



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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



THESE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Ecole doctorale : Energie Mécanique Matériaux

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présenté par

Magamou GUEYE

**CARACTERISATION PAR INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER DES
REACTIONS CHIMIQUES ENTRE POST-DECHARGES ET PRECURSEURS
ORGANOSILICIÉS : CAS DU 3-AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE (APTÉS)**

Soutenue le 04/04/2016 devant un jury composé de :

| | | |
|--------------------------------|---|-----------------------|
| Françoise MASSINES | Directeur de Recherche, PROMES, Perpignan | Rapporteur |
| Farzaneh AREFI-KHONSARI | Professeur, Université Marie Curie, Paris | Rapporteur |
| Mohammed BELMAHI | Professeur, Université de Lorraine, Nancy | Examineur |
| Patrice RAYNAUD | Directeur de Recherche, LAPLACE, Toulouse | Examineur |
| Thomas GRIES | Chargé de Recherche, IJL, Nancy | Co-directeur de Thèse |
| Thierry BELMONTE | Directeur de Recherche, IJL, Nancy | Directeur de Thèse |
| Cédric NOEL | Ingénieur de Recherche, IJL, Nancy | Invité |
| Simon BULOUE | Chercheur, LIST, Belvaux, Luxembourg | Invité |

(Institut Jean Lamour, UMR 7198, Parc de Saurupt- CS 50840, 54011 Nancy Cedex, France)

Dédicace

À la mémoire de mon cher père.

À ma chère mère qui n'a cessé de me combler par son amour et sa tendresse.

À mon épouse, pour avoir accepté tant de sacrifices durant ces derniers mois.

À mes sœurs et frères.

Remerciements

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail et qui ont fait de ces trois dernières années, une expérience unique et inoubliable.

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements à M. Eric GAFFET, Directeur de l'Institut Jean Lamour de m'avoir accepté dans son laboratoire.

Je souhaite exprimer mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, Thierry BELMONTE avec qui ce fut un réel plaisir de travailler. Je lui suis très reconnaissant pour le temps qu'il a consacré à mon travail, ses conseils précieux, son soutien, la confiance qu'il m'a accordée, le savoir qu'il a pu me transmettre au travers de nos nombreux échanges, mais aussi pour son enthousiasme pour la science et sa sympathie.

Je remercie également Thomas GRIES pour avoir accepté de codiriger cette thèse. Sa disponibilité, ses conseils, ses remarques pertinentes et surtout sa confiance m'ont été d'une grande aide. Merci encore Thomas.

Je n'oublie pas de remercier Cédric Noël pour son pragmatisme, son efficacité, ses conseils. Les analyses par spectroscopie d'émission et les fit des spectres rotationnelles qu'il a pu réaliser ont été d'une aide incontournable pour la bonne marche de cette thèse. Merci Cédric.

Je remercie aussi M. Patrick Choquet et M. Simon Bulou, pour leur collaboration, les échanges fructueux de leurs résultats, les analyses Auger et leurs expertises ont été une aide précieuse pour le bon déroulement de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements aux membres du jury pour avoir accepté de prendre du temps pour juger mon travail. Je remercie M. Mohammed Belmahi pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury, Mme Françoise Massines et Mme Arefi-Khonsari Farzaneh pour leur travail de rapporteur ainsi que M. Patrice Raynaud pour celui d'examineur de cette thèse.

J'exprime ma gratitude au Laboratoire International Associé, le LIA LIPES, une structure du CNRS, qui n'a ménagé aucun effort pour soutenir cette thèse.

Je tiens aussi à remercier vivement la Région Lorraine et l'Institut Carnot ICEEL pour leur soutien financier, car sans financement, cette thèse n'aurait pas pu être réalisée.

Je remercie tous les membres du centre de compétences en microscopie : M. Jaafar Ghanbaja pour les conseils, Mme Christine Gendarme pour la formation au MEB, Mme Sylvie Migot-Choux pour les analyses MET. Je remercie aussi M. Aurélien Renard pour les analyses XPS qui ont été déterminantes dans la conclusion de ce manuscrit.

Je remercie aussi les techniciens et les mécaniciens du laboratoire qui ont participé au bon déroulement de la thèse, je tiens à citer particulièrement Régis Peignier pour son savoir-faire et son efficacité.

Je remercie l'équipe 201 à savoir Francis Kosior, Grégory Marcos, Thierry Czerwiec, Gérard Henrion pour leur soutien et leur bonne humeur. Ils ont su me mettre à l'aise dans l'équipe dès mon arrivé.

Durant ces trois dernières années, j'ai pu partager de très bons moments avec mes collègues de bureau, des doctorants, post-doctorants, stagiaires et autres. Certains sont partis, d'autres en train de terminer. Je ne peux pas les citer tous ici mais je remercie tout particulièrement Ahmad, Ayman, Alexandre, Aurore, Abdallah, Duclair, Phillipe, Hiba, Olivier ...

Je terminerai par remercier ma famille au Sénégal et en France pour leur soutien sans faille depuis mes premiers pas à l'école jusqu'à maintenant, particulièrement à ma chère mère. Je dis également un grand merci à ma femme pour avoir été patiente avec moi durant mes longues absences.

*« Quand la mémoire va chercher du bois mort,
elle ramène le fagot qui lui plaît. »*
Birago DIOP, écrivain sénégalais 1906-1989

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 2 |
| Chapitre I : Cinétique d'interaction entre organométalliques et décharges (ou post-décharges) | 8 |
| I.1-Caractéristiques de la molécule 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) | 8 |
| I.2-Elaboration de polymères fonctionnalisés par des groupements amines | 10 |
| I.2.1-Fonctionnalisation de surfaces par plasma | 10 |
| I.2.2-Dépôt de polymères plasma..... | 11 |
| I.3-Dérivation chimique | 12 |
| I.3.1-Principe..... | 12 |
| I.3.2-Inconvénients de la dérivation chimique | 14 |
| I.4-Traitements en plasmas pulsés et rôle des post-décharges. | 14 |
| I.5-Notion de Post-décharge | 16 |
| I.6-Mélanges gazeux Ar-N₂ | 17 |
| I.6.1-Étude de la décharge micro-ondes Ar-N ₂ | 17 |
| I.6.1.1-Les processus électroniques | 18 |
| I.6.1.2-Les états vibrationnels de l'azote moléculaire | 19 |
| I.6.1.3-Les états radiatifs..... | 20 |
| I.6.1.4-Les états métastables | 23 |
| I.6.1.5-Les processus aux parois | 24 |
| I.6.1.6-Les processus d'auto-ionisation et la pink afterglow | 24 |
| I.6.1.7-La recombinaison à 3 corps | 25 |
| I.6.2-Étude de la post-décharge Ar-N ₂ | 26 |
| I.7-Mélanges gazeux Ar-O₂ | 27 |
| I.7.1-Etude de la décharge micro-ondes Ar-O ₂ | 27 |
| I.7.1.1-Les atomes d'oxygènes..... | 28 |
| I.7.1.2-Les états métastables | 28 |
| I.7.1.3-Les ions | 29 |
| I.7.2-Etude de la post-décharge Ar-O ₂ | 29 |
| I.7.2.1-L'ozone | 29 |
| I.7.2.2-Cas des états excités de l'oxygène moléculaire..... | 30 |
| I.7.2.3-Cas spécifique de O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) (bande atmosphérique) | 31 |
| I.7.2.4-Cas des états excités de l'oxygène atomique | 33 |
| I.8-Cinétique d'interaction entre organométalliques et décharge (ou post-décharges) | 33 |
| I.8.1-Décomposition de l'HMDSO..... | 34 |
| I.8.2-Décomposition de l'APTES | 39 |
| Chapitre II : Matériels et Techniques expérimentales | 48 |
| II.1-Le dispositif expérimental | 48 |
| II.1.1-Alimentation électrique | 49 |
| II.1.2-Système d'injection et d'évacuation des gaz | 50 |
| II.1.3-Le précurseur..... | 50 |
| II.2-Méthodes de caractérisation des réactions chimiques entre post-décharge et précurseur .. | 51 |
| II.2.1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR)..... | 52 |
| II.2.1.1-Principe | 52 |
| II.2.1.2-Appareillage et protocole | 53 |

| | |
|---|------------|
| II.2.2-Spectroscopie d'émission optique (SEO)..... | 54 |
| II.2.2.1-Transition vibrationnelle | 55 |
| II.2.2.2-Transition rotationnelle..... | 55 |
| II.2.2.3-Détermination de la température rotationnelle par simulation d'un spectre synthétique | 57 |
| II.2.3-Interférométrie micro-ondes | 58 |
| II.3-Synthèses de nanoparticules..... | 61 |
| II.3.1-Outils de caractérisation des nanoparticules synthétisées | 61 |
| II.3.1.1-Observation au microscope électronique à balayage (MEB)..... | 61 |
| II.3.1.2-Observation au microscope électronique en transmission (MET) | 62 |
| II.3.1.3-Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) | 63 |
| II.3.1.4-Spectroscopie d'électrons Auger (AES) | 64 |
| Chapitre III: Décomposition de l'APTES dans une post-décharge micro-ondes Ar-N₂ | 68 |
| III.1-Analyse par SEO de la post-décharge Ar-N₂ | 68 |
| III.1.1-Évolution spatiale de la transition N ₂ (B, v'=11 - A, v''=7) | 70 |
| III.1.2-Evolution temporelle de la transition N ₂ (B, v'=11 → A, v''=7) | 73 |
| III.1.3-Détermination de la vitesse du gaz | 74 |
| III.1.4-Détermination de la concentration des atomes d'azote [N]..... | 76 |
| III.1.5-Calcul de la concentration de N ₂ (B, v'=11 - A, v''=7) | 79 |
| III.1.6-Calcul de la concentration des métastables N ₂ (A) et N ₂ (C)..... | 80 |
| III.2-Décomposition de l'APTES dans une post-décharge Ar-N₂ | 82 |
| III.2.1-Analyse par SEO..... | 83 |
| III.2.1.1-Evolution temporelle des espèces émissives | 84 |
| III.2.1.2-Identification de l'espèce azotée qui réagit avec l'APTES. | 86 |
| III.2.2-Analyse par FTIR | 90 |
| III.2.2.3-Evolution des pics d'absorption en fonction des conditions opératoires | 94 |
| III.2.2.3.1-Influence de la pression..... | 94 |
| III.2.2.3.2-Influence du débit d'APTES..... | 96 |
| III.2.2.3.3-Influence du débit d'azote | 97 |
| III.2.3.-Mécanismes mis en jeu dans la création des espèces issues de la réaction entre APTES et post-décharge Ar-N ₂ | 99 |
| III.2.4-Rôle des impuretés..... | 102 |
| III.3-Synthèse des nanoparticules SiOCNH en post-décharge Ar-N₂..... | 104 |
| III.3.1-Analyse par MEB et par EDX..... | 105 |
| III.3.2-Analyse par MET..... | 106 |
| III.3.3-Analyse par FTIR | 106 |
| III.3.4-Analyse XPS et Auger..... | 109 |
| III.4-Conclusion | 112 |
| Chapitre IV : Décomposition de l'APTES dans la post-décharge d'un plasma micro-ondes Ar-O₂ en mode pulsé | 114 |
| IV.1-Evolution spatiale de la densité électronique | 115 |
| IV.1.1-Influence de la puissance sur la densité électronique. | 116 |
| IV.1.2-Influence du débit d'oxygène sur la densité électronique..... | 116 |
| IV.2-Etude par SEO de la post-décharge Ar-O₂..... | 117 |
| IV.2.1-Le système atmosphérique O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺)..... | 120 |
| IV.2.1.1-Estimation de la température de la post-décharge Ar-O ₂ | 120 |
| IV.2.1.2-Evolution spatiale de la concentration de O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺)..... | 121 |
| IV.2.1.3-Evolution temporelle de O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺)..... | 123 |
| IV.2.2-Calcul de la concentration des atomes d'oxygène O (³ P)..... | 125 |
| IV.2.2.1-Calcul de la concentration des atomes d'oxygène O (³ P) à partir de la concentration de O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) | 125 |
| IV.2.2.2-Calcul de la concentration des atomes d'oxygène O (³ P) par titrage NO..... | 127 |

| | |
|--|------------|
| IV.2.2.2.1-Deuxième étape : Intensité d'émission de NO ₂ (A) en fonction du débit de NO de titrage dans le mélange Ar-N ₂ | 128 |
| IV.2.2.2.2-Troisième étape : Intensité d'émission de NO ₂ (A) en fonction du débit de NO de titrage dans le mélange Ar-O ₂ | 129 |
| IV.3-Décomposition de l'APTES dans une post-décharge Ar-O₂ pulsée | 131 |
| IV.3.1-Analyse par SEO | 131 |
| IV.3.1.1-Estimation de la température du mélange APTES-Ar-O ₂ | 134 |
| IV.3.1.2-Evolution spatiale de la concentration de OH(A): influence des impuretés | 135 |
| IV.3.1.3-Origine des espèces CH(A), CN(B) et OH(A) | 137 |
| IV.3.1.3.1-Chimiluminescence de CH(A) | 137 |
| IV.3.1.3.2-Chimiluminescence de CN(B)..... | 138 |
| IV.3.1.3.3-Chimiluminescence de OH(A) | 139 |
| IV.3.1.4-Evolution temporelle des espèces..... | 140 |
| IV.3.1.5-Influence de la pression | 142 |
| IV.3.1.6-Évolution temporelle : effet du RC..... | 143 |
| IV.3.2-Analyse par FTIR..... | 145 |
| IV.3.2.1-Analyse du mélange APTES et post-décharge Ar-O ₂ pulsée | 145 |
| IV.3.2.2-Evolution des pics d'absorption en fonction du RC..... | 147 |
| IV.4-Synthèse de nanoparticules..... | 149 |
| IV.4.1-Analyse MEB..... | 150 |
| IV.4.2-Analyse par MET | 153 |
| IV.4.3-Analyse par FTIR..... | 154 |
| IV.4.4-Analyse par XPS..... | 157 |
| IV.4.5-Mécanismes mis en jeu dans la synthèse des nanoparticules | 159 |
| IV.5. Conclusion..... | 160 |
| Chapitre V : Etude de la cinétique de réaction de l'acétylène dans une post-décharge micro-ondes Ar-O₂ | 164 |
| V.1-Décomposition de C₂H₂ dans une post-décharge Ar-O₂ | 164 |
| V.1.1-Analyse par SEO | 164 |
| V.1.1.1-Origine des espèces CH(A), CH(B), OH et C ₂ | 166 |
| V.1.1.1.1-Chimiluminescence de CH(A) | 166 |
| V.1.1.1.2-Chimiluminescence de CH(B)..... | 167 |
| V.1.1.1.3-Chimiluminescence de OH(A) | 168 |
| V.1.1.1.4-Chimiluminescence de C ₂ | 169 |
| V.1.1.2-Estimation de la température du gaz | 171 |
| V.1.1.2.1-Cas du spectre rotationnel de CH(A) | 171 |
| V.1.1.2.2- Cas du spectre rotationnel de CH(B) | 172 |
| V.1.1.3-Discussion sur la structure rotationnelle des transitions de CH(A) et CH(B)..... | 173 |
| V.1.1.4-Evolution des espèces en fonction du débit d'oxygène | 176 |
| V.1.2-Analyse par FTIR..... | 177 |
| V.1.2.1-Effet du débit d'oxygène sur les pics d'absorption | 180 |
| V.2-Modélisation de l'écoulement du réacteur..... | 182 |
| V.2.1-Modélisation de l'écoulement du réacteur avec le tube d'injection du précurseur dans le même sens de l'écoulement des gaz | 182 |
| V.2.2- Modélisation de l'écoulement du réacteur avec le tube d'injection du précurseur dans le sens inverse de l'écoulement des gaz | 184 |
| Conclusion générale et perspectives | 192 |
| Annexe A : Dépôts de couches minces | 198 |
| I-Dispositif expérimental | 198 |
| II-Etude paramétrique | 199 |

| | |
|---|------------|
| II-1-Effet du mélange gazeux | 199 |
| II.2-Effet du rapport cyclique..... | 200 |
| III-Composition moléculaire des films : analyse par spectrométrie de masse | 201 |
| <i>Annexe B : Etude de la cinétique d'oxydation froide de l'acétylène</i> | 205 |
| <i>Références.....</i> | 223 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 1: Différentes conditions expérimentales utilisées dans la décomposition de l'HMDSO..... | 34 |
| Tableau 2 : Principales transitions observées par SEO dans les plasmas O ₂ /HMDSO [59] | 35 |
| Tableau 3 : Conditions expérimentales utilisées dans les trois mélanges gazeux (N ₂ pur, N ₂ -O ₂ et N ₂ -H ₂) [58]..... | 40 |
| Tableau 4 : Les différents modes de vibrations observés sur le dépôt de type polymère plasma selon la composition du gaz [58]. | 42 |
| Tableau 5 : Espèces émissives identifiées dans le mélange APTES et post-décharge [58]. | 43 |
| Tableau 6 : Conditions expérimentales retenues pour l'étude de la post-décharge Ar-N ₂ | 68 |
| Tableau 7: Conditions expérimentales utilisées pour le titage des atomes d'azote. | 79 |
| Tableau 8 : Liaisons présentes dans le spectre FTIR de l'APTES en présence (en gras) ou en absence de post-décharge Ar-N ₂ [92 à 104]. | 91 |
| Tableau 9: Conditions expérimentales. | 96 |
| Tableau 10 : Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse des nanoparticules..... | 105 |
| Tableau 11 : Liaisons présentes dans le spectre FTIR des nanoparticules..... | 107 |
| Tableau 12 : Pourcentage atomique des éléments présents dans les nanoparticules..... | 111 |
| Tableau 13 : Conditions expérimentales retenues pour l'étude de la post-décharge Ar-O ₂ | 118 |
| Tableau 14: Conditions expérimentales retenues pour la synthèse de nanoparticules.. | 149 |
| Tableau 15 : Différentes liaisons présentes dans les spectres FTIR des nanoparticules synthétisées avec un RC de 20%. [98,101,135]. | 155 |
| Tableau 16: Conditions expérimentales retenues pour la décomposition de C ₂ H ₂ dans Ar-O ₂ | 164 |
| Tableau 17 : Coefficients d'Einstein de la transition CH(B-X) (v' ¹ =0,v''=0)..... | 175 |
| Tableau 18 : Liaisons présentes dans le spectre FTIR de C ₂ H ₂ pur [157]. | 179 |
| Tableau 19: Conditions expérimentales retenues pour l'évolution spatiale des espèces..... | 186 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 : La molécule 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)..... | 9 |
| Figure 2 : Adhésion entre une monocouche d'APTES et un substrat métallique [13]. | 9 |
| Figure 3 : Étapes de la formation d'un polymère plasma..... | 12 |
| Figure 4 : Réaction de dérivation des groupements R-NH ₂ avec le TFBA, ajoutant trois atomes de fluor par groupement R-NH ₂ (illustrée ici sur un film de polyéthylène traité par plasma) [19]. | 13 |
| Figure 5 : Courbes d'énergie potentielle de l'azote moléculaire N ₂ [31]..... | 17 |
| Figure 6 : Spectre d'émission du premier système négatif N ₂ ⁺ (B) [34]..... | 21 |
| Figure 7 : Spectre d'émission du premier système positif N ₂ (B) [34]. | 21 |
| Figure 8 : Spectre d'émission du deuxième système positif N ₂ (C) [34]. | 22 |
| Figure 9 : Zones observées le long du tube à écoulement d'une décharge micro-ondes N ₂ pur [42]. | 26 |
| Figure 10 : Courbes d'énergie potentielle de l'oxygène moléculaire [46]..... | 28 |
| Figure 11 : Évolution des densités des espèces émissives du plasma RF en fonction du rapport des débits O ₂ /HMDSO à 0,13 mbar [59]. | 36 |
| Figure 12 : Spectres FTIR des plasmas HMDSO, TMS, TMOS et TEOS pour une pression de 3,2.10 ⁻³ mbar et une puissance de 50 W [60]. | 37 |
| Figure 13 : Evolution du Spectre FTIR d'un plasma O ₂ /HMDSO en fonction de la quantité d'HMDSO présente dans le mélange O ₂ /HMDSO [61]..... | 38 |
| Figure 14 : Spectres FTIR des films déposés en fonction du rapport O ₂ /HMDSO [61]. | 38 |
| Figure 15 : Spectres FTIR des polymères plasma obtenus à partir d'APTES dans une post-décharge N ₂ -H ₂ pour différents débits d'oxygène [58]..... | 41 |
| Figure 16 : Spectres FTIR des polymères plasma obtenus à partir d'APTES dans une post-décharge N ₂ -O ₂ pour différents débits d'hydrogène [58]. | 41 |
| Figure 17 : Évolution de l'intensité des espèces émissives dans le mélange APTES-N ₂ -H ₂ en fonction du débit d'hydrogène [58]. | 43 |
| Figure 18 : Évolution de l'intensité des espèces émissives dans le mélange APTES-N ₂ -O ₂ en fonction du débit d'oxygène [58]. | 44 |
| Figure 19 : Spectres FTIR des substrats de silicium fonctionnalisés et non fonctionnalisés [66]. | 45 |
| Figure 20 : Photographie du réacteur. | 48 |
| Figure 21 : Représentation schématique du réacteur. | 49 |
| Figure 22 : Le surfatron [68]. | 50 |
| Figure 23 : Système d'injection du précurseur..... | 51 |
| Figure 24 : Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH [69]. | 52 |

| | |
|--|----|
| Figure 25 : Spectromètre et microscope FTIR Agilent Cary série 680..... | 53 |
| Figure 26 : Décomposition des niveaux d'énergie de la molécule ou de l'ion en niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels. | 56 |
| Figure 27 : Détermination de la température rotationnelle à partir des bandes d'émission du système atmosphérique produit à partir de O ₂ (b) à 762 nm..... | 57 |
| Figure 28 : Principe de mesure du déphasage de l'onde [78]. | 60 |
| Figure 29 : Image de l'interféromètre micro-ondes. | 61 |
| Figure 30 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon..... | 62 |
| Figure 31 : Niveaux d'énergie en XPS [31]...... | 64 |
| Figure 32: Spectre d'émission dans une post-décharge Ar-N ₂ (P=20 mbar, P _w = 100 W, débit Ar =1050 Nccm, débit N ₂ = 100 Nccm)..... | 69 |
| Figure 33 : Détail des transitions de NO _β , NO _γ et du second système positif N ₂ (C) (P=20 mbar, P _w = 100 W, débit Ar =1050 Nccm, débit N ₂ = 100 Nccm). | 70 |
| Figure 34: Évolution spatiale de l'intensité de la transition N ₂ (B,v'=11-A,v''=7) en fonction de la position dans le tube. | 71 |
| Figure 35: Évolution temporelle de l'intensité de la transition N ₂ (B,v'=11-A,v''=7) à 580 nm pour z = 10 cm par rapport au point d'injection du précurseur. | 74 |
| Figure 36: Évolution temporelle de l'intensité de la transition N ₂ (B,v'=11-A,v''=7) à 580 nm sur des positions z = 10, 20, 25, 30, 35, 40 et 45 cm par rapport au point d'injection du précurseur. | 75 |
| Figure 37 : Évolution de la longueur de tube parcourue en fonction du temps. | 75 |
| Figure 38: Images de la zone de mélange entre le gaz titrant (Ar-1.4%NO) et la post-décharge (Q _{N₂} =100 Nccm, Q _{Ar} =1050 Nccm, P= 20 mbar, P _w = 100 W). a) avant introduction du mélange (Ar-NO), b) à faible débit du mélange (Ar-NO), c) et à fort débit du mélange (Ar-NO)..... | 78 |
| Figure 39: Evolution des intensités I(N ₂ , 580nm), I(NO ₂) et I(NO _β) en fonction du débit du mélange Ar-1,4%NO ajouté à la post-décharge. | 78 |
| Figure 40 : Distribution vibrationnelle des espèces identifiées dans la post-décharge Ar-N ₂ en concentrations absolues. | 82 |
| Figure 41: Image de l'injection de l'APTES dans la post-décharge Ar-N ₂ (P = 20 mbar, P _w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit N ₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm)..... | 83 |
| Figure 42 : Spectre d'émission du mélange APTES - post-décharge N ₂ -Ar (P = 20 mbar, P _w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm débit N ₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm)..... | 83 |
| Figure 43 : Distribution vibrationnelle des concentrations des espèces identifiées dans le mélange APTES-Ar-N ₂ | 84 |

