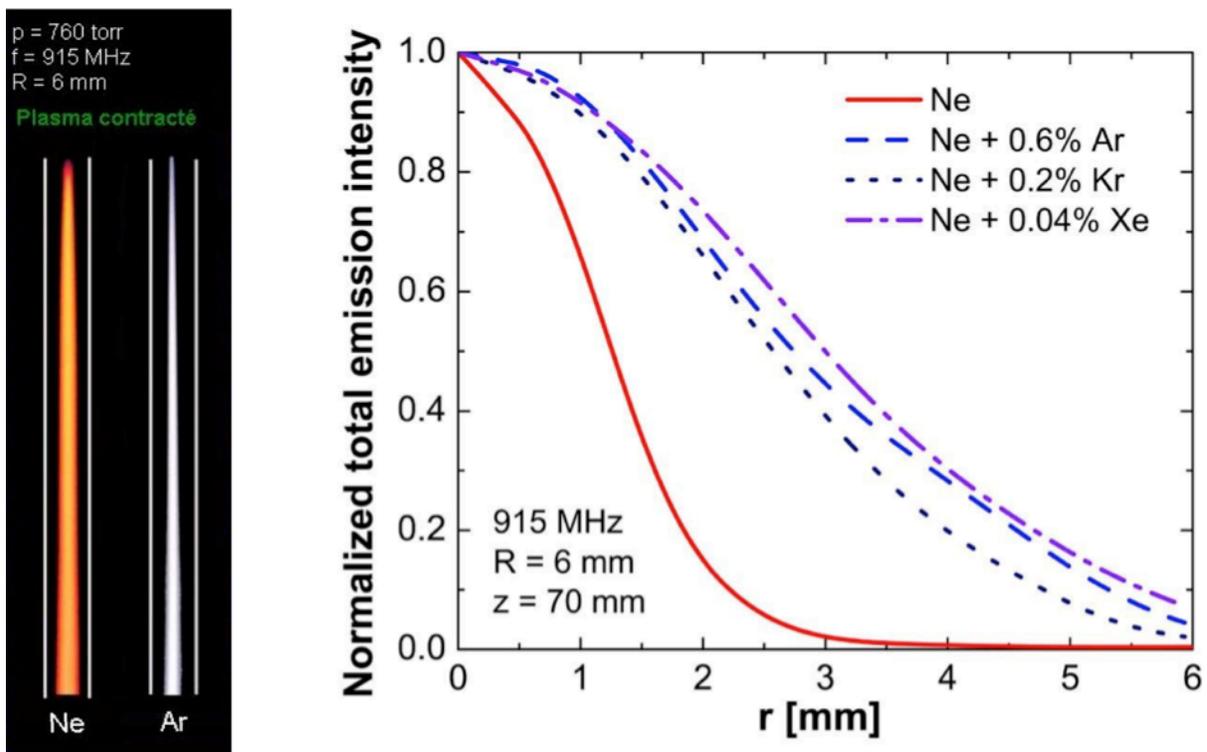


Figure 3. A gauche, enregistrements obtenus au moyen d'une caméra CCD de la partie supérieure (par rapport à l'applicateur de champs micro-ondes (situé au bas de la photo) d'une décharge d'onde de surface orientée verticalement dans le Ne et l'Ar, pour un tube à décharge de rayon interne de $R = 6 \text{ mm}$ et à 915 MHz. Le graphique de droite représente un exemple de profil radial de l'intensité lumineuse pour une décharge contractée (décharge de Ne) et une décharge diffuse obtenue par l'ajout d'une trace d'Ar, de Kr ou de Xe. Photographie et graphique que l'on retrouve dans la référence [5].

n'occupe pas toute la section radiale du tube, créant ainsi un plasma contracté.

A basse pression, une particule chargée créée en un point du plasma ne se recombine pas nécessairement en ce même endroit. Elle possède de ce fait une forte probabilité de diffuser et de se recombinaison sur la paroi du tube, ce qui donne lieu à des profils radiaux de type Bessel caractérisés par un maximum au centre et un minimum au voisinage des parois (voir figure 3). Cependant, plus la pression augmente, plus la particule chargée créée en un point du plasma risque de se recombinaison sur place sans avoir le loisir de diffuser vers la paroi du tube : c'est le mécanisme de la recombinaison en volume.

Une précédente étude des décharges contractées a permis d'identifier le mécanisme à l'origine de l'effet de contraction[13]. Son point de départ était l'observation que plus la conductivité thermique du gaz diminuait, plus le diamètre du plasma se réduisait (effet de contraction plus important). Ce résultat suggère que la contraction est étroitement liée au profil radial de la température du gaz sans toutefois indiquer en quoi ce profil de T_g peut influencer le profil radial de la densité de particules chargées. Par la suite, il a été montré que dans les plasmas contractés obtenus avec des gaz rares à haute pression (figure 3), le mécanisme dominant de pertes des particules chargées est la recombinaison en volume des ions moléculaires (X_2^+) avec les électrons (e), mécanisme appelé recombinaison dissociative ($X_2^+ + e \rightarrow X^* + X$).

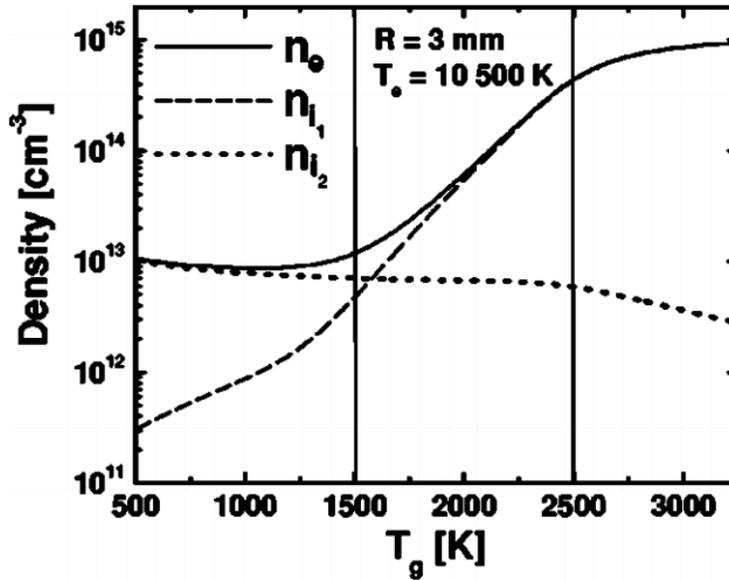


Figure 4. Densité électronique n_e (trait plein), densité d'ions atomiques n_{i1} (trait avec des tirets) et densité d'ions moléculaires n_{i2} (trait en pointillé) en fonction de la température du gaz T_g (à une valeur fixe de la température électronique $T_e=10500$ K, dans une décharge d'Ar à la pression atmosphérique et pour un rayon du tube $R=3$ mm). Données prises dans [14].

Comme l'illustre la figure 4, la cinétique de perte de l'ion moléculaire est liée à la température du gaz. En effet, pour de plus fortes valeurs de T_g , l'ion moléculaire se détruit davantage par collision avec les atomes de forte énergie thermique $X_2^+ + X \rightarrow X^* + e^-$ que par recombinaison dissociative. Or, il existe un fort gradient radial de la température du gaz dans les POS, avec une valeur de T_g plus élevée au centre et une forte décroissance vers les parois du tube[15]. Ceci a pour conséquence une diminution des pertes par dissociation thermique dans la région plus froide vers les parois du tube. Ainsi, il y a une augmentation de la concentration de l'ion moléculaire ainsi que des pertes de particules chargées par recombinaison dissociative au centre, d'où la formation d'une décharge contractée. C'est donc en présence d'un fort gradient de température de gaz (dû aux faibles conductivités thermiques du gaz) et lorsque les ions moléculaires du gaz plasmagène contrôlent les pertes des particules chargées par recombinaison dissociative (processus de diffusion nettement moins importants) que la

contraction survient. Pour pallier ce phénomène et ainsi obtenir une décharge diffuse, il faut donc que ce soit la diffusion et la recombinaison sur les parois qui deviennent prépondérantes par rapport aux mécanismes de recombinaisons dans le volume.

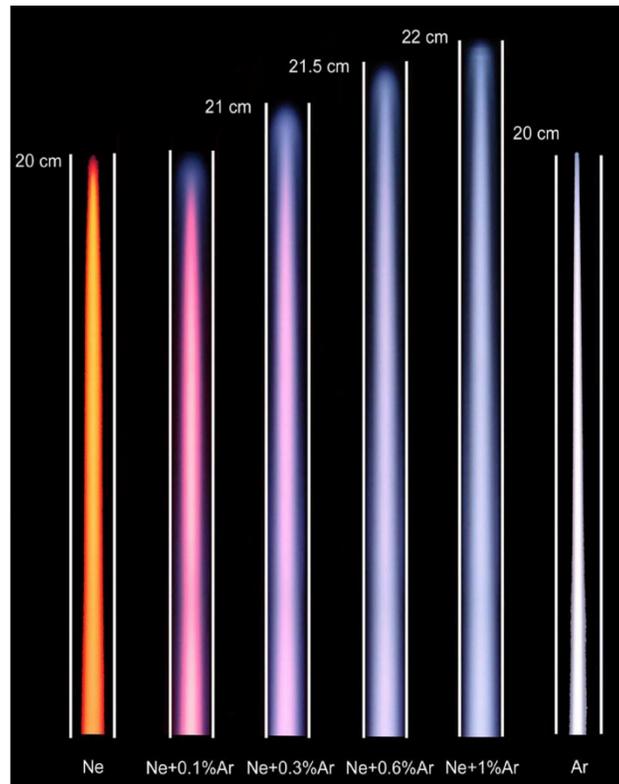


Figure 5. Différentes photographies de POS entretenus à la pression atmosphérique à 915 MHz, dans un tube de rayon $R=6$ mm et avec un débit de Ne de 0.5 SLM. Ces images montrent que l'ajout progressif d'Ar permet la transformation continue d'un plasma contracté de Ne pur en un plasma similaire à celui d'un plasma d'Ar pur en passant par un plasma décontracté par l'ajout de moins de 1% d'Ar. Photographie parue dans [13]

La figure 5 montre l'évolution d'une colonne de plasma de Ne pur en fonction de l'ajout progressif d'Ar jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que de l'Ar : on peut voir que le degré de contraction diminue pour des concentrations d'Ar inférieures à 1% avec un minimum à 0.6%. Dans le plasma décontracté, l'ion moléculaire n'est plus l'espèce qui contrôle

les mécanismes de perte et de création de particules chargées. En effet, dans les plasmas de gaz rares à la pression atmosphérique dans lesquels la température des électrons est relativement faible (<1 eV), la création de particules chargées se fait majoritairement à partir de collisions entre un atome dans un état métastable et un électron conduisant à la formation d'un ion atomique ($X^m + e \rightarrow X^+ + e + e$) qui, à son tour, s'associe avec des atomes pour former un ion moléculaire ($X^+ + X + X \rightarrow X_2^+ + X$). Lorsque le gaz porteur est mis en présence d'une trace d'un autre gaz de plus faible potentiel d'ionisation (par exemple une trace d'Ar dans le Ne comme à la figure 4), les atomes dans l'état métastable du gaz porteur X^m sont rapidement désactivés par des collisions avec les atomes du gaz en faible proportion Y (collision Penning) et ne peuvent donc plus former d'ions moléculaires X_2^+ . Par conséquent, la création de particules chargées devient dominée par ionisation Penning ($X^m + Y \rightarrow X + Y^+ + e$), donnant lieu à la formation d'ions atomiques (plutôt que moléculaires). Comme la probabilité de recombinaison en volume des ions atomiques est nettement plus faible que celle des ions moléculaires, la perte des particules chargées se fait alors par diffusion et recombinaison sur les parois du réacteur, entraînant ainsi l'expansion du plasma vers les parois du tube et donc la décontraction du plasma.

1.4 Filamentation et homogénéisation de la décharge

Nous venons de voir que les POS à la pression atmosphérique sont soumis à l'effet de contraction radiale. Cependant, si l'on augmente le diamètre du tube, la fréquence d'excitation de l'onde ou encore le débit du gaz, le plasma peut également être soumis au phénomène de filamentation[15-17], c'est-à-dire que la colonne de plasma se divise en un ou plusieurs filaments de plus petits diamètres. Selon certains auteurs[15], la filamentation dans les plasmas micro-ondes résulte de la diminution de la profondeur de pénétration du champ électrique de l'onde électromagnétique qui à un certain point n'est plus assez intense pour entretenir un seul gros filament, mais plutôt plusieurs petits. Tel qu'illustré à la figure 6, le scindement se produit à plus forts débits de gaz, lorsque le transport de chaleur axial devient plus important, ce qui suggère que le profil de température du gaz (et donc la cinétique de l'ion moléculaire, voir figure 4)

joue encore une fois un rôle important. Ces aspects n'ont toutefois pas encore été expliqués.

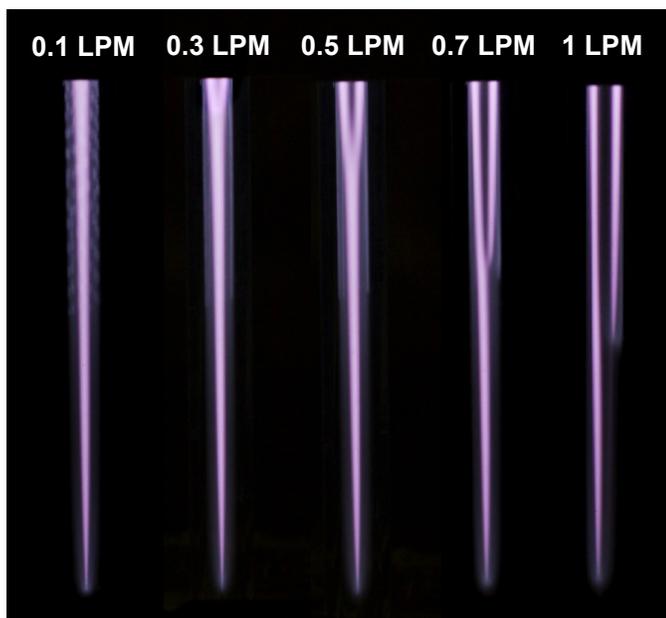


Figure 6. Photographie d'un plasma d'Ar entretenu par une onde électromagnétique de surface (2.45 GHz) à la pression atmosphérique en fonction du débit de gaz pour une taille de tube de 15 cm et une puissance de 300 W. Gracieuseté du prof. Stafford.

Le phénomène de filamentation a été beaucoup plus étudié dans les décharges à barrière diélectrique (DBD)[18]. Le principe de fonctionnement de la DBD repose sur l'application d'une tension alternative de basse fréquence (kHz) entre deux électrodes métalliques, dont l'une (ou les deux) est recouverte d'une couche de diélectrique pour éviter le passage vers l'arc électrique. Si l'intensité du champ électrique atteint le point d'allumage, le claquage s'effectue en un ou plusieurs points statistiquement répartis à la surface d'une des électrodes, menant ainsi au développement de filaments (microdécharges) de faible dimension (rayon ~ 0.1 mm) et de courte durée (~ 10 ns), tel que présenté à la figure 7.

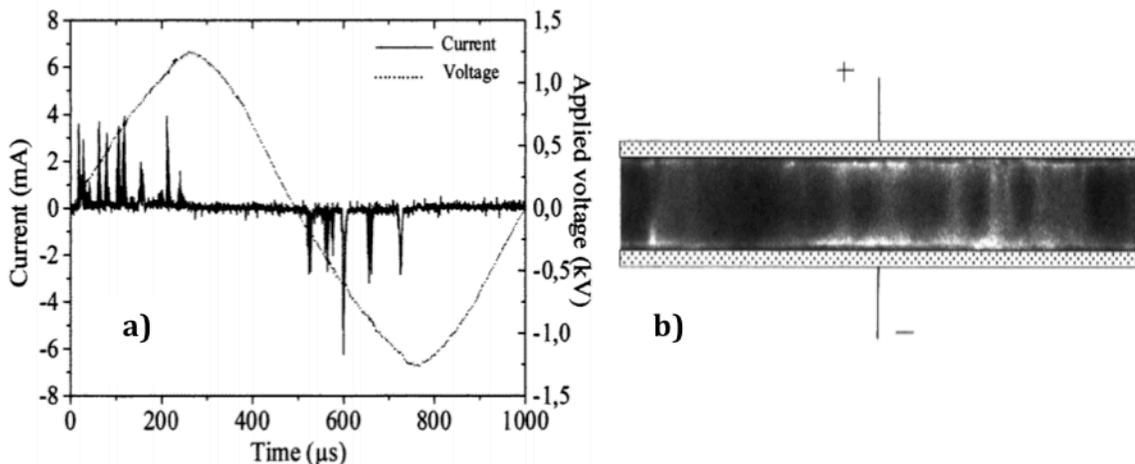


Figure 7. a) Oscillogramme typique de la tension et du courant dans une DBD filamentaire d'He à une fréquence d'excitation de 1 kHz et b) photographie d'une décharge filamentaire avec un temps d'exposition de 10 ns. Données obtenues dans [19]

Selon les conditions opératoires, certains auteurs[20-23] ont montré qu'il est possible d'obtenir une homogénéisation de la décharge filamentaire, dite décharge diffuse, en utilisant les propriétés fondamentales de certains gaz. Par exemple, l'He possède une tension de claquage faible de sorte qu'il est possible d'obtenir une décharge diffuse en appliquant une forte tension (>600 V) et en utilisant un haut débit de gaz (>3 L/min). Cependant, il est très difficile maintenir le caractère diffus de ce type de décharges sur une gamme étendue de conditions opératoires, spécialement en présence de gaz électronégatifs[24]. Dans le cas de l'Ar, la DBD demeure filamentaire sur l'ensemble des conditions opératoires étudiées jusqu'ici (fréquence, espacement interélectrode). Pour atteindre l'homogénéisation, l'approche consiste à injecter du NH₃ en faible concentration pour obtenir un mélange Penning[25]. Ceci est analogue à la contraction, suggérant que la destruction du niveau métastable d'Ar par collisions Ar^m+NH₃, et par conséquent la réduction de la concentration relative de l'ion moléculaire Ar₂⁺ par la réaction Ar^m+Ar+Ar→Ar₂⁺+Ar (et des pertes des particules chargées par recombinaison dissociative engendrée) joue un rôle majeur dans la formation des

décharges filamenteuses ou diffuses. Cependant, contrairement aux plasmas micro-onde, les DBD ne sont probablement pas autant affectées par le profil de température du gaz puisque celle-ci demeure généralement inférieure à 500 K[25].

1.5 Plasmas générés par des ondes électromagnétiques de surface

Les POS sont créés et entretenus par la propagation d'une onde électromagnétique utilisant comme milieu de propagation le plasma qu'elle crée et les diélectriques (enceinte et air) l'entourant (partiellement ou complètement) telle qu'illustrée à la figure 8. Dans le cas où l'enceinte diélectrique, creuse et de forme cylindrique, entoure complètement le plasma, celui-ci est appelé plasma d'ondes de surface tubulaire. De manière générale, la longueur de la colonne de plasma augmente avec la puissance injectée dans le système[26]. Sa longueur axiale étant généralement plus grande que son rayon, la diffusion s'effectue principalement dans la direction radiale et les pertes de particules chargées ont principalement lieu sur la surface cylindrique du tube à décharge.

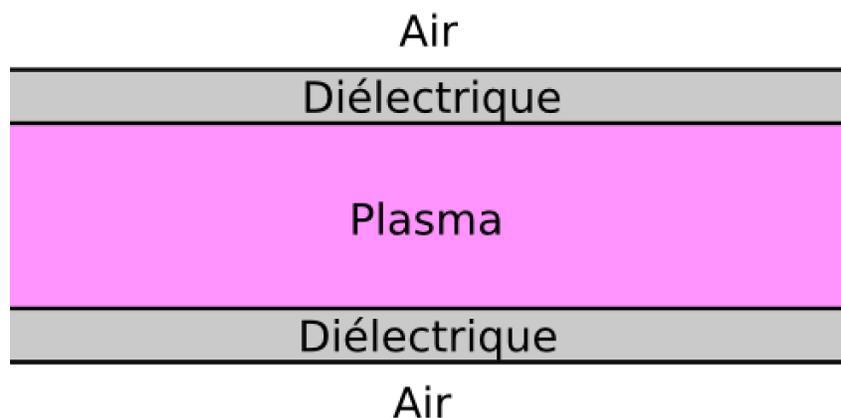


Figure 8. Schéma de l'enceinte servant à entretenir un POS (plasma et diélectrique) entouré d'air.

Avant de présenter les caractéristiques de tels plasmas, nous allons rapidement évoquer les modes de propagation des ondes électromagnétiques de surface dans de telles structures. Ceux-ci sont caractérisés par le nombre entier m apparaissant dans le

terme de phase $\exp(im\phi)$ exprimant la dépendance azimutale du champ électrique de l'onde en coordonnées cylindriques r , z et ϕ . Le mode le plus habituel est le mode $m=0$ et l'onde est dite à symétrie azimutale. Toutefois, si le produit de la fréquence de l'onde f (GHz) avec le rayon interne du tube de la décharge R (cm) est un peu plus grand que 2GHz-cm, alors on peut aussi exciter le mode $m=1$ (mode dipolaire)[27]. Dans le cadre de ce mémoire, l'onde de surface est toujours à symétrie azimutale, c'est-à-dire que les dimensions du tube sont telles que $fR < 2$ GHz.cm pour l'ensemble des mesures.

Pour obtenir les caractéristiques de propagation, c'est-à-dire la partie réelle du nombre d'onde dans la direction axiale β , des ondes électromagnétiques de surface dans les plasmas tubulaires entourés d'un diélectrique et d'air (voir figure 8), il faut résoudre les équations de Maxwell en appliquant les conditions aux limites aux interfaces plasma-diélectrique et diélectrique-air[28]. Un exemple de diagramme de phase, obtenu de ces équations, est présenté à la figure 9. Par définition, un diagramme de phase est un graphique représentant β en fonction de ω/ω_p , où $\omega=2\pi f$ est la pulsation de l'onde (une constante) et $\omega_p=(n_e e^2/m_e \epsilon_0)^{1/2}$ est la fréquence plasma électronique (variable selon la densité électronique du plasma n_e). Les résultats sont tracés pour un tube de silice fondue de 5 mm de rayon interne et 6 mm de rayon externe et une fréquence $f=2.45$ GHz. Contrairement à ce qui se passe dans les milieux infinis, on remarque que la propagation s'effectue uniquement dans des plasmas surdenses ($\omega_p > \omega$ où la permittivité du plasma $\epsilon_p < 0$). En effet, lorsque $\beta \rightarrow \infty$ la densité des particules chargées du plasma est telle que $\omega/\omega_p=(1+\epsilon_g)^{-1/2}$ (où ϵ_g est la permittivité relative du tube à décharge). Cette condition fixe ainsi une valeur de densité minimum, dite densité critique, n_D , en dessous de laquelle l'onde ne peut plus se propager. Par ailleurs, dans des plasmas très denses pour lesquels ω/ω_p tend vers 0, on remarque que le nombre d'onde axial tend vers celui dans le vide, c'est-à-dire $\beta \rightarrow \beta_0 = \frac{\omega}{c}$, où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

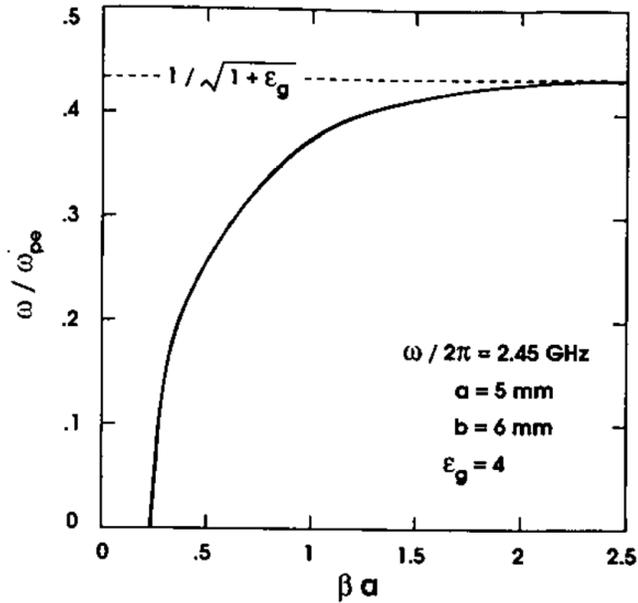


Figure 9. Diagramme de phase d'une onde de surface pour le mode $m=0$. Ici, le rayon interne du tube de la décharge est $a=5$ mm et le rayon externe est $b=6$ mm. Graphique extrait de [29]

Pour les données de la figure 9, les calculs ont été obtenus en supposant le plasma non collisionnel, c'est-à-dire pour une fréquence de collisions électron-neutre pour ν largement inférieure à la fréquence angulaire du champ électromagnétique. Dans de tels cas, le nombre d'onde axial est purement réel, c'est-à-dire que le coefficient d'atténuation α de l'onde (partie imaginaire) est nul. Cependant, en réalité, les collisions jouent un rôle crucial sur la propagation et l'atténuation des ondes de surface. Dans les plasmas collisionnels, l'onde peut notamment transférer une partie de son énergie au plasma (en particulier aux électrons) de sorte qu'elle s'atténue progressivement au cours de sa propagation dans la direction de z (voir plus bas). De plus, les collisions peuvent considérablement modifier la forme du diagramme de phase comme l'illustre la figure 10a), en particulier pour les plus fortes valeurs de ω/ω_p correspondant à de plus faibles densités électroniques. En particulier, on note que pour $\nu/\omega=5$, β atteint un maximum autour de $\omega/\omega_p = 0.15$ puis décroît ensuite vers des valeurs inférieures au nombre d'onde dans le vide. Cependant, contrairement à la composante axiale du nombre d'onde β , la figure 10b) indique que la norme du vecteur

β ne présente pas de maximum en fonction de ω/ω_p . Cette diminution de la composante axiale reflète la tendance de β à fléchir vers la normale à l'axe du plasma avec l'augmentation de ω/ω_p (propagation dans les directions radiale et axiale), un comportement typique des ondes de surface dans les plasmas dissipatifs. Au contraire, dans les plasmas non collisionnels ($\nu/\omega=0$) $|\beta|=\beta_z$.

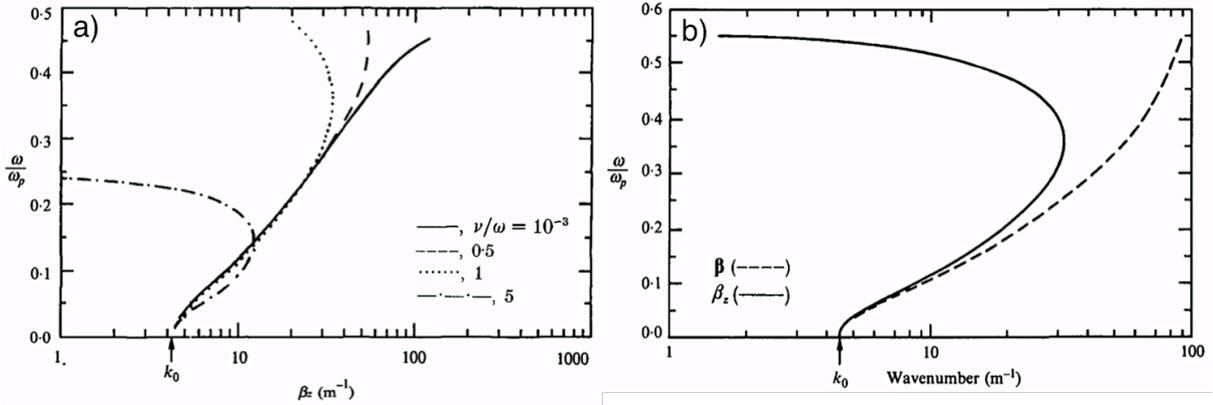


Figure 10 Diagramme de phase de l'onde de surface pour le mode $m=0$ montrant en a) l'influence de ν/ω (pour des valeurs de 10^{-3} , 0.5, 1 et 5) sur le nombre d'onde axial β_z et en b) l'intensité du vecteur d'onde β ainsi que sa composante axiale β_z pour $\nu/\omega=1$. Les courbes ont été calculées pour un plasma d'une permittivité $\epsilon_g = 4.52$, un diamètre interne et externe de 26 et 30 mm respectivement et avec une onde ayant une fréquence $\omega/2\pi=200$ MHz (k_0 est le nombre d'onde dans le vide)[28].

Le transfert d'énergie de l'onde vers les électrons du plasma est étroitement lié à α , la partie imaginaire du nombre d'onde. Plus précisément, si l'on considère la coordonnée z suivant l'axe du tube de la décharge avec le lanceur d'onde pour origine, la puissance de l'onde de surface décroît à mesure qu'elle se propage dans le plasma selon la relation[29, 30]:

$$-\frac{dP(z)}{dz}=2\alpha(z)P(z)=\theta_A(z)n_e(z)\pi R^2 \quad (1)$$

où $P(z)$ est la puissance de l'onde en z et $\theta_A(z)$ représente la puissance absorbée en moyenne par électron. Cette équation nous montre que les caractéristiques de l'onde et du plasma sont liées à travers ce qu'on appelle le bilan local de puissance. Cette relation n'est valide que sous certaines conditions :

- l'énergie de l'onde sur l'intervalle $z, z+dz$ est transférée au plasma sur ce même intervalle axial (dépôt local d'énergie),
- tous les gradients axiaux des paramètres du plasma sont négligeables en comparaison avec les gradients radiaux correspondants.

Dans ce régime, la densité électronique varie le long de l'axe z de la façon suivante[31] :

$$\frac{1}{n_e(z)} \frac{dn_e(z)}{dz} = - \frac{2\alpha(n_e)}{1 - \frac{n}{\alpha} \frac{d\alpha}{dn_e} + \frac{n}{\theta_p} \frac{d\theta_p}{dn_e}} \quad (2)$$

On peut voir que les caractéristiques de l'onde de surface, par l'intermédiaire du coefficient α , ainsi que le maintien de la décharge, par l'intermédiaire de la puissance perdue (par collisions) en moyenne par électron θ_p , sont des processus directement reliés à la densité d'électrons. Ainsi, ce sont les évolutions de $d\alpha/dn_e$ et de $d\theta_p/dn_e$ qui déterminent la structure axiale de la décharge, à savoir $n_e(z)$. En posant l'approximation d'un plasma cylindrique mince (α indépendant de n_e) et en considérant que la puissance absorbée dans un intervalle de longueur Δz est proportionnelle au nombre d'électrons s'y trouvant (θ_p indépendant de n_e), on a [32]:

$$\frac{dn_e(z)}{dz} = -\alpha n_e(z) \equiv \text{constante} \quad (3)$$

L'équation (3) indique que la densité électronique dans ces conditions décroît linéairement avec la distance axiale. Cette dépendance linéaire peut se constater sur la figure 11, qui représente la densité électronique moyenne sur la section radiale du tube obtenue par interférométrie micro-onde en fonction de la distance axiale à partir de la fin de la colonne, pour différentes fréquences (figure 11 a) et pressions du gaz (figure 11 b). Il est à noter que près de l'excitateur, il existe un fort champ de radiation dit d'onde d'espace qui complique les mesures d'interférométrie micro-onde dans cette région. Ce champ de radiation devient cependant négligeable par rapport à celui de l'onde de surface pour des distances supérieures à $\lambda_0/4$ jusqu'à $\lambda_0/2$, où λ_0 est la longueur d'onde dans le vide. Sur l'ensemble des conditions opératoires présentées à la figure 11, la densité électronique diminue quasi linéairement avec la distance axiale depuis le

lanceur d'onde vers la fin de colonne. Le gradient est toutefois plus important à hautes pressions et à plus hautes fréquences, ce qui est en accord avec les prédictions de l'équation (3).

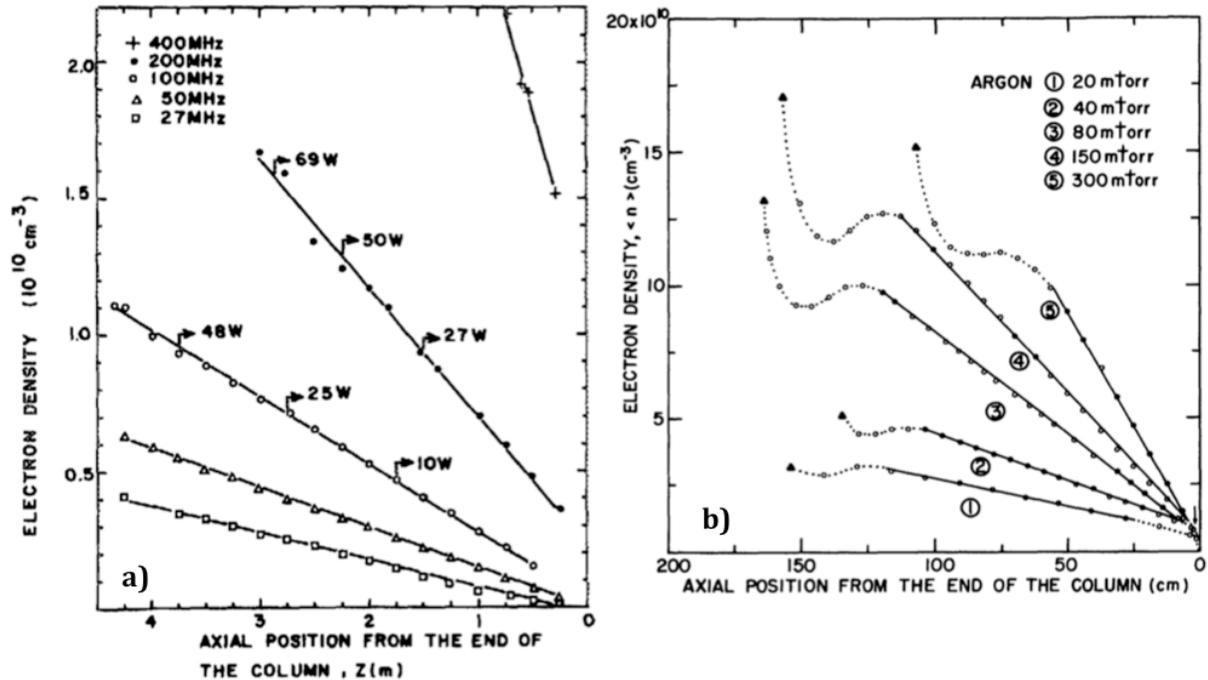


Figure 11. Densité électronique mesurée en fonction de la position axiale depuis la fin de la colonne de plasma, pour a) [33] différentes fréquences et b) [33] différentes pressions du gaz.

Tel que mentionné précédemment, les caractéristiques de propagation et d'atténuation des ondes électromagnétiques de surface dans des plasmas tubulaires sont étroitement liées aux conditions aux limites aux interfaces plasma-diélectrique et diélectrique. Elles peuvent ainsi être considérablement modifiées si un changement d'impédance survient, par exemple, si on entoure le tube d'un conducteur ou encore si on change ses dimensions. Rakem et al.[34] ont étudié les phénomènes de réflexion des ondes de surface en plaçant un plan court-circuit à la fin de la colonne à plasma comme illustré à la figure 12. En positionnant le plan court-circuit conducteur suffisamment proche du lanceur d'onde (position C) pour que l'onde progressive ne soit pas trop atténuée, les auteurs ont obtenu un patron d'onde stationnaire. Cette

modulation spatiale de l'intensité lumineuse résulte de la présence d'un plan réflecteur donnant lieu à un changement abrupt d'impédance (coefficient de réflexion élevé). Au fur et à mesure que le plan court-circuit s'éloigne du lanceur (position A et B), l'onde stationnaire s'atténue progressivement. Dans de telles conditions, l'amplitude de l'onde au plan réflecteur devient trop faible pour engendrer la formation d'une onde stationnaire.

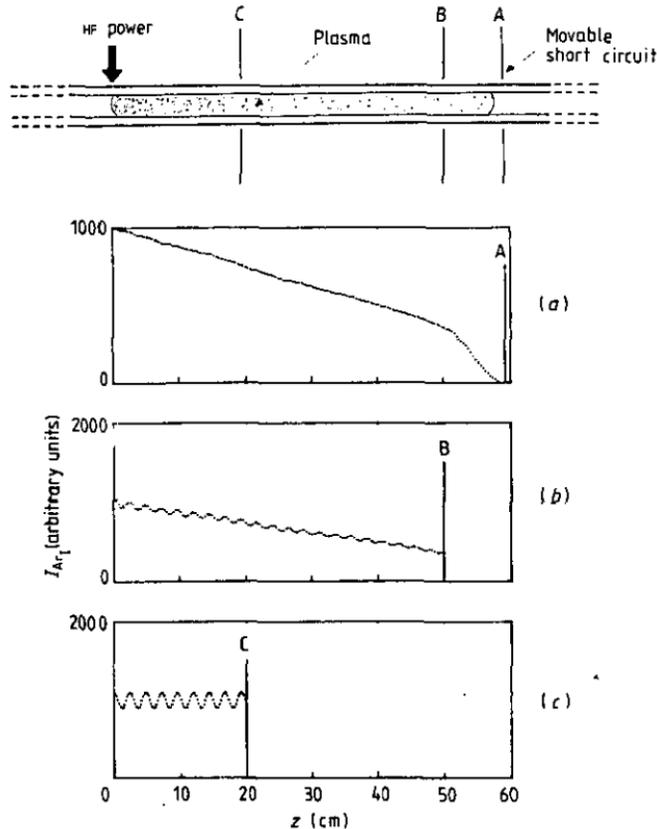


Figure 12. Variation de l'intensité d'une raie d'Ar neutre le long d'un POS, à une fréquence de 2.45 GHz et une pression de 0.5 Torr, pour différentes distances entre le court-circuit et le lanceur d'onde (60 cm en A, 50 cm en B et 20 cm en C).[34]

Pour mieux comprendre la distribution axiale des propriétés fondamentales des POS, il faut ainsi introduire un autre paramètre important pour décrire la propagation de l'onde, à savoir l'impédance caractéristique R_W de la colonne de plasma (incluant le tube à décharge) à la position z . A titre d'illustration, la figure 13 présente un graphique de R_W en fonction de \bar{n}_e , la densité électronique moyenne suivant la section radiale du

tube. On remarque que l'impédance présentée par la colonne de plasma augmente fortement en dessous d'une certaine valeur de densité électronique, c'est-à-dire en s'approchant de la densité critique vers la fin de colonne.

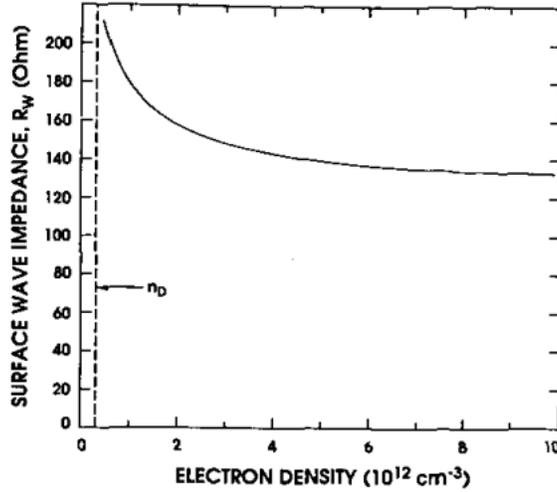


Figure 13. Impédance caractéristique R_w de la colonne de plasma calculée en fonction de la densité électronique moyenne \bar{n}_e , vu par une onde de surface électromagnétique de mode $m=0$, de fréquence $f=2450$ MHz dans un tube de silice fondue ($\epsilon_g = 3.78$) de diamètre interne de 10 mm et externe de 12 mm. Données obtenues dans [29]

Ainsi, pour modéliser les POS, nous pouvons considérer que l'onde électromagnétique se propage sur une ligne de transmission d'impédance caractéristique R_w dont la valeur croît en direction de la fin de colonne, du fait du gradient de densité. Pour l'onde, il s'agit alors d'une augmentation d'impédance de son milieu de propagation R_w sur le segment $z + dz$ par rapport au segment z précédent (côté générateur). Le rapport de la puissance de l'onde réfléchie sur la puissance incidente est donné par la relation :

$$\frac{P_r}{P_i} = \left(\frac{R_w(z+dz) - R_w(z)}{R_w(z+dz) + R_w(z)} \right)^2 \quad (4)$$

Ainsi, de forts gradients d'impédance, dus par exemple à de forts gradients de densités électroniques, sont susceptibles d'engendrer une multitude de réflexions de l'onde électromagnétique de surface le long de la colonne de plasma (contrairement à la réflexion localisée engendrée par le plan court-circuit dans la référence [34]), avec les conséquences que nous verrons au chapitre 3.

1.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les conditions nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique, ce qui nous a permis de distinguer les plasmas thermiques à l'équilibre thermodynamique et les plasmas froids hors équilibre thermodynamique. Nous avons ensuite décrit les mécanismes à l'origine de la contraction radiale des plasmas à la pression atmosphérique ainsi qu'une technique permettant de décontracter le plasma, c'est-à-dire de faire en sorte qu'il s'étende jusqu'aux parois du tube de la décharge. Dans la section suivante, nous avons présenté le phénomène de filamentation et nous avons indiqué comment il était possible de défilamentier, autrement dit, d'homogénéiser la décharge. Enfin, nous avons exposé comment sont générés les POS à la pression réduite et quelles sont leurs caractéristiques fondamentales.

Dans le chapitre suivant, nous allons décrire le montage que nous avons mis au point pour étudier la physique des POS à la pression atmosphérique, notamment en présence de précurseurs réactifs destinés à la synthèse de matériaux. Nous passerons aussi en revue les diagnostics utilisés pour caractériser le plasma.

Chapitre 2. Montage expérimental et diagnostics

2.1 Introduction

Le présent chapitre est consacré à une description du montage expérimental permettant la génération de POS à la pression atmosphérique et la synthèse de matériaux à partir de précurseurs organiques. Il présente aussi les méthodes de spectroscopie optique d'émission que nous avons mises au point pour déterminer certains paramètres de la décharge, en particulier la densité électronique, la température d'excitation et la densité d'atomes dans un niveau métastable.

2.2 Montage expérimental

La figure 14 présente un schéma du montage expérimental permettant d'entretenir une décharge par propagation d'une onde électromagnétique de surface à la pression atmosphérique dans le mode à symétrie azimutale ainsi que l'appareil et les éléments utilisés pour réaliser les mesures optiques. La partie du montage servant à créer le plasma comporte :

- un générateur de puissance haute fréquence,
- un circulateur redirigeant la puissance réfléchie vers une charge adaptée,
- une ligne bidirectionnelle reliée à un bolomètre permettant la lecture des puissances incidente (P_i) et réfléchie (P_r),
- une bombonne de gaz dont la tubulure de distribution est reliée à une fiole d'eau et à un débitmètre massique,
- un excitateur d'onde de surface (voir détails plus bas).

La seconde partie, servant à réaliser les mesures optiques, est constituée d'un spectromètre relié à une fibre optique terminée par un collimateur avec une ouverture ne laissant entrer qu'une partie limitée spatialement de la lumière du plasma. Ce dernier est maintenu sur un charriot mobile, lui-même monté sur un rail fixé parallèlement à l'axe de la décharge.

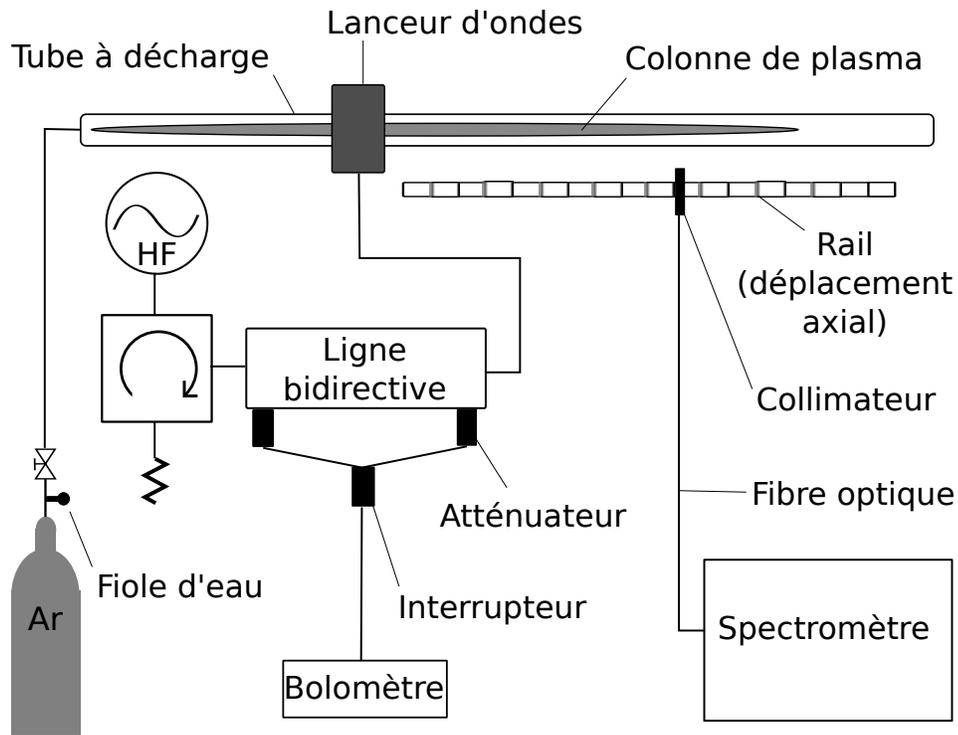


Figure 14. Schéma du dispositif expérimental servant à entretenir la décharge produite par une onde électromagnétique de surface à la pression atmosphérique.

Nous avons utilisé deux tubes de silice fondue (quartz), tous deux de 6 mm de diamètre interne, de 8 mm de diamètre externe, mais d'une longueur respective de 45 et 120 cm. Etant donné la température élevée des espèces neutres du plasma, nous avons refroidi le tube à décharge au moyen d'un jet d'air comprimé dirigé sur sa paroi extérieure. L'entrée des gaz s'effectue à l'une des extrémités de ce tube, l'autre étant ouverte à l'air ambiant. Toutes les mesures ont été effectuées dans l'Ar dans lequel nous avons ajouté une trace d'eau, servant à faire apparaître le signal de la raie H_{β} (dont nous verrons l'utilité plus loin). Le débit d'Ar était contrôlé par un débitmètre massique et réglé à 0.5 litre standard par minute (LSM).

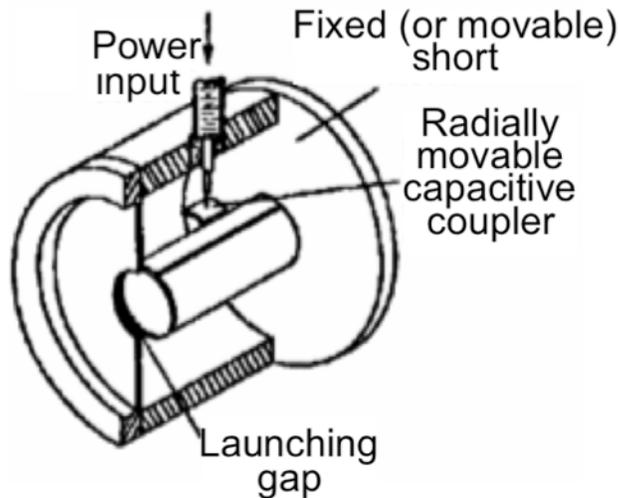


Figure 15. Schéma du surfatron permettant d'entretenir une décharge entre 300 et 2500 MHz. Image tirée de [29]

L'excitateur ou lanceur d'onde que nous avons utilisé est le surfatron (Figure 15) qui fonctionne particulièrement bien dans la gamme de 300-2500 MHz[35]. Il est constitué de deux cylindres conducteurs concentriques de diamètres différents qui, avec l'air comme diélectrique, forment une ligne de transmission coaxiale. L'une des extrémités est terminée par un piston fixe ou mobile, agissant comme un plan court-circuit, tandis que l'autre extrémité est terminée par une plaque conductrice cylindrique légèrement espacée par rapport au cylindre intérieur. Plus précisément, cet espacement est appelé interstice de lancement et permet à la puissance produite par le générateur de sortir du lanceur d'onde et d'exciter l'onde de surface. Le générateur délivre la puissance au surfatron par l'intermédiaire d'un câble coaxial souple alimentant le coupleur capacitif incorporé au surfatron (voir figure 14). Ce coupleur, orienté perpendiculairement aux deux cylindres du surfatron et mobile radialement, consiste en un câble coaxial semi-rigide dont le conducteur central est soudé à une plaque de cuivre. L'ajustement de la distance entre la plaque de cuivre et le cylindre intérieur du surfatron ainsi que la position du piston (si celui-ci est mobile) permettent d'adapter l'impédance entre le générateur et le circuit que représente l'ensemble plasma-excitateur.

Pour réaliser les mesures optiques, nous avons eu recours à un spectromètre Acton SP3200 doté d'une distance focale de 30 cm et muni, dans son plan focal de sortie, d'une caméra CCD Princeton Instrument Pixis 256E (256x1024 pixels). La largeur de la fente d'entrée était fixée à 5 μm et le réseau comprenait 1200 traits/mm; le tout permettant d'atteindre une résolution (largeur à mi-hauteur) avoisinant 0.5 nm à 763.5 nm. Quand plus de résolution spectrale était requise, nous avons eu recours à un spectrophotomètre à réseau Czerny-Turner JY-ISA HR1000, d'un mètre de focale, muni d'un réseau holographique de 2400 traits/mm et d'un photomultiplicateur Hamamatsu R212-HU. Pour des fentes de l'ordre de 20 μm la résolution spectrale (largeur à mi-hauteur) était d'environ 7×10^{-2} nm à 257.7 nm.

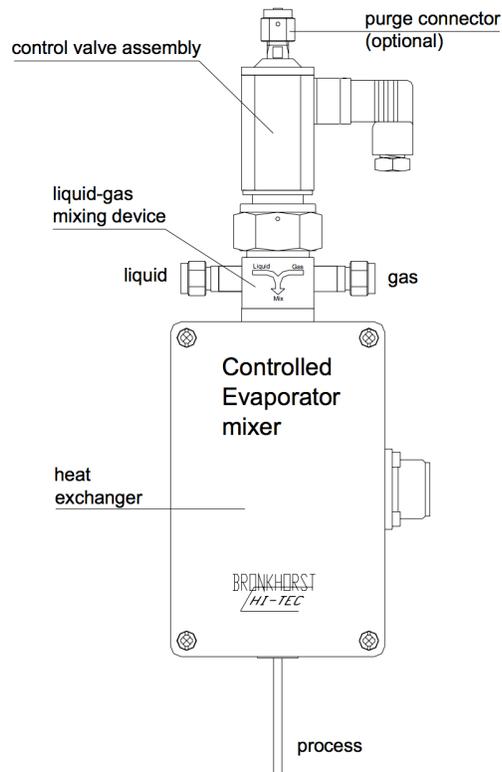


Figure 16. Schéma de l'évaporateur de marque Bronkhorst[36]. L'image présente l'entrée du liquide réactif qui, couplé au gaz vecteur inerte, permet en sortie l'injection d'un gaz réactif.

Le montage pour l'étude des plasmas en présence de précurseurs réactifs destinés à la synthèse de matériaux est essentiellement le même que celui de la figure 14. Nous avons employé de l'hexaméthylsiloxane (HMDSO) et de l'isopropoxide de titane (IPT) comme précurseurs et l'Ar comme gaz porteur. Ces deux précurseurs étant liquides à la température ambiante, nous avons eu recours à un débitmètre liquide couplé à un évaporateur Bronkhorst (figure 16) pour les rendre gazeux et en contrôler le débit.