| | |
|---|-----|
| Figure 44: Evolution temporelle des concentrations de $N_2(B, v'=11)$ avec et sans APTES ($P = 20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $N_2 = 100$ Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm)..... | 84 |
| Figure 45: Evolution temporelle des concentrations de CN(B) à 388 nm et de CH(A) à 431 nm ($P = 20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $N_2 = 100$ Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm)..... | 85 |
| Figure 46 : Évolution temporelle de la concentration de N et $N_2(A)$ avec et sans APTES dans la post-décharge. | 87 |
| Figure 47 : Spectre infrarouge du mélange APTES–Ar– N_2 (courbe noire) et de l'APTES pur (courbe rouge), entre 500 et 1700 cm^{-1} (résolution 2 cm^{-1} , $P = 20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $N_2 = 100$ Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm)..... | 93 |
| Figure 48 : Spectre infrarouge du mélange APTES–Ar– N_2 (courbe noire) et de l'APTES pur (courbe rouge), entre 1700 et 2600 cm^{-1} (résolution 2 cm^{-1} , $P = 20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $N_2 = 100$ Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm)..... | 93 |
| Figure 49: Spectre infrarouge du mélange APTES–Ar– N_2 (courbe noire) et de l'APTES pur (courbe rouge), entre 2600 et 4000 cm^{-1} (résolution 2 cm^{-1} , $P = 20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $N_2 = 100$ Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm)..... | 94 |
| Figure 50: Evolution des bandes d'absorption de CH en fonction de la pression (débit APTES = 0,13 Nccm)..... | 95 |
| Figure 51: Evolution des bandes d'absorption de CH (entre 2800 et 3000 cm^{-1}) en fonction de la pression (débit APTES = 0,13 Nccm)..... | 95 |
| Figure 52 : Spectres comparatifs du mélange APTES–Ar– N_2 pour quatre valeurs du débit d'APTES ($P = 20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $N_2 = 100$ Nccm)..... | 96 |
| Figure 53 : Evolution des pics d'absorption de CH, Si-O-C, CO, CN et HCN en fonction du débit d'APTES ($P = 20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $N_2 = 100$ Nccm)..... | 97 |
| Figure 54: spectres comparatifs du mélange APTES–Ar– N_2 pour trois valeurs du débit d'azote dans le plasma ($P = 20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm)..... | 98 |
| Figure 55: Evolution des pics d'absorption en fonction du débit d'azote ($P = 20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm)..... | 98 |
| Figure 56 : Évolution temporelle de la concentration en $N_2(B, v'=11)$ pour différents débits d' O_2 ($P = 20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $N_2 = 100$ Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm)..... | 103 |
| Figure 57 : Évolution de l'intensité de NO_β en fonction du débit d'oxygène..... | 103 |
| Figure 58 : a) Micrographie d'un agrégat de nanoparticules et b) spectre EDX associé ($P = 20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $N_2 = 100$ Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm, temps de traitement = 2 heures)..... | 105 |

| | |
|---|-----|
| Figure 59: Micrographie MET d'un ensemble de particules (a), cliché de diffraction des particules (b), distribution en taille des particules (c)..... | 106 |
| Figure 60: Spectre FTIR des nanoparticules synthétisées..... | 107 |
| Figure 61 : Désommission des pics avec des profils Gaussiens entre 1250 et 1800 cm^{-1} | 108 |
| Figure 62 : Spectres XPS des nanoparticules recueillies sur un substrat en aluminium (C1s, N1s, Si2p et O1s)..... | 110 |
| Figure 63 : Mesures Auger des profils en profondeur sur un agglomérat de particules (C KL ₁ , N KL ₁ , O KL ₁ , Si KL ₁ et Al KL ₁)..... | 111 |
| Figure 64: Evolution spatiale de la densité électronique en fonction de la position dans le plasma (0 cm correspond à la transition plasma-post-décharge où n_e atteint la densité critique)..... | 115 |
| Figure 65 : Évolution de la densité électronique en fonction de la puissance injectée à la transition plasma-post-décharge (position =0 cm, P=20 mbar, débit Ar =1050 Nccm, débit d'oxygène 10 Nccm)..... | 116 |
| Figure 66 : Évolution de la densité électronique en fonction du débit d'oxygène (P=20 mbar, $P_w = 150$ W, débit Ar =1050 Nccm)..... | 117 |
| Figure 67 : Spectre d'émission dans la post-décharge Ar-O ₂ mesuré à 10 cm du point d'injection du précurseur (réseau 1800 traits, P = 15 mbar, $P_w = 250$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm)..... | 118 |
| Figure 68 : Spectre des bandes d'émission du système atmosphérique O ₂ ($b^1\Sigma_g^+$) en post-décharge Ar-O ₂ mesuré à 10 cm en aval du point d'injection du précurseur (réseau 1800 traits, P = 15 mbar, $P_w = 250$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm)..... | 119 |
| Figure 69 : Spectre de la ligne verte à 557,7 nm en post-décharge Ar-O ₂ mesuré à 10 cm du point d'injection du précurseur (réseau 1800 traits, P = 15 mbar, $P_w = 250$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm)..... | 119 |
| Figure 70 : Comparaison d'un spectre simulé et d'un spectre expérimental du système atmosphérique de O ₂ ($b^1\Sigma_g^+$) dans une post-décharge Ar-O ₂ | 121 |
| Figure 71 : Évolution spatiale de la concentration de la transition O ₂ ($b^1\Sigma_g^+$) en fonction de la position dans le tube..... | 122 |
| Figure 72 : Évolution temporelle de la bande atmosphérique O ₂ ($b^1\Sigma_g^+$) à 762 nm pour z = 5, 10, 15 et 20 cm en aval du point d'injection du précurseur..... | 124 |
| Figure 73 : Décalage temporel de l'apparition de la bande atmosphérique dans la post-décharge par rapport à la décharge, en fonction de la position dans le tube..... | 125 |
| Figure 74 : Évolution de l'intensité de NO ₂ en fonction du débit de NO de titrage (P = 20 mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit N ₂ = 100 Nccm)..... | 128 |

| | |
|---|-----|
| Figure 75 : Évolution de l'intensité de NO ₂ en fonction du débit de NO de titrage (P = 15 mbar, P _w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm). | 130 |
| Figure 76 : Spectre d'émission optique de la post-décharge Ar-O ₂ -APTES mesuré à 10 cm du point d'injection du précurseur (réseau 100 traits, P = 15 mbar, P _w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm). | 132 |
| Figure 77 : Spectre d'émission de OH(A) à 306 nm mesuré à 10 cm du point d'injection du précurseur (réseau 1800 traits, P = 15 mbar, P _w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm). | 133 |
| Figure 78 : Spectre d'émission de CH(A) à 431 nm mesuré à 10 cm du point d'injection du précurseur (réseau 1800 traits, P = 15 mbar, P _w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm). | 133 |
| Figure 79: Spectre d'émission de CN(B) à 388 nm mesuré à 10 cm du point d'injection du précurseur (réseau 1800 traits, P = 15 mbar, P _w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm). | 134 |
| Figure 80 : Comparaison d'un spectre simulé et d'un spectre expérimental de OH dans le mélange APTES-Ar-O ₂ . | 135 |
| Figure 81 : Évolution spatiale de la concentration de OH(A) dans la post-décharge Ar-O ₂ avec ou sans APTES en fonction de la position le long de l'écoulement. | 136 |
| Figure 82 : Évolution spatiale de la concentration de OH(A) produit par la réaction entre l'APTES et la post-décharge Ar-O ₂ en fonction de la position le long de l'écoulement. | 137 |
| Figure 83: Evolution temporelle des transitions dues à CH(A), CN(B) et OH(A) et du pulse normalisé (RC = 60%, P = 15 mbar, P _w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm). | 141 |
| Figure 84: Evolution temporelle de OH(A) en fonction de la pression (RC = 60%, P _w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm). | 142 |
| Figure 85: Évolution de l'intensité du pic de OH(A) à la fin de la décharge en fonction de la pression (RC = 60%, P _w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm). | 143 |
| Figure 86 : Évolution temporelle des espèces en fonction du RC : a) OH(A), b) CN(B), c) CH(A) (P = 15 mbar, P _w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm). | 144 |
| Figure 87: Evolution des espèces CN(B), CH(A) et OH(A) pris au milieu du plateau en fonction du RC (P = 15 mbar, P _w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm). | 145 |
| Figure 88 : Spectre infrarouge du mélange APTES-Ar-O ₂ (courbe noire) et de l'APTES pur (courbe rouge) entre 500 et 1700 cm ⁻¹ (résolution 2 | |

| | |
|---|-----|
| cm ⁻¹ , P = 15 mbar, P _w = 250 W, RC = 40 %, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm)..... | 146 |
| Figure 89 : Spectre infrarouge du mélange APTES–Ar–O ₂ (courbe noire) et de l'APTES pur (courbe rouge) entre 1700 et 2500 cm ⁻¹ (résolution 2 cm ⁻¹ , P = 15 mbar, P _w = 250 W, RC = 40 %, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm)..... | 146 |
| Figure 90 : Spectre infrarouge du mélange APTES–Ar–O ₂ (courbe noire) et de l'APTES pur (courbe rouge) entre 2600 et 4000 cm ⁻¹ (résolution 2 cm ⁻¹ , P = 15 mbar, P _w = 250 W, RC = 40 %, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm)..... | 147 |
| Figure 91 : Evolution des spectres infrarouge du mélange APTES–Ar–O ₂ en fonction du RC (résolution 8 cm ⁻¹ , P = 15 mbar, P _w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm). | 148 |
| Figure 92 : Evolution des pics d'absorption des molécules en fonction du RC (P = 15 mbar, P _w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm)..... | 148 |
| Figure 93: a) Images MEB des nanoparticules synthétisées avec une décharge en régime continu pendant 30 min, b) analyse EDX correspondante. | 150 |
| Figure 94: Images MEB des nanoparticules synthétisées avec des RC de 20, 30, 60 et 70% pendant 2h. | 151 |
| Figure 95: Analyses EDX de nanoparticules synthétisées avec un RC de 60% pendant 2h. | 152 |
| Figure 96 : Analyses EDX de nanoparticules synthétisées avec un RC de 70% pendant 2h. | 152 |
| Figure 97 : Micrographies MET des nanoparticules synthétisées avec des RC de 20, 30, 60 et 70% pendant 2h. | 153 |
| Figure 98 : Spectre FTIR des nanoparticules synthétisées en phase gazeuse avec un RC de 20%. Domaine infrarouge (750–3750 cm ⁻¹)..... | 155 |
| Figure 99 : Désomation des pics avec des profils Gaussiens entre 800 et 1800 cm ⁻¹ | 156 |
| Figure 100 : Spectres FTIR des nanoparticules synthétisées avec des RC de 20, 30, 50, 60 et 70%. Domaine infrarouge (750-3750 cm ⁻¹)..... | 157 |
| Figure 101 : Spectres XPS des nanoparticules synthétisées avec des RC de 20, 50 et 70% et recueillies sur un substrat en aluminium (pics : C1s, N1s, Si2p et O1s)..... | 158 |
| Figure 102 : Photographie de la zone d'injection de C ₂ H ₂ dans une post-décharge Ar–O ₂ (P = 20 mbar, P _w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 10 Nccm, débit C ₂ H ₂ = 3,4 Nccm)..... | 165 |
| Figure 103 : Spectre d'émission optique de la post-décharge C ₂ H ₂ –Ar–O ₂ mesuré à 10 cm du point d'injection du précurseur (réseau 1800 traits, P = 20 mbar, P _w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 10 Nccm, débit C ₂ H ₂ = 3,4 Nccm)..... | 165 |
| Figure 104 : Spectre de la bande d'émission de CH(A)..... | 166 |

| | |
|--|-----|
| Figure 105 : Spectre de la bande d'émission de CH(B)..... | 167 |
| Figure 106 : Spectre de la bande d'émission de OH(A). | 168 |
| Figure 107 : Spectre des bandes d'émission du système de Swan de C ₂ à 512 et à 516 nm..... | 169 |
| Figure 108 : Comparaison entre un spectre simulé et un spectre expérimental de la bande d'émission de CH(A). | 171 |
| Figure 109 : Comparaison d'un spectre simulé à deux températures et d'un spectre expérimental de la bande d'émission de CH(A). | 172 |
| Figure 110 : Comparaison entre le spectre simulé à T = 450 K et le spectre expérimental de la bande d'émission de CH (B)..... | 173 |
| Figure 111 : A gauche : diagramme d'énergie de CH []. A droite : Spectres indexés des transitions étudiées [128]. | 174 |
| Figure 112 : Tracé de Boltzmann d'après Couris <i>et al.</i> [154]..... | 174 |
| Figure 113 : Durée de vie radiative en fonction des niveaux rotationnels [156]. | 176 |
| Figure 114 : Évolution de la concentration des espèces en fonction du débit d'oxygène mesuré à 10 cm en aval du précurseur (P = 20 mbar, P _w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit C ₂ H ₂ = 3,4 Nccm)..... | 177 |
| Figure 115 : Spectre FTIR de C ₂ H ₂ pur (résolution 2 cm ⁻¹ , P = 20 mbar). | 178 |
| Figure 116 : Spectres infrarouge du mélange C ₂ H ₂ -Ar-O ₂ (courbe rouge) et de C ₂ H ₂ pur (courbe noire), entre 600 et 2000 cm ⁻¹ (résolution 2 cm ⁻¹ , P = 20 mbar, P _w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 10 Nccm, débit C ₂ H ₂ = 3,4 Nccm)..... | 179 |
| Figure 117 : Spectres infrarouge du mélange C ₂ H ₂ -Ar-O ₂ (courbe rouge) et de C ₂ H ₂ pur (courbe noire), entre 2000 et 3500 cm ⁻¹ (résolution 2 cm ⁻¹ , P = 20 mbar, P _w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 10 Nccm, débit C ₂ H ₂ = 3,4 Nccm)..... | 180 |
| Figure 118 : Spectre FTIR du mélange C ₂ H ₂ -Ar-N ₂ (résolution 4 cm ⁻¹ , P = 20 mbar, P _w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit C ₂ H ₂ = 3,4 Nccm). | 181 |
| Figure 119 : Évolution des pics d'absorption en fonction du débit d'O ₂ (P = 20 mbar, P _w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit C ₂ H ₂ = 3,4 Nccm). | 181 |
| Figure 120 : Méthode de mesure des évolutions spatiales des espèces. | 182 |
| Figure 121 : Évolution spatiale de la concentration des espèces (expérience 1, P = 20 mbar, P _w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm débit O ₂ = 10 Nccm, débit C ₂ H ₂ = 3,4 Nccm)..... | 183 |
| Figure 122 : Évolution spatiale des concentrations de OH et CH(A) : modèle et expérience 1..... | 183 |
| Figure 123 : Image de l'écoulement du gaz en fonction du débit d'argon injecté. | 185 |
| Figure 124 : Image de l'écoulement du mélange C ₂ H ₂ -Ar-O ₂ en présence d'un scotch en aluminium sur les parois du tube..... | 186 |

| | |
|--|-----|
| Figure 125 : Évolution spatiale de la concentration de CH(A) (expérience 2, P = 20 mbar, P _w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 10 Nccm, débit C ₂ H ₂ = 3,4 Nccm)..... | 186 |
| Figure 126 : Évolution spatiale de la concentration de CH(B, OH et C ₂ (expérience 2, P = 20 mbar, P _w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O ₂ = 10 Nccm, débit C ₂ H ₂ = 3,4 Nccm)..... | 187 |
| Figure 127 : Évolution spatiale des concentrations de OH et CH(A) : modèle et expériences 1 et 2. | 188 |

Introduction générale

Introduction générale

La fonctionnalisation de surfaces par des groupements chimiques spécifiques comme des hydroxyles, carboxyles ou amines présente un intérêt majeur pour contrôler ou modifier les propriétés de surface des matériaux. Ainsi, la fonctionnalisation de surface par des amines primaires ($-NH_2$) est particulièrement recherchée. En effet, des surfaces dotées de tels groupements ont démontré leur capacité à fixer des molécules bioactives [1], à favoriser la croissance cellulaire ou encore à améliorer la biocompatibilité des matériaux et des implants [2,3]. Dans ces applications, les amines servent d'agent de liaison entre la surface du substrat et la molécule bioactive. Ces surfaces fonctionnalisées par des amines sont également très prometteuses pour le renforcement de l'adhésion des polymères [4] et dans le domaine dentaire [5].

Ce travail s'inscrit directement dans un projet de recherche global développé dans le cadre du Laboratoire International Associé, le LIA LIPES (pour Laboratoire sur les Interactions Plasma Extrême Surface), entre l'Institut Jean Lamour et le Luxembourg Institute of Science and Technology (LIST) à Belvaux au Luxembourg. L'objet de cette collaboration porte principalement sur le développement de couches fonctionnelles sur substrats métalliques par plasma. Il s'agit de trouver des conditions d'adhésion réversible avec des matériaux d'intérêt pour la métallurgie. Pour ce faire, l'étude a été scindée en deux parties : une partie sur la croissance de couches minces par dépôt chimique en phase vapeur assisté par des post-décharges qui est réalisée au LIST et une partie sur le diagnostic de la phase gazeuse et la synthèse de nanoparticules réalisée à l'IJL sur ce même procédé, partie qui constitue l'objet de cette thèse. Il s'agira donc de décrire la fonctionnalisation à basse pression de substrats de silicium par des molécules d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) en post-décharge, pulsé ou non. Et en voici les raisons.

La polymérisation plasma est un procédé original permettant de créer des groupements fonctionnels sur une large gamme de matériaux, à basse température. Ce procédé permet d'obtenir des dépôts de très bonnes qualités, avec une grande adhérence sur de nombreux substrats. Par ailleurs, en modifiant les conditions de synthèse (pression, puissance, débits et nature des gaz), il est possible de contrôler et/ou de modifier la composition des films déposés, ce qui rend cette technique nettement plus flexible que les procédés en phase liquide. Néanmoins, elle présente l'inconvénient majeur de dissocier fortement les précurseurs et

d'éliminer les groupes fonctionnels pour lesquels ces précurseurs ont été choisis. Cela résulte de ce que la distribution en énergie des électrons dans un plasma ne permet pas en général d'être suffisamment sélectif dans les processus de dissociation du précurseur. C'est la raison pour laquelle les études les plus récentes s'orientent vers l'utilisation de post-décharges ou de plasmas pulsés qui favorisent la sélectivité des processus de dissociation en contrôlant la distribution en énergie des électrons, voire en supprimant totalement le rôle des électrons au profit des radicaux, comme nous aurons l'occasion de l'expliquer en détail.

L'objectif principal de notre étude est donc d'obtenir la rétention la plus élevée possible de groupements $-NH_2$ dans des revêtements formés par un procédé plasma en post-décharge, pulsé ou non. L'APTES contient trois groupes éthoxysilanes et une fonction propylamine. Cette molécule dispose donc d'un groupe $-NH_2$ pour assurer la liaison avec les molécules bioactives à l'interface avec l'air et d'une structure $Si-(O-C_2H_5)_3$ susceptible de former un polymère organosilicié dont on sait par ailleurs qu'il permet une adhésion forte sur les métaux. L'étude des nanoparticules synthétisées lors des étapes de dépôt nous fournira également des éléments précieux sur les mécanismes réactionnels mis en jeu en phase gazeuse. Les rôles respectifs de l'azote et de l'oxygène seront étudiés successivement. En effet, si l'azote semble être un gaz de référence pour conserver les fonctions amines, le choix de l'oxygène est tout aussi pertinent en raison de la réactivité particulière qu'il présente vis-à-vis de l'APTES sur des temps de l'ordre de la milliseconde, comme nous aurons l'occasion de le montrer ultérieurement.

Si la compréhension des premiers stades de croissance de ces couches et particules fonctionnalisées est essentielle pour améliorer l'adhésion des films sur les substrats, il est également nécessaire de maîtriser la composition chimique de ces matériaux avec l'introduction d'éventuels gradients de composition en fonction de leur épaisseur, afin de contrôler leurs propriétés finales, en particulier pour optimiser les interactions avec des molécules bioactives. Pour cela, une compréhension fine des cinétiques de réactions homogènes et hétérogènes des précurseurs de dépôt en milieu réactif s'avère nécessaire. Si l'équipe ESPRITS (Expériences et Simulations des Plasmas Réactifs - Interaction plasma-surface et Traitement des Surfaces) est connue pour ses compétences en spectroscopie d'émission optique, elle a choisi pour cette thèse d'utiliser une technique supplémentaire d'analyse *in situ* de la phase gazeuse : la spectroscopie d'absorption infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR). Ces outils complémentaires ont permis d'obtenir des informations essentielles sur la post-décharge et les phénomènes de dissociation en phase gazeuse.

Il est aujourd'hui très difficile de savoir si, à partir de précurseurs contenant des amines primaires, les traitements plasmas permettent de conserver les fonctions amines. Leur dosage est en effet particulièrement difficile en ce sens qu'il convient de suivre une méthodologie stricte pour assurer un dosage précis. Les méthodes classiques pour quantifier les amines primaires sur une surface, comme la dérivation au trifluorométhylbenzaldéhyde (TFBA) sont sujettes à controverse [6]. De plus, les polymères plasma, outre les fonctions amines qu'ils peuvent contenir, renferment également des radicaux libres (OH, CN, H, RO₂ etc.) capables de fixer les bactéries. Cet aspect a été clairement démontré dans les travaux de M. Bilek [7]. Il n'est donc pas toujours simple d'associer un comportement spécifique vis-à-vis d'une bactérie à une fonction ou à un radical donné. Déterminer convenablement le devenir de groupements chimiques d'intérêt lors d'un traitement plasma est donc un aspect essentiel.

En raison de ce qui précède, le manuscrit a été organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est une étude bibliographique portant sur les dépôts de polymères plasmas. Outre la justification du choix du précurseur et du procédé de dépôt, ce chapitre visera à mettre en exergue les questions de fond qui se posent lors de la mise en œuvre d'un tel traitement de surface.

Le second chapitre décrira les matériels et méthodes employés au cours de cette thèse. Nous présenterons en premier tout ce qui a trait au dispositif expérimental. Les outils de diagnostics tels que la spectroscopie d'émission et la spectroscopie d'absorption infra-rouge à transformée de Fourier seront ensuite décrits. Enfin, les différentes techniques de caractérisations des nanomatériaux étudiés seront présentées succinctement.

Le troisième chapitre portera sur l'étude de la réactivité entre une post-décharge Ar-N₂ et l'APTES. Nous montrerons notamment comment les espèces actives de la post-décharges (N, N₂(X, v), N₂(A), etc.) interviennent dans la dissociation de l'APTES. Nous verrons quelles conséquences cela implique sur la formation de nanoparticules de polymère plasma formées à partir d'APTES.

Le quatrième chapitre s'intéressera au rôle des espèces actives dans une post-décharge Ar-O₂ sur l'APTES, mais en mode pulsé. L'objectif de cette partie est tout autant de comprendre les mécanismes de dissociation de l'APTES que d'expliquer comment ils évoluent en fonction du rapport cyclique retenu. Là aussi, les conséquences sur les nanoparticules formées seront explicitées.

Le dernier chapitre portera sur l'étude spécifique de l'interaction entre une post-décharge Ar-O₂ et l'acétylène. Il visera à établir les conditions d'une étude fine des mécanismes

d'interaction dans le cas d'un précurseur dont la réactivité est particulièrement bien connue. Le rôle de l'hydrodynamique du gaz y sera plus spécifiquement étudié. Il s'agira en effet de poser les bases d'une approche plus aboutie qui serait basée sur une résolution temporelle par FTIR.

Enfin, les conclusions majeures des travaux rapportés dans ce manuscrit seront établies et les principales perspectives que nous envisageons seront finalement présentées.