Dans certain cas, nous avons aussi ajouté de l'O₂ dans la décharge dans le but d'explorer son rôle sur la cinétique de dissociation de l'HMDSO et de l'IPT, et, par conséquent, sur la nature des matériaux pouvant être synthétisés. Pour la caractérisation de ces plasmas réactifs, afin d'obtenir une résolution temporelle satisfaisante, nous avons eu recours à deux spectromètres de marque Avantes, l'un couvrant la plage spectrale de 200 nm à 700 nm et l'autre de 700 nm à 900 nm. Ces deux spectromètres étaient connectés à la même fibre optique par double embranchement, permettant ainsi de combiner leur plage spectrale pour chaque mesure. La position de la fibre était fixe et visait le centre de la décharge.

L'analyse de la composition chimique des dépôts a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (IRTF-RTA) sur une plage spectrale allant de 500 à 4000 cm⁻¹ en utilisant un appareil de la marque Perkin Elmer (Spectrum 400). Tous les spectres représentent une moyenne prise sur 72 balayages.

L'analyse de la structure des dépôts a été effectuée par microscopie à transmission électronique (MTE) en utilisant un appareil de la marque JEOL, JEM 1230 (Tokyo, Japon) dont les électrons produits par le filament étaient accélérés en appliquant une tension de 80 kV.

2.3 Diagnostics du plasma

La spectroscopie d'émission optique est particulièrement utile dans l'étude des POS à la pression atmosphérique étant donné que l'analyse des spectres nous permet de déduire plusieurs paramètres fondamentaux de la décharge, en particulier la densité

électronique, la température d'excitation et la densité d'atomes dans un niveau métastable.

Mesure de la densité électronique.

Nous avons indiqué précédemment que ce sont les électrons qui jouent un rôle important dans la création et l'entretien de la décharge micro-onde puisque ce sont eux qui absorbent l'énergie de l'onde électromagnétique de surface et la redistribuent par collisions avec les atomes. Pour mesurer la densité d'électron n_e , nous avons utilisé une méthode spectroscopique bien connue basée sur l'élargissement Stark des raies de la série de Balmer[37-41]. En effet, dans les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique, vu les densités électroniques élevées, c'est l'élargissement Stark (très sensibles à la variation de n_e) qui domine par rapport aux autres sources d'élargissement (Doppler, naturel, etc.). Plus précisément, nous avons utilisé la raie H_β parce que, par rapport aux autres raies de la série de Balmer, elle jouit d'une bonne description théorique, elle est suffisamment intense pour que l'ajout d'une faible quantité de vapeur d'eau suffise à en assurer la mesure et son autoabsorption est faible. De plus, son élargissement dépend peu de la température électronique.

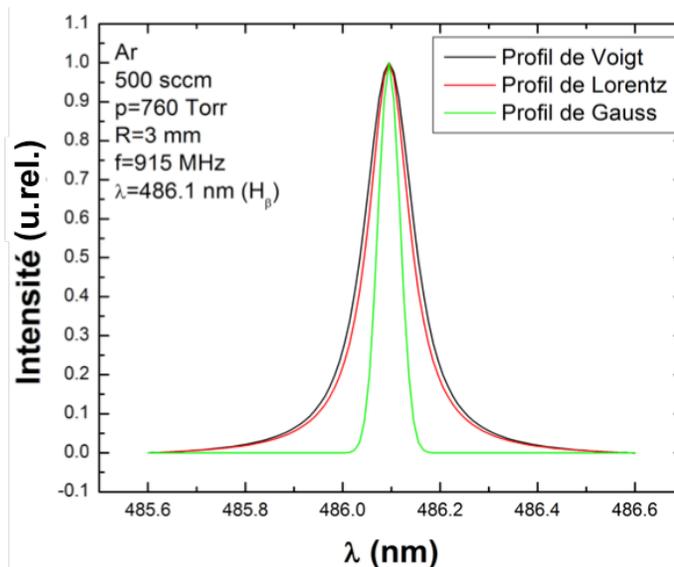


Figure 17. Exemple de profils de Voigt, de Lorentz et de Gauss ajustés pour qu'ils aient la même valeur maximale.

Tel que mentionné plus haut, le profil d'une raie d'émission, c'est-à-dire la distribution de son intensité autour d'une longueur d'onde centrale λ_0 , peut être affecté par plusieurs mécanismes d'élargissement, soit collisionnels, soit dû à l'agitation thermique. Pour des plasmas à la pression atmosphérique, le profil des raies peut être approximé par une fonction de Voigt et caractérisé par sa largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda_V$ pouvant être déconvoluée en une fonction de Gauss et une fonction de Lorentz, dont on peut voir un exemple à la figure 17, avec pour largeur à mi-hauteur respectives $\Delta\lambda_G$ et $\Delta\lambda_L$, en utilisant la relation suivante[38] :

$$\Delta\lambda_V \approx \left[\left(\frac{\Delta\lambda_L}{2} \right)^2 + (\Delta\lambda_G)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\Delta\lambda_L}{2} \right) \quad (5)$$

Dans nos conditions, nous avons négligé l'élargissement naturel qui est toujours présent, mais faible ($<10^{-3}$ nm), et l'élargissement dû à l'autoabsorption étant donné la faible concentration de vapeur d'eau ajoutée à la décharge, la faible épaisseur du plasma dans la direction de la mesure et parce que l'autoabsorption de la raie H_β est faible. Nous avons finalement tenu compte de deux élargissements gaussiens, l'élargissement instrumental et l'élargissement Doppler, et de deux élargissements lorentziens, l'élargissement de Stark et l'élargissement de Van der Waals, qui peuvent être décrits ainsi :

- L'élargissement instrumental : il dépend du pouvoir de résolution du spectromètre, soit l'ouverture des fentes, la taille du réseau, la distance focale, etc. Le profil de raie obtenu avec notre spectromètre est proche d'une gaussienne.
- L'élargissement Doppler : il est dû à l'agitation thermique des atomes émetteurs et si l'on considère que leur fonction de distribution en énergie est de Maxwell-Boltzmann, alors celle-ci dépend de la température du gaz T_g . Cet effet engendre un profil gaussien dont la largeur à mi-hauteur est donnée par la relation[41] :

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T_g}{M}}, \quad (6)$$

où T_g est en kelvin, λ est la longueur d'onde en nanomètres et M est la masse atomique de l'atome émetteur en unités de masse atomique.

- L'élargissement Van der Waals : il se produit lors d'une interaction dipolaire entre un atome excité et le dipôle induit par cet émetteur sur un atome neutre dans l'état fondamental, appelé perturbateur. Pour un plasma d'Ar, en utilisant l'équation des gaz parfaits et dans le cas de la raie H_β, la largeur à mi-hauteur de l'élargissement Van der Waals est donnée par la relation[41]:

$$\Delta\lambda_W(H_\beta)=\frac{5.521}{T_g^{7/10}} \text{ (nm)} \quad (7)$$

- L'élargissement Stark : il résulte du mouvement lent des ions et du mouvement rapide des électrons, qui engendrent respectivement une variation lente du champ électrique due aux ions et une variation rapide due aux électrons. D'après la théorie de Kepple et Griem[42], valide dans le domaine de température électronique $5000 \text{ K} \leq T_e \leq 40000 \text{ K}$ et de densité électronique $10^{13} \text{ cm}^{-3} \leq n_e \leq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, la largeur à mi-hauteur de l'élargissement Stark est donnée par :

$$\Delta\lambda_S=2.5 \times 10^{-9} \alpha_{1/2}(H_\beta) n_e^{2/3}, \quad (8)$$

où $\alpha_{1/2}(H_\beta)$ est la largeur réduite du profil Stark pour la raie H_β et n_e est la densité électronique en cm^{-3} .

Il suffit donc d'exécuter, à l'aide d'un code informatique, une déconvolution du profil de Voigt en fonction de sa composante gaussienne et lorentzienne et ensuite de séparer l'élargissement Stark de cette dernière afin d'obtenir la densité électronique.

Mesure de la température d'excitation

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la température d'excitation T_{exc} décrit le nombre d'atomes dans un état excité donné par rapport au nombre d'atomes dans le niveau fondamental. Si la distribution est de type Boltzmann, l'intensité des raies d'émission des transitions entre ces niveaux est alors reliée à T_{exc} par la relation [2]:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{g_j A_{ij}}\right)=-\frac{E_j}{k_B T_{exc}} +C, \quad (9)$$

où I_{ij} est l'intensité relative (en unité relative) de la raie d'émission du niveau d'énergie j vers i , λ_{ij} est sa longueur d'onde en nm, g_j est le poids statistique du niveau émetteur

supérieur j de la transition étudiée et A_{ij} est la fréquence de transition radiative de nature dipolaire électrique entre le niveau j et le niveau inférieur i . De l'autre côté de l'équation, E_j est l'énergie en eV du niveau j par rapport au niveau fondamental, k_B est la constante de Boltzmann et C est une constante.

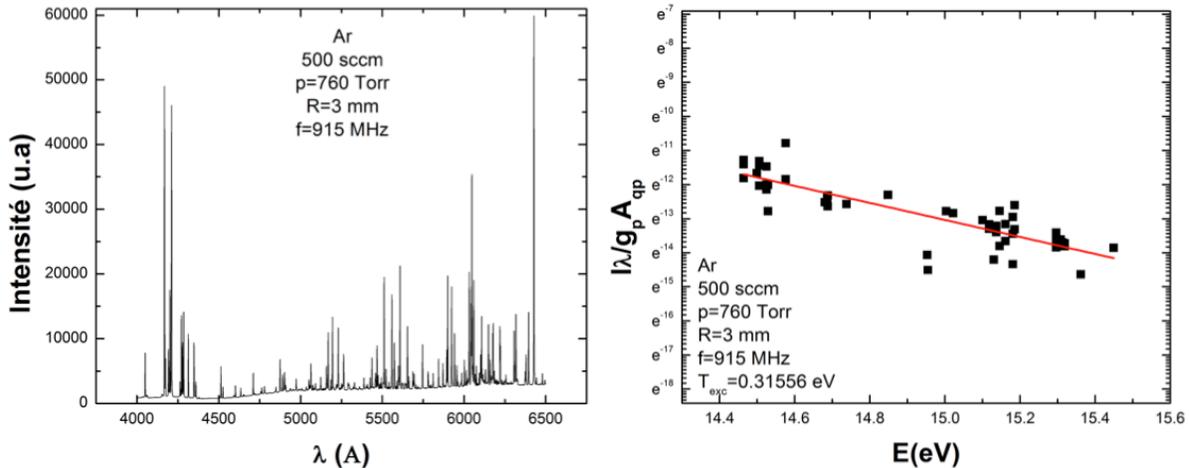


Figure 18. Exemple à gauche de spectre d'émission du plasma d'Ar à et à droite de diagramme de Boltzmann des niveaux supérieurs à la configuration orbitale 5p.

La technique consiste donc à tracer la partie de gauche de l'équation 9 en fonction de E_i et de procéder un ajustement linéaire à partir de ces points, la pente étant égale à $(-k_B T_{exc})^{-1}$, comme on peut voir à la figure 18 pour un plasma d'Ar. Pour obtenir une bonne précision statistique sur l'ajustement, nous avons considéré plusieurs raies sur l'intervalle 400-650 nm.

Cette approche nous permet de relier T_{exc} à T_e seulement si le plasma est au moins à l'ETLp. Dans ce cas, il faut utiliser seulement les transitions entre les niveaux d'énergie très proche du seuil d'ionisation puisqu'ils sont encore soumis à l'équilibre de Saha-Boltzmann, comme nous l'avons vu dans la première section du premier chapitre. Pour l'Ar, cela correspond à des niveaux d'énergie supérieurs à la configuration 5p. L'utilisation de raies provenant de transitions plus basses en énergie aura pour effet de scinder la droite en deux avec une partie de basse énergie qui n'est pas régie par la balance de Saha-Boltzmann et une partie de plus haute énergie que nous utilisons pour déduire T_e . Cette méthode fonctionne bien pour l'Ar[4].

Rapport de raies

Dans le cas où le nombre d'atomes dans un niveau d'énergie donné n'est pas régi par la loi de Boltzmann, au contraire des plasmas en ET, ETL et ETLp, il faut avoir recours à un modèle collisionnel-radiatif pour décrire la cinétique des niveaux émetteurs. Par exemple, pour un niveau émetteur j créé par impact électronique sur le niveau fondamental d'un atome X ($e^- + X \rightarrow X(j) + e^-$) et perdu par désexcitation radiative uniquement (pertes par désexcitation collisionnelle sur les parois et en phase gazeuse négligeables) vers le niveau d'énergie inférieur i ($X(j) \rightarrow X(i) + \frac{hc}{\lambda}$), la densité du niveau émetteur s'écrit à l'état stationnaire :

$$n(j) = \frac{k_{e,x} n_e n_x}{\sum A_{ij}} \quad (10)$$

où n_e est la densité électronique, n_x est la densité d'espèce dans le niveau fondamental de l'atome X , A_{ij} est la fréquence de transition du niveau d'énergie j vers i et $k_{e,x}$ est le taux de réaction pour l'excitation donné par :

$$k_{e,x} = \int_0^\infty \sigma_{e,x}(v_e) v_e f_e(v_e) 4\pi v_e^2 dv_e \quad (11)$$

avec $\sigma_{e,x}$ la section efficace pour l'excitation en fonction de la vitesse de l'électron et $f_e(v_e)$ la fonction de distribution en vitesse des électrons (relié à la température électronique T_e). Dans ce contexte, l'intensité de la raie de longueur d'onde λ (pour un milieu optiquement mince) s'écrit :

$$I_\lambda = R_\lambda \frac{A_{ij}}{\sum A_j} k_{e,x} n_e n_x \quad (12)$$

où R_λ est la fonction de réponse du spectromètre pour la longueur d'onde considérée et $\frac{A_{ij}}{\sum A_j}$ est le facteur d'embranchement de la raie. Ainsi, en choisissant deux raies issues de niveaux émetteurs (x et y) peuplés par collisions électroniques sur le niveau fondamental, on peut déterminer un rapport de raie :

$$\frac{I_{\lambda_x}(z)}{I_{\lambda_y}(z)} = \frac{R_{\lambda_x} b_{\lambda_x} k_{e,x} n_x}{R_{\lambda_y} b_{\lambda_y} k_{e,y} n_y} \propto C \frac{k_{e,x} n_x}{k_{e,y} n_y} \quad (13)$$

Si les sections efficaces et la valeur de T_e sont connues, alors il en est de même pour le rapport $\frac{k_{e,x}}{k_{e,y}}$. Il est alors possible de déterminer le rapport de densité des deux niveaux

émetteurs à partir d'une mesure du rapport $\frac{I_{\lambda_x}}{I_{\lambda_y}}$. A l'inverse, si n_x et n_y sont connues, ce même rapport de raies nous permet de trouver T_e .

Dans le cas où le niveau émetteur est peuplé par collision électronique sur le niveau métastable, $n(j)$ s'écrit à l'état stationnaire :

$$n(j) = \frac{k_{e,m} n_e n_m}{\sum A_{ij}} \quad (14)$$

où n_m est la densité d'atomes dans le niveau métastable. Dans ce contexte, l'intensité de la raie de longueur d'onde λ (pour un milieu optiquement mince) s'écrit :

$$I_{\lambda} = R_{\lambda} \frac{A_{ij}}{\sum A_j} k_{e,m} n_e n_m \quad (15).$$

Dans un tel cas, si T_e et n_e sont connus, il est maintenant possible de calculer la densité d'espèces dans un niveau métastable (en unité relative) à partir d'une simple mesure de I_{λ} .

Dans ce travail, nous avons utilisé plusieurs raies des transitions des configurations $4p \rightarrow 4s$ de l'Ar, en particulier les transitions $4p(3/2)_2 \rightarrow 4s(1/2)_{1,2}$ ($\lambda=763.5$ nm) et $4p(5/2)_3 \rightarrow 4s(3/2)_2$ ($\lambda=811$ nm). Comme ces niveaux ne sont pas régis par les conditions d'ETLp, il faut avoir recours à un modèle collisionnel-radiatif pour les analyser. Dans ce contexte, nous avons cherché à estimer la contribution des deux processus d'excitation pour la création des niveaux $4p(3/2)_2$ et $4p(5/2)_3$ (c'est-à-dire l'excitation à partir du niveau fondamental et celle à partir du niveau métastable) en fonction du rapport de la densité d'atomes dans un niveau métastable sur la densité d'atomes dans le niveau fondamental, et ce, pour différentes températures électroniques entre 0.3 eV et 1 eV. Les données sont reportées à la figure 19. D'après Castañós-Martínez et al[43], pour des conditions similaires aux nôtres, la densité d'atomes d'Ar dans le principal niveau métastable 3P_2 est de l'ordre de $n_m \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, ce qui donne un rapport $n_m/n_{Ar} \sim 10^{-6}$ à la pression atmosphérique. Pour une température électronique d'environ 0.5 eV (voir résultats au chapitre 3), la contribution des processus par étape est ainsi largement dominante par rapport aux collisions sur le niveau fondamental. Nous avons recours à ceci dans notre analyse des spectres aux chapitres suivants.

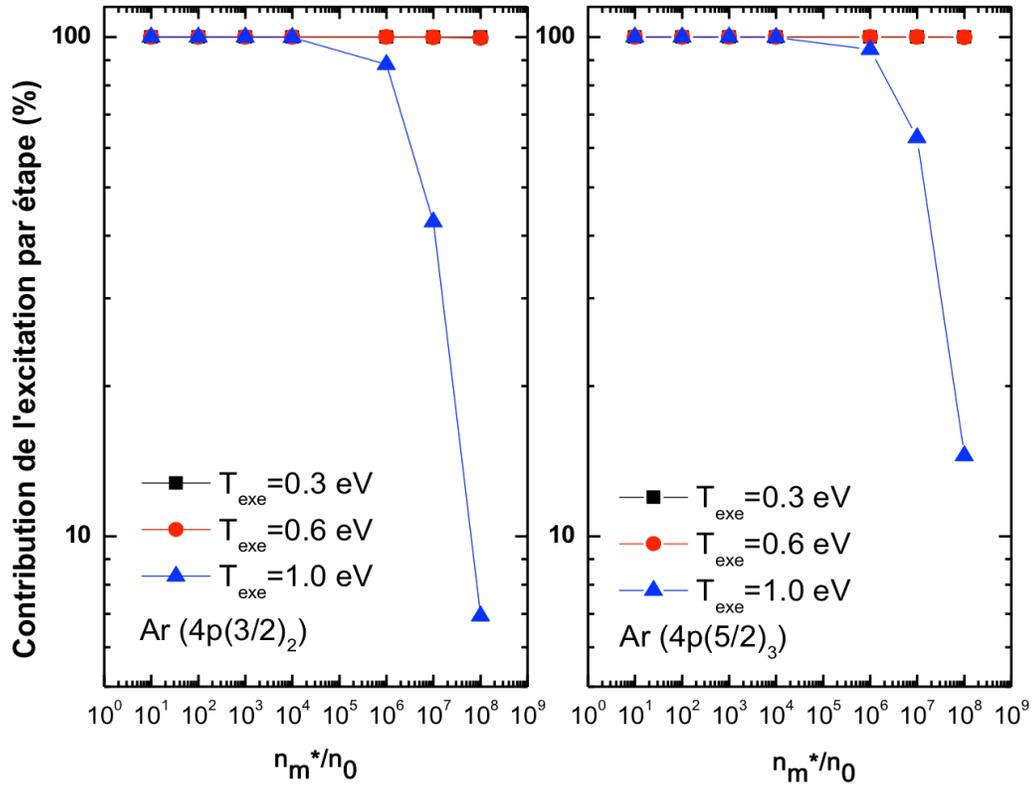


Figure 19. Contribution des deux processus d'excitation à la création des niveaux $4p(3/2)_2$ (à gauche) et $4p(5/2)_3$ (à droite), en fonction du rapport de la densité d'atomes dans un niveau métastable (n_{m^*}) sur la densité d'atomes dans le niveau fondamental (n_0) (pour $0.3 \text{ eV} < T_e < 1 \text{ eV}$). Gracieuseté de R.K.Gangwar.

2.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les montages expérimentaux utilisés pour entretenir les POS à la pression atmosphérique avec et sans précurseurs réactifs destinés à la synthèse de matériaux. De plus, nous avons détaillé les outils de diagnostics spectroscopiques auxquels nous avons eu recours pour obtenir certains paramètres fondamentaux du plasma.

Dans les chapitres suivants, nous exposerons les résultats de notre étude sur la distribution axiale des POS à la pression atmosphérique et sur la dynamique de formation de nanostructures organosiliciées et organotitaniques dans un POS à la pression atmosphérique.

Chapitre 3. Distribution axiale d'un POS d'argon entretenu à la pression atmosphérique

3.1 Introduction

Comme il en a été question dans le premier chapitre, les POS ont été intensivement étudiés à pression réduite, ce qui a notamment permis de comprendre les mécanismes de transfert de puissance de l'onde vers le plasma ainsi que les différents facteurs gouvernant la distribution radiale et axiale de la densité de particules chargées dans les configurations tubulaires. En effet, dans de telles conditions, l'augmentation de la puissance injectée dans le système est suivie d'une augmentation de la longueur de la colonne de plasma sans modifications du gradient de densité électronique, à paramètres opératoires constants.

Cependant, dans le cas des plasmas à la pression atmosphérique, de récents résultats obtenus au sein de notre groupe de recherche ont montré que l'augmentation de la puissance dans ces conditions modifie la distribution axiale des propriétés du plasma, que le plasma soit contracté ou non. Pour mieux comprendre l'origine physique de ce phénomène, nous avons effectué une étude paramétrique de la distribution axiale des POS à la pression atmosphérique dans l'Ar à partir de mesures spectroscopiques résolues axialement. Les résultats sont reportés dans l'article qui suit et dont les auteurs sont **A. Kilicaslan**, F. Thouin, E. Castanos-Martinez, L. Stafford, et M. Moisan. Ma contribution à cet article ainsi qu'à celui présenté au chapitre suivant est précisée en annexe.

3.2 Anomalous axial distribution of power deposition in atmospheric-pressure plasma columns sustained by microwave electromagnetic fields

Anomalous axial distribution of power along atmospheric-pressure plasma columns sustained by an electromagnetic surface wave

A. Kilicaslan, F. Thouin, E. Castaños-Martínez, L. Stafford and M. Moisan

Département de Physique, Université de Montréal, Montréal H3C 3J7, Québec

Abstract.

It is well known that in low-pressure plasma columns sustained by propagating electromagnetic surface waves, the electron density decreases in a near-linear fashion from the wave launcher down to the critical density where the wave propagation ceases and beyond which point the plasma decays abruptly. As power supplied to the wave launcher is raised, the previously existing axial profile of the electron density is not modified: the new segment of plasma column is simply added to the axial distribution with the same slope. In this work, we examine the axial distributions of spectrally-resolved emission intensity and electron density at atmospheric pressure, which behave in sharp contrast to the low-pressure case: the axial profile of both quantities varies as the column length (or the power) is increased. This behaviour is neither related to changes in the plasma kinetics nor to a wave power absorption mechanism different from that of the propagating surface wave. The observed anomalous axial distribution of power is linked to wave reflection in the high gradient of charged particle densities at the column end, and possibly when it hits back the launcher. This anomalous feature is particularly significant for plasma columns shorter than the surface-wave wavelength, tending to vanish as the plasma column becomes sufficiently long. This is because the

reflected wave power is gradually absorbed along the plasma column such that, past a certain column length, there is no more reflected wave.

KEY WORDS: Atmospheric-pressure plasmas; surface-wave, optical emission spectroscopy

1. Introduction

1.1 Specific features of surface-wave discharges

Electromagnetic (EM) waves are particularly convenient to sustain plasmas because their EM field can be applied from the outside of a discharge tube made from a dielectric material. This avoids discharge instability and, on the long run, its pollution due to internal electrodes degradation, as in DC discharges for instance. Impedance matching of microwave discharges (300 MHz – 300 GHz) can be easier and often more efficient than with RF discharges ($\approx 1 - 300$ MHz). On the other hand, the ion energy available from the plasma sheath is generally greater in RF discharges, which is of interest for many applications.

Among RF and microwave discharges, the EM surface-wave discharges (SWDs) form a unique class. They can be achieved over both the RF and microwave domains (designated jointly as the high-frequency (HF) range), without the EM field configuration being modified. They thus lend themselves to true parametric investigations, which require varying separately each operating parameters, such as the EM field frequency, the gas nature and pressure, the discharge tube inner diameter, with the possibility of superimposing on the plasma column a magnetic field [1]. Another distinguishing (but not unique) feature comes from the fact that SWDs are perfectly reproducible, and as stable as their HF generator, because they correspond to an eigen mode of the physical system comprising the propagating wave and the discharge: the actual EM field properties of the wave depend on the properties of the plasma column produced, and vice-versa. Indeed, the wave propagates over the plasma column that it sustains. As a result of these various features, modelling the experimental data of SWDs has been so highly successful that it has brought tremendous insight into HF discharges in general, sorting out common features such as the power absorbed θ_a and the power lost θ_l (on the average) per electron [2]. These parameters θ allow, among other things, comparing the efficiency of all kinds of E-field discharges. Besides their theoretical usefulness, SWDs are also found in many applications. Considering SDWs generated in cylindrical tubes, these are particle sources, gas purification [3] and abatement [4], thin film deposition [5] and etching, [6, 7] and, more recently, plasma sterilization [8]. The area of applications of SWDs is considerably extended when considering those generated in a planar configuration.

1.2. Summary of the axial properties of SWDs at reduced pressure

SWDs have been quite thoroughly investigated over the years mostly in the low-pressure range (typically below 1 torr). Figure 1 displays the axial distribution of electron density recorded at 30 mtorr (≈ 4 Pa) along a tubular SWD in argon, at four different frequencies in the RF domain. It shows that the axial profile of electron density decreases linearly with axial position z towards the end of the column ($z = 0$) and that its slope increases with frequency. A noteworthy feature in this figure is the fact that increasing the HF power, say from 36 W to 58 W (100 MHz curve), does not modify the slope of the profile: an additional segment of plasma column is added with the same slope. Such a profile behaviour has been

modelled by different researchers, based on the assumptions of : i) an exponential decay of the power flux with axial position, $P(z) = P(\text{launcher}) \exp(-\alpha z)$, where α is the (spatial) attenuation coefficient; ii) a local power absorption and expenditure: the power extracted from the wave between the planes z and $z + \Delta z$ is transferred to the discharge within the corresponding segment $z, z + \Delta z$ of the plasma column; iii) a collisionless plasma, i.e. $\nu \ll \omega$ where ν is the electron-neutral collision frequency for momentum transfer and ω is the angular frequency of the HF field (for more details, see: [9-11]). At such low gas pressures, the wave ceases to propagate because the electron density falls below a critical value, which corresponds to the wave resonance condition. In some cases, the plasma can nonetheless extend beyond this critical point as a result of diffusion and convection [12].

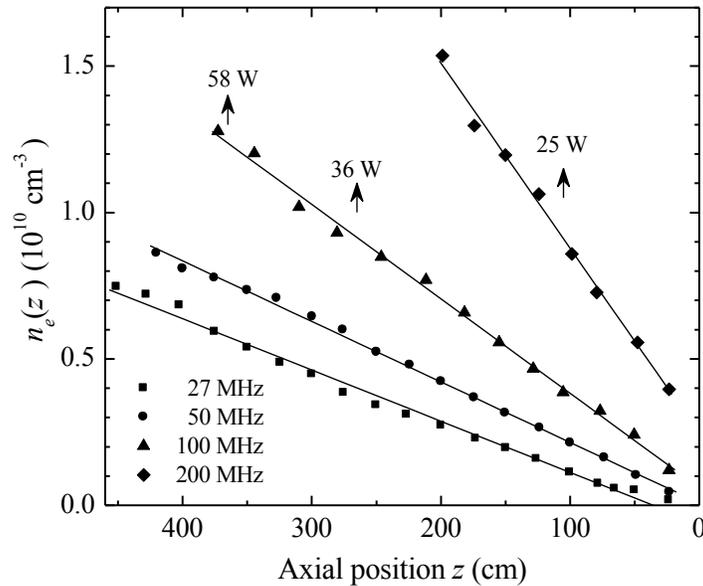


Figure 1. Axial distribution of the cross-section average electron density along a surface-wave produced argon-plasma column, at four wave frequencies in the RF range, in a tube of 64 mm inner diameter at 30 mtorr. The arrow points at the position of the launcher aperture (gap) for the indicated total power absorbed in the plasma column. The data points are fitted with a straight line at each frequency [13].

At atmospheric pressure, the end of the column, which has an electron density largely above the critical resonance value, is related to a value of ν/ω close to or above unity. In such collisional conditions, the end of the plasma column is not simply governed by the resonance wave condition as in low-pressure plasmas. In addition, large gradients of charged particle densities can appear near the end of the plasma column. As we will show, this feature creates unusual variations in axial profiles of selected plasma

properties as absorbed power is raised; these unusual behaviours nonetheless tend to disappear at higher microwave powers, i.e. for long plasma columns.

2. Experimental equipment and diagnostic methods

2.1 Experimental arrangement

Figure 2 is a schematic diagram of the experimental arrangement destined to sustain an atmospheric-pressure SWD in the microwave domain. The discharge is produced within a fused silica tube of 6 and 8 mm inner and outer diameters, respectively and compressed air is directed at the tube external wall for cooling purposes. The discharge tube is mounted vertically to avoid off-centering of the plasma filament by convection (buoyancy). Argon is used as the carrier gas and is introduced from the bottom of the tube at a gas flow rate of 500 standard cubic centimetres per minute (sccm), as set with a mass flow meter, the other end of the tube being open to ambient air. Water vapour from a vial can be injected in the gas line to provide enough, but not too many, H atoms to generate an observable H_{α} line, without too much perturbing the discharge, for electron density measurement (see below 2.2.2). The EM surface wave is launched with a surfatron at 915 MHz [14]. Microwave power is supplied by a Sairem magnetron generator equipped with a ferrite circulator terminated on the reflected-power port by a matched load to prevent this power from going back into the magnetron of the power generator. The incident and reflected powers are monitored using a bolometer connected to a -20 dB bidirectional line with an additional -30 dB attenuation, not to exceed 10 mW at the power meter input with possibly 1 kW incident power to the launcher. The intensity of the plasma emitted light is observed as a function of axial position with a movable collimator and it is resolved in given spectral lines with an optical spectrometer (see below 2.2.1). An antenna of the electric-field type (a semi-rigid coaxial cable of 3.5 mm outer diameter with its inner conductor protruding over 10 mm) is used to probe the azimuthal variation of the electric field intensity as it is rotated at a fixed radius around the discharge tube.

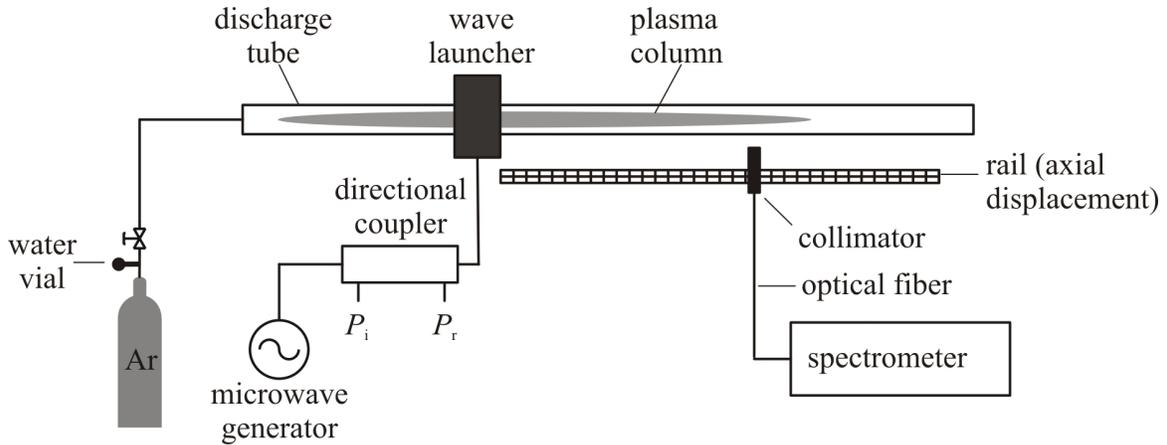


Figure 2. Schematic diagram showing the atmospheric-pressure tubular SWD investigated, with its generation means and the optical diagnostic used to probe it.

2.2 Optical Emission Spectroscopy (OES)

2.2.1 Apparatuses. Two different spectrometers were used:

- A high resolution spectrophotometer: a Jobin-Yvon HR-1000 monochromator with a 1 m focal length equipped with a 2400 lines/mm holographic grating. The width of both slits was set at 50 μm ; the entrance slit was illuminated by an optical fibre transmitting the light collected by the collimator and the exit slit was connected to a Hamamatsu R-955 photomultiplier tube linked to a picoammeter. The resolution achieved is approximately 7×10^{-2} nm, which ensures an accurate determination of the Lorentzian component of the H_{β} line (more in section 2.2.2).

- A low-resolution spectrometer: an Acton SP2300 monochromator with a 300 mm focal length linked to a charge-coupled device (CCD) camera, model Pixis 256E from Princeton Instrument. A visible-blazed 1200 lines/mm grating was used. For an entrance slit of 5 μm , the spectral resolution was 0.5 nm.

2.2.2 Electron density measurement. The H_{β} Balmer line was recorded transversally to the discharge tube with a collimator directed along a plasma column diameter. The broadening of this lateral profile was used to determine a radially-averaged value of electron density. This broadening results from the electric field of free ions and electrons of the plasma acting on the energy levels of the hydrogen atom. The lines of the Balmer series are commonly used to provide the electron density (n_e). The broadening of these lines decreases as the principal quantum number of the upper level of the transition increases. Although H_{α} yields the broadest spectral line, it depends quite significantly on the electron temperature, which is not the case with the H_{β} line [15]. The actual Stark broadening at half-width $\Delta\lambda_S$ of the H_{β} line can be obtained

after adequate deconvolution of the other broadening contributions, as described in [15, 16]. As reported by these authors, the electron density is then related to $\Delta\lambda_s$ via the relation,

$$\Delta\lambda_s = 2.5 \times 10^{-9} \alpha_{1/2}(H_\beta) n_e^{2/3}, \quad (1)$$

where $\alpha_{1/2}(H_\beta)$ is the reduced wavelength scale for the H_β line [17] and n_e , the electron density, is expressed in cm^{-3} . To go on with the calculations for n_e , we use the Kepple and Griem theory [17], since it is valid for electron temperatures in the range $5000 \text{ K} \leq T_e \leq 40000 \text{ K}$ and electron densities varying between $10^{13} \text{ cm}^{-3} \leq n_e \leq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

2.2.3 Excitation temperature. The Boltzmann plot procedure was used to determine the excitation temperature for transitions stemming from orbital configurations higher than that of $5p$: this temperature is assumed to be related to that of the bulk of electrons. As described in [18], this technique consists in recording the emission of a series of lines and plotting their intensity I_{ij} , where i is the lower level of the transition and j the upper level, using the following relation,

$$\ln \left(\frac{I_{ij} \lambda_{ij}}{g_j A_{ij}} \right) = - \frac{E_j}{k_B T_{\text{exc}}} + C. \quad (2)$$

where λ_{ij} is the wavelength of the corresponding transition, A_{ij} is the frequency for electric-dipole spontaneous radiative transitions, g_j is the statistical weight of energy level j , k_B is the Boltzmann constant and E_j is the energy of level j with respect to that of the ground state plotted in eV. T_{exc} can be extracted by fitting a straight line through the data points of relation (2). The recorded emission intensities have been corrected for the optical response of the optical fibre, the monochromator and detector.

3. Experimental results

3.1 Axial distribution of given argon emission line intensities at 5 torrs ($\approx 670 \text{ Pa}$) and at atmospheric pressure: a comparison

Figure 3 shows the axial distribution of the line-integrated emission intensity of the Ar I 763.5 nm transition from the SWD column operated in the 5 to 8 W power range at 915 MHz and at a 5 torr pressure. It indicates that increasing the microwave power supplied to the surfatron leads to an increase of the plasma column length from the wave launcher gap, but in such a way that it leaves unaffected the column segment generated at lower power. Such behaviour is well known for the axial distribution of electron density along SW plasma columns in the mtorr range (figure 1). However, at 5 torrs the axial profile of emission intensity is far from being a straight line as it is for the cross-section average electron density at 30 mtorr (figure 1).

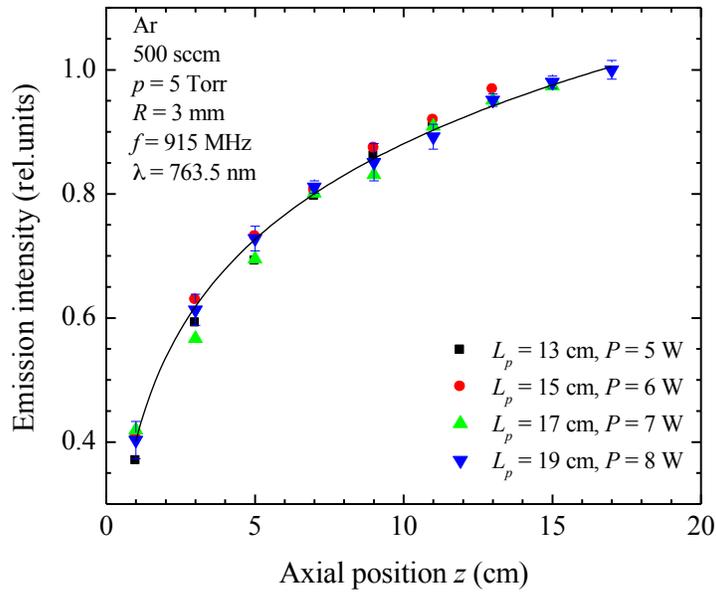


Figure 3. Recorded emission intensity of the Ar I 763.5 nm line as a function of axial position from the end of the column, at a pressure of 5 torrs and for four values of the microwave power supplied to the surfatron. The plasma column is not radially contracted.

A similar recording of the emission intensity made at atmospheric pressure led to figure 4. The power level was varied between 100 and 170 W in order to achieve a comparable plasma column length to that at 5 torrs (figure 3). When microwave power is increased, the plasma column length also increases, but the emission intensity then decreases together with a slight reduction of the overall slope in the neighbourhood of the column end. When compared to the observations reported in figure 1 (30 mtorr) and figure 3 (5 torrs), the behaviour observed in figure 4 can be designated as anomalous.

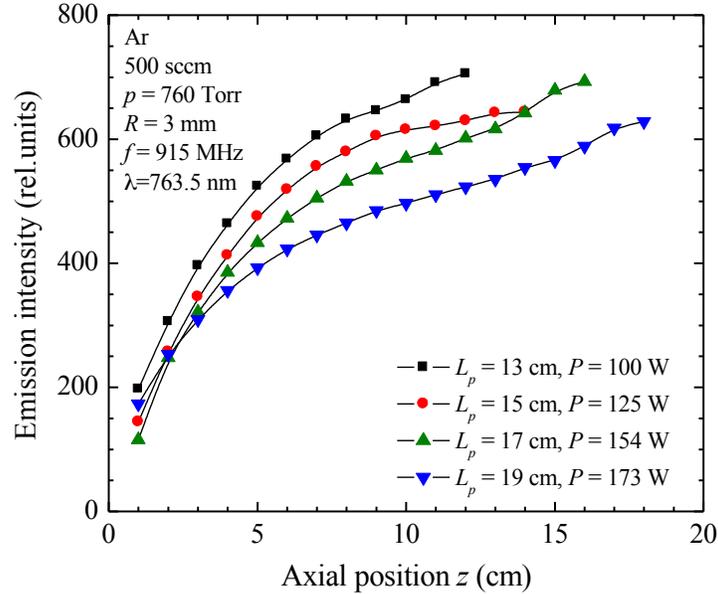


Figure 4. Recorded emission intensity of the Ar I 763.5 nm line as a function of axial position from the end of the column, at atmospheric pressure and for four values of the microwave power supplied to the surfatron. The plasma column is radially contracted [19].

3.2 Influence of various possible effects on the axial distribution of the argon line intensity at atmospheric pressure

3.2.1 *Line self-absorption.* The spontaneous (electric-dipole) radiative transition frequency for the Ar I 763.5 nm line is one of the largest among argon lines: $A_{ji} = 2.74 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Depending on the population density of the lower level of the transition and the optical path length (actually the discharge tube diameter), there could be trapping of the emitted photons. To make sure that such a phenomenon is not involved in the anomalous behaviour observed in Fig. 4, recording of the Ar I 549.6 nm line was performed under the same conditions, knowing that the frequency value of $A_{ji} = 1.76 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [20] is approximately 10 times less than that for the Ar I 763.5 nm line. Figure 5 shows that the overall behaviour of the axial distribution of the emission intensity of this line is similar to the one displayed in figure 4. This excludes self-absorption effects to account for the anomalous axial profile observed with the line emission intensities.

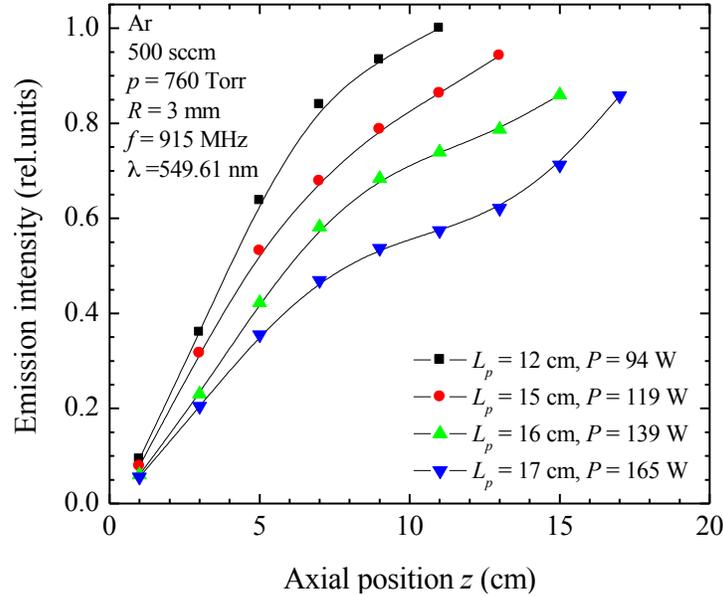


Figure 5. Recorded emission intensity of the Ar I 549.6 nm line transition, which has an oscillator strength approximately 10 times smaller than that of the Ar I 763.5 nm line, as a function of axial position from the end of the column, at atmospheric pressure and for four values of microwave power supplied to the surfatron. The plasma column is radially contracted.

3.2.2 Plasma contraction. One major difference between the 5 torr plasma column (figure 3) and that at atmospheric pressure (figure 4) is that the glow of the latter does not entirely fill the radial cross-section of the discharge tube: it is radially contracted. This phenomenon occurs at high enough gas pressures. It has been reported with various kinds of plasma columns, including direct current, radio frequency, and microwave-driven discharges [19]. To investigate the possible role of discharge contraction on the anomalous effect presented in figures 4 and 5, trace amount (0.5 sccm) of Xe gas was added to the initially pure Ar discharge (total gas flow of 500 sccm). As demonstrated in [21], the introduction of traces of a gas with a lower ionization potential than the carrier gas results in the radial expansion of the discharge towards the tube walls. This effect can be attributed to the quenching of the Ar metastable atoms by collisions with Xe atoms, producing Xe^+ ions (instead of the Ar_2^+ ions otherwise produced through metastable associative-ionization reactions). As a consequence, charged particle losses then become dominated by their diffusion and subsequent recombination on the chamber walls (instead of volume recombination) [22]. The axial distribution of the Ar I 763.5 nm emission intensity for such a diffusing, or non-contracted, Ar/Xe plasma is shown in figure 6. The same anomalous effect is again observed, ruling out any possible implication of discharge contraction.

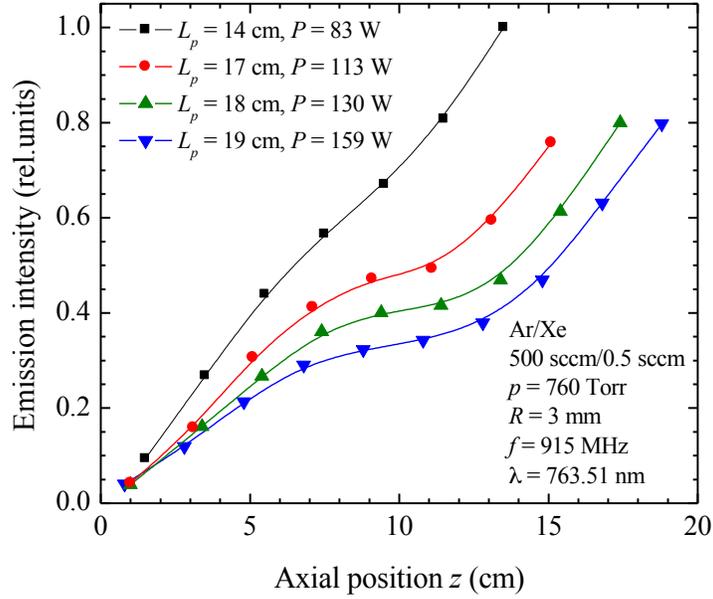


Figure 6. Recorded emission intensity of the Ar I 763.5 nm line in the argon discharge with 0.1% of Xe added to it as a function of axial position from the end of the column, at atmospheric pressure and for four values of the microwave power supplied to the surfatron. The plasma column is no longer radially contracted.

3.3 Variation of the electron density with column length

Since the observed axial emission intensity is not necessarily representative of the axial variation of the radially-averaged electron number density n_e (section 2.2.2), we plotted the latter in Figure 7, at four different microwave powers supplied to the surfatron. In this figure, the electron density first decreases very slowly from the wave launcher towards the end of the column, but at 3 to 4 cm before reaching the column end, it drops abruptly, by at least a factor of 2. This is in sharp contrast with the behaviour reported in Fig. 1, where n_e decreases linearly until a few mm before the end of the plasma column. Recall that figure 1 corresponds to the nearly collisionless regime since $v/\omega \approx 0$ whereas at atmospheric pressure this ratio is of the order unity. Figure 7 also shows that, for a given column length, n_e decreases as the power supplied to the surfatron is increased, as is the case with the emission intensity of the Ar I lines (figures 4, 5 and 6). Therefore, the axial distribution of electron density as a function of microwave power follows, in that respect, the same behaviour as that of the emission intensity. Since n_e can be assumed to

be linearly proportional to the wave power (Moisan, Pelletier, Springer), this suggests that the anomalous behaviour observed is linked to the axial distribution of the surface wave power.

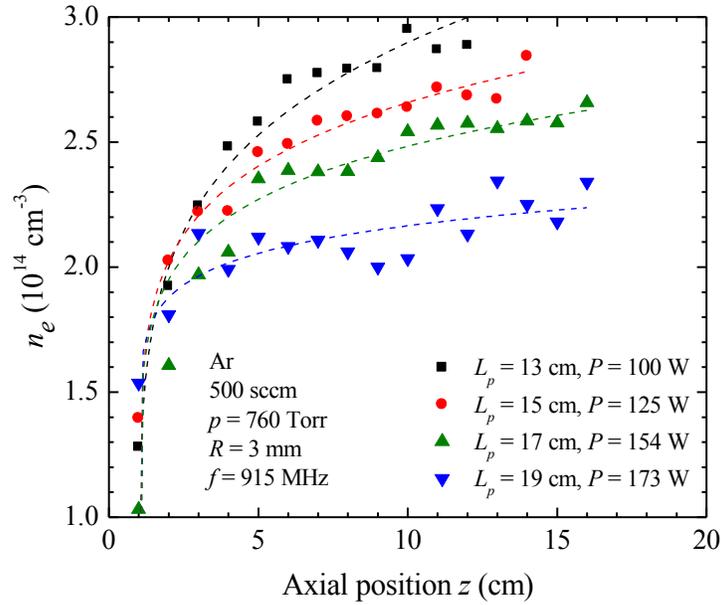


Figure 7. Measured radially-averaged electron number density as a function of axial position from the end of the plasma column at atmospheric pressure, for four values of the microwave power supplied to the surfatron. The plasma is radially contracted. The dotted lines in the figure are purely indicative.

3.4 Axial variation of the excitation temperature of argon atoms and electron temperature

The excitation temperature of high-lying energy levels of argon atoms was determined, as indicated in sect. 2.2.3, under the same experimental conditions as for the previous set of figures (figures 4 to 7). Figure 8 shows that this temperature remains axially constant and keeps the same value at the four power levels examined. This suggests that the average value of the electron energy (or electron temperature) could follow the same axial trend, as we now discuss.

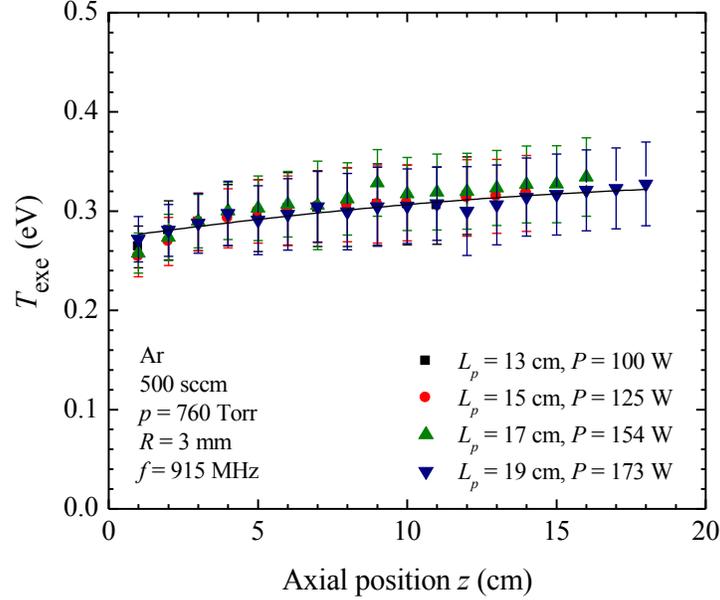


Figure 8. Measured excitation temperature of high-lying energy levels of Ar I as a function of axial position from the end of the plasma column at atmospheric pressure, for four values of the microwave power supplied to the surfatron. The plasma is radially contracted.

The 4p levels of Ar I atoms giving rise, as the upper energy levels, to the transitions at 751.5 nm, 763.5 nm, and 811.5 nm are all populated by electron-impact excitation on the 4s metastable-state Ar atoms (step-wise excitation), and not by direct electron-impact excitation on the Ar atom ground state, as shown further on in figure 10. Then, the line intensity ratios of these transitions should be essentially dependent on the average electron energy through their excitation rates that depend on the electron energy distribution function (or electron temperature in the case of a maxwellian energy distribution). In this context, we have plotted in figure 9 the axial variation, at atmospheric pressure, of three sets of Ar I emission line intensity ratio. The first ratio (763.5 nm/811.5 nm) corresponds to transitions having both a metastable-state level as their lower energy level (Ar 3P_2 , assuming $L\cdot S$ coupling). As for the second ratio (763.5 nm/751.5 nm), the 751.5 nm transition has a resonant level as its lower level (Ar 3P_1 , assuming $L\cdot S$ coupling). Both sets of ratio remain constant axially, keeping the same value whatever the microwave power level, as shown in figure 9. A similar behaviour is observed for the 549.6 nm to 811.5 nm line-intensity ratio, where the Ar I 549.6 nm line emission results from the transition of a 6d to a 4p orbital configuration. Therefore, figures 8 and 9 can be used to state that the anomalous behaviour observed in the axial distribution of Ar I emission intensities in figures 4 to 6 is rather related to variations in electron density along the plasma column, and not much to changes in the average electron energy or electron energy distribution function.