Chapitre I

Cinétique d'interaction entre organométalliques et décharges (ou post-décharges)

Chapitre I : Cinétique d'interaction entre organométalliques et décharges (ou post-décharges)

L'objectif de ce chapitre est de placer notre travail dans son contexte et d'introduire différentes notions utiles pour la suite de l'étude. Une présentation sera faite sur le choix du précurseur utilisé : le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), les décharges plasma micro-ondes à pression réduite, leurs post-décharges et leurs applications. Une discussion sera menée sur le choix du milieu réactif, à savoir la post-décharge, et plus particulièrement ses avantages par rapport au plasma. Enfin, une présentation des résultats des principaux travaux antérieurs relatifs aux interactions entre post-décharges et précurseurs organométalliques sera faite avec une attention particulière pour le cas de l'APTES.

I.1-Caractéristiques de la molécule 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)

De nombreux précurseurs sont disponibles pour le dépôt de couches minces fonctionnalisées par des groupements amines. Par exemple, les alkylamines sont largement utilisées [8] et plus particulièrement l'allylamine [2,3]. Comme il s'agit d'une molécule insaturée, elle permet une polymérisation plasma à faible puissance, ce qui entraîne le dépôt de films minces présentant une concentration importante de fonctions NH_2 . Toutefois, les monomères amino-alcoxysilanes sont généralement plus intéressants pour certaines applications comme par exemple pour les revêtements bi-fonctionnels permettant une amélioration de l'adhésion métal-polymère [4]. Dans ce cas, les groupements alcoxyles peuvent réagir avec les groupements hydroxyles présents à la surface des métaux oxydés (ou du verre), formant ainsi des liaisons covalentes de type -MO-Si . En plus de ces propriétés bi-fonctionnelles liées à la présence de groupements amines primaires et alcoxyles, les films déposés à partir de précurseurs amino-alcoxysilanes peuvent également se comporter comme des couches barrière. En effet, les revêtements à base de composés organosiliciés offrent une bonne protection contre la corrosion pour l'ensemble des substrats métalliques [9,10].

Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier un précurseur amino-alcoxysilane spécifique : le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). L'APTES est une molécule composée d'un atome de silicium entouré de trois groupements éthoxyles ($\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$) et d'une chaîne linéaire de carbone avec une terminaison amine ($\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) (figure 1). Parmi les différents précurseurs amino-alcoxysilanes, le choix s'est orienté sur l'APTES car cette molécule

contient trois groupes éthoxysilanes, ce qui devrait favoriser l'adhésion polymère-substrat (oxydes métalliques ou verre). De plus, la présence de ces trois groupements éthoxyles peut favoriser une réticulation latérale du film synthétisé. Ainsi, l'APTES peut réagir non seulement avec les radicaux OH présents sur les surfaces métalliques mais aussi avec les groupes actifs d'autres molécules d'APTES de manière à former un réseau polymérisé (figure 2) [11,12].

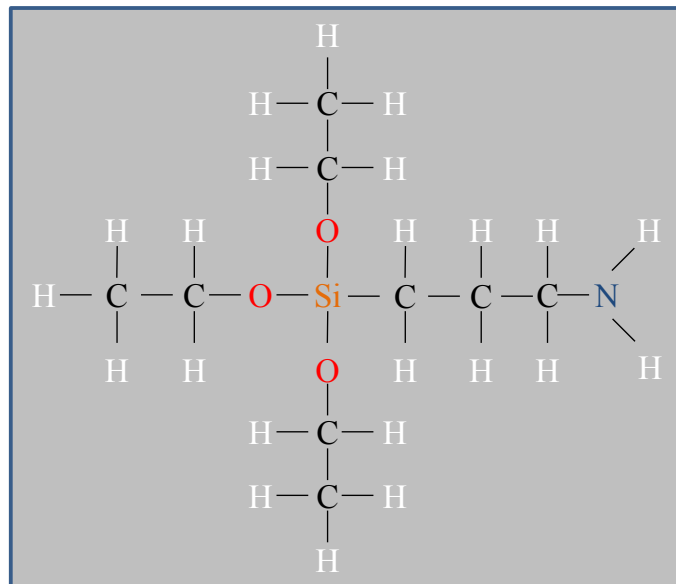


Figure 1 : La molécule 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

Les principaux avantages de l'utilisation de l'APTES sont son faible coût, sa stabilité chimique et sa pression de vapeur saturante élevée à température ambiante.

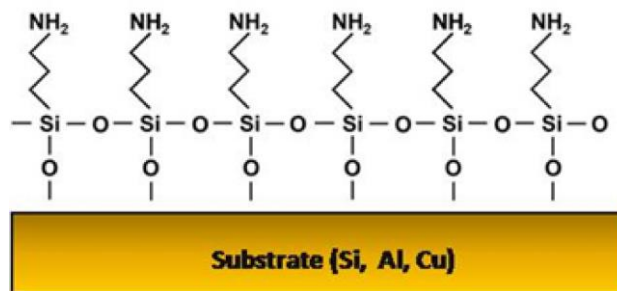


Figure 2 : Adhésion entre une monocouche d'APTES et un substrat métallique [13].

L'APTES se présente sous forme d'un liquide transparent à partir duquel la vapeur est extraite de manière contrôlée. La pression partielle de l'APTES a été déterminée en utilisant la formule de la loi d'Antoine (équation 1) dont les coefficients ont été calculés à partir des données expérimentales obtenues grâce à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

$$\text{Log}_{10}\left(\frac{P_s}{P_{ref}}\right) = 1,6 - \left(\frac{2384,4}{T(\text{K}) + 300}\right) \quad (1)$$

Dans cette formule, P_s est la pression de vapeur de l'APTES (en Pa), P_{ref} est la pression atmosphérique (en Pa) et T la température (en K). Donc à 300 K on a $P_s / P_{ref} = 4,23 \times 10^{-3}$.

I.2-Elaboration de polymères fonctionnalisés par des groupements amines

Il existe diverses techniques de synthèse de revêtements de surface contenant des amines primaires [14]. Les précurseurs amino-alcoxysilanes sont largement utilisés dans des procédés par voie humide pour la fonctionnalisation des surfaces d'oxydes. Cependant, ces procédés sont difficilement transposables à l'échelle industrielle, en raison de nombreux inconvénients tels que la nécessité d'un environnement parfaitement anhydre, l'utilisation de grandes quantités de solvants, le vieillissement des précurseurs, etc. La synthèse en phase gazeuse de films minces possédant une grande quantité de groupements amine primaire pourrait ainsi résoudre une partie de ces problèmes. Parmi les techniques en phase gazeuse, on peut citer la fonctionnalisation de surfaces par plasma et le dépôt de polymères plasma.

I.2.1-Fonctionnalisation de surfaces par plasma

La fonctionnalisation de surface consiste à greffer sur une surface des groupes chimiques fonctionnels spécifiques, si possible de façon covalente, pour obtenir un matériau ayant des propriétés surfaciques spécifiques tout en conservant ses propriétés volumiques. Cela induit de nouvelles fonctionnalités comme par exemple des propriétés de réflectivité optique, des propriétés bactéricides, d'adhésion, de mouillage, de catalyse, etc. Des traitements par plasma sont couramment utilisés pour greffer des groupements fonctionnels, notamment azotés, sur des substrats organiques ou inorganiques [15,16]. En utilisant une phase gazeuse contenant soit de l'ammoniac, soit un mélange $\text{N}_2\text{-H}_2$, il est possible de greffer des fonctions azotées comme les amines primaires ($-\text{NH}_2$) sur les surfaces. Grâce à ces fonctions ($-\text{NH}_2$), diverses biomolécules peuvent être conjuguées à la surface pour contrôler l'adhésion et la prolifération de différents types cellulaires. Il est donc primordial de contrôler la densité d'amines greffées en surface. Cependant un phénomène particulier généralement observé suite à un traitement par plasma est la faible densité de groupements amines ; le rapport NH_2/C dépasse rarement 3,5% [17]. Ainsi, le défi majeur de la fonctionnalisation de surface est le contrôle précis des densités de groupes fonctionnels greffés en surface.

I.2.2-Dépôt de polymères plasma

Fonctionnaliser une surface à partir d'un traitement plasma dans une phase gazeuse qui est composée en général soit d'ammoniac soit d'un mélange azote-hydrogène peut n'aboutir à aucun résultat probant si la surface est non réactive. Néanmoins, ce problème peut être résolu par exemple de la manière suivante (d'autres solutions seront évoquées ultérieurement). Dans le cas des métaux, selon qu'ils sont passivés (e.g. aluminium) ou non (e.g. l'or), on choisira un précurseur selon son affinité chimique avec la surface. On préférera par exemple des organosiliciés créant des ponts siloxane pour les métaux disposant d'une couche d'oxyde passive en surface et des thiols pour les seconds (ponts S-Au). Ainsi, pour fonctionnaliser une surface métallique par des amines, on utilisera un précurseur présentant un groupe fonctionnel qui assure le greffage de la molécule sur la surface métallique choisie et une fonction amine, soit déjà présente dans le précurseur à condition de ne pas la dégrader avec le plasma, soit greffée sur le précurseur déposé à partir de la phase gazeuse qui contient de l'ammoniac ou un mélange azote-hydrogène. Dans ce cas, au-delà d'une monocouche, un dépôt de type polymère plasma se forme.

Le dépôt plasma permet à partir d'un précurseur donné de réaliser un dépôt dont le caractère organique peut être contrôlé selon les conditions expérimentales appliquées. Ainsi, à partir d'un précurseur organosilicié par exemple, il est possible d'obtenir des films minces comportant des liaisons carbone en concentrations variables depuis SiO_2 (sans carbone donc) jusqu'à des polymères plasma ayant une quantité de carbone égale à celle que l'on trouve dans le précurseur lui-même. La terminologie polymère plasma renvoie à la notion d'organicité du dépôt et non à sa structure, qui ne s'apparente en rien à celle d'un polymère, le matériau final ne comportant en général que des petites molécules et non des macromolécules, comme dans un vrai polymère. Un polymère plasma est très réticulé et branché et dispose de propriétés s'apparentant à celles des polymères, que ce soit en termes d'adhésion, de barrière à la diffusion, ou de vieillissement par exemple.

La complexité des voies réactionnelles lors de la polymérisation plasma rend difficile le contrôle précis de la fonctionnalisation de surface. Le mécanisme de base de la polymérisation plasma, décrit de façon simplifiée à la figure 3, est issu de l'ionisation et de la fragmentation des molécules de monomère. Ces processus s'opèrent principalement par dissociation par impact électronique mais également, dans le cas de la fragmentation, par collision avec des espèces actives provenant du plasma (ions, neutres excités, radicaux). Les photons peuvent également contribuer à ces processus (photoionisation, photodissociation). Les sous-produits (fragments) générés réagissent alors entre eux pour former soit directement

le film mince via des réactions hétérogènes, soit de nouvelles molécules réactives, via des réactions homogènes, molécules qui pourront ensuite prendre part à la formation du film mince. Cette seconde contribution est d'autant plus importante que la pression est élevée et peut conduire à la formation de nanoparticules. Les nanoparticules ainsi formées peuvent être incorporées dans le substrat et affecter les propriétés finales du film formé.

La principale difficulté réside dans le contrôle de la recombinaison des fragments activés, recombinaison qui s'opère donc de façon multiple dans la phase gazeuse et à la surface des substrats. Les conditions choisies pour générer le plasma déterminent la nature et la concentration de ces fragments.

Les radicaux (ou parfois les ions) formés conduisent à la formation du polymère plasma via des réactions en chaîne de polymérisation, le plus souvent de type radicalaires à la surface du substrat et induites par les espèces actives du plasma. La croissance du dépôt se fait sur le substrat via différentes combinaisons entre les multiples réactifs présents. Durant ce processus, une fraction de radicaux ne se recombine pas avec d'autres espèces et laisse des radicaux libres piégés dans le matériau déposé. Le matériau résultant est donc composé de chaînes relativement courtes (par rapport à celles d'un polymère) fortement réticulées et branchées, mais également d'une certaine concentration de radicaux libres [18]. Ainsi, il existe une réactivité spécifique des polymères plasma qui associe fonctions chimiques réactives (amines primaires, par exemple) et radicaux libres piégés.

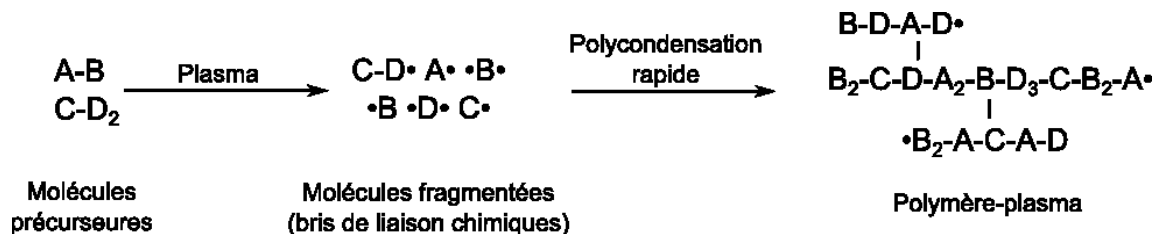


Figure 3 : Étapes de la formation d'un polymère plasma.

I.3-Dérivation chimique

I.3.1-Principe

La dérivation chimique permet de déterminer la concentration d'un groupement fonctionnel particulier présent à la surface de l'échantillon. Elle est particulièrement intéressante dans les cas où la désomation XPS à haute résolution ne fournit pas de renseignements pertinents. En effet, si les spectres XPS à haute résolution peuvent effectivement fournir des informations sur la nature des liaisons chimiques de l'azote à partir du pic N 1s situé vers 400 eV, le déplacement chimique associé aux différents groupes azotés (amine, amide, nitrile ou imine) possibles est souvent trop faible pour permettre une identification sans ambiguïté [8]. La

quantification directe des amines par XPS peut donc être incertaine, surtout lorsque les groupements amines coexistent avec d'autres groupements azotés, ce qui est certainement le cas dans les polymères plasma contenant de l'azote. Dans ce cas, il est nécessaire de recourir à la dérivation chimique.

Cette technique est basée sur l'utilisation de marqueurs chimiques se liant sélectivement au groupement fonctionnel en question. Il existe bon nombre de marqueurs pour détecter divers groupements fonctionnels. Dans le cas des amines primaires, on utilise principalement le 4-trifluorométhylbenzaldéhyde (TFBA), puisqu'il se lie très sélectivement aux amines primaires ($R-NH_2$) (figure 4). Il est aussi facilement détectable et quantifiable par XPS puisqu'il ajoute trois atomes de fluor par groupement $R-NH_2$.

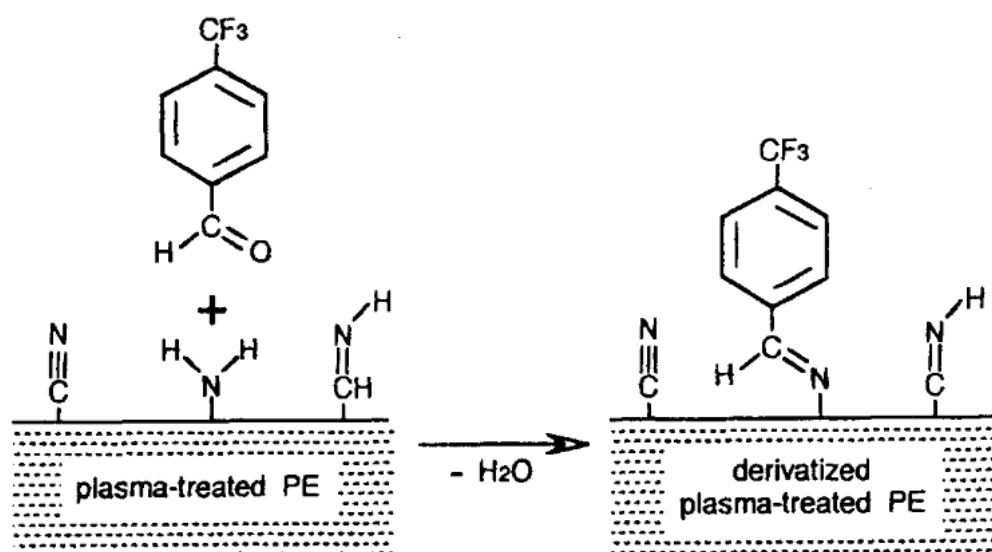


Figure 4 : Réaction de dérivation des groupements $R-NH_2$ avec le TFBA, ajoutant trois atomes de fluor par groupement $R-NH_2$ (illustrée ici sur un film de polyéthylène traité par plasma) [19].

Pour mesurer $[NH_2]$, un premier spectre XPS est acquis avant toute dérivation, permettant de mesurer la concentration de chacun des éléments à la surface, soit typiquement $[C]_u$, $[N]_u$ et $[O]_u$. L'indice « u » désigne un échantillon non dérivé (underivatized). L'échantillon est par la suite placé sur une lamelle de verre, elle-même placée sur un lit de 1 cm d'épaisseur de billes de verre (2 mm de diamètre) dans un contenant en verre. Quatre gouttes de TFBA sont déposées délicatement sur les billes, sans toucher l'échantillon. Le contenant est fermé hermétiquement et placé dans un four à 45 °C pendant 3 h pour assurer une réaction complète de tous les groupements $R-NH_2$ présents. Un deuxième spectre XPS est alors acquis après dérivation (d'où l'indice « d ») pour mesurer $[C]_d$, $[N]_d$, $[O]_d$ et $[F]_d$, le fluor provenant du TFBA [19].

Comme mentionné plus haut, trois atomes de fluor sont ajoutés pour chaque groupement R–NH₂. La mesure [F]_d/3 correspond donc à [NH₂]_u. Les concentrations relatives [O] et [C] sont elles aussi modifiées par la réaction avec le TFBA, mais ce n'est pas le cas de [N] puisque le nombre d'atomes N à la surface ne change pas en cours de dérivation. Il suffit donc de diviser par [N]_d = [N]_u pour obtenir la « sélectivité » en amines primaires du dépôt (équation 2):

$$\frac{[NH_2]_u}{[N]_u} = \frac{[F]_d}{3[N]_d} \times 100 \quad (2)$$

1.3.2-Inconvénients de la dérivation chimique

Le procédé de dérivation chimique a été utilisé pendant plus de deux décennies et est maintenant devenu une méthode classique de caractérisation de surface fonctionnalisée par des amines. Cependant, ce procédé souffre de deux inconvénients majeurs. Tout d'abord, la réactivité du TFBA vis-à-vis de radicaux libres présents dans les dépôts plasma n'a pas été évaluée. Ensuite, ce procédé de dosage requiert une méthodologie très stricte. Ceci a été souligné dans une étude récente réalisée par T. Gross *et al.* [20] qui ont fourni un même échantillon à 6 laboratoires différents. Les résultats montrent des dispersions allant jusqu'à 240 %. De ce fait, les méthodes de dérivation requièrent des conditions précises :

- Une homogénéité chimique en profondeur des échantillons,
- Une stabilité des échantillons notamment sous ultravide,
- Une concentration suffisante de l'élément quantifié.

1.4-Traitements en plasmas pulsés et rôle des post-décharges.

Dans le but d'obtenir une rétention maximale de fonctions amine dans les revêtements formés, il est nécessaire de maîtriser au mieux la dissociation du précurseur. Dans un plasma, du fait d'une distribution large de la fonction de distribution en énergie des électrons, cette possibilité est rarement satisfaite. Il faut être en mesure de contrôler cette distribution pour fixer l'énergie des électrons à une valeur telle que certaines liaisons, comme C–H (414 kJ/mol) par exemple, puissent être rompues, alors que d'autres, comme N–H (390 kJ/mol) ou C–N (293 kJ/mol) ne le soient pas. On voit tout de suite sur cet exemple que même en contrôlant l'énergie des électrons, il sera difficile d'être sélectif. Cela est néanmoins possible grâce à l'utilisation de plasmas pulsés. Et en pratique, il s'avère que l'utilisation de tels plasmas permet effectivement une meilleure rétention des groupements fonctionnels.

Les phénomènes en plasma pulsé sont plus complexes que ce que l'idée de contrôle de la distribution en énergie des électrons, présentée précédemment, laisse entendre. En fait, lors

d'un pulse de plasma, la contribution des processus chimiques lors du temps off du pulse s'avère essentielle.

Le fonctionnement en mode pulsé consiste à moduler l'alimentation micro-ondes par une fonction créneau, permettant de faire varier le temps entre allumage et extinction du plasma de la microseconde à plusieurs secondes. Durant la période pendant laquelle le plasma est amorcé (t_{on}), le phénomène est semblable à ce qui se passe durant la phase transitoire de même durée lors d'un plasma en mode continu, c'est-à-dire la production d'électrons, d'ions, d'espèces actives et des métastables dans la phase gazeuse. Pendant la phase d'extinction (t_{off}), le potentiel plasma chute rapidement, permettant ainsi de produire des ions avec des énergies inférieures à celles observées en mode continu. Il est ainsi possible de contrôler en plasma direct le flux d'ions bombardant le film [21]. Dans ce contexte, les plasmas pulsés ouvrent de nouvelles perspectives dans le contrôle de la croissance des films. Ils ajoutent aussi de nouvelles variables au procédé de dépôt, à savoir la fréquence de pulsation et le rapport cyclique (RC) défini par (équation 3):

$$RC = \frac{t_{on}}{(t_{on} + t_{off})} \quad (3)$$

Ainsi C. Boswell *et al.* [22] ont utilisé un réacteur RF-Hélicon en mode pulsé pour déposer des films d'oxyde de silicium (SiO_2) à partir d'un mélange oxygène /silane. Ils ont montré qu'en variant le RC de 100 à 10%, la contrainte en compression dans les films de SiO_2 déposés diminue d'un facteur 2. En effet, l'énergie et le flux des ions sur le substrat sont réduits lorsque le RC diminue. D. Burkey *et al.* [23], quant à eux, ont utilisé les plasmas pulsés pour réduire la dissociation du précurseur en diminuant le rapport cyclique. En effet, cela s'explique par le fait que la valeur de la puissance moyenne définie par le produit de la puissance du pulse et du RC ($P_{moy} = RC \times P_w$) est plus faible en mode pulsé qu'en mode continu. Ceci entraîne une meilleure rétention de la structure du précurseur. Il a été reporté que la structure du monomère est mieux conservée et qu'il y a rétention des groupements fonctionnels durant le t_{off} , ce qui conduit à un polymère moins réticulé [24].

Les observations rapportées dans la littérature sur la structure du film ou la vitesse de croissance, en fonction des paramètres de pulse (fréquence, rapport cyclique), diffèrent en fonction des paramètres du réacteur et de la composition chimique du mélange gazeux. La comparaison entre les différents procédés de dépôts en mode pulsé est donc particulièrement difficile. Ces résultats laissent néanmoins entrevoir un contrôle possible de la chimie du plasma. On peut espérer, en agissant sur les paramètres de la décharge pulsée, jouer sur la

concentration des espèces excitées en post-décharge, compte tenu de l'énergie apportée pendant le t_{on} . Cela nécessite donc de se pencher maintenant sur la notion de post-décharge.

I.5-Notion de Post-décharge

Dans l'objectif de traiter des substrats métalliques de grande dimension, il est préférable de travailler avec des post-décharges spatiales (que nous utiliserons dans cette thèse) plutôt que temporelles et nous supposons ici que les deux types de post-décharges sont équivalentes, ce qui n'est pas tout à fait exact. En effet, le rôle de l'hydrodynamique par exemple, peut singulariser le comportement des post-décharges spatiales par rapport aux post-décharges temporelles.

Dans une configuration en post-décharge spatiale, un flux de gaz continu entraîne l'ensemble des espèces produites par la décharge dans une zone aval où elles ne subissent plus l'influence du champ électrique. Dans cette zone aval, la température de la post-décharge diminue tout au long de l'écoulement et la composition du gaz évolue en fonction des mécanismes collisionnels et radiatifs des différentes espèces. Cette configuration présente deux avantages : elle permet de réaliser des traitements de substrats de grandes dimensions. Elle permet surtout de faire des traitements doux, car dans la post-décharge lointaine, il n'y a ni électrons ni ions. Ainsi, si on injecte un précurseur directement dans ce milieu, on bénéficiera de l'effet des espèces neutres et des métastables encore présents dans la post-décharge pour dissocier le précurseur faiblement et de manière contrôlée.