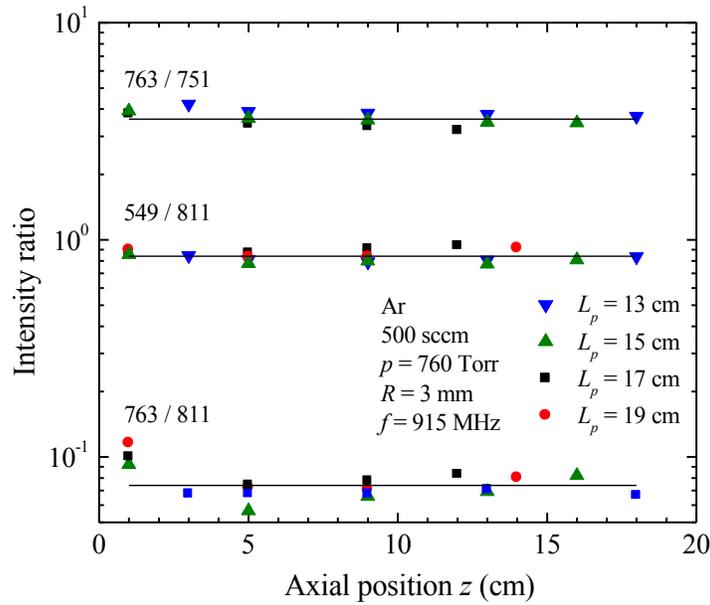


Figure 9. Measured ratios of the Ar I lines 763.5/751.5, 549.6/811.5 and 763.5/811.5 as functions of axial position from the end of the plasma column at atmospheric pressure, for four values of the microwave power supplied to the surfatron. The plasma is radially contracted.

3.5 Axial variation of the number density of metastable Ar atoms

To look further into any possible influence of changes in the number density of the metastable-state Ar atoms on the axial variation of electron density as a function of power, we have refined our analysis concerning the way that the upper energy level of the Ar I 763.5 nm line transition is populated. It is a 1D_2 state (assuming $L\cdot S$ coupling) belonging to the $3p^5 4p$ orbital configuration, which can in principle be populated both by direct electron-impact on ground state atoms and by step-wise excitation on metastable-state atoms in the $3p^5 4s$ configuration. We have estimated the respective contribution of these two population mechanisms as a function of the ratio of the ground-to-metastable state number density, using the cross sections reported by Donnelly [23]. The results are shown in figure 10 for two electron temperatures: 0.3 and 1 eV. Based on the absorption spectroscopy measurements of Castaños-Martinez et al. [24] performed under comparable experimental conditions, the number density of Ar atoms in the 3P_2 metastable-state level is approximately 10^{13} cm^{-3} , which yields a ratio of ground-to-metastable number density of approximately 10^6 at atmospheric pressure. Under such conditions, over the 0.3 to 1 eV range of electron temperatures considered in figure 10, the contribution of stepwise excitation dominates over that from ground-state direct excitation.

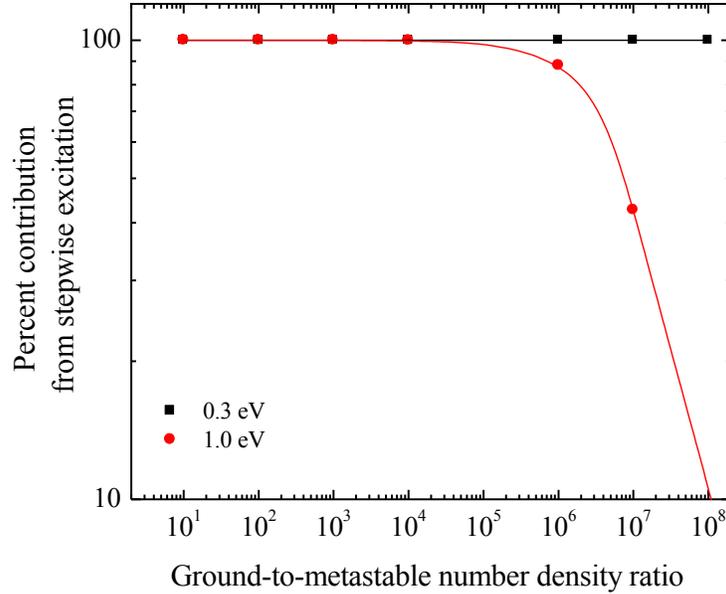


Figure 10. Percent contribution from electron-impact stepwise excitation to the population of the upper level of the Ar I 763.5 nm line transition as a function of the ratio of metastable-to-ground state number density, at two electron temperatures. These values were computed using the cross sections reported by Donnelly [23].

Since step-wise excitation dominates the population of the upper level of the Ar I 763.5 nm line transition, the number density of the metastable-state Ar atoms can be directly estimated (in relative units) by dividing the measured emission intensity at 763.5 nm by the corresponding radially-averaged electron number density. This can be done in such a simple way because we have shown (Figures 8 and 9) that the radially-averaged electron energy, and thus the rate coefficients for stepwise excitation, can be assumed constant for all axial positions and microwave powers supplied to the surfatron. Figure 11 shows in fact that the axial distribution of the number density of metastable Ar atoms overlap for the four microwave powers considered. The number density of the metastable-state atoms is seen to increase with axial distance to the wave launcher, a feature that had been also observed by other authors [24-26]. Based on the comprehensive study that preceded, we can convincingly conclude that the observed variations in the axial profile of the Ar I line emission intensities (figures 4 to 6) can be attributed to a yet unexplained (hence anomalous) axial distribution of the wave power along the plasma column. This anomalous power profile determines the axial variation of the electron number density and it is not related to changes in the plasma kinetics, i.e. to variations in the average electron energy and in the number density of metastable Ar atoms.

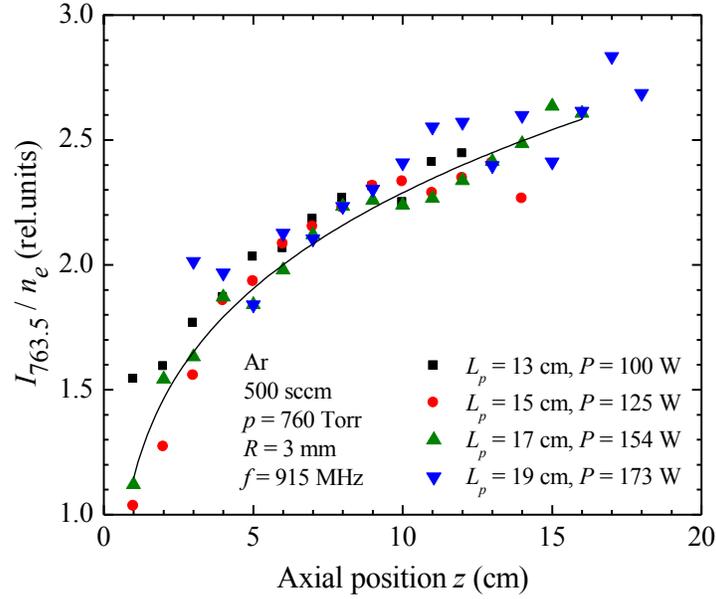


Figure 11. Measured ratio of the Ar I 763.5 nm line intensity (figure 4) over the electron density (figure 7) as a function of axial position from the end of the plasma column at atmospheric pressure, for four values of the microwave power supplied to the surfatron. The plasma is radially contracted.

3.6 Additional wave power transferred to the plasma column from higher surface-wave modes of propagation

It is well known that the fundamental mode in a waveguide is not purely defined close to its launching, but the accompanying higher-order modes rapidly attenuate as the wave propagates along the waveguide. Similarly, it is possible to imagine that higher-order modes of surface wave propagation could be generated at the launcher gap to cope there with a discontinuity in the EM field. We assume that these higher-order modes of surface wave propagation, as is customary, depend on the azimuthal wavenumber m (an integer in the wave phase dependence as $e^{im\varphi}$, where φ is the azimuthal angle). Knowing that the expected mode for a long enough plasma column is $m = 0$ whenever the product $fR < 2.2$ GHz (wave frequency f in GHz and tube inner radius R in cm), which is the case here [27], we made azimuthal measurements of the E-field intensity (section 2.1) close to the launcher gap at different microwave powers supplied to the surfatron. The results, displayed in figure 12, indicate that the intensity of the electrical field does not vary azimuthally, whatever the plasma column length, implying the predominance of an azimuthally symmetric ($m = 0$) wave mode for short and long plasma column. We can thus conclude that the anomalous wave power along the plasma column is not related to higher-order azimuthal modes.

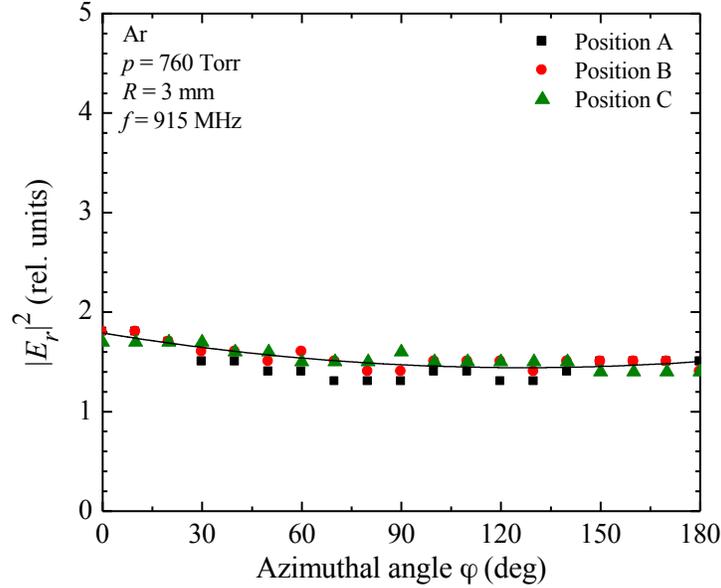


Figure 12. Recorded azimuthal variation of the intensity of the radial component of the electric field of the surface wave, at a fixed axial position close to the wave launcher, at three levels of increasing microwave power such that: A: shortest column with a single plasma filament in the discharge tube; B: longer plasma column where the filament is about to split into two filaments; C: there are two plasma filaments [28]. The absence of azimuthal variations, in all three cases, of the microwave electric field intensity (radial component E_r) implies an azimuthally symmetric mode ($m = 0$).

3.7 Estimation of the surface-wave wavelength along the present argon SWD

Phase measurements of the surface wave propagating along the plasma column that it sustains can be achieved through microwave interferometry, yielding its wavelength value as a function of axial position [29]. Such measurements have been performed in a previous paper for an argon discharge at atmospheric pressure and at a field frequency of 915 MHz, but in a tube with a smaller inner diameter than the one used in the current paper (1.94 mm instead of 6 mm: [30]). The resulting data points are compared with the calculated phase diagram, as shown in figure 13. The value of the corresponding wavenumber $\beta = 2\pi/\lambda$ lies in the 27 to 28 m^{-1} range, yielding wavelengths λ in the 23 to 22 cm range (vacuum wavelength is 32.8 cm). Since the electron density generally decreases with increasing tube diameter, it could happen that the surface wave wavelength be somewhat shorter, but still in the large phase velocity range of the surface wave (low-wavenumber range).

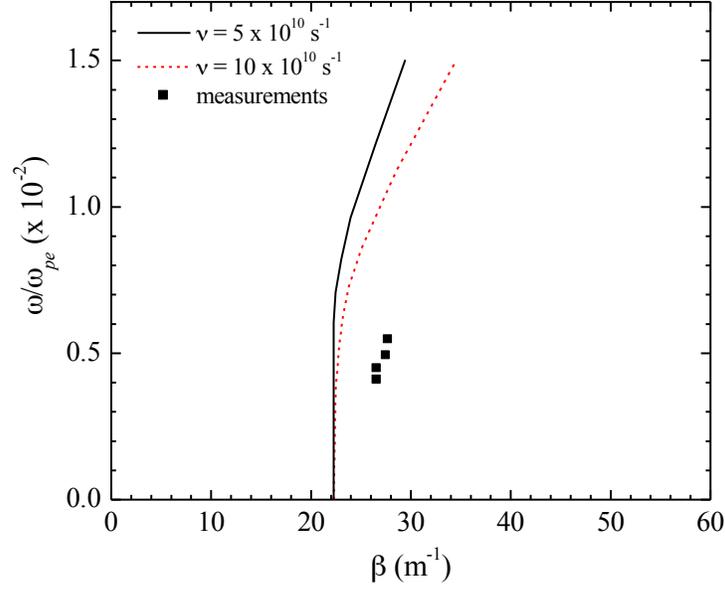


Figure 13. Calculated phase diagram: the field frequency $f = 915$ MHz ($2\pi f = \omega = 0.57 \times 10^{10}$ s $^{-1}$) is fixed and the electron density is varied (through the electron plasma angular frequency ω_{pe}) where the value of ν , the electron-neutral collision frequency for momentum transfer, is that corresponding to an atmospheric pressure discharge (possibly accounting for gas temperature). The data points are for a discharge tube with inner diameter 1.94 mm, given the measured electron density and wavelength ($\lambda = 2\pi/\beta$ where β is the axial wavenumber) [30].

Based on this finding, the anomalous axial distribution of power seems, a priori, most significant with plasma columns that are relatively short compared to the surface-wave wavelength.¹ To examine this aspect, the total emitted-light intensity as a function of axial position was recorded for longer columns, which are obtained by raising the microwave power supply to the wave launcher. As shown in Fig. 14, the variation in the axial distribution of emission intensity is the strongest for short plasma column lengths, such a variation tending to attenuate as the plasma column length increases (compare $L_p=13, 15$ and 17 with $L_p \geq 23$).

¹ In fact, it is quite possible experimentally to sustain a SWD as short as 1 to 2 cm long, which is approximately ten times shorter than the wavelength. The question in such “extreme” conditions then arises as to what extent can we still consider that the plasma is sustained by the wave?

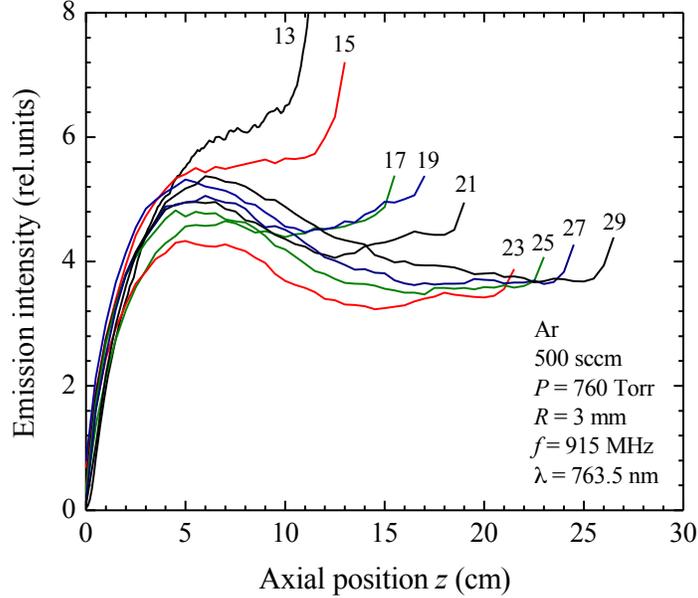


Figure 12. Total emitted-light intensity recorded as a function of axial position for different column lengths L_p (values in cm), which are obtained by varying the microwave power supplied to the wave launcher (figures 4 to 7).

4. Discussion

Our explanation for the observed anomalous behaviour reported above for plasmas shorter than the surface wave wavelengths is based on the occurrence of reflections of the surface wave as it propagates along the plasma column. This plasma column is actually a transmission line for the EM surface wave: its characteristic impedance R_w can be defined and calculated [31]. The surface-wave launched from the surfatron travelling along this transmission line suffers reflections, first in the high charged particle density gradients at the end of the column (open-ended transmission line). This reflected wave then travels back towards the surfatron where it is partially reflected² at the launcher conducting plate (short-circuited transmission line), provided it had enough power left to reach it since it is gradually absorbed by the plasma column. Whenever the column length is long enough to prevent wave reflection at the launcher, from thereon no more changes should be observed in the axial distribution ($L_p \geq 23$ cm in figure 12).

² Part of the reflected power goes back into the launcher, which in this case acts as a "receiving antenna". Reflections internal to the launcher may then occur, which could account for the emission intensity surge observed at the launcher (figure 12). Such a surge could also be attributed to a sharing of the microwave power at the launching gap between the surface wave and a space wave [32, 33].

The presence of a standing wave along a transmission line should give rise to maxima of field intensity separated by half the wavelength of the wave [34]. The maximum of emission intensity recorded in figure 12 could result from this standing wave. In the present case, the approximate width of this maximum is 13 cm, which corresponds to a wavelength close to 26 cm, while calculations (figure 14) predicted that it be in the 22 to 23 cm range.

No such similar anomalous axial behaviour is observed at 5 torrs (figure 3) due to the fact that the gradient of the charged particle densities near the end of the plasma column are less pronounced such that wave reflection becomes less likely. In such cases, the axial distribution of power is expected to follow that of a purely propagating surface wave.

5. Conclusion

The axial distributions of electron density and emitted-light intensity along a surface-wave discharge behave much differently when it is sustained at atmospheric pressure as compared to the few torr range or below. Recall that at reduced pressure, as power is raised, the previously existing axial distribution of these parameters is not modified, the new segment of plasma column adding to this axial distribution with the same slope. In contrast, at atmospheric pressure, the whole axial distributions of electron density and emission intensity vary as the column length is increased. This "discrepancy" is neither related to changes in the plasma kinetics nor to wave power contribution from higher surface-wave modes of propagation. Our explanation, based on wave reflection in the high charged particle density gradients at the column end, and possibly at the launcher gap, accounts for the fact that this "anomalous" behaviour in the recorded axial distributions tends to vanish as the plasma column becomes sufficiently long to prevent backward reflection reaching the launcher conducting gap.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial support from NSERC through the Discovery grant program (M. Moisan and L. Stafford).

References

1. Stafford, L., et al., *Kinetics driving high-density chlorine plasmas*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(6).
2. Ferreira, C.M. and M. Moisan, *The similarity laws for the maintenance field and the absorbed power per electron in low-pressure surface wave produced plasmas and their extension to HF plasmas in general*. Physica Scripta, 1988. **38**: p. 382-399.

3. Rostaing, J.C., et al., *Méthode d'épuration des gaz rares au moyen de décharges électriques de haute fréquence*. C. R. Acad. Sci. Paris, 2000: p. t. 1, Série IV, 99-105.
4. Nantel-Valiquette, M., et al., *Reduction of perfluorinated compound emissions using atmospheric pressure microwave plasmas: Mechanisms and energy efficiency*. Pure and Applied Chemistry, 2006. **78**(6): p. 1173-1185.
5. Borges, C.F.M., M. Moisan, and A. Gicquel, *A novel technique for diamond film deposition using surface-wave discharges*. Diamond and Related Materials, 1995. **4**: p. 149-154.
6. Bounasri, F., et al., *Etching characteristics of thin films of tungsten, amorphous silicon carbide and resist submitted to a surface-wave driven magnetoplasma near ECR conditions*. J. Applied Phys., 1995. **77**: p. 4030-4038.
7. Gaidi, M., et al., *Microfabricated SrTiO₃ ridge waveguides*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(22): p. 221106.
8. Moisan, M., et al., *Sterilization/disinfection of medical devices using plasma: the flowing-afterglow of the reduced-pressure N₂-O₂ discharge as the inactivating medium*. European Physical Journal: applied physics 2013. **63**: p. 10001.
9. Aliev, Y.M., et al., *Analytical expressions for the axial structure of surface wave sustained plasmas under various regimes of charged particle loss*. Plasma Sources Science & Technology, 1993. **2**(3): p. 145-152.
10. Zhelyazkov, I. and V. Atanassov, *Axial Structure of Low-Pressure High-Frequency Discharges Sustained by Traveling Electromagnetic Surface-Waves*. Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 1995. **255**(2-3): p. 79-201.
11. Schluter, H. and A. Shivarova, *Travelling-wave-sustained discharges*. Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 2007. **443**(4-6): p. 121-255.
12. Mattei, S., et al., *Characterization of a low-pressure chlorine plasma column sustained by propagating surface waves using phase-sensitive microwave interferometry and trace-rare-gas optical emission spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**(11): p. 113304.
13. Chaker, M., M. Moisan, and Z. Zakrzewski, *Microwave and RF Surface Wave sustained Discharges as Plasma Sources for Plasma Chemistry and Chemical Processing*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1986. **6**: p. 79-96.

14. Moisan, M., Z. Zakrzewski, and R. Pantel, *The theory and characteristics of an efficient surface wave launcher (surfatron) producing long plasma columns*. J. Phys. D.: Appl. Phys., 1979. **12**: p. 219-237.
15. Torres, J., et al., *An easy way to determine simultaneously the electron density and temperature in high-pressure plasmas by using Stark broadening*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2003. **36**(13): p. L55-L59.
16. Yubero, C., M.C. Garcia, and M.D. Calzada, *On the use of the H alpha spectral line to determine the electron density in a microwave (2.45GHz) plasma torch at atmospheric pressure*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2006. **61**(5): p. 540-544.
17. Kepple, P. and H.R. Griem, *Improved Stark Profile Calculations for Hydrogen Lines Halpha Hbeta Hgamma and Hdelta*. Physical Review, 1968. **173**(1): p. 317-&.
18. Calzada, M.D., et al., *Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure*. Journal of Applied Physics, 1996. **80**(1): p. 46-55.
19. Castaños Martínez, E., et al., *Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction*. Physical Review E, 2004. **70**: p. 066405-1.
20. Calzada, M.D., *Spectroscopy of the discharges created and maintained by a surface-wave*. Memorie della Società Astronomica Italiana Supplement, 2005. **7**: p. 198.
21. Castaños-Martínez, E., M. Moisan, and Y. Kabouzi, *Achieving non-contracted and non-filamentary rare-gas tubular discharges at atmospheric pressure*. J. Phys. D., 2009. **42**(1): p. 012003.
22. Castaños-Martínez, E. and M. Moisan. *Expansion of contracted single rare-gas tubular discharges at atmospheric pressure*. in *52nd SVC (Society of Vacuum Coaters) Annual Technical Conference*. 2009. Santa Clara, CA.
23. Donnelly, V.M., *Plasma electron temperatures and electron energy distributions measured by trace rare gases optical emission spectroscopy*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2004. **37**(19): p. R217-R236.
24. Castanos-Martínez, E. and M. Moisan, *Absorption spectroscopy measurements of resonant and metastable atom densities in atmospheric-pressure discharges using a low-*

- pressure lamp as a spectral-line source and comparison with a collisional-radiative model. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2010. 65(3): p. 199-209.*
25. Santiago, I. and M.D. Calzada, *Population measurement of the 3p(5)4s configuration levels in an argon microwave plasma at atmospheric pressure. Applied Spectroscopy, 2007. 61(7): p. 725-733.*
 26. Munoz, J., J. Margot, and M.D. Calzada, *Absorption spectroscopy measurements of argon metastable and resonant atom density in atmospheric pressure Ar-He surface-wave plasmas using a low pressure lamp. Journal of Applied Physics, 2012. 111(2).*
 27. Margotchaker, J., et al., *Tube Diameter and Wave Frequency Limitations When Using the Electromagnetic Surface-Wave in the $M = 1$ (Dipolar) Mode to Sustain a Plasma-Column. Journal of Applied Physics, 1989. 66(9): p. 4134-4148.*
 28. Castaños Martinez, E., *Contraction et décontraction des décharges micro-ondes entretenues à la pression atmosphérique. 2010, Université de Montréal: Ph.D. thesis.*
 29. Margot-Chaker, J., et al., *Phase Sensitive Methods to Determine the Wavelength of Electromagnetic-Waves in Lossy Nonuniform Media - the Case of Surface-Waves Along Plasma Columns. Radio Science, 1988. 23(6): p. 1120-1132.*
 30. Moisan, M., R. Pantel, and J. Hubert, *Propagation of a surface wave sustaining a plasma column at atmospheric pressure. Contrib. Plasma Phys., 1990. 30: p. 293-314.*
 31. Moisan, M. and Z. Zakrzewski, *Plasma Sources Based on the Propagation of Electromagnetic Surface-Waves. Journal of Physics D-Applied Physics, 1991. 24(7): p. 1025-1048.*
 32. Glaude, V.M.M., et al., *Axial Electron-Density and Wave Power Distributions Along a Plasma-Column Sustained by the Propagation of a Surface Microwave. Journal of Applied Physics, 1980. 51(11): p. 5693-5698.*
 33. Margot, J. and M. Moisan, *Characteristics of Surface-Wave Propagation in Dissipative Cylindrical Plasma Columns. Journal of Plasma Physics, 1993. 49: p. 357-374.*
 34. Rakem, Z., P. Leprince, and J. Marec, *Modeling of a Microwave-Discharge Created by a Standing Surface-Wave. Journal of Physics D-Applied Physics, 1992. 25(6): p. 953-959.*

3.3 Conclusion du chapitre

En résumé, nous avons observé, dans l'article précédent, que pour les plasmas entretenus à la pression atmosphérique, l'augmentation de la puissance injectée dans le système modifie la distribution axiale de l'intensité lumineuse le long de la colonne que le plasma soit contracté ou décontracté. En mesurant le profil axial de la densité électronique, de la température d'excitation et de la densité d'atomes d'Ar dans le niveau métastable, nous avons montré que ce comportement ne résulte pas d'un changement de la cinétique de la décharge (lié à T_{exc} et n_m), mais plutôt de la distribution axiale du dépôt de puissance selon la puissance incidente (liée à n_e). Nous avons vérifié que cette variation n'est pas due à des modes de propagation supérieurs de l'onde de surface : nos mesures de l'intensité du champ électrique résolues azimuthalement n'indiquaient que le mode à symétrie azimutale ($m=0$). Par ailleurs, nous avons noté que, au vu des densités électroniques élevées des POS à la pression atmosphérique, la longueur d'onde de l'onde de surface devient voisine de celle dans le vide. Pour la fréquence d'excitation de 915 MHz étudiée, ceci correspond à $\lambda_0 \sim 30$ cm, ce qui est beaucoup plus grand que les longueurs de colonnes investiguées (13-19 cm). Dans ce contexte, nous avons mesuré le profil axial de l'intensité lumineuse pour des colonnes plus longues. Nos résultats montrent que les courbes se superposent comme dans les plasmas à pression réduite. Nous avons alors suggéré que la variation de la distribution axiale en fonction de la puissance incidente provient d'une réflexion de l'onde dans les forts gradients de densité électronique en fin de colonne.