La décomposition d'un précurseur sera dépendante des espèces qui interagissent avec celui-ci. Ainsi, dans nos traitements, les espèces actives qui seront responsables de la décomposition sont principalement les états métastables présentant de longues durées de vie, les radicaux libres et les rayonnements UV issus de la désexcitation de certaines espèces radiatives. Pour essayer de comprendre les mécanismes réactionnels entre précurseur et post-décharge, il est donc primordial d'avoir une connaissance approfondie des principales espèces présentes dans la décharge et la post-décharge.

Les espèces actives produites sont variables selon le gaz plasmagène utilisé. Les post-décharges étudiées interagissant avec le précurseur APTES dans le cadre de cette thèse sont des post-décharges micro-ondes de mélanges argon/azote (Ar-N₂) ou de mélanges argon/oxygène (Ar-O₂). Nous détaillerons les principales espèces générées dans ces mélanges de gaz.

I.6-Mélanges gazeux Ar-N₂

Les post-décharges d'azote sont largement étudiées dans la littérature. Les applications de post-décharges en flux à base d'azote sont nombreuses : nitruration de l'acier [25], dépôt de films minces de nitrure de carbone CN_x assisté par plasma [26], nettoyage de surfaces métalliques [27] et plus récemment la décontamination bactériologique [28,29].

Avant d'étudier les post-décharges Ar-N₂, nous présenterons d'abord une étude détaillée des décharges micro-ondes Ar-N₂ pour essayer de comprendre, comment les espèces se trouvant dans la post-décharge sont créées dans la décharge.

I.6.1-Étude de la décharge micro-ondes Ar-N₂

Dans l'étude de la décharge micro-ondes Ar-N₂, les espèces principalement considérées sont : les niveaux d'excitation vibrationnelle de l'état fondamental de la molécule N₂(X¹Σ⁺, ν), les états électroniques N₂(A³Σ_u⁺, B³Π_g, C³Π_u, a¹Π_g), l'atome d'argon Ar et ses états métastables, les atomes d'azote N(⁴S), les électrons et les ions N₂⁺, N₄⁺, Ar⁺ et Ar₂⁺ [30]. La figure 5 présente les courbes potentielles de l'azote moléculaire N₂.

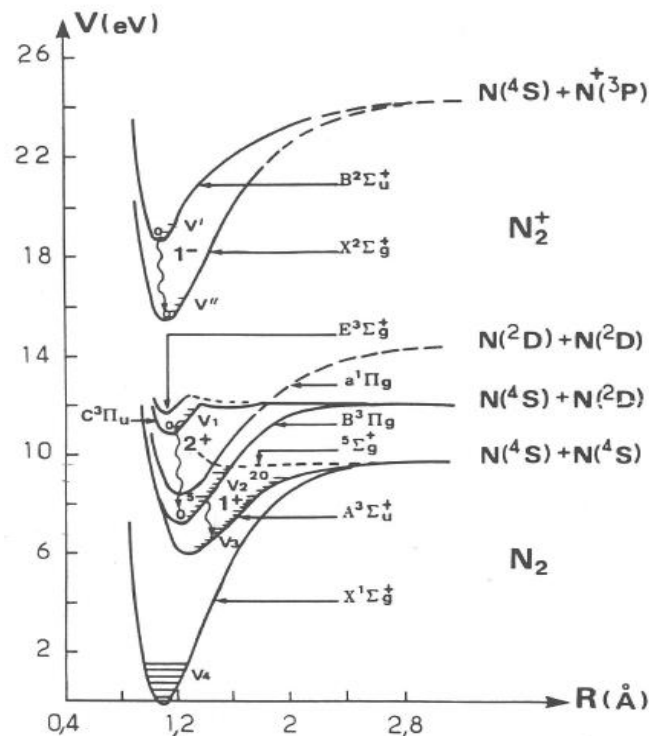


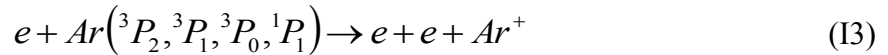
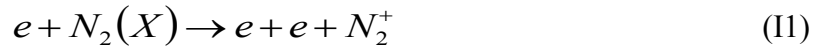
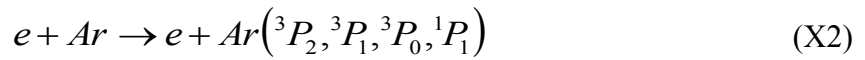
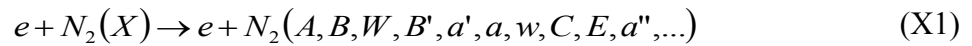
Figure 5 : Courbes d'énergie potentielle de l'azote moléculaire N₂ [31].

Les processus se produisant dans la zone de décharge sont extrêmement nombreux et variés. On y distingue les processus électroniques, les processus d'excitation et de désexcitation

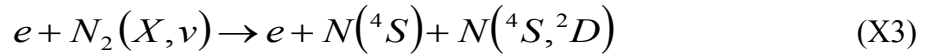
vibrationnelle de l'azote moléculaire, l'émission des états radiatifs et les réactions de recombinaison en volume et en surface des métastables et des atomes d'azote.

I.6.1.1-Les processus électroniques

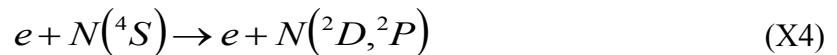
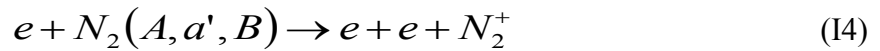
Les électrons assurent le transfert de l'énergie fournie par le champ électrique au gaz. Les processus électroniques élémentaires sont traités par l'équation de Boltzmann qui permet, lorsque les sections efficaces des processus de collision électronique sont connues, de déterminer la constante cinétique du processus considéré. Pour un plasma Ar-N₂, on doit donc prendre en compte les processus d'excitation et d'ionisation suivants :



ainsi que l'excitation vibrationnelle par collision électronique décrite ci-après pour calculer la fonction de distribution en énergie des électrons. La dissociation électronique de N₂ par impact direct est peu probable (c'est la montée vibrationnelle qui permet la dissociation de N₂ pour l'essentiel), sauf pour des niveaux de vibration suffisamment élevés.



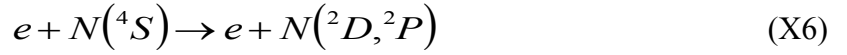
Les processus suivants sont le plus souvent négligeables dans le calcul de la fonction de distribution de l'énergie électronique (fdee) car les concentrations des espèces autres que N₂, Ar et Ar* sont faibles (Les 4 états métastables de l'argon $Ar(^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1P_1)$ sont généralement traités comme un bloc unique, souvent notés Ar^*). J. Henriques *et al.* [32] choisissent néanmoins de considérer également les processus suivants :



En revanche, ces processus interviennent dans le calcul de la concentration des espèces pour lesquelles il faut prendre en compte l'excitation à partir d'états déjà excités :



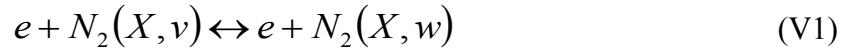
où N_2^{**} est un état excité d'énergie supérieure à N_2^* . Pour les atomes d'azote, on a :



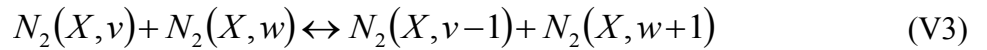
I.6.1.2-Les états vibrationnels de l'azote moléculaire

Il existerait 46 niveaux d'excitation vibrationnelle, ces niveaux sont peuplés palier par palier à partir du plus faible niveau qui est créé par collisions électroniques. Cependant L. da Silva *et al.* [33] ont proposé un nombre de niveaux vibrationnels supérieurs, environ 60 niveaux, par une approche purement théorique. Les processus d'excitation vibrationnelle de la molécule d'azote dans la décharge, résultent des réactions suivantes :

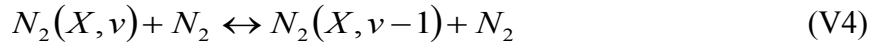
- Excitation et dissociation électronique (V-e) :



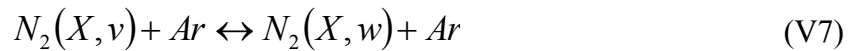
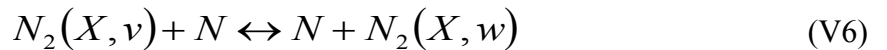
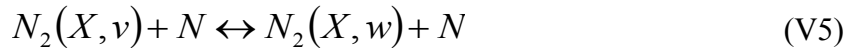
- Echange vibrationnel (V-V) :



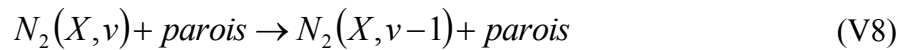
- Processus vibrationnel (V-T) N₂-N₂ :



- Processus vibrationnel (V-T) N₂-N et N₂-Ar :



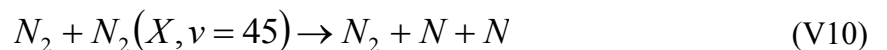
- Processus vibrationnel aux parois :



Le dernier niveau est supposé être en pseudo-équilibre avec deux atomes d'azote selon le processus de dissociation :



Les processus de dissociation (V-D) sont :



$$N_2(X, \nu) + N_2(X, w = 45) \rightarrow N_2(X, \nu - 1) + N + N \quad (\text{V11})$$

Par ailleurs, le corps de la fonction de distribution en vibration de l'azote subit d'importantes modifications en raison des processus suivants qui peuplent spécifiquement certains états [33]:

$$N_2(A) + N_2(X, 5 \leq w \leq 14) \rightarrow N_2(B) + N_2(X, \nu = 0) \quad (\text{V12})$$

$$N_2(A) + N(^4S) \rightarrow N_2(X, 6 \leq \nu \leq 9) + N(^2P) \quad (\text{V13})$$

$$N_2(A) + N_2(X, 14 \leq \nu \leq 19) \rightarrow N_2(X, \nu = 0) + N + N \quad (\text{V14})$$

$$2N_2(X, 10 \leq \nu \leq 25) \rightarrow N_2(X, \nu = 0) + N + N \quad (\text{V15})$$

$$N_2(X, \nu \geq 10) + N(^2P) \rightarrow N(^4S) + N_2(A) \quad (\text{V16})$$

$$N_2(X, \nu \geq 38) + N(^4S) \rightarrow N(^4S) + N_2(a') \quad (\text{V17})$$

$$N_2(X, \nu \geq 39) + N(^4S) \rightarrow N(^2D) + N_2(A) \quad (\text{V18})$$

$$N_2(X, \nu \geq 12) + N_2^+(X) \rightarrow N_2^+(B) + N_2(X, \nu - 12) \quad (\text{V19})$$

1.6.1.3-Les états radiatifs

On distingue trois principaux systèmes radiatifs dans la décharge :

Le premier système négatif de l'ion $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + h\nu$ (300-590 nm)

Le premier système positif de l'azote : $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + h\nu$ (470-2350 nm)

Le deuxième système positif de l'azote : $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + h\nu$ (260-550 nm)

Les spectres d'émission des 3 systèmes radiatifs sont représentés dans les figures 6, 7 et 8 respectivement.

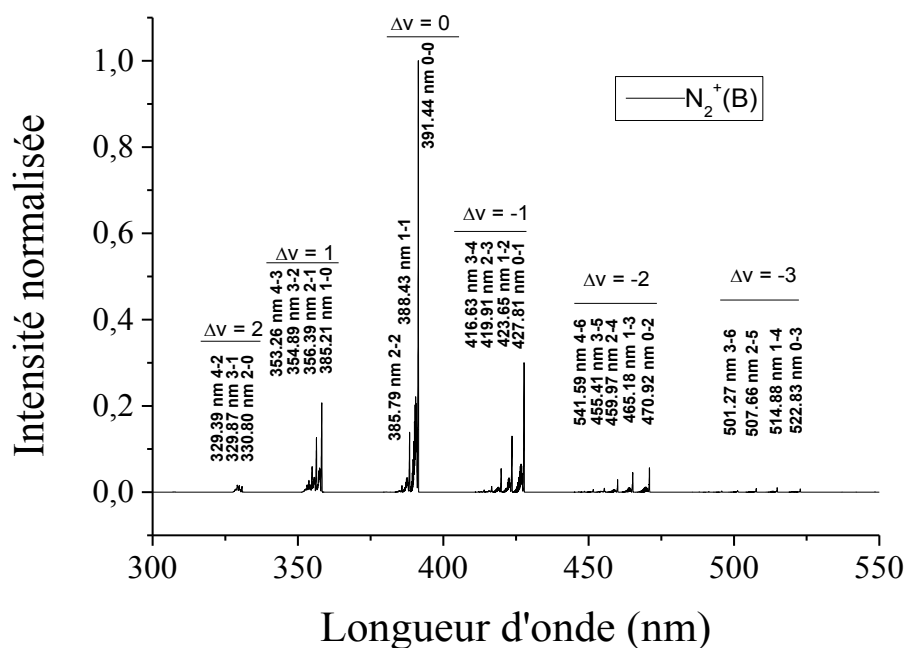


Figure 6 : Spectre d'émission du premier système négatif $N_2^+(B)$ [34].

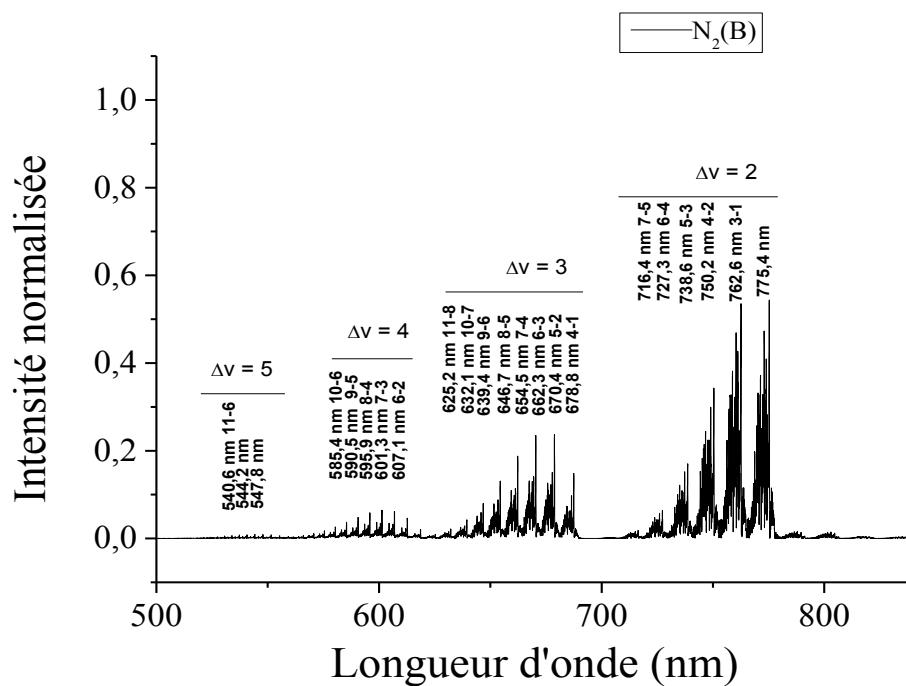


Figure 7 : Spectre d'émission du premier système positif $N_2(B)$ [34].

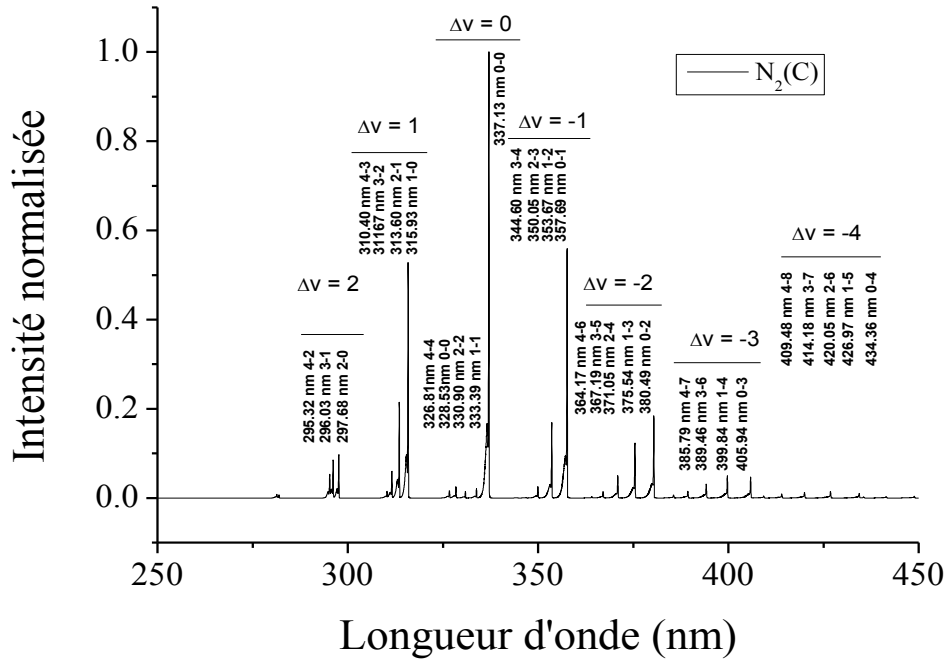


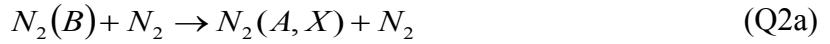
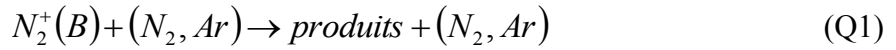
Figure 8 : Spectre d'émission du deuxième système positif $N_2(C)$ [34].

Il est donc nécessaire d'introduire les durées de vie radiatives des processus suivants :



Avec $\nu_1 = 1,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $\nu_3 = 2,74 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ [35], $\nu_2 = 2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [36]

Ces processus sont affectés par le quenching de l'état émissif. Il faut alors considérer les processus suivants :

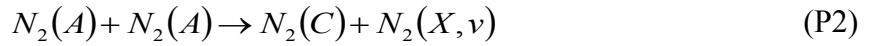
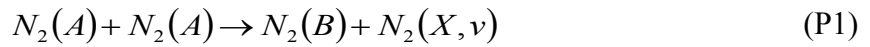


Avec $k_{Q1}^{N_2} = 8,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{Q1}^{Ar} = 8,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{Q2a}^{N_2} = 2,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$,

$k_{Q2b}^{Ar} = 3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{Q3}^{N_2} = 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [37].

I.6.1.4-Les états métastables

Si les états vibrationnellement excités de la molécule d'azote représentent un réservoir d'énergie pour la décharge, la présence de métastables joue un rôle non négligeable dans les processus d'entretien de la décharge. Parmi les métastables les plus importants, on peut citer le métastable $N_2(A)$ avec une énergie de 6,2 eV et une durée de vie radiative de 1 à 3 secondes [38]. Il est produit par collisions électroniques avec la molécule d'azote à l'état fondamental (processus X1), permet l'ionisation via (I4) et affecte grandement d'autres états de la décharge par les processus suivants :

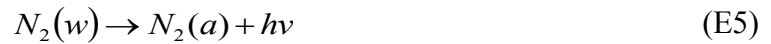


(P1) et (P2) sont des réactions dites de pooling. Les métastables $N_2(A)$ sont très peu quenchés par N_2 et pas du tout par Ar.

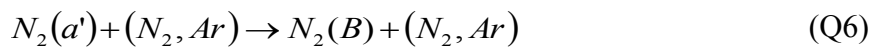
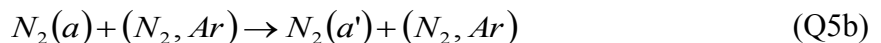
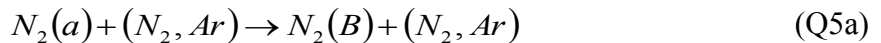
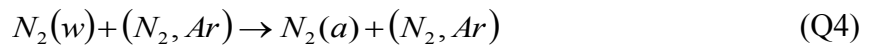
Les constantes des réactions de pooling sont données par Piper *et al.* [39] :

$$k_{p1} = 7,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ et } k_{p2} = 4,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

On note la présence d'autres métastables qui ont aussi un rôle important dans la décharge tels que l'état $N_2(B)$, l'état $N_2(C)$ ou l'état $N_2(a')$. Ils sont produits par les réactions X1, à partir de l'état fondamental, ainsi qu'à partir d'états excités (X5). Ils subissent des transitions radiatives interdites :



Et sont quenchés :

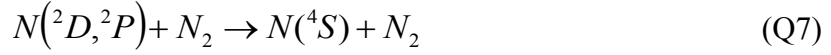


Les constantes de ces réactions sont données par P. A. Sà *et al.* [30] :

$$\nu_{E4} = 1,91 \times 10^2 \text{ s}^{-1}, \nu_{ES} = 6,5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}, k_{Q4}^{N_2} = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, k_{Q4}^{Ar} = 0,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{Q5b}^{N_2} = 2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, k_{Q5b}^{Ar} = 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, k_{Q6}^{N_2} = 1,9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ et } k_{Q6}^{Ar} = 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Pour les métastables de l'azote atomique, le quenching est assuré par N_2 et par N :

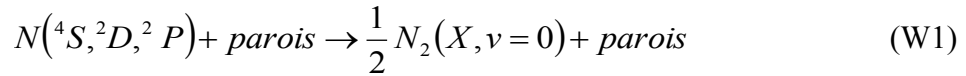


Pour les métastables d'argon, la réaction de transfert d'énergie s'opère sur N_2 selon :



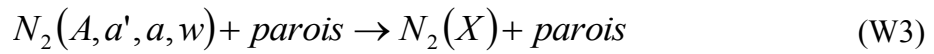
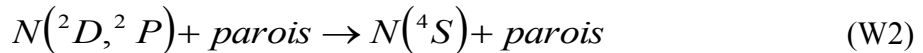
I.6.1.5-Les processus aux parois

La recombinaison aux parois des atomes est un processus essentiel à basse pression. Il vient :

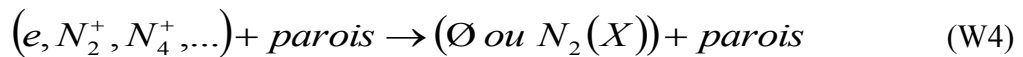


La perte aux parois pour $N(^4S)$, $\nu_{W1}^{4S} = 5 \times 10^{-4}$ (Tg = 1000 K) est donnée par Lefèvre et T. Belmonte [40].

Il faut aussi tenir compte de la désactivation aux parois de certains états métastables :

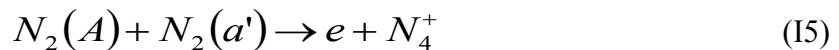


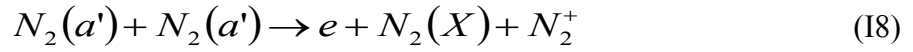
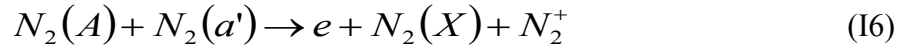
Enfin, il faut aussi considérer les pertes de particules chargées par diffusion ambipolaire :



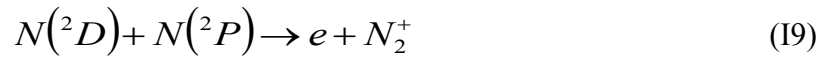
I.6.1.6-Les processus d'auto-ionisation et la pink afterglow

En azote pur, il est possible de créer une ionisation secondaire après la décharge, essentiellement par effet Penning. Ceci conduit à ce que l'on nomme la pink afterglow.