Chapitre 4. Caractérisation d'un POS d'Ar entretenu à la pression atmosphérique en présence de précurseurs organosiliciés et organotitaniques

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la distribution axiale des POS dans l'Ar entretenu à la pression atmosphérique. Nous avons notamment observé un dépôt anormal de puissance, un effet pouvant être attribué à une réflexion de l'onde de surface dans les forts gradients de densité électronique en fin de colonne. Par ailleurs, comme les POS sont caractérisés par des densités électroniques de l'ordre de 10^{14} cm^{-3} et des températures du gaz de l'ordre de 1400 K au centre de la décharge, ces plasmas sont propices à une haute réactivité en présence de précurseurs réactifs destinés au dépôt de matériaux et de nanomatériaux. De plus, leur remarquable souplesse en termes de paramètres opératoires (fréquence d'excitation, diamètre de tube, nature du gaz plasmagène, etc.) les place comme des réacteurs idéaux pour étudier l'influence de l'ajout de ces précurseurs sur la physique de la décharge ainsi que sur la dynamique de synthèse des matériaux.

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés physiques et chimiques de tels plasmas en présence d'hexaméthylidisiloxane (HMDSO) et d'isopropoxyde de titane (IPT). Ce type de précurseurs est largement étudié dans les plasmas à pression réduite mais très peu dans les plasmas à la pression atmosphérique. Tel que décrit dans l'article suivant, l'ajout de tels composés dans les plasmas produits par des champs HF est accompagné par la formation de nanopoudres aux propriétés pertinentes pour plusieurs applications.

4.2 Formation dynamics of organosilicon and silicon-titanate in microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure

Optical emission spectroscopy of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure applied to the growth of organosilicon and organotitanium nanopowders

A. Kilicaslan¹, O. Levasseur¹, V. Roy-Garofano¹, J. Profili¹, M. Moisan¹
C. Côté², A. Sarkissian², and L. Stafford¹,

¹ *Département de Physique, Université de Montréal, Montréal (Québec) H3C 3J7,
Canada*

² *Plasmionique Inc., Varennes (Québec) J3X 1S2, Canada*

ABSTRACT

An atmospheric-pressure plasma sustained by an electromagnetic surface wave (SW) in the microwave regime combined with a bubbler/flash evaporator for the injection of liquid precursors was used to produce organosilicon and organotitanium nanopowders. Analysis of the plasma emission revealed the apparition of strong C₂ molecular bands along with Si and Balmer H emission lines following the addition of hexamethyldisiloxane (HMDSO) vapors in the nominally pure argon plasma. Such features were not observed in our atmospheric-pressure Ar/HMDSO discharges controlled by dielectric barriers, indicating that microwave-sustained plasmas are characterized by much higher fragmentation levels of the precursors due to much higher electron densities. Emission spectra from the Ar/HMDSO SW plasma further showed a high-intensity continuum, the intensity of which decreased with time as powders started to form on the discharge tube walls. In presence of titanium isopropoxide (TTIP) vapors in the nominally pure Ar plasma, the emission was dominated by Ar and Ti lines, with no trace of carbon and no

continuum. Fourier-Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of the powders formed in Ar/HMDSO SW plasmas showed very strong Si-(CH₃)_x and O-Si-(CH₃)_x bands, which is consistent with the formation of a silicon oxycarbide. Transmission Electron Microscopy (TEM) investigations further showed tube and sheet-like nanofeatures as well as larger structures consisting of agglomerated primary clusters. On the other hand, introduction of O₂ in Ar/HMDSO plasmas produced only round-like nanoparticles with strong Si-O-Si bands and no trace of carbon, consistent with the formation of SiO_x. The average size of the silica nanoparticles was 50 nm. FTIR spectra of powders formed in Ar/TTIP plasmas showed strong Ti-O signals, even without the addition of O₂ in the gas phase. TEM analysis showed nano- and agglomerated features comparable to those obtained in Ar/HMDSO although the average size of the titanate nanoparticles was smaller (10 nm). This complete set of data indicates that SW plasmas represent a promising parametric tool not only to achieve nanopowders with tailored properties for applications but also for fundamental studies of nanodusty plasmas at atmospheric-pressure.

Keywords: Microwave plasma, Surface-wave plasma, HMDSO, TTIP, optical emission spectroscopy, nanoparticles

1. INTRODUCTION

The last two decades have seen a strong interest in atmospheric-pressure plasmas for materials processing. One of the main advantages of such discharges with respect to conventional low-pressure plasma reactors (for example those used for deposition and etching of thin films for the microelectronic industry) is the absence of complex and expensive vacuum systems.¹ Faster materials processing times are achieved due to open-air configuration and also because of a higher number density of active species.²⁻⁴ These are remarkable features for technological applications requiring treatments of large volumes of materials with relatively low added value such as textiles, wood or polymer foils.⁵⁻⁷ Despite their numerous advantages, atmospheric-pressure plasmas used in materials processing bring a large number of scientific and technological challenges. Among those, spatial inhomogeneities of the plasma characteristics as a result of filamentation,^{8,9} contraction,^{10,11} and self-organization^{12,13} can play a critical role for applications requiring uniform treatments over large-area materials. Moreover, when operated in presence of reactive precursors for plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) of functional thin films, gas-phase kinetics can become highly complex, with the increasing relative contribution of 3-body collisions. For such PECVD applications, a crucial aspect to control is the precursor dissociation dynamics yielding atoms, radicals, and ions which can either stick to the substrate and chamber walls to produce a homogeneous coating or agglomerate by collisions in the gas-phase to form clusters and nanoparticles.¹⁴ Such “nanodusty” plasmas can then be used for the growth of

nanostructured materials such as nanoparticle arrays and nanocomposite thin films.^{15,16}

State-of-the-art atmospheric-pressure-plasma reactors used in materials processing are mostly based on corona or dielectric-barrier discharges (DBD). In such systems, the discharge is produced by low-frequency electric fields, yielding low-density plasmas (typically between 10^8 and 10^{10} cm⁻³ in homogeneous glow or pseudo-glow DBD)^{17,18} and thus neutral gas temperatures close to 300 K.¹⁹ These are primordial features for the treatment of heat-sensitive materials such as polymers. On the other hand, plasmas sustained by high-frequency (HF) electromagnetic fields yield much higher charged particle densities (typically 10^{13} - 10^{14} cm⁻³)²⁰⁻²² and thus higher gas temperatures (around 2000 K).^{23,24} In order to remain compatible with heat-sensitive substrates, while gaining all potential benefits from a high ionization degree, a well-suited approach relies on the use of downstream HF plasmas. For example, Cardoso et al.²⁵ have used the discharge flowing afterglow from a microwave resonant cavity to grow SiO_x thin films using organosilicon precursors. Maximum static deposition rates close to 150 μm.h⁻¹ (dynamic deposition rates close to 3.5 μm.h⁻¹) were achieved, which are very promising features for technological applications. In such systems, mass transport is ensured by convection for the heavier precursors, the lighter being driven by turbulent diffusion toward the substrate surface (transport by laminar diffusion is negligible).²⁶ The use of high gas flow rates is therefore mandatory to ensure a good mixing of species. When very high concentrations of precursors are used, both static and dynamic deposition rates decrease;²⁷ a feature ascribed to the formation of powders, which consumes reactive

species in the gas phase and thus limits the availability of such species close to the substrate surface. Through a judicious choice of the experimental conditions (substrate temperature, precursor injection geometry, plasma-to-substrate distance, etc.), the growth of self-organized nanostructures (for example nanodots self-assembled into threads or hexagonal cells ^{28,29}) can also be obtained in such plasmas.

In this work, we examine the properties of atmospheric-pressure plasmas sustained by an electromagnetic surface wave (SW) in the microwave regime in presence of organosilicon and organotitanium precursors relevant for the synthesis of nanomaterials. Such surface-wave plasmas are highly flexible in terms of operating parameters (absorbed power, excitation frequency, reactor dimensions), which are very interesting features for fundamental investigations of the role of nanoparticle formation on the physical properties of nanodusty plasmas and thus on the growth dynamics of plasma-synthesized nanomaterials.

2. EXPERIMENTAL SET-UP AND DIAGNOSTICS

A schematic of the atmospheric-pressure plasma reactor used in this work is presented in Figure 1. The system consists of a 6 mm inner diameter (8 mm outer diameter) and 20 cm long fused silica tube. The gas inlet is located at the top of the tube and the other extremity is open to ambient air. All experiments were performed with argon as the carrier gas with either hexamethyldisiloxane (HMDSO) or titanium tetraisopropoxide (TTIP) as the growth precursor. Both precursors being liquid at room temperature, a bubbler/flash evaporator was used to deliver specific flow of

either HMDSO or TTIP. For experiments in Ar/HMDSO, the mass flow rate of Ar was set to 1 SLM (standard liters per minute) with a HMDSO concentration of 100 ppm, while for those in Ar/TTIP, the Ar flow rate was 0.5 SLM with a TTIP concentration of 10 ppm. For selected experiments, 0.001 to 0.1 SLM of O₂ were also added to the gas mixture.

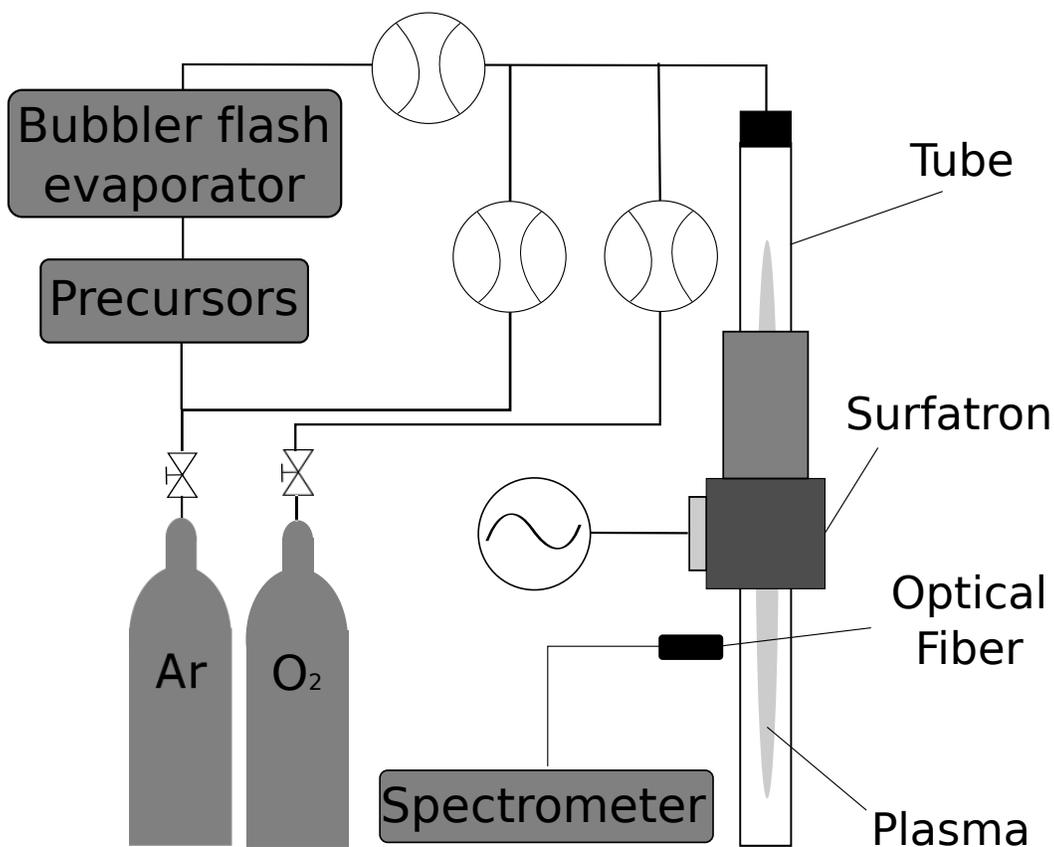


Figure 1: Schematic drawing of the atmospheric-pressure plasma reactor used for the growth of organosilicon and organotitanium nanopowders using HMDSO and TTIP precursors.

The surface-wave plasma was sustained using a gap-type wave launcher, namely a surfatron.³⁰ For experiments at 2450 MHz, the surfatron (inner cavity length

~3 cm) was connected to a Microtron (Electromedical supply) power source that could deliver microwave powers up to 200 W. For experiments at 915 MHz, the surfatron (inner cavity length ~7.5 cm) was connected to a Sairem power source that could deliver microwave powers up to 500 W. In both cases, a ferrite circulator terminated on the reflected-power port by a matched load was used to prevent reflected power from going back into the magnetron of the power generators. The incident and reflected powers were monitored using a bolometer connected to a -20 dB bidirectional line with an additional -30 dB attenuation, not to exceed 10 mW at the power meter input with possibly 500 W incident power.

Plasma emission at 3 cm from the wave launcher axis was collected by a bifurcated optical fiber connected to two Avantes spectrometers. The first one covers the 200 to 700 nm wavelength range with a spectral resolution (full width at half maximum) of approximately 0.4 nm while the second one covers the 700-900 nm range with a resolution of 0.2 nm. The emission spectra were not corrected for the optical response of the monochromators and detectors.

The plasma-synthesized materials were analyzed by Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy in the 500 to 4000 cm^{-1} wavenumber range using a Perkin Elmer (Spectrum 400) apparatus. Each displayed spectrum represents the average over 72 scans. For selected plasma conditions, the samples were examined by Transmission Electron Microscopy (TEM) using a JEOL (JEM 1230) system. The electron beam energy was set to 80 keV.

3. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Plasma characterization in presence of HMDSO and TTIP

Figure 2 compares optical images (photographs in the visible range) of the SW plasma sustained at 2450 MHz with a total axial length of 10 cm in nominally pure Ar (Fig. 2a), Ar/HMDSO (Fig. 2b), and Ar/HMDSO/O₂ (Fig. 2c). While the Ar/HMDSO and Ar/HMDSO/O₂ plasmas show diffuse-like light emission profiles, the plasma in nominally pure Ar does not fill the whole discharge tube, with a much dimmer emission close to the reactor walls. Such contraction of the plasma in the radial direction is commonly observed in atmospheric-pressure microwave discharges sustained in gases with low thermal conductivity such as Ar.^{11,31}

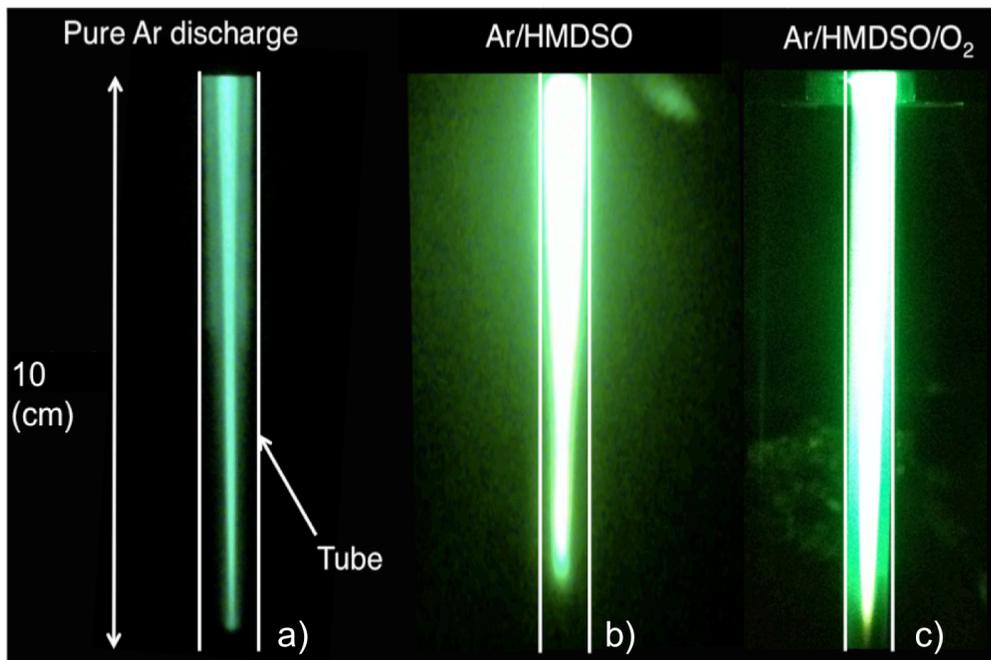


Figure 2: Optical photographs of atmospheric-pressure SW plasmas sustained at 2450 MHz and operated in (a) nominally pure Ar, (b) Ar/HMDSO, and (c) Ar/HMDSO/O₂. The microwave power was adjusted to obtain comparable discharge length (~10 cm).

Under such conditions, the plasma is characterized by an important gradient of the neutral gas temperatures in the radial direction such that the dominant positive ion species is Ar₂⁺ outside the tube axis region. Charged particle losses there become dominated by dissociative recombination $e + \text{Ar}_2^+ \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}$ instead of diffusion and recombination on the reactor walls in non-contracted or diffuse-like plasmas.³² As demonstrated in ref. ³², introduction in contracted plasmas of traces of a gas with a lower ionization potential than that of the carrier gas results in a radial expansion of the discharge towards the tube walls. In Ar/Xe plasmas, this effect can be attributed

to the quenching of the Ar metastable atoms by collisions with Xe atoms, producing significant amount of Xe^+ ions (instead of the Ar_2^+ ions otherwise produced through metastable associative-ionization reactions). As a consequence, charged particle losses then become dominated by diffusion and recombination on the chamber walls (instead of volume recombination).³³ In Ar/HMDSO and Ar/HMDSO/O₂ plasmas, one can probably expect small concentrations of HMDSO and the resulting plasma-dissociated fragments to play a role comparable to that of Xe in Ar/Xe plasmas.

The optical emission spectra from Ar, Ar/HMDSO, and Ar/HMDSO/O₂ SW plasmas at 2450 MHz are shown in Figure 3. For comparison, the optical emission spectrum from a DBD at atmospheric-pressure in the same Ar/HMDSO gas mixture (the discharge was operated in a filamentary regime) is also shown (details on this experimental arrangement can be found in ref. ⁶). While the spectrum from nominally pure surface-wave Ar discharges is dominated by emission from the group of 4p-to-4s transitions of Ar in the 700-900 nm wavelength range, many new features appear following the addition of small concentrations of HMDSO. As a result of strong HMDSO dissociation, rovibrational bands from C₂ (Swan molecular system $A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$) and CN (violet molecular system $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ at 388.3 nm) along with Si (390.5 nm) and Balmer H emission lines (H _{α} at 656.2 nm and H _{β} at 486.1 nm) are seen in all spectra. The CN emission can be ascribed to the interaction between carbon fragments and ambient N₂ due to the open-air configuration (emission from the second positive system of N₂ can be seen in Fig. 3a).

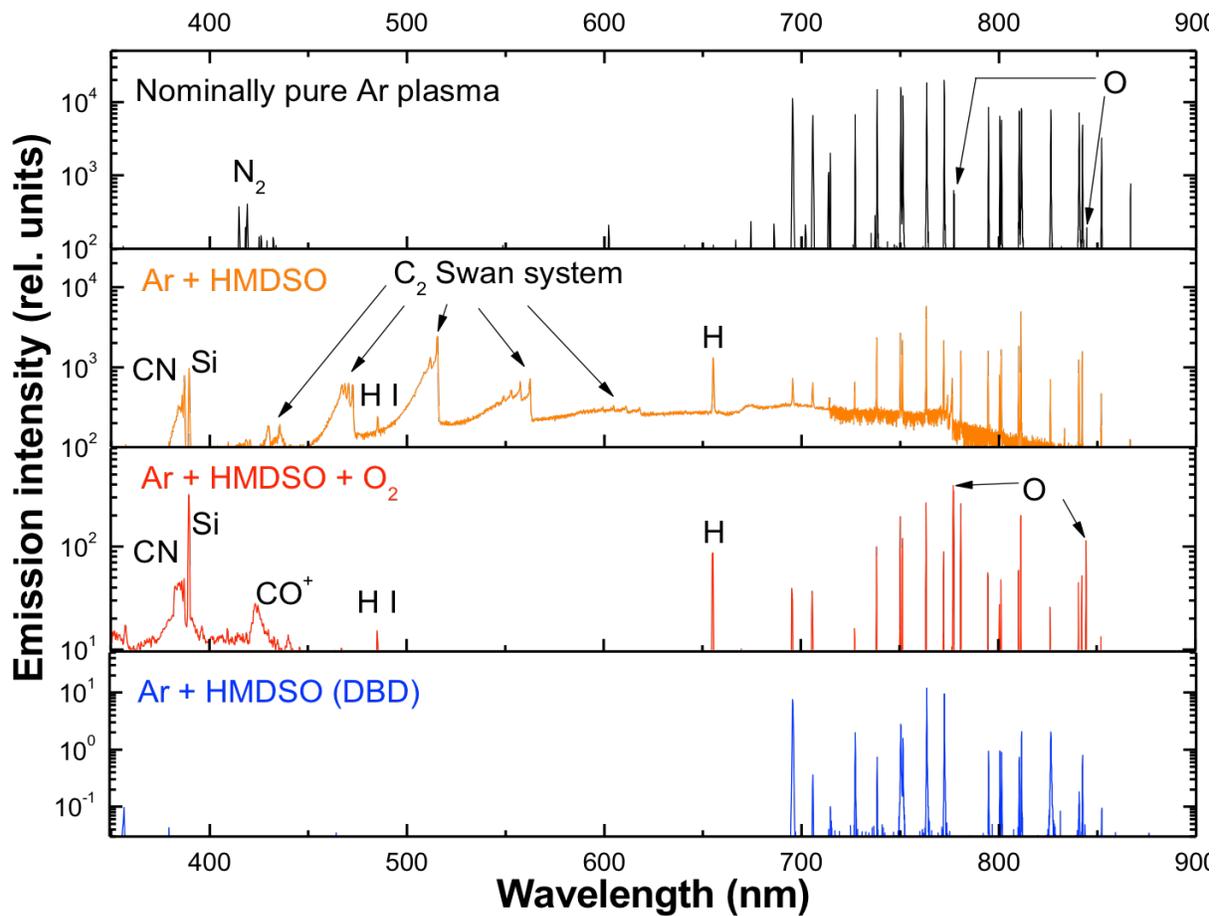


Figure 3: Optical emission spectra from atmospheric-pressure SW plasmas sustained at 2450 MHz operated in (a) nominally pure Ar, (b) Ar/HMDSO and (c) Ar/HMDSO/O₂. For comparison, the optical emission spectrum from a DBD operated in Ar/HMDSO is shown in (d).

For the DBD operated in Ar/HMDSO, only Ar lines are observed and no emission from neither N₂ (the reactor is operated in a controlled environment) nor HMDSO fragments. This difference can certainly be attributed to the much higher densities of charged particles in microwave-sustained plasmas (between 10¹³ and

10^{14} cm^{-3} versus $10^9\text{-}10^{10} \text{ cm}^{-3}$ in glow or pseudo-glow DBD) and thus to their much higher levels of HMDSO fragmentation by electron-impact.

Figure 3b further shows a high-intensity and broad continuum in Ar/HMDSO plasmas. Several mechanisms can yield continuous (instead of discrete) emission in non-thermal plasmas, including electron–atom free–free bremsstrahlung, electron–ion free–free bremsstrahlung, and electron–ion free–bound recombination.³⁴ In presence of carbon fragments in low-pressure C_2H_2 plasmas, many authors have also reported continuum emission with a shape comparable to the one presented in Fig. 3b (see, for example, refs. ³⁵, ³⁶, ³⁷ and ³⁸). Such feature was attributed to the presence of C_2H in the gas phase,³⁵ although no further explanations as to the contributions from all possible electron-molecule and electron-molecular ion interactions were provided. Given the high fragmentation levels of the microwave-sustained plasmas used in this work, as revealed by the presence of significant emission from the C_2 Swan molecular system, from the Si lines, and from the Balmer series H-lines, we can expect significant amount of C_2H fragments in the gas-phase and thus continuum emission from such species.

With a few percent of O_2 in Ar/HMDSO, in addition to the expected O I 777 nm and 844 nm lines, Fig. 3c reveals that the continuum emission and the molecular Swan emission bands from C_2 completely disappear. During plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon oxide coatings using HMDSO, the hydrocarbon tails from the precursor undergo gas-phase and surface oxidation steps, forming, for example, formaldehyde (CH_2O), formic acid (CH_2O_2), carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO_2) or, as a byproduct, water (H_2O).³⁹ These gaseous species then leave

the process region either through the vacuum pump in low-pressure systems or to ambient air in open-air atmospheric-pressure plasma reactors. The absence of carbon emission in Ar/HMDSO/O₂ plasmas certainly supports the assumption that the high-intensity and broad continuum displayed in Fig. 3b results from carbon-based fragments and not from free-free bremsstrahlung (electron-atom and electron-ion) and electron-ion free-bound recombination reactions involving species from the Ar carrier gas.

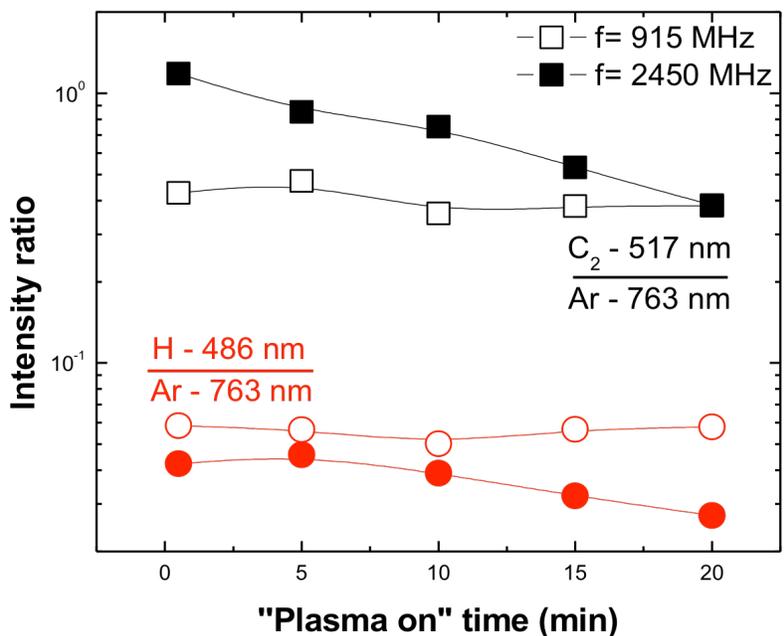


Figure 4: Influence of the plasma-on time on the C₂ (517 nm)-to-Ar (763 nm) and H_β (486 nm)-to-Ar (763 nm) emission intensity ratios in Ar/HMDSO plasmas. The results are shown for two SW operating frequencies: 2450 MHz (full symbols) and 915 MHz (open symbols).

Following the addition of HMDSO in the nominally pure Ar plasma operated at 2450 MHz, in addition to the conversion from a contracted to a diffuse discharge regime evidenced in Fig. 2, the length of the plasma column in front of the wave launcher was found to slowly decrease as the coating (and powders) started to grow on the discharge tube walls. As a consequence, the injected HMDSO molecules transported by the Ar carrier gas interact with a shorter plasma volume, as the process evolves, and thus with a smaller number of electrons. We have monitored the evolution of the C₂ band-head emission (517 nm), and that of H_β (486 nm), H_α (656 nm), and Ar (763 nm) line emissions as a function of plasma-on time for an Ar/HMDSO plasma at 2450 MHz with a fixed absorbed power of 150 W. As shown in Fig. 4, both the C₂-to-Ar and H_β-to-Ar emission intensity ratios decrease with plasma-on time, with a more prominent decrease for H_β-to-Ar. Since the Ar number density is constant throughout the process, this result suggests that the fragmentation level of HMDSO decreases with plasma-on time, in good agreement with the corresponding decrease of the total number of electrons. Over the same range of experimental conditions, the H_β-to-H_α line intensity ratio also decreases, as illustrated in Fig. 5. Assuming that the H-atom upper energy levels giving rise to the H_α (n=3) and H_β (n=4) emissions of the Balmer series follow a simple Boltzmann distribution, the H_β-to-H_α line intensity ratio is proportional to $\exp(-\Delta E/T_{exc})$, where ΔE is the energy difference between the n=4 and n=3 levels of H (0.66 eV) and T_{exc} is an excitation temperature. By further assuming that this excitation temperature is proportional to the average electron energy, u_e , the results displayed in Fig. 5 suggests that u_e must decrease with plasma-on time. Thus, the decrease in the dissociation rate of HMDSO

presented in Fig. 4 cannot be attributed only to a decrease in the total number of electrons, but also to a decrease of the average electron energy.

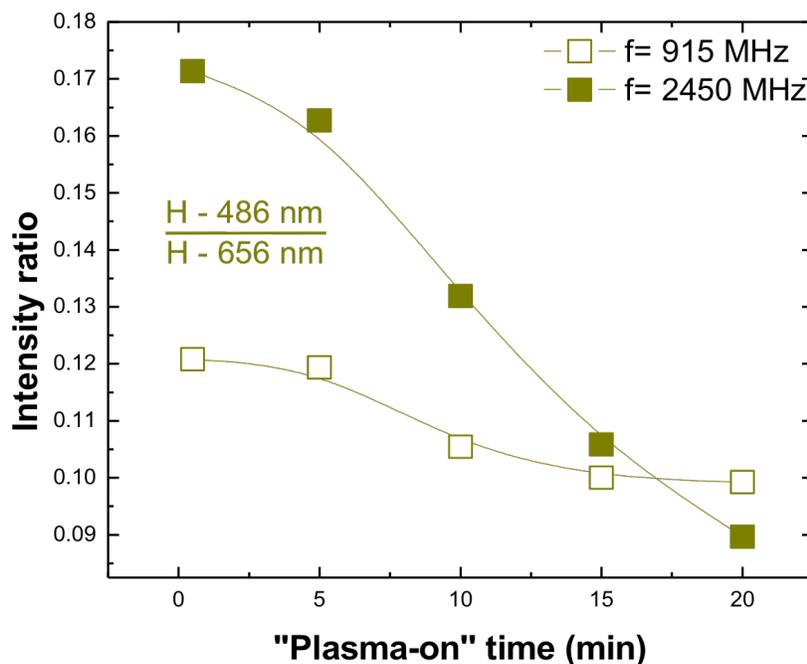


Figure 5: Influence of the plasma-on time on the H β (486 nm)-to-H α (656 nm) emission-line intensity ratio in Ar/HMDSO plasmas. The results are shown for two SW frequencies: 2450 MHz (full symbols) and 915 MHz (open symbols).

We have also monitored the intensity of the continuum as a function of plasma-on time. As illustrated in Fig. 6, this intensity decreases by about a factor of 5 between 0 and 20 minutes. Since the specific origin of such continuum in carbon-containing plasmas at atmospheric-pressure remains unknown, it is difficult to conclude whether the observed variation can be ascribed to a decrease of the HMDSO dissociation degree (and thus to a decrease of the C $_2$ H concentration), of the

total number of electrons, of the average electron energy or a complex combination of all those effects.

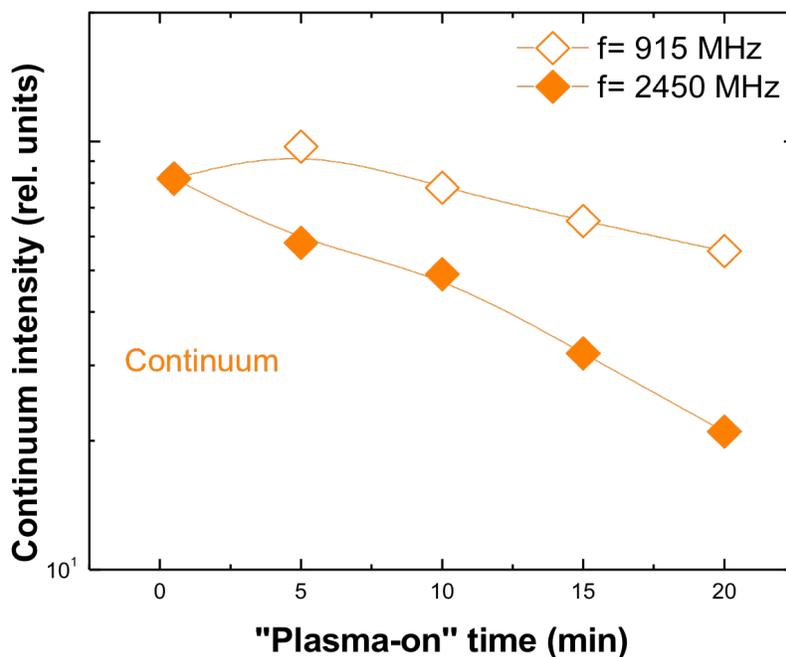


Figure 6: Influence of the plasma-on time on the continuum intensity in Ar/HMDSO plasmas. The results are shown for two SW frequencies: 2450 MHz and 915 MHz. For clarity purposes, both signals were normalized to the zero plasma-on time.

Based on the results presented in Figs. 4, 5, and 6, it seems that the formation of powders in Ar/HMDSO plasmas leading to a slow decrease of the plasma length at a fixed absorbed power influences the surface-wave propagation characteristics and therefore the wave-to-plasma power transfer. To examine in more details these aspects, similar experiments were performed at a frequency of 915 MHz. The results for the C_2 -to-Ar, H_β -to-Ar, and H_β -to- H_α intensity ratios as well as the continuum intensity are shown in Figs. 4, 5, and 6. In sharp contrast with the results obtained at

2450 MHz, no decrease of neither C₂-to-Ar nor H_β-to-Ar is seen. As for the H_β-to-H_α intensity ratio, it only slightly decreases with increasing plasma-on time. Finally, the intensity of the continuum decreases by less than a factor of 2 between 0 and 20 minutes. Since comparable amount of powders were collected in both conditions, this complete set of data suggests that the formation of powders only moderately affects the SW propagation characteristics at 915 MHz. The penetration depth of electromagnetic field radiation in dissipative media is known to decrease as the frequency increases.⁴⁰ As a consequence, wave propagation should be more strongly influenced by the chemical nature of the discharge tube walls at 2450 MHz than at 915 MHz, in very good agreement with our experimental data. In Ar/HMDSO/O₂, the plasma showed no peculiar time dependence as powders started to form on the discharge tube walls, even at 2450 MHz. As will be shown below, this can be attributed to the deposition of low-loss dielectric materials in Ar/HMDSO/O₂ plasmas and slightly higher-loss dielectric materials in Ar/HMDSO plasmas, with the latter consequently having a more drastic influence on the surface wave propagation characteristics.

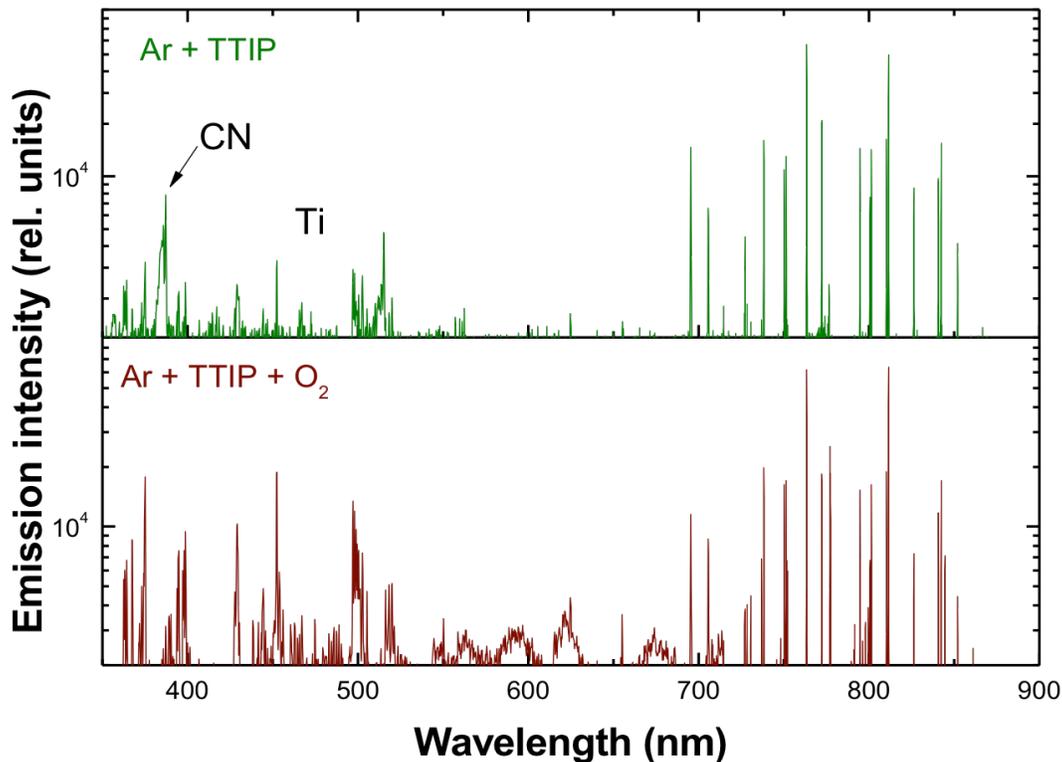


Figure 7: Optical emission spectra from atmospheric-pressure SW plasmas at 915 MHz operated in (a) Ar/TTIP and (b) Ar/TTIP/O₂.

Similar experiments were performed in Ar/TTIP and Ar/TTIP/O₂ SW plasmas at 915 MHz. Optical emission spectra are presented in Fig. 7. In addition to the expected Ar emission lines, many lines from Ti atoms appear between 400-520 nm. Moreover, CN molecular band emissions arising from the interaction of TTIP fragments with ambient N₂ are again present but neither the C₂ molecular bands from the Swan system nor the continuum can be seen, even with no O₂ injected in the gas phase. This can certainly be attributed, at least partially, to the higher oxygen content of TTIP plasmas (carbon-to-oxygen ratio of 3 in TTIP while the carbon-to-oxygen ratio is 6 in HMDSO), enhancing the formation rate of volatile compounds instead of

the C_2 and C_2H fragments. For all Ti emission lines recorded, their calculated ratios to the Ar I emission line at 763 nm remained constant throughout the whole deposition process (see Fig. 8), indicating no major influence of the plasma-synthesized powders on the TTIP dissociation kinetics.

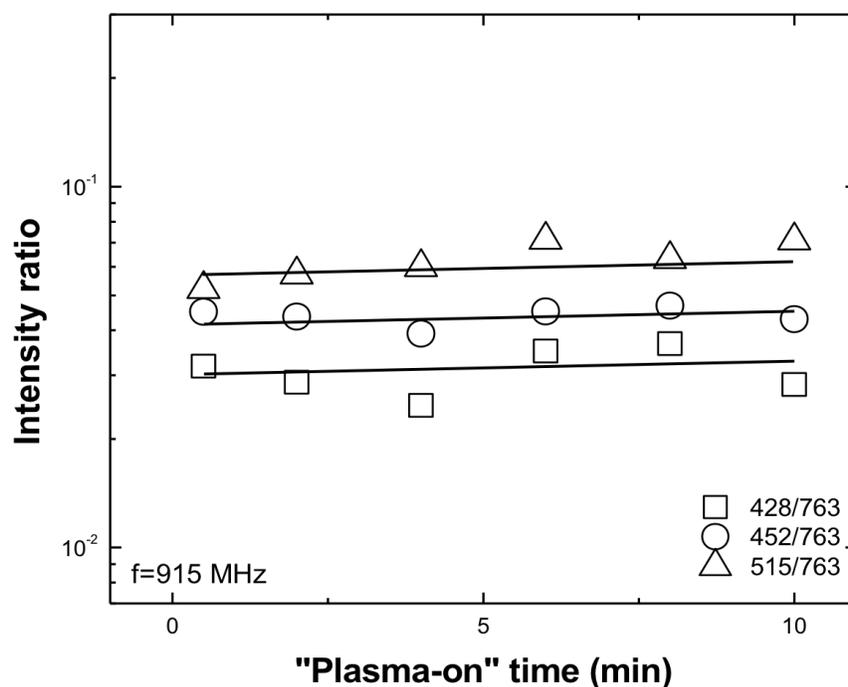


Figure 8: Influence of the plasma-on time on the Ti (428 nm)-to-Ar (763 nm), Ti (452 nm)-to-Ar (763 nm) and Ti (515 nm)-to-Ar (763 nm) line intensity ratio in Ar/TTIP SW plasmas at 915 MHz.

3.2 Analysis of the plasma-synthesized powders

Optical images of the discharge tube before and after deposition in Ar/HMDSO and Ar/HMDSO/ O_2 plasmas are shown in Fig. 9.



Figure 9: Optical images of the discharge tube (top) before plasma deposition (pure argon gas), (bottom left) following treatment in Ar/HMDSO plasmas, and (bottom right) after treatment in Ar/HMDSO/O₂ plasmas. A wood sample was placed in the background for clarity.

While the tube becomes coated with black-like features following treatment in Ar/HMDSO plasmas, a white coating is deposited on the tube wall after treatment in Ar/HMDSO/O₂ plasmas. Both coatings were analyzed by FTIR. The results are shown in Fig. 10 for various O₂ concentrations in Ar/HMDSO/O₂.

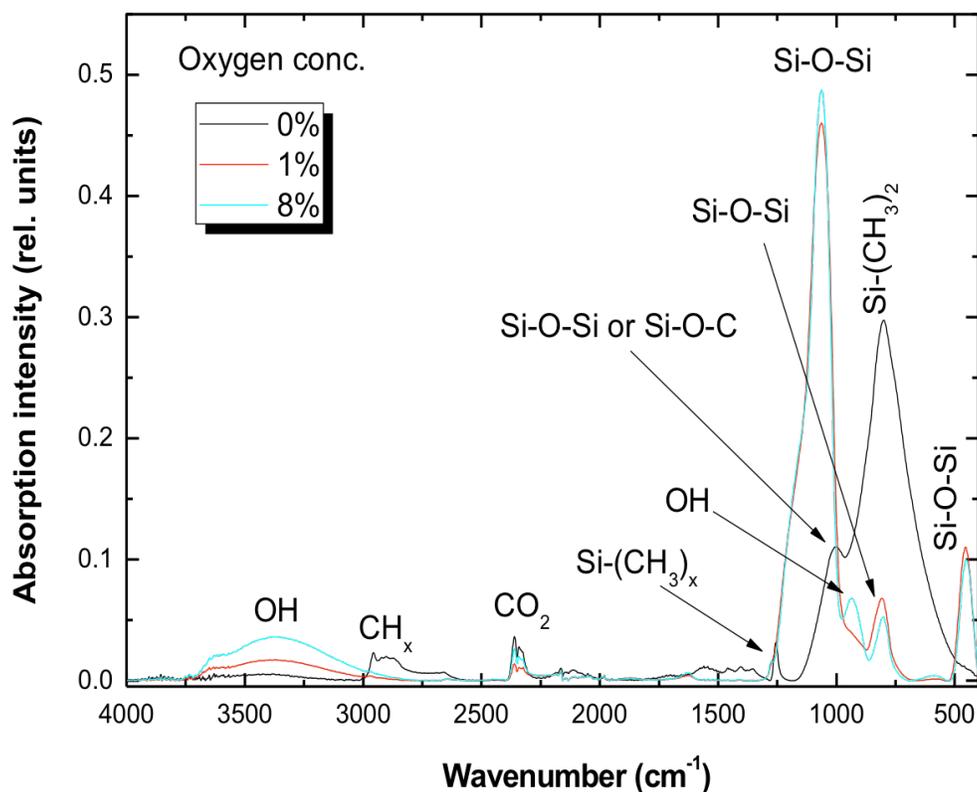


Figure 10: FTIR spectra from powders obtained in Ar/HMDSO plasmas and in Ar/HMDSO/O₂ plasmas for O₂ concentrations of 1% and 8%.

With no O₂ injected in the gas phase, the FTIR spectrum displays Si(CH₃)₂ and Si(CH₃)₃ peaks around 800 cm⁻¹ as well as CH_x peaks between 2878 cm⁻¹ and 2900 cm⁻¹, which is consistent with the formation of a black silicon oxycarbide.⁴¹ As O₂ is introduced in Ar/HMDSO, all organosilicon peaks decrease while the Si-O-Si bands (for example those due to rocking mode around 450 cm⁻¹⁴² and vibrational mode at 1070 cm⁻¹⁴³) increase. A similar increase is observed for the broad OH band around 3340 cm⁻¹ attributed to OH vibration in (Si or C)-OH groups.⁴⁴ At higher O₂ concentrations, most organic compounds have been removed due to the formation of

volatile compounds (for example, CH_2O , CH_2O_2 , CO , CO_2), such that the powders can be attributed to silicon oxide with almost no traces of carbon.

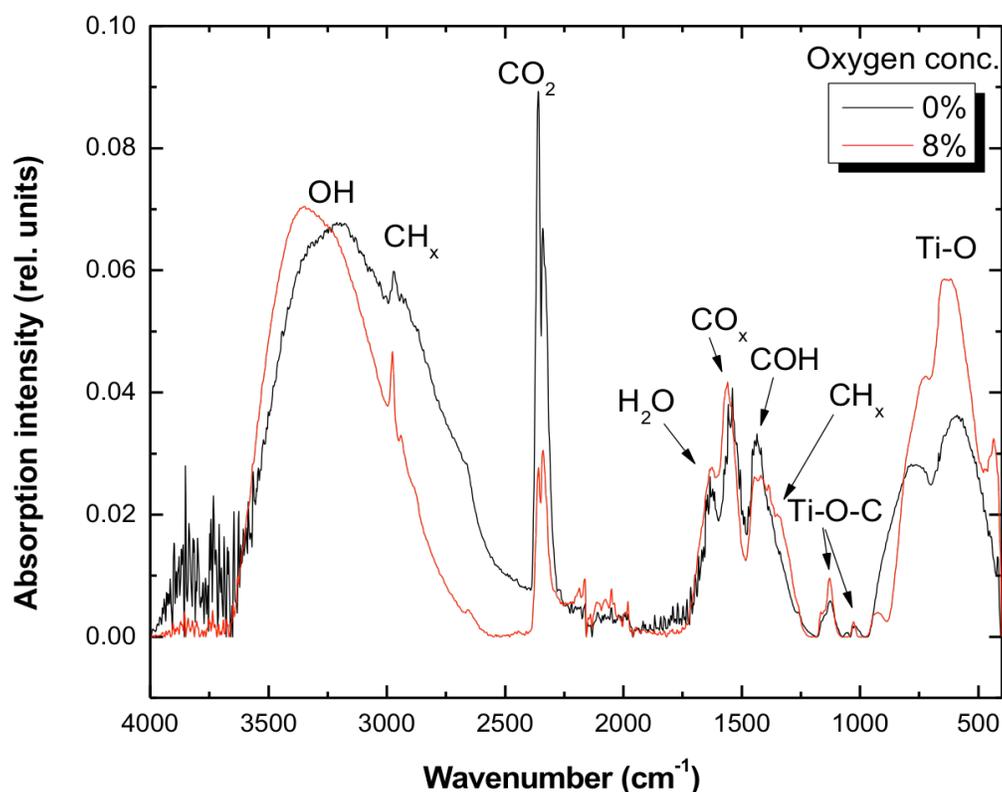


Figure 11: FTIR spectra from powders obtained in Ar/TTIP plasmas and in Ar/HMDSO/O₂ for an O₂ concentration of 8%.

FTIR spectra from powders collected from Ar/TTIP and Ar/TTIP/O₂ plasmas are shown in 11. In contrast to the set of data presented in Fig. 10 for Ar/HMDSO/O₂ plasmas, no drastic change in the chemical composition of powders formed with and without O₂ can be noticed. In both conditions, the spectra display a broad OH band at 3425 cm⁻¹ due to the stretching of TiO₂-OH molecules,⁴⁵ CH_x absorption bands between 2920 cm⁻¹ and 2850 cm⁻¹,⁴⁶ water bands between 1637 cm⁻¹ and 1648 cm⁻¹,^{46,47} carboxyl bands between 1280 cm⁻¹ and 1560 cm⁻¹,^{45,48} as well as TiO and TiOC

bands between 467 cm^{-1} and 1200 cm^{-1} .^{46,47} As expected, the addition of O_2 into Ar/TTIP yields to an increase of the TiO-to- CH_x and TiO-to- CO_x intensity ratios. However, while traces of carbon almost completely disappear in Ar/HMDSO/ O_2 plasmas, carbon features remain in Ar/TTIP/ O_2 deposits despite the higher oxygen content.

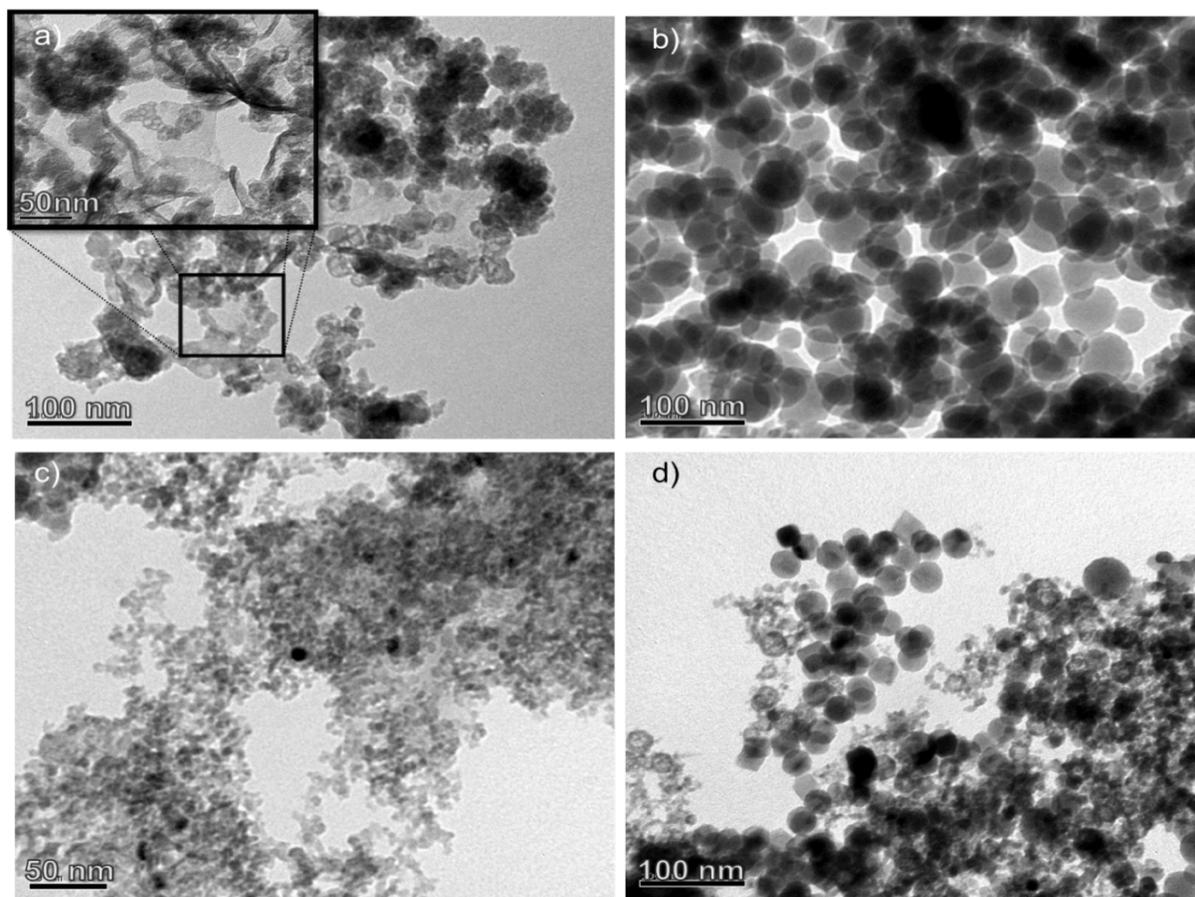


Figure 12: TEM images from powders obtained in (a) Ar/HMDSO plasmas at 2450 MHz, (b) Ar/HMDSO/ O_2 plasmas at 2450 MHz, (c) Ar/TTIP plasmas at 915 MHz, and (d) Ar/TTIP/ O_2 SW plasmas at 915 MHz.