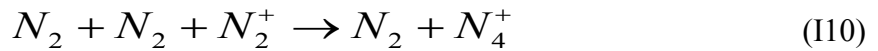




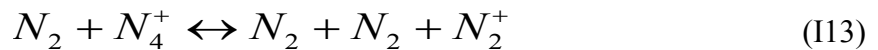
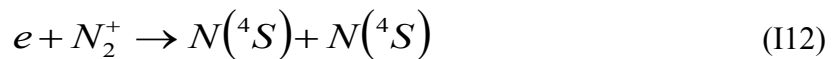
Pour N_2^+ , on trouve aussi :



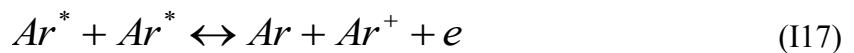
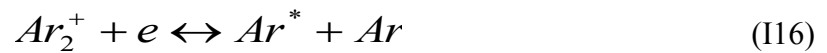
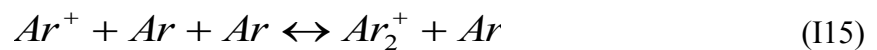
La formation de N_4^+ est aussi assurée par :



Ces réactions sont contrebalancées par les phénomènes suivants :

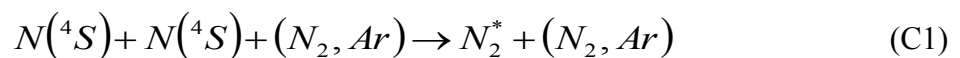


En présence d'argon, cette « pink afterglow » disparaît en raison du quenching des états métastables (processus (Q2b,Q3)). Les processus supplémentaires à prendre en compte du fait de la présence de l'argon sont les suivants :



1.6.1.7-La recombinaison à 3 corps

A quelques mbar, la recombinaison à trois corps est importante. Il faut tenir compte du processus suivant :



Pour $N_2^* = N_2(B)$, on a : $k_{CI}^{N_2} = 4,4 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, $k_{CI}^{Ar} = 4 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ [41].

I.6.2-Étude de la post-décharge Ar-N₂

On distingue deux zones distinctes dans une post-décharge d'azote pur : une zone dite Pink, en raison de l'auto-ionisation du gaz qui lui confère une couleur rose et une zone dite de Lewis-Rayleigh, de couleur jaune-orange (figure 9).

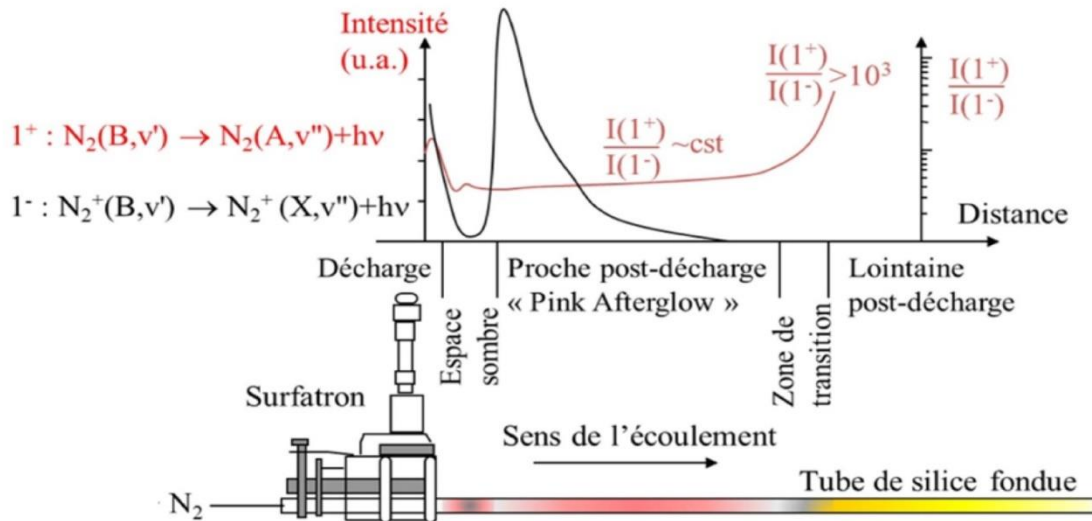


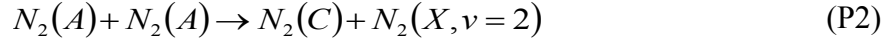
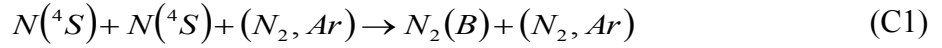
Figure 9 : Zones observées le long du tube à écoulement d'une décharge micro-ondes N₂ pur [42].

La transition entre les deux zones peut être caractérisée par le rapport des intensités des transitions du premier système positif de l'azote et du premier système négatif. Ce rapport est constant dans la proche post-décharge puis il devient très important (> 10³) vers la zone de transition.

En revanche en présence d'argon, comme mentionné dans le § 1.5.1.6, l'auto-ionisation du gaz est supprimée par quenching de certains états métastables. Seule la post-décharge de Lewis-Rayleigh reste visible. Les deux principaux systèmes qui apparaissent dans la post décharge sont alors :

- Le 1^{er} système positif d'émission de la molécule N₂ (1⁺), correspondant à la transition $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$, dans le domaine spectral compris entre 530 et 1050 nm.
- Le 2^{ème} système positif d'émission de la molécule N₂ (2⁺), correspondant à la transition $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$, dans le domaine spectral compris entre 280 et 500 nm.

Les principales réactions conduisant à l'émission des deux systèmes radiatifs sont les suivantes [43] :



Ces deux derniers processus peuvent être affectés par les réactions de quenching des états émissifs par N_2 et Ar principalement.

I.7-Mélanges gazeux Ar-O₂

Comme dans le cas des post-décharges Ar-N₂, les post-décharges Ar-O₂ sont largement utilisées dans le traitement des matériaux et pour des applications médicales telles que la stérilisation. Elles sont utilisées avec succès dans les dépôts d'oxyde [44]. Nous présenterons d'abord l'étude de la décharge micro-ondes Ar-O₂.

I.7.1-Etude de la décharge micro-ondes Ar-O₂

Les courbes de potentiel des états excités de l'oxygène sont reportées sur la figure 10. Elles représentent respectivement l'état fondamental $O_2(X^3\Sigma)$, les états métastables de la molécule d'oxygène $O_2(a^1\Delta_g)$ et $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, les états métastables de l'atome d'oxygène $O(^1D)$ et $O(^1S)$, les atomes dissociés $O(^3P)$ dans leur état fondamental, les ions positifs $O_2^+(X)$ et les ions négatifs $O_2^-(X)$ et $O^-(^2P)$ dans leurs états fondamentaux. Les espèces actives les plus peuplées dans la décharge d'oxygène sont l'oxygène atomique $O(^3P)$ et l'oxygène métastable $O_2(a^1\Delta_g)$, situé à 1eV au-dessus de l'état fondamental de la molécule $O_2(^3\Sigma_g^-)$ [45].

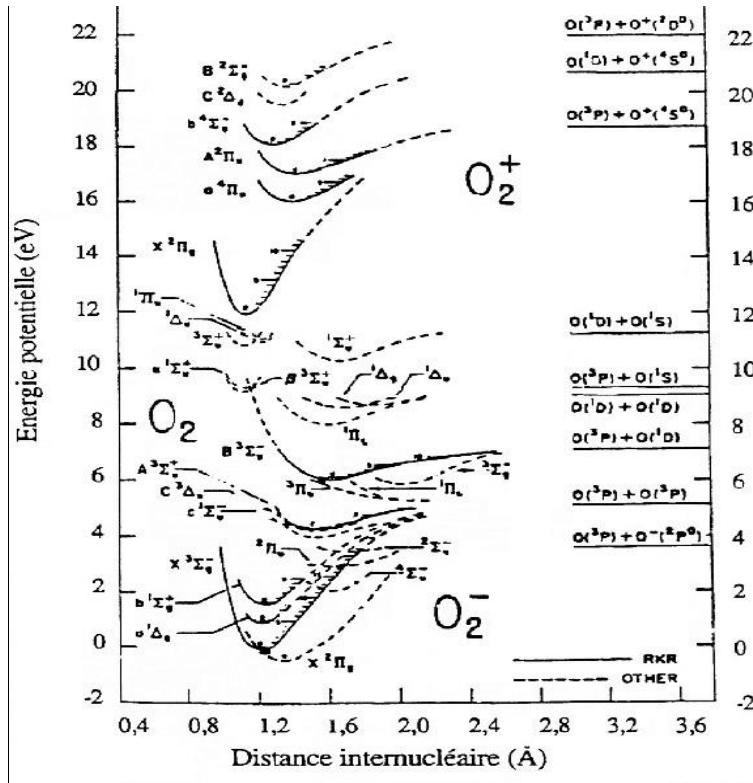
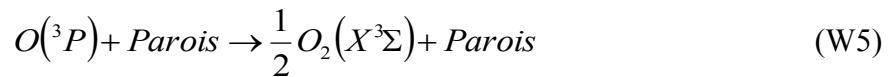
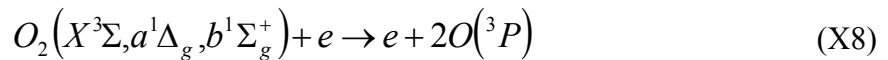


Figure 10 : Courbes d'énergie potentielle de l'oxygène moléculaire [46]

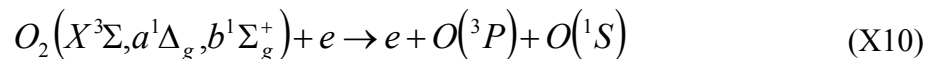
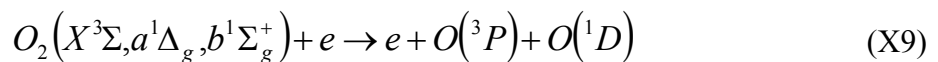
1.7.1.1-Les atomes d'oxygènes

Les atomes d'oxygène sont produits essentiellement par collisions électroniques avec les molécules d'oxygène et détruits par recombinaison sur les parois du tube, avec un coefficient de recombinaison faible de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-4} s [47].



1.7.1.2-Les états métastables

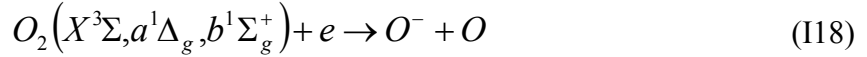
Les états métastables de l'oxygène $O(^1D)$ et $O(^1S)$ sont en faible concentration dans la décharge. Ils sont également produits par dissociation des molécules d'oxygène $O_2(X^3\Sigma)$, $O_2(a^1\Delta_g)$ et $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ par collisions électroniques.



Ces états métastables ($O(^1S)$ et $O(^1D)$) disparaissent rapidement par collisions avec la molécule d'oxygène dans son état fondamental. Leur durée de vie radiative est extrêmement longue : 12 s et 147 s respectivement [48].

I.7.1.3-Les ions

Les ions négatifs et positifs sont produits dans la décharge. Ils sont créés et détruits de la manière suivante :

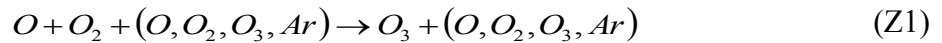


I.7.2-Etude de la post-décharge Ar-O₂

Les espèces majoritairement présentes dans la post-décharge micro-ondes Ar-O₂ à une pression au-delà du millibar et à basse température (environ 300 K) sont: $O_2(X^3\Sigma)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $O(^3P)$, $O(^1D)$, $O(^1S)$ et O_3 qui vont subir des réactions de recombinaison en volume et en surface au cours de l'écoulement dans le tube à post-décharge.

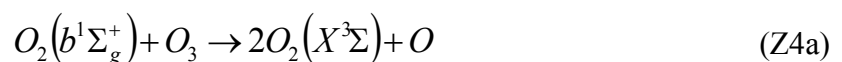
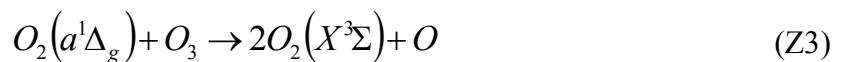
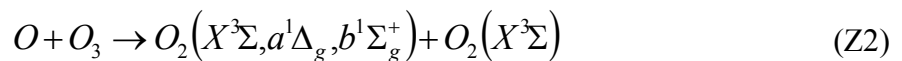
I.7.2.1-L'ozone

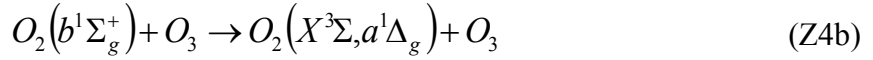
Dans la post-décharge l'ozone est également formé par un processus à trois corps. Les principaux processus possibles sont:



avec comme constantes de réaction $k_{O_1}^O = 2,1 \times 10^{-34} \exp(345/T) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, $k_{O_1}^{O_2} = 6,4 \times 10^{-35} \exp(663/T) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, $k_{O_1}^{O_3} = 1,66 \times 10^{-34} \exp(T/300) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ et $k_{O_1}^{Ar} = 3,90 \times 10^{-34} (300/T)^{1,9} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ [49]

L'ozone est consommé par les réactions à deux corps :

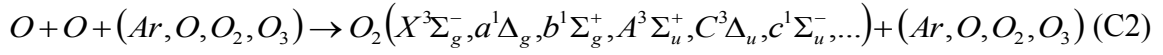




avec comme constantes de réaction $k_{O_2} = 1,0 \times 10^{-11} \exp(-2300/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $\chi_{Z2}(X^3\Sigma_g^-) = 0,5$, $\chi_{Z2}(a^1\Delta_g) = 0,33$ et $\chi_{Z2}(b^1\Sigma_g^+) = 0,17$ comme facteurs de branchement. $k_{Z3} = 5,2 \times 10^{-11} \exp(-2840/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $k_{Z4a} = 1,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{Z4b} = 6,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $\chi_{Z4b}(X^3\Sigma_g^-) = 0,5$ et $\chi_{Z4b}(a^1\Delta_g) = 0,5$ [50]

1.7.2.2-Cas des états excités de l'oxygène moléculaire

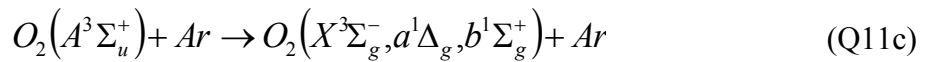
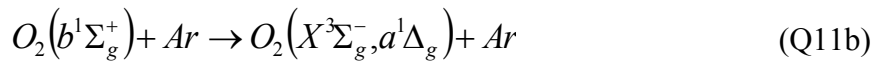
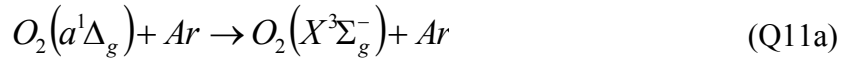
Les états excités de l'oxygène moléculaire O_2 sont créés en post-décharge, en plus des réactions Z2 et Z4, par les processus suivants :



avec $k_{C2}^{Ar} = 5,21 \times 10^{-35} \exp(900/T) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ et $\chi_{C2}^{Ar}(X^3\Sigma_g^-) = 1$ comme facteur de branchement.

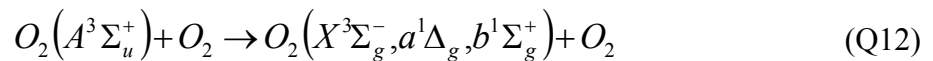
$k_{C2}^O = 3,6 \times 10^{-32} T^{-0.63} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ avec $\chi_{C2}^O(X^3\Sigma_g^-) = 1$. $k_{C2}^{O_2} = 3,81 \times 10^{-30} \exp(-170/T)/T \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ avec $\chi_{C2}^{O_2}(X^3\Sigma_g^-) = 0,5$, $\chi_{C2}^{O_2}(a^1\Delta_g) = 0,33$ et $\chi_{C2}^{O_2}(b^1\Sigma_g^+) = 0,17$.

Les états excités de O_2 ne sont pratiquement pas quenchés par l'argon. Si l'on considère les mécanismes suivants :



On sait que $k_{Q11a}^{a-X} = 1,57 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [51] $k_{Q11b}^{b-a} = 1,7 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [52] et $k_{Q11c}^{A-X} = 8,6 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [53]. On supposera donc que le quenching des états excités de O_2 par l'argon est négligeable.

Le quenching de l'état fondamental de $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ par O_2 est relativement efficace jusqu'à $v'=5$, et devient très efficace pour les états vibrationnellement excités au-delà de $v'=5$.

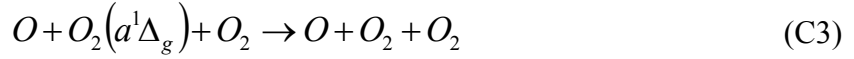


On a $k_{Q12} = 2,9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [52].

Le quenching par O est assez peu efficace.

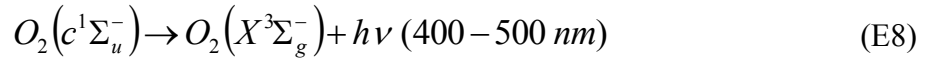
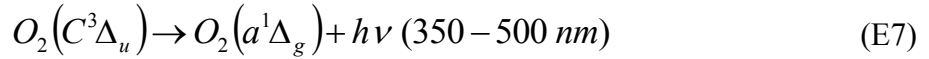
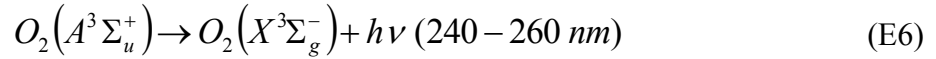


avec $k_{O_{13}}^O = 8,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [50]. On trouve aussi la réaction :

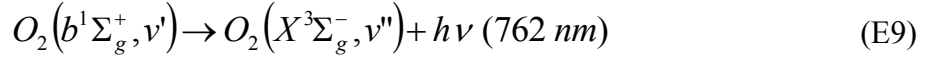


$k_{C3}^{O_2} = 1,1 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ [48].

Les états $O_2(A^3\Sigma_u^+, C^3\Delta_u, c^1\Sigma_u^-)$ produisent les systèmes de Herzberg I, Chamberlain et Herzberg II entre 240-260 nm, 350-500 nm et 400-500 nm respectivement selon les mécanismes suivants :



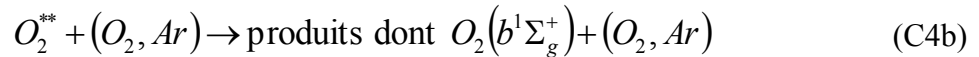
$O_2(b^1\Sigma_g^+)$, quant à lui, se désexcite radiativement selon :



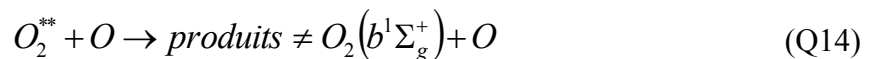
C'est le système dit atmosphérique avec une fréquence de transition (coefficient d'Einstein) $\nu_{E9}^{\nu', \nu''} = 0,083 \text{ s}^{-1}$ tandis que $\nu_{E9}^{0,0} = 0,079 \text{ s}^{-1}$ [54].

1.7.2.3-Cas spécifique de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ (bande atmosphérique)

La réaction (C2) pour l'état $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ est due au mécanisme de Barth qui s'écrit :



Où O_2^{**} est un état intermédiaire qui pourrait être $O_2(A^3\Sigma_u^+)$. On a $\chi_{C2}^M(X) \approx 0,03$ d'après S. M. Melo *et al.* [55], ce qui est à peu de choses près compatible avec les taux de branchement proposés par K. Kutasi *et al.* [56]. Le quenching par O est à prendre en compte, mais il ne permet pas de produire $O_2(b^1\Sigma_g^+)$.



Avec $k_{Q14} = 8 \times k_{C4b}$ [50], k_{C4b} n'étant pas connue. Le quenching par $O_2(a^1\Delta_g)$ est probable, mais aucune donnée n'est disponible sur ce mécanisme.

Les coefficients de recombinaison aux parois (probabilité de perte sans unité) de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ et O_2^{**} sont données pour la silice fondue : $\gamma_b < 10^{-3}$ et $\gamma_{O_2^{**}} = \gamma_A \approx 10^{-5}$ [57]

On commence par établir la concentration de O_2^{**} à l'état quasi-stationnaire où les gains égalent les pertes :

$$\chi_{C2}^M(X)k_{C2}[O]^2[M] = k_{C4b}[O_2^{**}][[O_2] + [Ar]] + k_{Q14}[O_2^{**}][O] + \nu_{O_2^{**}}[O_2^{**}] + k_{O_2^{**}}^{wall}[O_2^{**}] \quad (4)$$

Soit :

$$[O_2^{**}] = \frac{\chi_{C2}^M(X)k_{C2}[O]^2[M]}{k_{C4b}([O_2] + [Ar]) + k_{Q14}[O] + \nu_{O_2^{**}} + k_{O_2^{**}}^{wall}} \quad (5a)$$

Comme $k_{Q14} = 8 \times k_{C4b}$ et que $\frac{[O]}{[O_2] + [Ar]} \approx 10^{-3}$ dans nos conditions, on négligera le second terme du dénominateur de (4a), ainsi que le 3^{ème} en raison de la métastabilité de O_2^{**} . Enfin les réactions aux parois sont suffisamment faibles pour être négligées devant le premier terme. Ainsi :

$$[O_2^{**}] \approx \frac{\chi_{C2}^M(X)k_{C2}[O]^2[M]}{k_{C4b}([O_2] + [Ar])} \quad (5b)$$

pour $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu' = 0)$, on obtient :

$$[O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu' = 0)] = \nu_{E9}^{0,0} \left\{ \frac{\chi_{C4b}^M(b)k_{C4b}[O_2^{**}][[O_2] + [Ar]]}{k_{Q13}[O] + k_{Z4a}[O_3] + \nu_{E9}^{\nu', \nu''} + k_{O_2(b)}^{wall}} \right\} \quad (6a)$$

qui se simplifie en :

$$[O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu' = 0)] \approx \nu_{E9}^{0,0} \left\{ \frac{\chi_{C4b}^M(b)k_{C4b}[O_2^{**}][[O_2] + [Ar]]}{k_{Q13}[O] + k_{Z4a}[O_3]} \right\} \quad (6b)$$

pour les mêmes raisons que précédemment.

En combinant les relations (5b) et (6b), on obtient :

$$[O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu' = 0)] = \nu_{E9}^{0,0} \left\{ \frac{\chi_{C4b}^M(b)\chi_{C2}^M(X)k_{C2}[O]^2[M]}{k_{Q13}[O] + k_{Z4a}[O_3]} \right\} \quad (7)$$

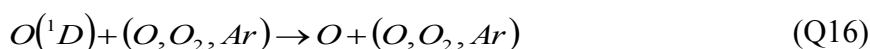
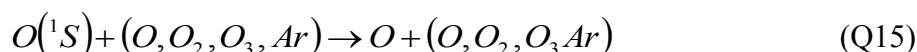
On peut donc utiliser la bande atmosphérique pour déterminer la concentration en oxygène atomique.

I.7.2.4-Cas des états excités de l'oxygène atomique

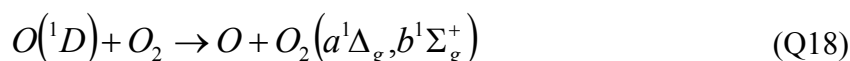
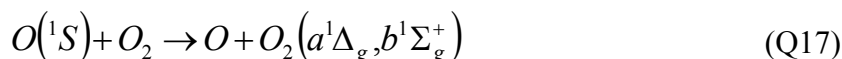
Les états $O(^1S)$ et $O(^1D)$ se situent respectivement à 4,19 et 1,97 eV. Ils sont produits en post-décharge par les réactions :



Ils sont quenchés selon les réactions :



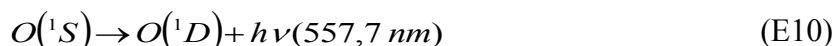
Ils subissent les transferts d'énergie suivants :



$O(^1D)$ réagit avec l'ozone :



tandis que $O(^1S)$ se désexcite radiativement selon :



Cette transition constitue ce que l'on nomme la ligne verte de l'oxygène atomique.

I.8-Cinétique d'interaction entre organométalliques et décharge (ou post-décharges)

Dans cette partie nous présenterons un bilan des principales études faites sur les cinétiques d'interaction entre décharge (ou post-décharge) et précurseurs organométalliques, et plus particulièrement l'APTES.

De nombreux travaux ont été réalisés au cours des dernières décennies sur la décomposition des précurseurs organométalliques dans une décharge plasma. L'organométallique le plus étudié est l'hexaméthylsiloxane (HMDSO). On peut noter que très peu de données sont disponibles sur la polymérisation plasma de l'APTES et encore moins sur la polymérisation de ce précurseur en post-décharge. Les principales études ont été réalisées par E. Lecoq *et al.* [58], et nous allons les détailler dans cette partie. Les paramètres macroscopiques

généralement retenus pour étudier le comportement des précurseurs dans la décharge sont : la puissance injectée, la pression, la composition du mélange plasmagène et le débit du précurseur injecté.

I.8.1-Décomposition de l'HMDSO

A titre de comparaison avec le précurseur APTES et compte tenu du fait que ce précurseur est une référence pour les précurseurs organométalliques, nous avons choisi de décrire les principaux résultats concernant les travaux sur la décomposition de l'HMDSO. Le tableau 1 recense de manière non exhaustive les travaux faits sur la décomposition de l'HMDSO et les différentes conditions expérimentales utilisées dans chaque cas.

Tableau 1: Différentes conditions expérimentales utilisées dans la décomposition de l'HMDSO.

| Précurseur | Gaz réactif | Débit total (Nccm) | Type de plasma | Pression (mbar) | Puissance (W) | Réf. |
|------------|----------------|--------------------|----------------|----------------------|---------------|------|
| HMDSO | O ₂ | 18 | RF | 0,07-0,13 | 2 | [59] |
| HMDSO | O ₂ | – | μondes | 3,2.10 ⁻³ | 50 | [60] |
| HMDSO | O ₂ | 20 | RF | 133 | 50-300 | [61] |
| HMDSO | O ₂ | – | RF | 0,003 | 50 | [62] |
| HMDSO | O ₂ | 16 | RF pulsé | 3 | 300 | [63] |

R. Lamendola *et al.* [59] ont étudié la décomposition de l'HMDSO dans un plasma d'oxygène généré par une décharge capacitive asymétrique fonctionnant à une densité de puissance injectée de 2 W/cm² et à une pression comprise entre 0,07 et 0,13 mbar. Le rapport O₂/HMDSO varie de 0 à 20, à un débit total constant de 18 Nccm. Les principales espèces détectées en spectroscopie d'émission optique lors de l'interaction entre l'HMDSO et l'oxygène (atomes et/ou molécules d'oxygène) sont listées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Principales transitions observées par SEO dans les plasmas O₂/HMDSO [59]

| Espèce | Transition | Longueur d'onde (nm) |
|--------|---|----------------------|
| CO | (0,0) | 451,1 |
| | (0,0) | 483,5 |
| | B ¹ Σ→A ¹ Π(v',v'') (0,0) | 519,8 |
| | (0,0) | 561,0 |
| | (0,0) | 608,0 |
| | (0,0) | 662,0 |
| CH | A ² Δ _g , v'=0, →X ³ Π _u ,v''=0 | 431,4 |
| O | ⁵ P→ ⁵ S ₀ | 777 |
| | ³ P→ ³ S ₀ | 844 |
| OH | A ² Δ _g , v'=0, →X ² Π _u ,v''=0 | 306,4 |
| SiO | A ¹ Π→X ¹ Σ ⁺ | 241,3 |
| C | ¹ S→ ¹ P ₀ | 247,8 |
| Si | ³ P→ ³ P ₀ | 251,6 |
| H | Hα : H(n=3) →H(n=2) | 486 |
| | Hβ : H(n=4) →H(n=2) | 656,3 |

Sur la figure 11, la croissance rapide de CO et la décroissance de C et CH avec l'augmentation de la teneur en oxygène dans le mélange gazeux sont attribuées au fait que les molécules CO et CO₂ sont formées par des réactions d'oxydation, soit directement de l'HMDSO, soit à partir d'une autre espèce carbonée issue de la dissociation de l'HMDSO.

L'absence des espèces SiO, CO et OH en plasma d'HMDSO pur, est caractéristique selon l'auteur, d'un régime de faible fragmentation. Deux facteurs contribuent à donner une explication rationnelle à cette hypothèse. Le premier facteur est l'absence d'oxygène atomique ou moléculaire, réagissant avec les radicaux du précurseur organosilicié HMDSO et qui peuvent être par conséquent responsables de la fragmentation du monomère. Le second facteur est la faible densité électronique dans le plasma en absence d'oxygène. En conclusion, l'absence d'atomes d'oxygène (et / ou de molécules O₂), et la faible densité des électrons dans

le plasma expliqueraient la faible fragmentation du monomère en plasma d'HMDSO pur. Dans ce cas, les films sont de type $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

Ces auteurs ont également noté qu'en régime de fragmentation élevée, l'influence des fragments complexes comme SiC_xH_y et $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$ est négligeable. En effet dans ce cas, la phase gazeuse est essentiellement composée de SiO , OH , CO et d'autres produits d'oxydation comme CO_2 et H_2O et éventuellement SiO_2 . De ce fait, il est semblerait que les principaux précurseurs du revêtement soient SiO voire SiO_2 , les contributions de Si , CH et C quant à elles sont très faibles. La nature des films obtenus sont alors de type SiO_2 .

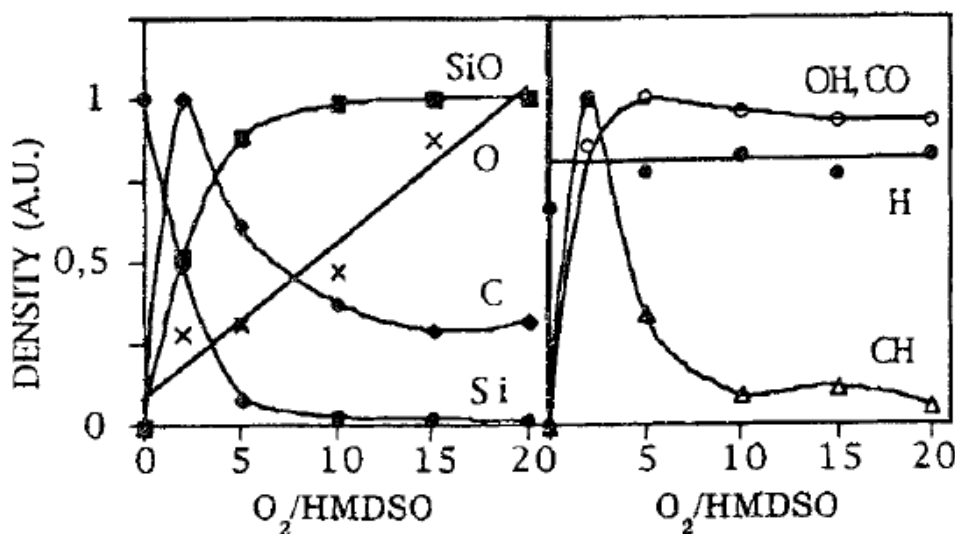


Figure 11 : Évolution des densités des espèces émissives du plasma RF en fonction du rapport des débits O_2/HMDSO à 0,13 mbar [59].

Certains auteurs ont analysé la décomposition de l'HMDSO par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR *in situ*.

C'est le cas de P. Raynaud *et al.* [60] qui ont comparé différents précurseurs dont l'HMDSO, le tétraméthylsilane (TMS), tétraméthylorthosilicate (TMOS) et le tétraéthylorthosilicate (TEOS). Pour ce faire, ils ont comparé les spectres des différents plasmas d'organosiliciés purs (figure 12) et les spectres obtenus à partir des plasmas des différents précurseurs dilués dans l'oxygène. Ils observent pour l'HMDSO, l'absence de liaisons CO et CO_2 à 2150 et à 2350 cm^{-1} respectivement. Ils en ont conclu que l'HMDSO se dissocie moins facilement en raison de la structure Si-O-Si qui a une énergie de liaison plus élevée que les liaisons des autres précurseurs organosiliciés ne possédant pas cet arrangement.

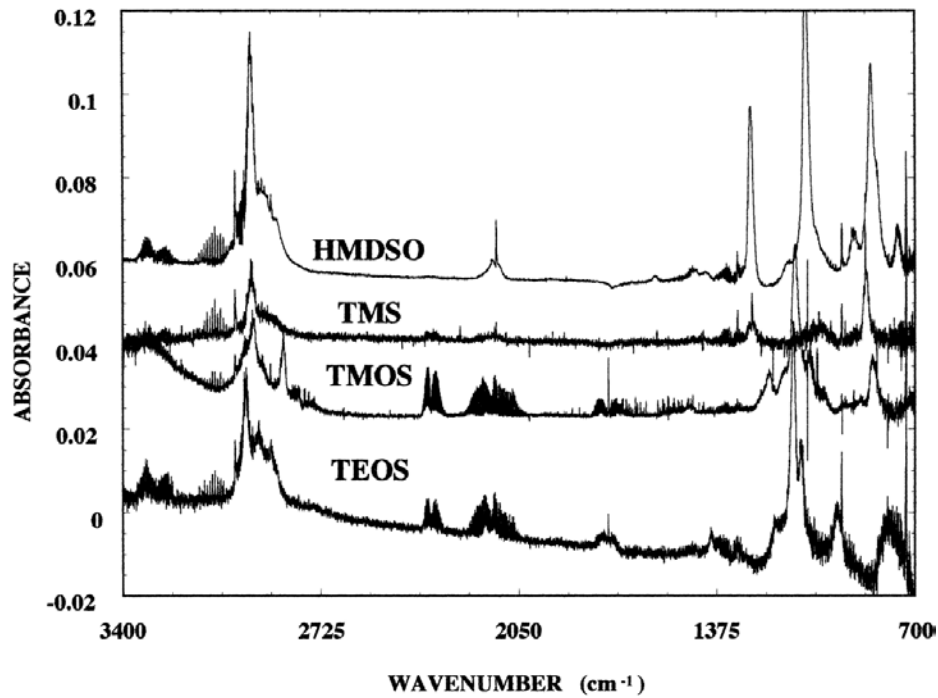


Figure 12 : Spectres FTIR des plasmas HMDSO, TMS, TMOS et TEOS pour une pression de $3,2 \cdot 10^{-3}$ mbar et une puissance de 50 W [60].

M. Creatore *et al.* [61] ont étudié, en fonction du taux d'oxygène dans le mélange O_2 /HMDSO, l'évolution des liaisons chimiques présentes initialement dans la molécule du précurseur (Si-O-Si, CH₃, Si(CH₃)_x) et la formation de nouvelles espèces dans le plasma (CH₄, CO₂, CO). La production de ces nouvelles espèces, d'après l'auteur, est due à des réactions d'oxydation impliquant des radicaux hydrocarbonés CH_x (x=1-3) et d'autres produits issus de la fragmentation du précurseur. Les radicaux CH_x subissent aussi des réactions de recombinaisons, soit avec de l'hydrogène pour donner CH₄ soit avec du CH pour donner du C₂H₂.

Les mesures par FTIR du plasma O_2 /HMDSO et des films déposés en fonction du taux de dilution de l'HMDSO (figure 13 et 14) montrent que:

- A faible dilution O_2 /HMDSO ≤ 9 , on note la présence dans les films déposés, des radicaux CH_x (x=1-4), soit plus généralement des liaisons caractéristiques de la molécule de HMDSO (figure 14), ce qui est en accord avec les résultats issus de la caractérisation de la phase plasma (figure 13) et corrobore aussi les résultats obtenus par R. Lamendola *et al.* [59]. Ainsi à faible dilution, les espèces précurseur de dépôt sont essentiellement SiC_xH_y et les radicaux CH_x. Les films déposés sont alors de type SiC_xH_yO_z.

- A forte dilution $O_2/HMDSO \geq 9$, on a une diminution des bandes d'absorption de CH_x et $Si(CH_3)_x$ et une augmentation de la production de CO_2 et de SiO en phase plasma et en phase solide. Les films déposés sont de type SiO_2 .

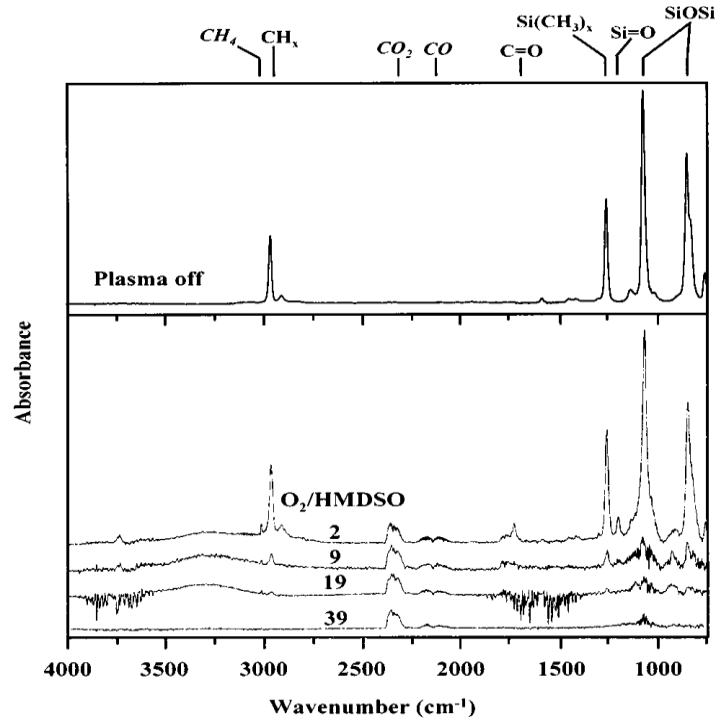


Figure 13 : Evolution du Spectre FTIR d'un plasma $O_2/HMDSO$ en fonction de la quantité d'HMDSO présente dans le mélange $O_2/HMDSO$ [61]

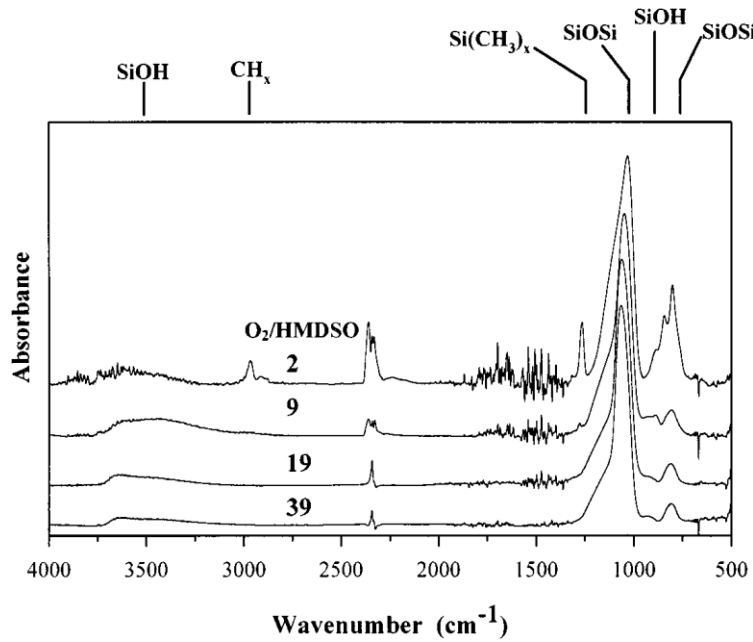


Figure 14 : Spectres FTIR des films déposés en fonction du rapport $O_2/HMDSO$ [61].

D'autres auteurs ont étudié la décomposition de l'HMDSO dans des décharges en mode pulsé. Ainsi, A. Bousquet *et al.* [63] ont étudié l'influence des temps d'allumage (t_{on}) et d'extinction (t_{off}) sur la cinétique de croissance et la structure des films produits à partir d'une décharge inductive RF-PECVD pulsée d'oxygène/hexaméthylsiloxane à une pression de 3 mbar. Ils ont montré que le processus de dépôt perdurait plusieurs dizaines de millisecondes après l'extinction de la décharge. Ils ont également conclu que la composition des films pouvait être des couches organiques de type ($SiO_xC_yH_z$) en utilisant des t_{on} courts ou des couches inorganiques de type (SiO_2) en utilisant des t_{on} longs. En effet, à temps d'extinction constant, le rapport de la densité d'oxygène atomique sur la densité de fragments organosiliciés produits pendant le temps d'allumage, diminue à mesure que t_{on} diminue. Ceci indique que la création d'oxygène atomique est une réaction plus lente que la création d'espèces organosiliciées.

Les études rapportées dans la littérature mettent bien en évidence le rôle de la composition du mélange plasmagène et des paramètres de la décharge dans la décomposition du précurseur HMDSO. On peut ainsi obtenir deux types de dépôts: des dépôts de type SiO_2 ou des dépôts de type $SiO_xC_yH_z$ selon le taux de dilution du précurseur dans le mélange ou selon le rapport cyclique dans le cas des décharges pulsées. En effet, en régime de faible dilution du précurseur dans l'oxygène ou avec un rapport cyclique faible, les espèces précurseur de dépôt sont majoritairement de type SiC_xH_y et les radicaux CH_x , les couches organiques déposés étant de type $SiO_xC_yH_z$. En revanche en régime de forte dilution du précurseur dans l'oxygène ou avec un rapport cyclique élevé, l'HMDSO subit une fragmentation importante. Le précurseur de dépôt sera principalement SiO , formant ainsi des couches de type SiO_2 .

1.8.2-Décomposition de l'APTES

Comme mentionné précédemment, E. Lecoq *et al.* [58] ont largement étudié la polymérisation de l'APTES dans la post-décharge (et non dans la décharge, dans cette étude) d'un plasma micro-ondes d'azote de fréquence 2,45 GHz, créée dans un tube en quartz cylindrique de diamètre interne 5 mm. Les conditions expérimentales sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Conditions expérimentales utilisées dans les trois mélanges gazeux (N₂ pur, N₂-O₂ et N₂-H₂) [58].

| Mélange gazeux | Débit N ₂ (Nccm) | Débit O ₂ (Nccm) | Débit H ₂ (Nccm) | Débit APTES (Nccm) | Pression (mbar) | Puissance (W) |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------|---------------|
| N ₂ pur | 1000 | – | – | 40 | 5 | 200 |
| N ₂ -O ₂ | 1000 | 0 à 100 | – | 40 | 5 | 200 |
| N ₂ -H ₂ | 1000 | – | 0 à 100 | 40 | 5 | 200 |

Dans le cas de l'azote pur, les auteurs constatent que la vitesse de dépôt est très faible, environ 5 nm/min. Ces dépôts contiennent de fortes concentrations en carbone et en azote. En revanche, ils ont montré que l'ajout d'hydrogène ou d'oxygène dans la décharge d'azote augmentait fortement les vitesses de dépôt. L'ajout d'oxygène conduit ainsi à une vitesse de dépôt d'environ 60 nm/min. Les auteurs constatent également que, dans le cas d'ajout d'oxygène ou d'hydrogène, la polymérisation de l'APTES conduit à la synthèse de couches minces inorganiques et ceci quels que soient les paramètres expérimentaux. De ce fait, les parties organiques du monomère APTES ne participent pas au dépôt.

Les analyses FTIR des couches déposées (figures 15 et 16) révèlent la présence de la vibration d'élongation correspondant à l'amine primaire (-NH₂), vers 1650 cm⁻¹ dans le cas de l'azote pur. Ce pic diminue fortement dans le cas de l'ajout d'hydrogène et disparaît complètement dans le cas de l'ajout d'oxygène. Dans les polymères obtenus à partir de mélanges N₂-H₂ (figure 15), le pic d'absorption dominant est celui de CN à 1660 cm⁻¹ de nature imine ou oxime (des composés organiques azotés particuliers dans lesquels l'atome d'azote possède un groupement hydroxyle). En revanche, les spectres obtenus dans le cas des mélanges N₂-O₂ (figure 16) révèlent l'apparition d'autres bandes d'absorption à 1684 et à 1720 cm⁻¹, correspondant à la double liaison C=O (acide carboxylique et cétone, respectivement).

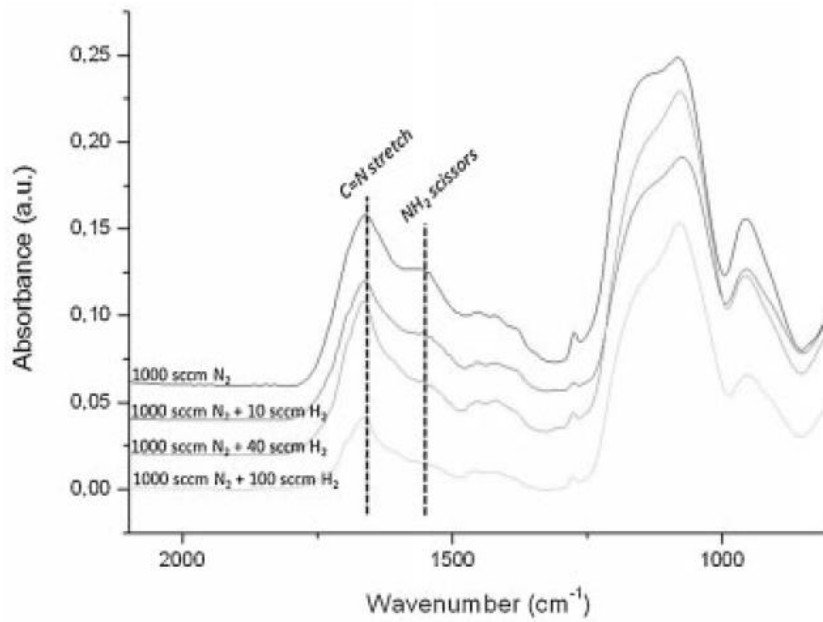


Figure 15 : Spectres FTIR des polymères plasma obtenus à partir d’APTES dans une post-décharge N_2 - H_2 pour différents débits d’hydrogène [58].

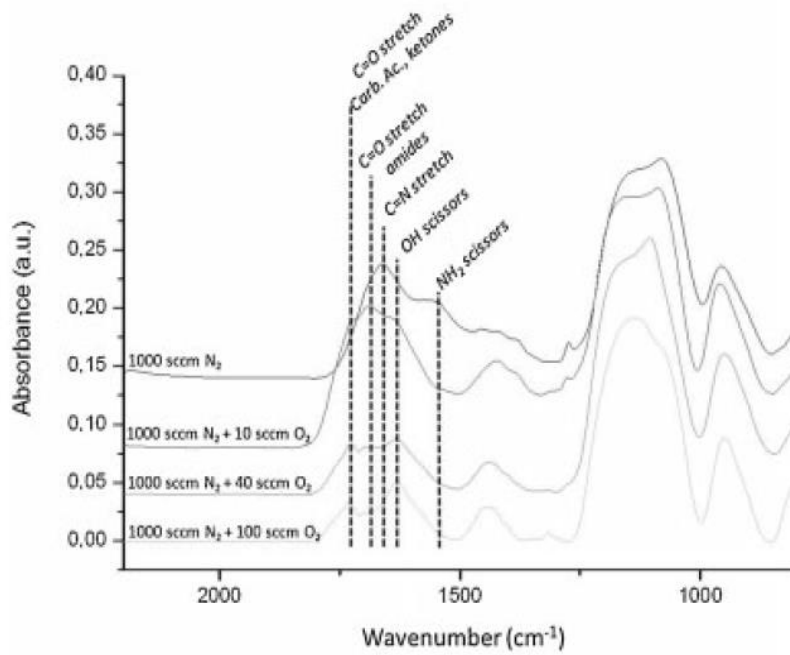


Figure 16 : Spectres FTIR des polymères plasma obtenus à partir d’APTES dans une post-décharge N_2 - O_2 pour différents débits d’oxygène [58].

Le tableau 4 montre les différents modes de vibrations observés lorsqu’on est dans le cas du mélange N_2 - H_2 ou dans le cas du mélange N_2 - O_2 .