The structural properties of plasma-synthesized powders analyzed by TEM are presented in Fig. 12. For samples obtained in Ar/HMDSO plasmas (Fig. 12a), highly inhomogeneous nanostructures are observed with both tube- and even sheet-like features. In most models reported in literature, the growth of nanoparticles from gaseous precursors consists in four main phases.⁴⁹ In the first step (a few hundred nanoseconds), atoms and radicals are formed by fragmentation of the gaseous precursor. Nucleation of particles then starts with the development of primary clusters (often known as protoparticles) either from plasma-surface interactions or plasma-induced gas-phase collisions (timeframe less than milliseconds). As soon as these nanometer-sized primary particles reach a critical number density, aggregation occurs leading to particles in the range of tens of nanometers. Further aggregation and agglomeration in the fourth phase (from milliseconds to minutes) can produce very large and inhomogeneous structures by accretion of monomers and radicals. Over the range of experimental conditions investigated, the mean carrier gas velocity for 1 SLM Ar mass flow rate is about 60 cm/s. For a total plasma length of about 20 cm, this corresponds to an estimated residence time of 0.3 s, which is much longer than the typical times for fragmentation, nucleation, aggregation, and even agglomeration. The presence of long chains of aggregates after growth in Ar/HMDSO plasmas supports a strong agglomeration by accretion.

On the other hand, in presence of O₂ in Ar/HMDSO (Figure 12b), only round-like nanostructures are obtained, which is consistent with the commonly reported structure of SiO₂ nanoparticles.^{50,51} As shown in Fig. 12b, the average size of the SiO₂ nanoparticles was about 50 nm, with no significant signs of agglomeration by

accretion. As discussed by Roth et al.,¹⁴ agglomeration in the fourth phase is strongly governed by the electrostatic charge of the aggregates, which results from the current balance of ions and electrons impinging on the nanoparticle surface. Since silica nanoparticles formed in Ar/HMDSO/O₂ plasmas are better dielectric than the silicon oxycarbide nanoparticles formed in Ar/HMDSO plasmas, significant difference in the charge accumulation dynamics (thus on the importance of repulsive and attractive forces) are expected, which is consistent with the different agglomeration patterns displayed in Figs. 12a and 12b. In addition, nanoparticles formed by aggregation of protoparticles generally have highly rough surfaces, which is the case for those produced in Ar/HMDSO. However, in presence of oxidizing species, gas-phase collisions leading to the formation of volatile compounds are expected to produce smoother surfaces (particularly in plasmas with higher neutral gas temperature such as SWD), which is consistent with the surface structure of the silica nanoparticles obtained in Ar/HMDSO/O₂ plasmas.

Similar observations can be made from TEM images of powders obtained in Ar/TTIP (Fig. 12c) and Ar/TTIP/O₂ (Fig. 12d). However, the typical size of the round-like nanoparticles (about 10 nm) was lower than those obtained in Ar/HMDSO. This can certainly be attributed to the different dissociation kinetics between HMDSO and TTIP. It can probably also be ascribed to the higher dielectric permittivity (real part of the dielectric function) of TiO₂ nanoparticles, which could strongly influence both aggregation and accretion of monomers and radicals.

4. CONCLUSION

Optical emission spectroscopy was used to analyze the characteristics of atmospheric-pressure plasmas sustained by an electromagnetic surface wave in the microwave regime in presence of organosilicon and organotitanium precursors relevant for the formation of nanomaterials. Detailed analysis of the emission spectra revealed that microwave plasmas can yield much higher precursor dissociation rates than dielectric barrier discharges, and thus lead to the formation of powders for much lower precursor concentration fractions. For experiments in Ar/HMDSO plasmas sustained at high frequency (2450 MHz), the HMDSO fragmentation level was found to decrease with plasma-on time due to both a decrease of total number of electrons and average electron energy. Part of the decrease of the number of electrons was ascribed to the presence of a higher-loss permittivity of the SiOCH powder on the discharge tube walls, which hindered the propagation of the surface wave. At lower frequency, for example at 915 MHz, the penetration depth of the electromagnetic field being larger, the plasma is then less affected by the presence of such powders. This effect was not observed in Ar/HMDSO/O₂ since the dielectric powder formed was similar to the tube material (SiO_x). In absence of O₂ in Ar/HMDSO, we observed a high-intensity and broad continuum spectrum, which was ascribed to C₂H fragments. This continuum disappeared in presence of O₂ due to the formation of volatile compounds. TEM investigations revealed that the powders formed over the complete range of experimental conditions investigated were nanosized, with larger size for silica than titanate nanostructures. Surface-wave plasmas thus represent very promising building blocks to grow nanostructured materials with unique properties, in particular nanocomposite thin films. Because they can be sustained over both the RF

and microwave domains, without the electromagnetic field configuration being modified, they could also be used for detailed parametric fundamental studies of the growth kinetics and transport dynamics of nanoparticles in dusty plasmas at atmospheric-pressure.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial support from NSERC through both the Discovery grant (L. Stafford and M. Moisan) and Engage grant (with Plasmionique) programs. Financial support from the Fonds Québécois de la Recherche –Nature et Technologies through the team grant is also acknowledged.

REFERENCES

- ¹ C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **61**, 2 (2006).
- ² U. Kogelschatz, *Plasma Physics and Controlled Fusion* **46**, B63 (2004).
- ³ S. E. Alexandrov, N. McSparran, and M. L. Hitchman, *Chemical Vapor Deposition* **11**, 481 (2005).
- ⁴ V. Hopfe, R. Spitzl, I. Dani, G. Maeder, L. Roch, D. Rogler, B. Leupolt, and B. Schoeneich, *Chemical Vapor Deposition* **11**, 497 (2005).
- ⁵ R. Shishoo, *Plasma technologies for textiles* (CRC Press, 2007).
- ⁶ O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, V. Blanchard, P. Blanchet, B. Riedl, and A. Sarkissian, *Plasma Processes and Polymers* **9**, 1168 (2012).

- 7 M. Heise, W. Neff, O. Franken, P. Muranyi, and J. Wunderlich, *Plasmas and Polymers* **9**, 23 (2004).
- 8 Y. Kabouzi, M. Calzada, M. Moisan, K. Tran, and C. Trassy, *Journal of applied physics* **91**, 1008 (2002).
- 9 F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. B. Gadri, P. Ségur, and C. Mayoux, *Journal of Applied Physics* **83**, 2950 (1998).
- 10 A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, P. Jaeyoung, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, *Plasma Science, IEEE Transactions on* **26**, 1685 (1998).
- 11 Y. Kabouzi, M. D. Calzada, M. Moisan, K. C. Tran, and C. Trassy, *Journal of Applied Physics* **91**, 1008 (2002).
- 12 J.-P. Boeuf, B. Chaudhury, and G. Q. Zhu, *Physical review letters* **104**, 015002 (2010).
- 13 N. Djermanova, D. Grozev, K. Kirov, K. Makasheva, A. Shivarova, and T. Tsvetkov, *Journal of applied physics* **86**, 738 (1999).
- 14 C. Roth, G. Oberbossel, E. Buitrago, R. Heuberger, and P. Rudolf von Rohr, *Plasma Processes and Polymers* **9** (2012).
- 15 M. Hundt, P. Sadler, I. Levchenko, M. Wolter, H. Kersten, and K. K. Ostrikov, *Journal of Applied Physics* **109**, 123305 (2011).
- 16 L. Boufendi, M. C. Jouanny, E. Kovacevic, J. Berndt, and M. Mikikian, *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**, 174035 (2011).
- 17 J. H. Kim, Y. H. Choi, and Y. S. Hwang, *Physics of Plasmas* **13**, 093501 (2006).

- ¹⁸ F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, and A. Ricard, *Surface and Coatings Technology* **174–175**, 8 (2003).
- ¹⁹ J. Park, I. Henins, H. W. Herrmann, G. S. Selwyn, J. Y. Jeong, R. F. Hicks, D. Shim, and C. S. Chang, *Applied Physics Letters* **76**, 288 (2000).
- ²⁰ C. Prokisch, A. M. Bilgic, E. Voges, J. A. C. Broekaert, J. Jonkers, M. van Sande, and J. A. M. van der Mullen, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **54**, 1253 (1999).
- ²¹ A. Rodero, M. C. Quintero, A. Sola, and A. Gamero, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **51**, 467 (1996).
- ²² M. D. Calzada, M. Moisan, A. Gamero, and A. Sola, *Journal of Applied Physics* **80**, 46 (1996).
- ²³ C. Chun-Ku and P. Jonathan, *Journal of Physics D: Applied Physics* **35**, 998 (2002).
- ²⁴ M. Christova, E. Castaños-Martinez, M. D. Calzada, Y. Kabouzi, J. M. Luque, and M. Moisan, *Appl. Spectrosc.* **58**, 1032 (2004).
- ²⁵ R. P. Cardoso, T. Belmonte, F. Kosior, G. Henrion, and E. Tixhon, *Thin Solid Films* **519**, 4177 (2011).
- ²⁶ R. P. Cardoso, T. Belmonte, G. Henrion, T. Gries, and E. Tixhon, *Journal of Applied Physics* **107**, 024909 (2010).
- ²⁷ T. Belmonte, T. Gries, R. P. Cardoso, G. Arnoult, F. Kosior, and G. Henrion, *Plasma Sources Science and Technology* **20**, 024004 (2011).
- ²⁸ J. Narayan, *Metallurgical and Materials Transactions A* **36**, 277 (2005).

- 29 P. Su, J. Hu, S. Cheng, L. Chen, and J. Liang, *Applied physics letters* **84**, 3480 (2004).
- 30 M. Moisan, Z. Zakrzewski, and R. Pantel, *Journal of physics D: Applied physics* **12**, 219 (1979).
- 31 Y. Kabouzi, M. Moisan, J. C. Rostaing, C. Trassy, D. Guerin, D. Keroack, and Z. Zakrzewski, *Journal of Applied Physics* **93**, 9483 (2003).
- 32 E. Castaños-Martínez, M. Moisan, and Y. Kabouzi, *J. Phys. D.* **42**, 012003 (2009).
- 33 E. Castaños-Martínez and M. Moisan, in *Expansion of contracted single rare-gas tubular discharges at atmospheric pressure*, Santa Clara, CA, 2009.
- 34 K. Burm, *Plasma Sources Science and Technology* **13**, 387 (2004).
- 35 J. Benedikt, K. Letourneur, M. Wisse, D. Schram, and M. van de Sanden, *Diamond and related materials* **11**, 989 (2002).
- 36 M. Guláš, C. S. Cojocar, F. Le Normand, and S. Farhat, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **28**, 123 (2008).
- 37 M. K. Hassan, B. K. Pramanik, and A. Hatta, *Japanese journal of applied physics* **45**, 8398 (2006).
- 38 G. Le Dû, N. Celini, F. Bergaya, and F. Poncin-Epaillard, *Surface and Coatings Technology* **201**, 5815 (2007).
- 39 C. Hollenstein, C. Deschenaux, D. Magni, F. Grangeon, A. Affolter, and A. Howling, (Elsevier, Amsterdam, 2000).
- 40 M. Moisan and J. Pelletier, *Physics of collisional plasmas* (Springer, 2012).

- 41 P. Supiot, C. Vivien, A. Granier, A. Bousquet, A. Mackova, D. Escaich, R. Clergereaux, P. Raynaud, Z. Stryhal, and J. Pavlik, *Plasma Processes and Polymers* **3**, 100 (2006).
- 42 M. T. Kim, *Thin Solid Films* **311**, 157 (1997).
- 43 F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli, and S. Martin, *Surface and Coatings Technology* **200**, 1855 (2005).
- 44 U. Lommatzsch and J. Ihde, *Plasma Processes and Polymers* **6**, 642 (2009).
- 45 A. Balamurugan, S. Kannan, and S. Rajeswari, *Materials Letters* **59**, 3138 (2005).
- 46 P. Kluson, P. Kacer, T. Cajthaml, and M. Kalaji, *Journal of Materials Chemistry* **11**, 644 (2001).
- 47 T. Lopez, J. A. Moreno, R. Gomez, X. Bokhimi, J. A. Wang, H. Yee-Madeira, G. Pecchi, and P. Reyes, *Journal of Materials Chemistry* **12**, 714 (2002).
- 48 T. Ivanova, A. Harizanova, and M. Surtchev, *Materials Letters* **55**, 327 (2002).
- 49 Y. Watanabe, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, R329 (2006).
- 50 E. Barna, B. Bommer, J. Kürsteiner, A. Vital, O. v. Trzebiatowski, W. Koch, B. Schmid, and T. Graule, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **36**, 473 (2005).
- 51 A. Vital, U. Klotz, T. Graule, R. Mueller, H. K. Kammler, and S. E. Pratsinis; *Vol. 102*, edited by Y. G. Gogotsi and I. V. Uvarova (Springer Netherlands, 2003), p. 203.

4.3 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'un POS en présence de HMDSO exhibe des bandes moléculaires de C_2 et des raies d'hydrogène ainsi qu'un continuum que nous ne retrouvons pas dans les plasmas de plus faibles densités de charges comme les DBD. Ceci nous laisse penser que, dans un POS, nous obtenons des taux de dissociation des précurseurs nettement supérieurs à ceux que l'on obtient dans les DBD, dans lesquelles le spectre d'émission optique ne présente que des raies d'Ar. Cependant, l'intensité des raies de C_2 et d'hydrogène diminue au cours du temps, ce qui a été attribué à une distribution de la densité électronique et de l'énergie des électrons, due notamment à la formation d'une couche $SiOCH_x$ conductrice sur les parois qui entrave la propagation de l'onde de surface. L'ajout d'oxygène dans la décharge d'Ar et de HMDSO conduit à la disparition de l'émission de C_2 et de l'hydrogène. Ceci résulte de la réactivité de l'oxygène qui entraîne la formation de composés volatils CO ou OH, produisant ainsi des structures d'oxyde de silicium diélectriques proches de celle du tube de la décharge. Par ailleurs, l'analyse des spectres d'émission en présence d'IPT ne présente que des raies de titane sans traces de carbone ni du continuum. L'analyse par MTE des structures organosiliciées obtenues dans le plasma Ar/HMDSO présente des nanostructures tubulaires voire même des nanostructures planaires. En présence d'O, ces structures deviennent circulaires de taille avoisinant les 50 nm. Des nanoparticules similaires ont été obtenues dans l'Ar/IPT, bien que les tailles étaient inférieures (20 nm).

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce mémoire de maîtrise était d'étudier la distribution axiale d'un plasma d'Ar entretenu à la pression atmosphérique et produit par la propagation d'une onde électromagnétique de surface. Nous avons aussi examiné les propriétés de tels plasmas en présence de précurseurs réactifs destinés à la synthèse de

matériaux. Nos résultats sont présentés sous la forme d'articles récemment soumis dans des journaux avec comité de lecture.

Dans le premier article, nous avons montré que le profil axial de l'intensité lumineuse change en fonction de la puissance injectée dans le système, ce qui constitue une différence notable par rapport à ce qui se passe dans les plasmas à pression réduite. Nous avons montré que cet effet était indépendant de la contraction du plasma et qu'il ne provenait pas d'un changement dans la cinétique de la décharge (relié à T_e et n_m), mais bien dans le dépôt de puissance de l'onde au plasma (profil de n_e similaire à celui de l'intensité lumineuse). De plus, la mesure azimutale du champ électrique nous a prouvé que le mode de propagation de l'onde électromagnétique de surface est bien à symétrie azimutale ($m=0$), comme nous devions nous y attendre d'après le critère $f \cdot R < 2\text{GHz} \cdot \text{cm}$. Ceci indique que la distribution axiale anormale de dépôt de puissance ne provient pas de modes de propagations supérieurs. Nous avons plutôt attribué ces variations axiales particulières de n_e à une réflexion de l'onde dans les forts gradients de densités en fin de colonne, un effet s'accroissant pour de faibles longueurs de plasmas.

Enfin, nous avons exposé dans le deuxième article notre étude spectroscopique des POS en présence de précurseurs organiques HMDSO et IPT. Nous avons été en mesure d'atteindre des taux de dissociation nettement plus importants que ceux obtenus avec les autres types de plasmas froids à la pression atmosphérique comme les DBD. Cependant, nous avons observé que le taux de dissociation diminuait en fonction du temps dû à la formation de poudres SiOCH conductrices sur les parois du tube à décharge, entravant ainsi la propagation de l'onde de surface. L'ajout d'oxygène dans le plasma nous a permis d'éliminer cet effet par la formation de poudres SiO_x et TiO_x aux propriétés diélectriques similaires à celles du tube. Enfin, pour les deux précurseurs HMDSO et IPT, nous avons noté que la taille des nanostructures synthétisées était inférieure à 100 nm.

Ce travail de maîtrise montre ainsi que les plasmas entretenus par des ondes électromagnétiques de surface à la pression atmosphérique représentent une

approche prometteuse pour la synthèse de matériaux et nanomatériaux. Plusieurs points mériteraient toutefois d'être abordés avec plus de profondeur pour exploiter le plein potentiel de tels plasmas, notamment la possibilité de générer des jets de plasmas étendus (plutôt que de simples décharges tubulaires). La physico-chimie du plasma en présence de poudres (plasmas poussiéreux) nécessiterait aussi d'être approfondie. Finalement, pour éviter la formation excessive de poudres, il pourrait être judicieux d'explorer la possibilité d'injecter les précurseurs dans la postdécharge spatiale ou temporelle plutôt que directement dans le plasma.

Bibliographie

1. Moisan, M. and J. Pelletier, *Physique des plasmas collisionnels: application aux décharges haute fréquence*. 2006: EDP sciences.
2. Calzada, M.D., et al., *Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure*. Journal of Applied Physics, 1996. **80**(1): p. 46-55.
3. Tendero, C., et al., *Atmospheric pressure plasmas: A review*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2006. **61**(1): p. 2-30.
4. Sola, A., M.D. Calzada, and A. Gamero, *On the use of the line-to-continuum intensity ratio for determining the electron temperature in a high-pressure argon surface-microwave discharge*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1995. **28**(6): p. 1099.
5. Castaños-Martínez, E., *Contraction et décontraction des décharges micro-ondes entretenues à la pression atmosphérique*. Ph.D. Université de Montréal, Canada, 2010.
6. Raizer Yu, P., *Gas discharge physics*, 1991, Berlin: Springer.
7. Lieberman, M.A. and A.J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*. 1994.
8. Fridman, A. and L.A. Kennedy, *Plasma physics and engineering*. 2004: Taylor & Francis.
9. Smirnov, B.M., *Physics of ionized gases*. 2008: Wiley-VCH.
10. Kabouzi, Y., et al., *Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure*. Journal of Applied Physics, 2002. **91**(3): p. 1008-1019.
11. Sáinz, A. and M. García, *Spectroscopic characterization of a neon surface-wave sustained (2.45 GHz) discharge at atmospheric pressure*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008. **63**(9): p. 948-956.
12. Kabouzi, Y., et al., *Modeling of atmospheric-pressure plasma columns sustained by surface waves*. Physical Review E, 2007. **75**(1): p. 016402.
13. Castaños-Martínez, E., M. Moisan, and Y. Kabouzi, *Achieving non-contracted and non-filamentary rare-gas tubular discharges at atmospheric pressure*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(1): p. 012003.
14. Martinez, E.C., et al., *Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction*. Physical Review E, 2004. **70**(6): p. 066405.
15. Kabouzi, Y., et al., *Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure*. Journal of applied physics, 2002. **91**(3): p. 1008-1019.
16. Lishev, S., A. Shivarova, and K. Tarnev, *Spatial distribution of the wave field of the surface modes sustaining filamentary discharges*. Journal of Applied Physics, 2008. **103**(1): p. 013304-013304-11.

17. Cardoso, R., et al., *Filamentation in argon microwave plasma at atmospheric pressure*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(9): p. 093306-093306-8.
18. Wagner, H.E., et al., *The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment*. Vacuum, 2003. **71**(3): p. 417-436.
19. Massines, F. and G. Gouda, *A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1998. **31**(24): p. 3411.
20. Jozef, R. and M.S. Daniel, *The transition from a filamentary dielectric barrier discharge to a diffuse barrier discharge in air at atmospheric pressure*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(4): p. 547.
21. Li, X.-C., et al., *Study on the transition from filamentary discharge to diffuse discharge by using a dielectric barrier surface discharge device*. Chinese Physics, 2007. **16**(10): p. 3016.
22. Naudé, N., et al., *Electrical model of an atmospheric pressure Townsend-like discharge (APTD)*. The European Physical Journal - Applied Physics, 2005. **29**(02): p. 173-180.
23. Gherardi, N. and F. Massines, *Mechanisms controlling the transition from glow silent discharge to streamer discharge in nitrogen*. Plasma Science, IEEE Transactions on, 2001. **29**(3): p. 536-544.
24. Chirokov, A., A. Gutsol, and A. Fridman, *Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges*. Pure and applied chemistry, 2005. **77**(2): p. 487-495.
25. Massines, F., et al., *Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure: diagnostics and modelling*. Surface and Coatings Technology, 2003. **174–175**(0): p. 8-14.
26. Schlüter, H. and A. Shivarova, *Advanced technologies based on wave and beam generated plasmas*. Vol. 67. 1999: Springer.
27. Margot-Chaker, J., et al., *Tube diameter and wave frequency limitations when using the electro magnetic surface wave in the $m=1$ (dipolar) mode to sustain a plasma column*. Journal of Applied Physics, 1989. **66**(9): p. 4134-4148.
28. Margot, J. and M. Moisan, *Characteristics of surface-wave propagation in dissipative cylindrical plasma columns*. Journal of plasma physics, 1993. **49**(03): p. 357-374.
29. Moisan, M. and Z. Zakrzewski, *Plasma sources based on the propagation of electromagnetic surface waves*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1991. **24**(7): p. 1025.
30. Ferreira, C., *A basic self-contained model of a plasma column sustained by a weakly damped surface wave*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1989. **22**(5): p. 705.
31. Ferreira, C.M., *Modelling of a low-pressure plasma column sustained by a surface wave*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1983. **16**(9): p. 1673.

32. Glaude, V.M.M., et al., *Axial electron density and wave power distributions along a plasma column sustained by the propagation of a surface microwave*. Journal of Applied Physics, 1980. **51**(11): p. 5693-5698.
33. Chaker, M. and M. Moisan, *Large-diameter plasma columns produced by surface waves at radio and microwave frequencies*. Journal of Applied Physics, 1985. **57**(1): p. 91-95.
34. Rakem, Z., P. Leprince, and J. Marec, *Modelling of a microwave discharge created by a standing surface wave*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1992. **25**(6): p. 953.
35. Moisan, M., Z. Zakrzewski, and R. Pantel, *The theory and characteristics of an efficient surface wave launcher (surfatron) producing long plasma columns*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1979. **12**(2): p. 219.
36. Bronkhorst, H.-T.B.V., *CEM controlled evaporator and mixer*. Instruction manual, 1989.
37. Griem, H.R., et al., *Stark Broadening of Neutral Helium Lines in a Plasma*. Physical Review, 1962. **125**(1): p. 177-195.
38. Torres, J., et al., *An easy way to determine simultaneously the electron density and temperature in high-pressure plasmas by using Stark broadening*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003. **36**(13): p. L55.
39. Luque, J.M., M.D. Calzada, and M. Sáez, *Experimental research into the influence of ion dynamics when measuring the electron density from the Stark broadening of the $H\alpha$ and $H\beta$ lines*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 2003. **36**(8): p. 1573.
40. Christova, M., et al., *Electron Density and Gas Temperature from Line Broadening in an Argon Surface-Wave-Sustained Discharge at Atmospheric Pressure*. Applied Spectroscopy, 2004. **58**(9): p. 1032-1037.
41. Yubero, C., M. Calzada, and M. Garcia, *Using the stark broadening of the $H\alpha$, $H\beta$ and $H\gamma$ lines for the measurement of electron density and temperature in a plasma at atmospheric pressure*. Journal of the Physical Society of Japan, 2005. **74**(8): p. 2249-2254.
42. Kepple, P. and H.R. Griem, *Improved Stark profile calculations for the hydrogen lines $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$, and $H\delta$* . Physical Review, 1968. **173**(1): p. 317.
43. Castaños-Martínez, E. and M. Moisan, *Absorption spectroscopy measurements of resonant and metastable atom densities in atmospheric-pressure discharges using a low-pressure lamp as a spectral-line source and comparison with a collisional-radiative model*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010. **65**(3): p. 199-209.

Annexe : Contributions de l'auteur

Pour aider les membres du jury à évaluer mon mémoire, cette annexe contient mes contributions aux deux articles présentés.

Article 1

(EP) A.Kilicaslan, F. Thouin, E. Castanos-Martinez, L. Stafford, and M. Moisan, **Anomalous axial distribution of power deposition in atmospheric-pressure plasma columns sustained by microwave electromagnetic fields**, soumis à Journal of Applied Physics.

Article 2**(EP) A. Kilicaslan**, V. Roy-Garofano, O. Levasseur, J. Profili, L. Stafford, M. Moisan, C. Côté and A. Sarkissian, **Formation dynamics of organosilicon and organotitanium nanopowders in microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure**, soumis à Journal of Physics D: Applied Physics and Nanostructures.

Pour l'article 1, F. Thouin et E. Castanos-Martinez ont effectué les premières mesures permettant d'illustrer le comportement anormal du profil axial de l'intensité lumineuse du plasma en fonction de la puissance. Par la suite, j'ai complété cette série de mesure en plus d'étudier la distribution axiale d'autres quantités telles que T_{exe} , n_e et n_m . J'ai également rédigé le premier jet de l'article qui a été complété par M. Moisan et L. Stafford.

Quant à l'article 2, j'ai mis au point le montage ainsi que les diagnostics de spectroscopie optique d'émission du plasma. L'ensemble des mesures de spectroscopie optique a été réalisé en collaboration avec le stagiaire V. Garofano. Les mesures de FTIR et de TEM ont été réalisées respectivement par O. Levasseur et J. Profili. J'ai également rédigé le premier jet de l'article qui a été complété par L. Stafford et M. Moisan.