Tableau 4 : Les différents modes de vibrations observés sur le dépôt de type polymère plasma selon la composition du gaz [58].

| Nombre d'onde (cm^{-1}) | | Mode de vibration |
|---|---|--|
| PP-APTES ($\text{N}_2\text{-H}_2$) | PP-APTES ($\text{N}_2\text{-O}_2$) | |
| 3000-3500 | 3000-3500 | O-H élongation/N-H élongation NH ₂ élongation asymétrique NH ₂ élongation symétrique |
| 2983 | – | CH ₂ élongation symétrique dans CH ₃ |
| 2948 | – | Et l'élongation asymétrique |
| – | 1720 | C=O élongation (acide carboxylique, cétone) |
| – | 1684 | C=O élongation (amides) |
| 1660 | – | C=N élongation (imines, oximes) |
| – | 1643 | O-H cisaillement dans H ₂ O |
| 1558 | – | NH ₂ cisaillement (amines primaires) |
| 1460 | – | CH ₃ torsion symétrique |
| 1423 | 1423 | Et l'élongation asymétrique de CH ₃ |
| 1383 | – | C-N élongation (amides, amines) |
| – | 1316 | O-H torsion plan(alcools, silanols) |
| 1274 | 1274 | Si-CH ₂ balancement |
| 100-1200 | 1000-1200 | Si-O-C + Si-O-Si |
| 954 | 954 | Si-O dans Si-OH |

Ces auteurs ont également fait des analyses par spectroscopie d'émission optique (SEO) de la décomposition de l'APTES dans différents mélanges de gaz, afin de faire le lien entre la phase gaz et la phase solide. Les principales espèces détectées sont listées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Espèces émissives identifiées dans le mélange APTES et post-décharge [58].

| Espèce | Transition | Longueur d'onde (nm) |
|------------------------|--|----------------------|
| H | H α : H(n=3) \rightarrow H(n=2) | 656,3 |
| CH | A ² Δ_g , ν' =0, \rightarrow X ³ Π_u , ν'' =0 | 431,4 |
| CN | B ² Π , ν' =0 \rightarrow X ² Σ , ν'' =0 | 388,9 |
| NH | A ³ Δ_g , ν' =0, \rightarrow X ³ Π_u , ν'' =0 | 336 |
| N ₂ (B) FPS | B ³ Π_g , ν' =11 \rightarrow A ³ Σ_u^+ , ν'' =7 | 580,4 |
| NO ₂ | A ² B ₁ \rightarrow X ² A ₁ | Continuum |

Dans l'azote pur, le spectre est dominé par l'émission du premier système positif de l'azote N₂(B³ Π_g , ν' =11 \rightarrow A³ Σ_u^+ , ν'' =7), ce qui indique la présence d'azote atomique car cet état est créé par la recombinaison en volume des atomes d'azote [64]. Les espèces émissives issues de la fragmentation de l'APTES sont principalement CN(B² Π , ν' =0 \rightarrow X² Σ , ν'' =0) à 388,9 nm, CH(A² Δ_g , ν' =0, \rightarrow X³ Π_u , ν'' =0) à 431,4 nm et une très faible émission de NH(A³ Δ_g , ν' =0, \rightarrow X³ Π_u , ν'' =0) à 336 nm.

L'addition d'hydrogène H₂ dans l'azote pur (figure 17) conduit à une augmentation de l'émission de NH et un maximum de production de CN est observé pour un débit d'H₂ de 10 Nccm.

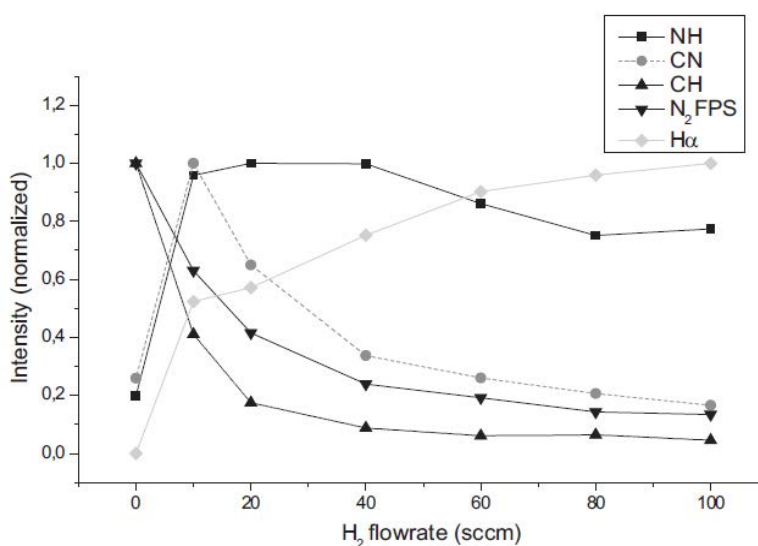


Figure 17 : Évolution de l'intensité des espèces émissives dans le mélange APTES–N₂–H₂ en fonction du débit d'hydrogène [58].

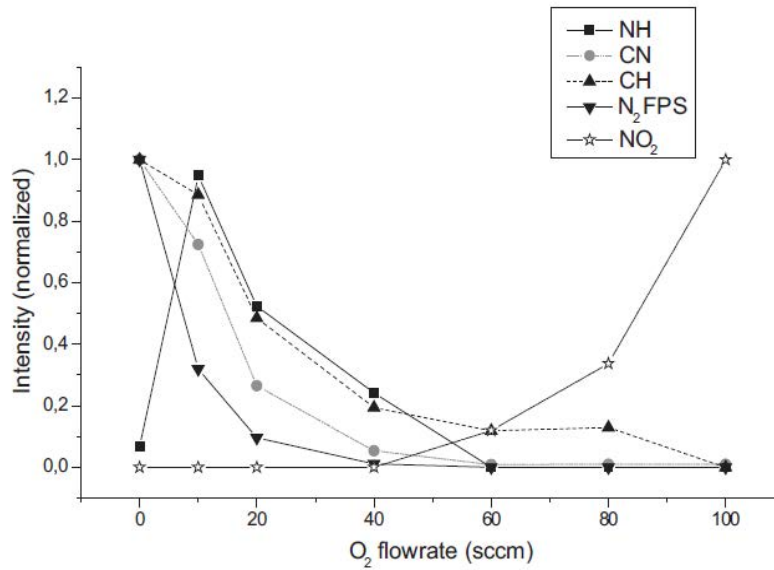


Figure 18 : Évolution de l'intensité des espèces émissives dans le mélange APTES–N₂–O₂ en fonction du débit d'oxygène [58].

Dans le cas de l'ajout d'oxygène dans l'azote pur (figure 18), on note également une augmentation de NH pour les faibles débits d'oxygène. En ce qui concerne CH et CN, leurs intensités diminuent jusqu'à s'annuler complètement pour des forts débits d'oxygène.

La quasi-absence d'émission de CN dans l'azote pur et son apparition lorsqu'on introduit H₂, confirme que l'hydrogène atomique contribue à la dissociation de l'APTES (libération d'atomes de carbone à partir du monomère). Ensuite, la diminution des intensités d'émission de CN et de CH avec l'augmentation du débit d'hydrogène pourrait être expliquée par la formation de molécules plus grosses dans la phase gazeuse, ces molécules étant non émissives.

L'addition d'oxygène conduit à des mécanismes différents. Les vitesses de dépôt sont nettement plus importantes dans le cas des mélanges N₂–O₂ (d'un facteur 8 à 12) : il semble que l'oxygène contribue fortement à l'activation et à la décomposition de l'APTES. Dans le cas de la post-décharge N₂–H₂, il est difficile de dire si la production de NH provient d'une réaction en phase gazeuse à partir du mélange N₂–H₂ ou de la décomposition de l'APTES. Cependant dans la post-décharge N₂–O₂, il n'y a pas de doute : l'hydrogène dans NH ne peut que provenir de la fragmentation du monomère APTES.

M. Moreno-Couranjou *et al.* [65] ont également étudié la décomposition de l'APTES dans une post-décharge N₂–O₂ dans le même dispositif que celui de E. Lecoq *et al.* [58]. L'APTES est introduit dans la zone de post-décharge grâce à un barboteur. Le gaz vecteur utilisé pour

entraîner la pression de vapeur saturante de l'APTES est l'azote. Ils déposent jusqu'à 45 nm de polymère en travaillant à une puissance de 200 W et une pression de 6 mbar.

Les analyses FTIR faites sur les dépôts (spectre FTIR non disponible) montrent la présence de liaisons C=O et N-H caractéristiques des amides à 1678 et à 1556 cm^{-1} respectivement et la présence de liaisons Si-O à 1151 et à 798 cm^{-1} .

M. Arroyo-Hernandez *et al.* [66] ont étudié la formation de couches minces fonctionnalisées par des groupements amines, par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) en utilisant comme précurseur l'APTES. La présence des groupements amines est déterminée par une expérience qui consiste à immobiliser des anticorps grâce à ces fonctions amines. Le précurseur APTES est évaporé à une température de 400 K et la vapeur est transportée grâce à un flux d'argon dans la chambre CVD où il est chauffé à une température de 920 K pour activer les molécules avant qu'elles n'atteignent le substrat. La pression dans l'enceinte est de 1 mbar. L'objectif de leurs travaux est d'améliorer les interactions entre surface et biomolécules. Les analyses FTIR faites sur les dépôts (figure 19) montrent la présence de la vibration d'élongation correspondant à l'amine primaire ($-\text{NH}_2$) vers 1620 cm^{-1} et un pic à 3200 cm^{-1} correspondant à la bande d'élongation de NH. La présence des fonctions amines a été confirmée par l'immobilisation des biomolécules, en particulier des anticorps de souris.

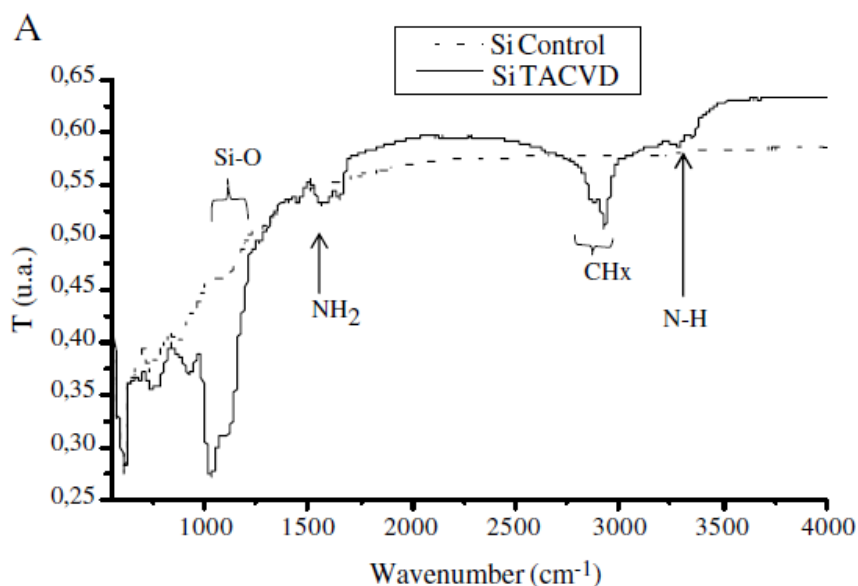


Figure 19 : Spectres FTIR des substrats de silicium fonctionnalisés et non fonctionnalisés [66].

En résumé, l'étude menée par E. Lecoq *et al.* [58], a mis en évidence l'influence de la composition du mélange plasmagène sur la nature et la vitesse de dépôt des revêtements

obtenus. Les résultats obtenus par SEO ont montré que la forte émission de NH est directement liée à l'ajout d'oxygène ou d'hydrogène dans l'azote pur. La présence de NH dans la phase gazeuse est un indicateur de la possible détérioration de la fonction amine présente dans le précurseur, en particulier dans le cas des mélanges N₂-O₂. L'analyse par FTIR des dépôts a révélé la forte présence de la liaison NH caractéristique des fonctions amines, principalement dans le cas de la décomposition de l'APTES dans l'azote pur. Cette fonction, qui nous intéresse principalement, présente une faible contribution dans le cas des mélanges d'azote faiblement dilué dans l'hydrogène alors qu'elle disparaît complètement dans des mélanges d'azote fortement dilué dans l'hydrogène ou dans le cas des mélanges N₂-O₂. Dans le cas de l'étude menée par M. Moreno-Couranjou *et al.* [65] qui ont utilisé le même dispositif que E. Lecoq *et al.* [58], les résultats obtenus confirment la présence de liaison NH à 1556 cm⁻¹ dans le dépôt dans le cas du mélange N₂-H₂. Enfin, l'étude de M. Arroyo-Hernandez *et al.* [66] qui ont utilisé des conditions expérimentales très différentes, confirme la possibilité d'obtenir la présence de fonctions amines NH₂ dans des dépôts à partir d'APTES. La présence de ces fonctions amines est confirmée par la fixation d'anticorps de souris.

Chapitre II

Matériels et techniques expérimentales

Chapitre II : Matériels et Techniques expérimentales

Nous présentons dans cette partie le dispositif expérimental et les différents moyens de diagnostics utilisés avec un rappel théorique pour chacun d'eux.

II.1-Le dispositif expérimental

Le réacteur (figure 20) a été spécialement conçu dans le cadre de cette thèse pour le diagnostic par absorption FTIR de la phase gazeuse. Il est présenté de manière schématique figure 21. Il est constitué d'un tube en quartz d'une longueur de 120 cm et d'un diamètre interne de 16 mm. Il est connecté, à ces deux extrémités, à un spectromètre infrarouge de type Agilent FTIR 680 d'une part et à un détecteur infrarouge externe de type MCT (alliage de mercure-cadmium-tellure) d'autre part. L'entrée du plasma et l'entrée du précurseur dans le tube principal se font au travers de deux petits tubes de diamètres internes de 5 mm et séparés l'un de l'autre d'une longueur de 20 cm. Ce réacteur est conçu pour fonctionner sous un vide primaire grâce à une pompe à palettes qui nous permet d'atteindre un vide limite d'environ 10^{-2} mbar. La mesure de pression est assurée par deux jauges de pression de type INFICON modèle CDG025D-S, la première en amont (entrée des gaz) et la seconde en aval de la décharge (sortie des gaz).

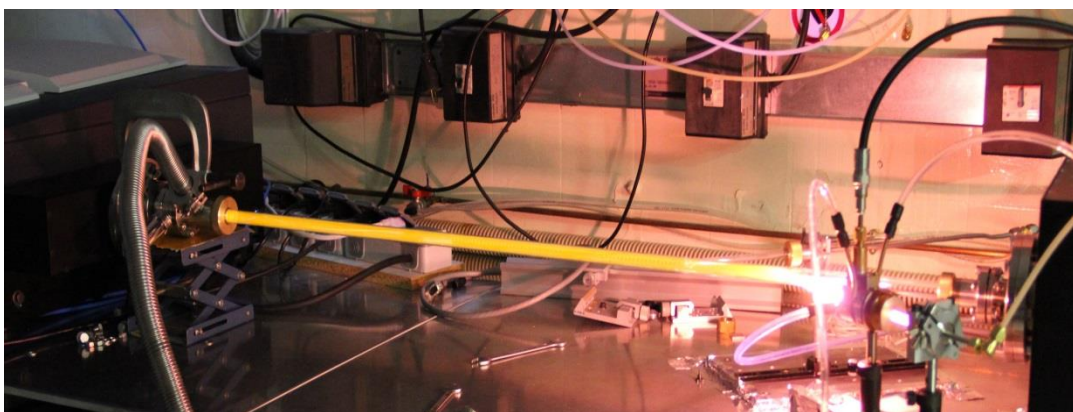


Figure 20 : Photographie du réacteur.

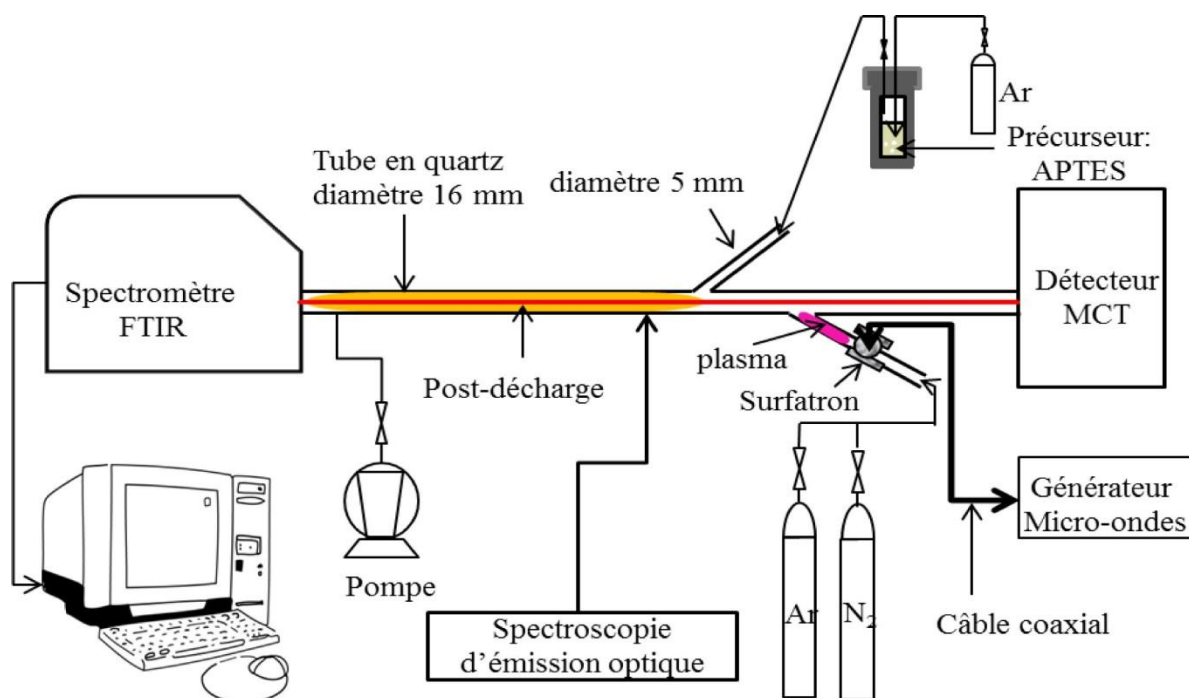


Figure 21 : Représentation schématique du réacteur.

II.1.1-Alimentation électrique

Le plasma est créé à partir d'un surfatron (SAIREM). Il s'agit d'une cavité formée de deux tubes métalliques coaxiaux gainant le tube à décharge en quartz et clos par deux disques troués formant un système de piston entre l'extrémité amont (selon le sens du flux de gaz) et le plan de court-circuit à l'extrémité aval (figure 22).

L'énergie micro-ondes d'une fréquence de 2,45 GHz est transmise perpendiculairement à la cavité par une antenne coaxiale. Le cylindre métallique interne est légèrement plus court (de 2 mm) que le cylindre externe, ce qui forme un interstice de lancement annulaire appelé « gap », permettant à l'énergie micro-ondes d'atteindre le gaz à travers la paroi diélectrique du tube à décharge.

L'intensité du champ électrique haute fréquence créé est maximale à l'interface plasma tube à décharge et décroît vers le centre du tube. Au niveau du gap, lorsque la puissance atteint une valeur suffisante, l'énergie est transférée aux électrons qui, par collisions, excitent les molécules, amorçant ainsi la décharge. Au-delà de la puissance minimale d'amorçage du plasma, il se crée un front d'ionisation qui produit une colonne de plasma à l'extérieur du gap. Ceci permet au champ électrique de se propager le long du tube de décharge, en régime transitoire. La puissance diminue du gap vers l'extérieur. De ce fait, la longueur du plasma dépend de la puissance initialement injectée [67].

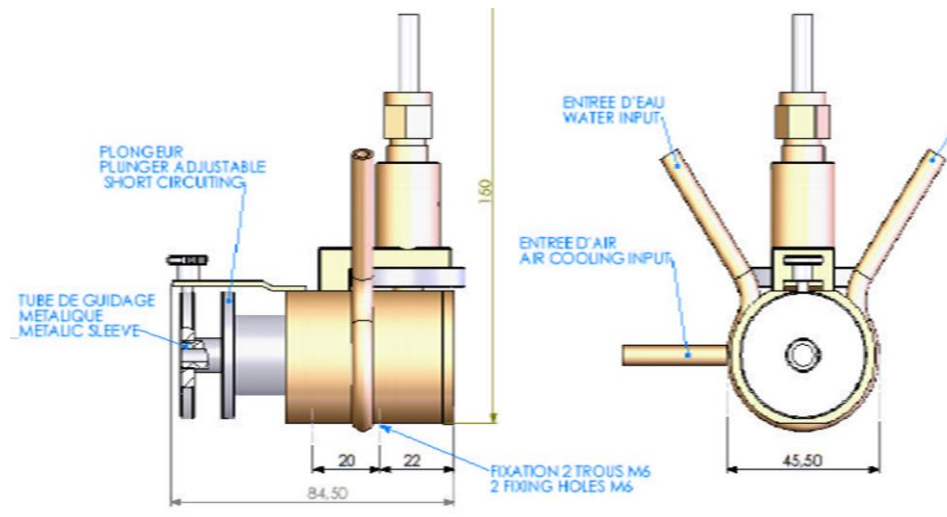


Figure 22 : Le surfatron [68].

La température du plasma pouvant être très élevée, la surface du tube à décharge est balayée par un flux d'air comprimé en continu pour éviter toute surchauffe et ainsi éviter d'atteindre localement la température de fusion du tube en quartz (1923 K). Le corps du surfatron et le système de transmission des micro-ondes sont refroidis en continu par une circulation d'eau recyclée.

Le générateur micro-ondes utilisé de type SAIREM GMP 03 KE/D peut délivrer jusqu'à 300 W de puissance avec des temps de montée et de descente de la puissance de 5 μ s. Nous travaillons, notamment dans le cas des décharges argon-oxygène, en mode pulsé avec une période de 100 ms correspondant à une fréquence de pulse de 10 Hz. Le rapport cyclique (RC) défini comme $t_{on}/(t_{on}+t_{off})$ est alors contrôlé entre 0 et 100 % (100% correspondant au mode continu).

II.1.2-Système d'injection et d'évacuation des gaz

Les gaz utilisés sont fournis par la société Air liquide: l'argon, l'azote, et l'oxygène sont de puretés 99,999% (ALPHAGAZ1). Le monoxyde d'azote (NO) utilisé pour le titrage des atomes d'azote et d'oxygène présents dans la post-décharge est un gaz très toxique. Un mélange Ar-1,4vol.% NO a ainsi été utilisé pour réduire les risques liés à l'utilisation de NO. Chaque gaz est relié à un débitmètre massique, réglé par un contrôleur.

II.1.3-Le précurseur

Le précurseur 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) est introduit dans le réacteur grâce à un système d'injection (figure 23), comprenant un système de chauffage pour porter l'enceinte à une température correspondant à la pression de vapeur saturante du précurseur souhaitée. Un

débit d'argon contrôlé par un débitmètre massique fixé à 30 Nccm barbotte dans le bain du précurseur liquide et entraîne la vapeur saturante du précurseur vers la zone d'injection. On pompe donc directement dans l'APTES liquide pour récupérer la tension de vapeur.

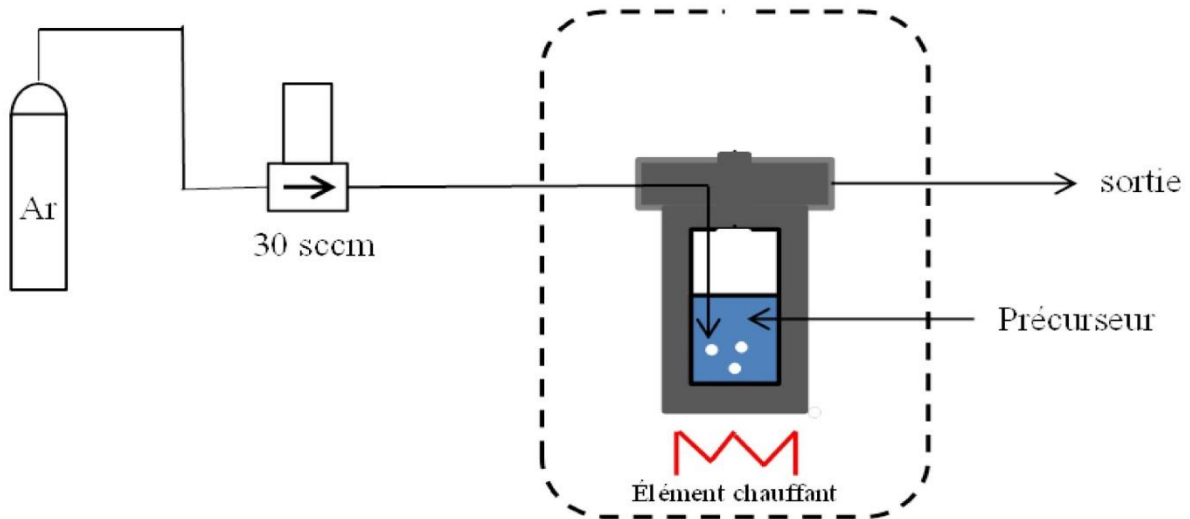


Figure 23 : Système d'injection du précurseur.

Le débit du précurseur injecté est calculé à partir du rapport de la pression de vapeur saturante de l'APTES et de la pression de référence (P_s / P_{ref}) et du débit dans le bulleur, suivant la formule :

$$\frac{\text{Débit APTES}}{\text{Débit Ar (bulleur)}} = \frac{P_s}{P_{ref}} \quad (8)$$

Dans nos conditions, nous travaillons à température ambiante, correspondant à un rapport $P_s / P_{ref} = 4,23 \times 10^{-3}$ donné par la loi d'Antoine (voir chapitre I, § I.1) et le débit d'argon injecté dans le bulleur est de 30 Nccm. De ce fait, le débit d'APTES injecté est de :

$$\text{Débit APTES} = 4,23 \times 10^{-3} \times 30 \quad (9)$$

AN : Débit APTES = 0,13 Nccm

II.2-Méthodes de caractérisation des réactions chimiques entre post-décharge et précurseur

Dans le cadre de cette thèse, les principales méthodes utilisées pour étudier les réactions chimiques entre la post-décharge et le précurseur APTES sont : la spectroscopie infrarouge à

transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie d'émission optique (SEO) et l'interférométrie micro-ondes.

II.2.1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

II.2.1.1-Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul.

Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques. Elles sont illustrées figure 24 en prenant pour exemple la liaison C-H.

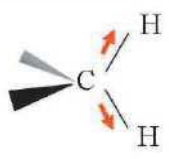
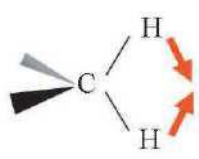
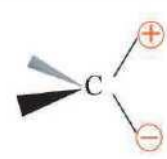
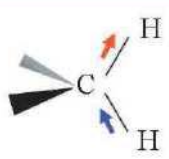
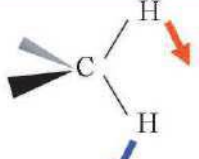
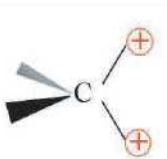
| | Elongations | Déformations angulaires | |
|-------------|---|--|--|
| | | dans le plan | hors du plan |
| Symétrique |  <p>Elongation symétrique</p> |  <p>Cisaillement (scissoring)</p> |  <p>Torsion (twisting)</p> |
| Asymétrique |  <p>Elongation asymétrique</p> |  <p>Balancement (rocking)</p> |  <p>Hochement (wagging)</p> |

Figure 24 : Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH [69].

II.2.1.2-Appareillage et protocole

Nous avons utilisé un spectromètre FTIR de type Agilent Cary, série 680 (figure 25). Sa gamme spectrale s'étend de 8000 à 400 cm^{-1} et la résolution maximale est de 0,1 cm^{-1} . Il est connecté aux deux extrémités du réacteur, avec d'une part le spectromètre et d'autre part le détecteur MCT refroidi à l'azote liquide. Le spectromètre est constitué d'une source infrarouge et d'un interféromètre. Pour minimiser l'influence de l'eau (H_2O) et du dioxyde de carbone (CO_2) sur les spectres FTIR, le spectromètre est purgé en continu par de l'air comprimé, sec et sans CO_2 , fourni par un générateur autonome de gaz de marque Parker Balston 74-5041. Le réacteur étant sous un vide primaire, des hublots en bromure de potassium (KBr) sont montés aux deux extrémités du réacteur. Ces hublots permettent le passage du faisceau infrarouge dans la gamme de longueurs étudiée.



Figure 25 : Spectromètre et microscope FTIR Agilent Cary série 680.

L'objectif de cette technique d'analyse est d'étudier les réactions chimiques entre la post-décharge et le précurseur organométallique (APTES) – c'est-à-dire d'identifier les molécules qui apparaissent et/ou qui disparaissent lors de la décomposition du précurseur – et de suivre leurs évolutions en fonction des paramètres opératoires (pression, puissance, débit).

Le spectromètre est également associé à un microscope infrarouge de type Agilent 610, capable d'analyser des zones de taille micrométrique (résolution latérale d'environ 20 μm). La technique de la réflexion totale atténuée ATR (Attenuated Total Reflexion) a été utilisée pour caractériser les nanoparticules synthétisées en phase gazeuse. Son principe est de faire

subir au faisceau infrarouge plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique en germanium, transparent aux IR. En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité I (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée onde évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée [70]. Cette technique ATR est donc particulièrement adaptée à l'étude des nanoparticules déposées sur une surface du fait de l'amplification de l'intensité d'absorption.

II.2.2-Spectroscopie d'émission optique (SEO)

La spectroscopie d'émission optique est une méthode de diagnostic qui consiste à analyser le rayonnement émis par le plasma ou la post-décharge. C'est une technique de mesure non intrusive. Elle permet de déterminer les paramètres du plasma et de la post-décharge tels que les espèces excitées radiatives, les températures des électrons, du gaz, les températures vibrationnelles et rotationnelles de certaines bandes moléculaires [71].

Le principe de la technique de spectroscopie d'émission optique repose sur l'émission spontanée : lorsqu'une molécule ou un atome se trouve dans un état excité d'énergie E_j , il peut se désexciter spontanément de façon radiative vers un niveau d'énergie inférieur $E_i < E_j$ en émettant un photon d'énergie $h\nu_{ji} = E_j - E_i$, à la longueur d'onde $\lambda_{ji} = c/\nu_{ji}$.

L'intensité lumineuse I_{ji} émise lors de la relaxation radiative des espèces dans l'état j est donnée par l'expression :

$$I_{ji} = C_{ji} n_j h \nu_{ji} A_{ji} \quad (10)$$

Avec C_{ji} , une constante dépendant de l'angle solide d'observation, de la réponse spectrale du système utilisé à la longueur d'onde λ_{ji} et du volume émissif, n_j , la densité de population du niveau E_j , h la constante de Planck, ν_{ji} , la fréquence de transition de l'état radiatif j vers l'état i , et A_{ji} le coefficient d'Einstein d'émission spontanée.

II.2.2.1-Transition vibrationnelle

Pour les raies moléculaires, le coefficient d'Einstein d'émission spontanée est proportionnel au rapport du facteur de Franck Condon $q_{v',v''}$ et à l'inverse du cube de la longueur d'onde :

entre deux niveaux vibrationnels. On a ainsi $A_{v',v''}$ proportionnel à $\frac{q_{v',v''}}{(\lambda_{v',v''})^3}$

On rappelle que le facteur de Franck Condon des molécules diatomiques est donné par le carré du module de l'intégrale dite de superposition [72] (équation 11):

$$q_{v',v''} = \left| \int_0^{\infty} \varphi_{v'} \varphi_{v''} dr \right|^2 \quad (11)$$

Dans la laquelle $\varphi_{v'}$ et $\varphi_{v''}$ sont les fonctions d'ondes vibrationnelles respectivement aux niveaux vibrationnels v' et v'' relatifs aux niveaux électroniques supérieur et inférieur.

Ces transitions seront d'autant plus probables qu'elles conservent la position et la vitesse des atomes qui constituent la molécule.

L'intensité des raies vibrationnelles reliant deux états électroniques (figure 28) s'écrit :

$$I_{v',v''} = C_1 n_{v'} h \nu_{v',v''} A_{v',v''} \quad (12)$$

Avec C_1 une constante dépendant de l'angle solide d'observation, de la réponse spectrale du système utilisé et du volume émissif, $n_{v'}$ la densité de population du niveau $E_{v'}$, h la constante de Planck, $\nu_{v',v''}$ la fréquence de transition de l'état radiatif v' vers l'état v'' , et $A_{v',v''}$ le coefficient d'Einstein d'émission spontanée.

II.2.2.2-Transition rotationnelle

L'intensité d'une raie rotationnelle de fréquence $\nu_{J',J''}$ et de population $n_{J'}$ au niveau J' (figure 26) s'exprime par la relation :

$$I_{J',J''} = C_1 n_{J'} h \nu_{J',J''} A_{J',J''} \quad (13)$$

Avec $A_{J',J''}$ proportionnel à $\frac{S_{J',J''}}{2J'+1}$ et $S_{J',J''}$ le facteur de Hönl-London [73]

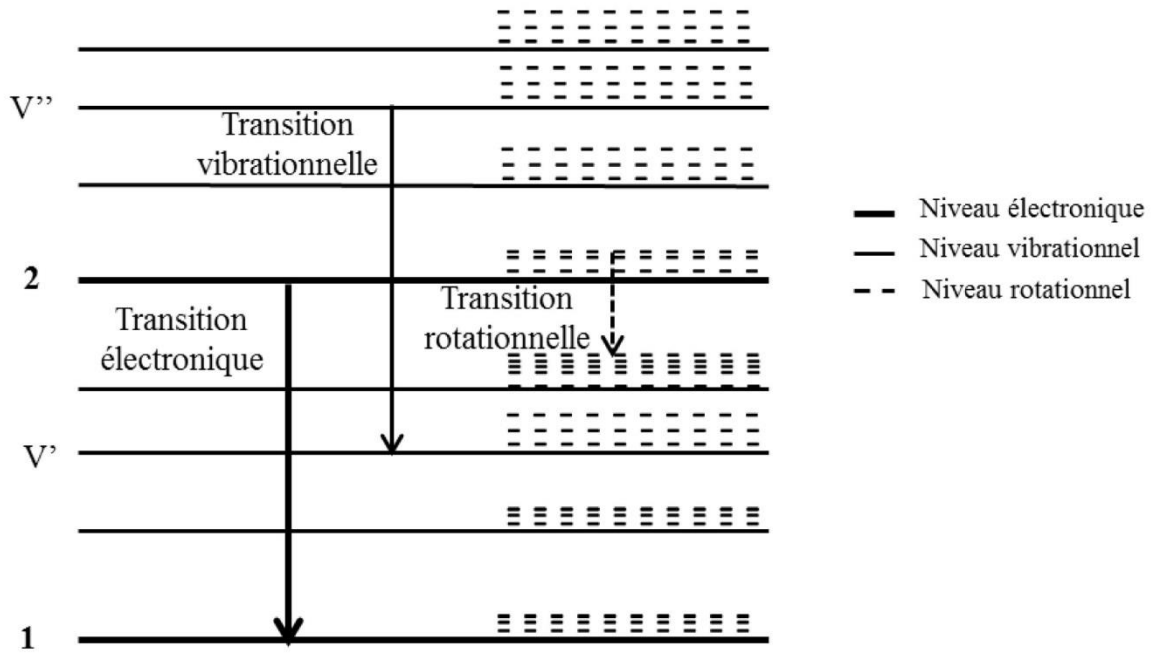


Figure 26 : Décomposition des niveaux d'énergie de la molécule ou de l'ion en niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels.

La lumière émise par le plasma ou la post-décharge est collectée par une fibre optique, puis est analysée grâce à un monochromateur de focale 550 mm (Jobin Yvon TRIAX 550) muni de 3 réseaux de diffraction de 100, 1200 et 1800 traits/mm (réseaux échelottes) blazés respectivement à 450, 250 et 500 nm. L'identification des différentes transitions, et en particulier les bandes moléculaires, est réalisée à l'aide de la base de données de l'ouvrage de référence de Pearse et Gaydon [74].

Outre l'identification des espèces présentes dans la post-décharge, la SEO est utilisée pour suivre l'évolution des espèces émissives. Pour les mesures temporelles (plasma pulsé), un système de détection synchrone a été utilisé pour l'analyse de signaux lumineux de faible intensité. La synchronisation de l'iCCD (intensified Charge Coupled Device) avec la décharge nous permet de caractériser la post-décharge en fonction du temps. Deux paramètres importants à préciser pour l'acquisition de l'émission lumineuse de la décharge sont le décalage temporel de l'iCCD (qui définit le moment où la mesure débute) et le temps d'intégration du phénomène à étudier. Dans notre cas le décalage et le temps d'intégration ont été ajusté respectivement à 0 et 1 ms. Et pour augmenter encore le rapport signal-sur-bruit, les spectres sont moyennés 20 fois pour chaque mesure définie par ce temps d'intégration. En ce qui concerne les mesures spatiales, nous avons utilisé un collimateur en entrée de la fibre. Il s'agit d'un collimateur de 200 mm de longueur et de 1 mm de diamètre.

Cette technique est aussi utilisée pour déterminer les températures rotationnelles de certaines bandes moléculaires.

II.2.2.3-Détermination de la température rotationnelle par simulation d'un spectre synthétique

La température rotationnelle de certaines molécules peut être déterminée grâce à une méthode d'optimisation entre un spectre théorique et un spectre expérimental (voir figure 27). La température rotationnelle d'une molécule est très souvent utilisée comme mesure de température du gaz. A pression modérée (à partir de quelques mbar), on peut considérer que le nombre de collisions entre les molécules est suffisamment important pour que la température cinétique du gaz et la température rotationnelle soient en équilibre [71].

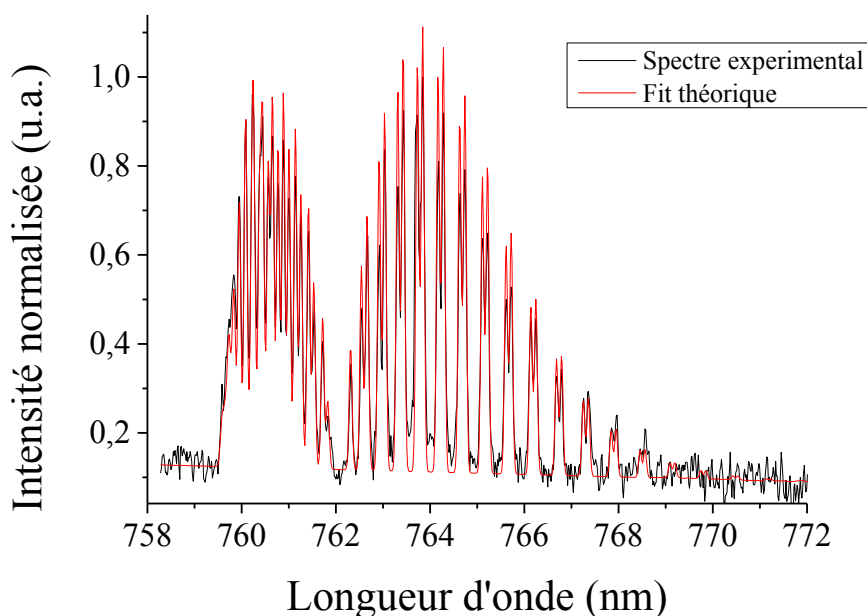


Figure 27 : Détermination de la température rotationnelle à partir des bandes d'émission du système atmosphérique produit à partir de O₂(b) à 762 nm

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

$$I_{ab} = h\nu_{ab}A_{ab}N_a \quad (14)$$

Où h est la constante de Planck ($h=6,626 \times 10^{-34}$ J.s, ν_{ab} est la fréquence de la transition (en s^{-1}), A_{ab} est la probabilité de transition (1^{er} coefficient d'Einstein en s^{-1}) et N_a est la densité

de population du niveau supérieur a . La relation entre la probabilité de transition et la force de raie S_{ab} est:

$$A_{ab} = \frac{64\pi^4 \nu_{ab}^3}{3hc^3 g_a} S_{ab} \quad (15)$$

Avec c la vitesse de la lumière dans le vide ($c = 3 \times 10^8$ m/s) et g_a est le poids statistique du niveau a .

Dans le cas des molécules diatomiques (comme N_2 , OH, CH, CN, O_2 , etc.) qui peuvent être présentes en post-décharge, les niveaux a et b représentent les niveaux d'excitation, de vibration et de rotation de la molécule : a est remplacé par n' , ν' et J' et b par n'' , ν'' et J'' (où les termes n sont les nombres quantiques principaux, ν sont les nombres quantiques de vibration et J sont les moments angulaires totaux). A l'équilibre thermodynamique, la densité de population du niveau émetteur est reliée à la densité de population totale N_0 par :

$$N(n', \nu', J') = \frac{N_0}{Q} g_{n'} g_{J'} e^{-E/kT_{rot}} \quad (16)$$

Avec Q la fonction de partition, E l'énergie du niveau émetteur (exprimée en J), k la constante de Boltzmann ($k = 1,38 \times 10^{-28}$ J.K⁻¹) et T_{rot} , la température rotationnelle (en K). Aux constantes près, on a donc l'intensité I du spectre rotationnel d'une molécule diatomique qui est :

$$I(\nu) \propto \nu^4 . S(n', \nu', J', n'', \nu'', J'') . e^{-E/kT_{rot}} \quad (17)$$

Les données théoriques permettant le calcul de S et de E étant tabulées pour certaines molécules, il est aisé de déterminer alors la température rotationnelle grâce à un algorithme utilisant la méthode des moindres carrés pour minimiser la différence entre le spectre théorique et le spectre expérimental en utilisant la température rotationnelle comme variable d'interpolation [75].

II.2.3-Interférométrie micro-ondes

Cette technique permet la mesure de la densité électronique du plasma par une méthode non-invasive. Ces mesures sont complémentaires à celles réalisées par sondes de Langmuir en particulier dans les cas où les mesures ou leur interprétation par sondes sont délicats, comme par exemple dans le cas de nos décharges micro-ondes.

Le principe repose sur la mesure du déphasage de l'onde hyper-fréquence induit lors de la traversée du plasma par rapport à un trajet de référence (figure 28). Ce déphasage est fonction

de la densité électronique par l'intermédiaire de la permittivité du milieu. La mesure est intégrée sur le trajet de l'onde dans le plasma. La phase dans la voie de mesure est comparée à la phase de référence du faisceau qui a traversé la même longueur en l'absence de plasma. La fréquence de l'onde de l'interféromètre (26,5 GHz) permet typiquement des mesures dans des gammes de densités de quelques 10^9 à quelques 10^{12} cm^{-3} . L'interaction d'une onde avec un plasma est gouvernée par la relation de dispersion de l'onde (équation de Maxwell + équation du mouvement). L'établissement de cette relation de dispersion est généralement complexe mais certaines simplifications sont possibles. Le calcul est fait dans l'approximation d'une onde plane monochromatique se propageant dans un plasma avec les hypothèses suivantes [76,77] :

- des perturbations suffisamment faibles du plasma par l'onde source pour pouvoir linéariser le calcul,
- une fréquence de l'onde suffisamment élevée pour négliger le mouvement des ions dans le champ de l'onde source,

$$\omega_{pe} = \left(\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2} \approx 10^{10} \text{ et } \frac{\omega_{pe}}{\omega_{pi}} = \left(\frac{M}{m_e} \right)^{1/2} \quad (18)$$

- Une température électronique suffisamment faible pour que la vitesse thermique des électrons (V_{th}) soit petite devant la vitesse de phase de l'onde (V_ϕ),

$$V_{th} = \left(\frac{8kT_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \ll V_\phi \quad (19)$$

- Des fréquences de collision électrons-ions et électrons-neutres très inférieures à la fréquence de l'onde,

Avec k la constante de Boltzmann, T_e la température des électrons, m_e la masse des électrons, M la masse des ions, ϵ_0 la permittivité du vide et n_e la densité électronique. On considère une onde monochromatique sans champ magnétique dans un plasma dont la densité locale est $n_e(x)$ avec $0 \leq x \leq L$ et L , la longueur de plasma traversée par l'onde.

La relation de propagation (carré du module du vecteur d'onde) s'écrit :

$$k^2 = \mu_0 \epsilon_0 \omega^2 - i \mu_0 \omega_{pe}^2 \frac{\omega \epsilon_0}{\nu + i \omega} \quad (20)$$

Avec ω la pulsation de l'onde, ω_{pe} la pulsation électronique et ν la fréquence de collisions qui provoque une atténuation de l'onde (terme complexe dans la relation de dispersion).

En supposant un plasma homogène en densité sur le trajet L , on obtient un déphasage :

$$\Delta\varphi = \frac{\pi \times L}{\lambda_0} \times \frac{\langle n_e \rangle}{n_c} \times \frac{\omega^2}{\nu^2 + \omega^2} \quad (21)$$

Et une atténuation de l'intensité :

$$\Delta\eta = \frac{\pi \times L}{\lambda_0} \times \frac{\langle n_e \rangle}{n_c} \times \frac{\omega \times \nu}{\nu^2 + \omega^2} \quad (22)$$

En considérant une fréquence de collision constante sur le trajet traversé par l'onde, la densité électronique moyenne s'écrit :

$$n_e = K \frac{\Delta\varphi}{L} \left(1 + \left(6,6 \frac{\Delta\eta}{\Delta\varphi} \right)^2 \right) \quad (23)$$

où K une constante égale à $5,4 \times 10^{10}$ qui dépend uniquement de la fréquence de l'onde sonde, $\Delta\varphi$ le déphasage de l'onde en degrés, $\Delta\eta$ l'atténuation de l'onde, L la longueur d'absorption du plasma en cm et n_e la densité électronique en cm^{-3} .

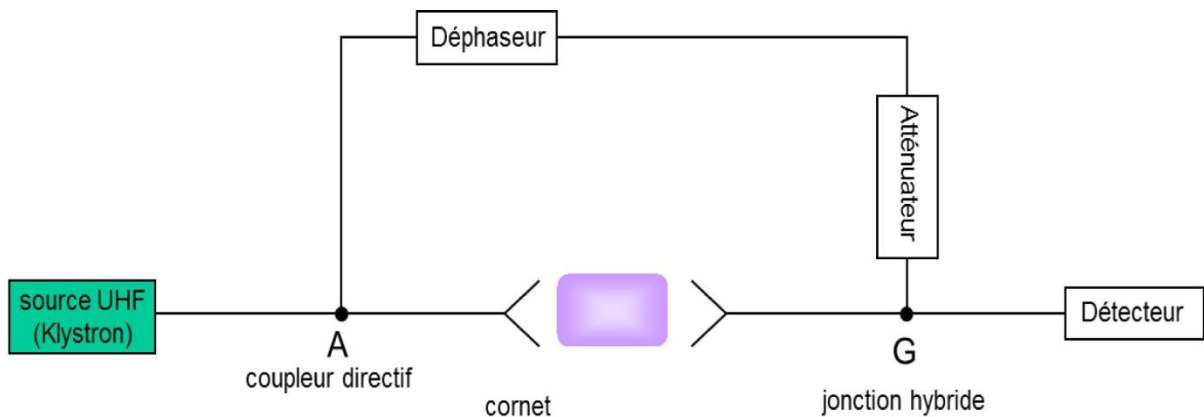


Figure 28 : Principe de mesure du déphasage de l'onde [78].

Le modèle d'interféromètre utilisé dans nos décharges est le modèle Miwitron MWI 2650-A (figure 29). Il s'agit d'un outil mutualisé du CNRS, mis à notre disposition par l'intermédiaire du Réseau des Plasmas Froids.

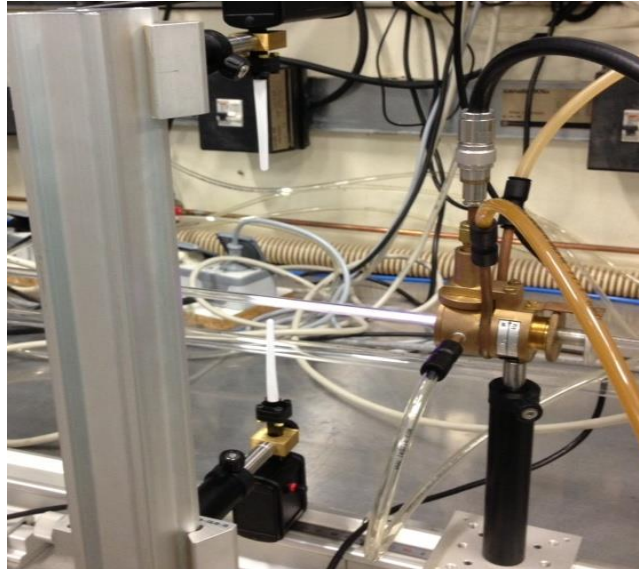


Figure 29 : Image de l'interféromètre micro-ondes.

II.3-Synthèses de nanoparticules

La décomposition de l'APTES aboutit, dans des conditions expérimentales spécifiques, à la formation de nanoparticules en phase gazeuse, processus dont nous ferons une étude approfondie. Les nanoparticules ont été synthétisées dans le même réacteur que celui présenté précédemment. Elles sont formées au cours de la réaction en phase homogène entre la post-décharge et le précurseur APTES, puis collectées sur un substrat en aluminium pur pour éviter toute confusion entre les éléments constitutifs des nanoparticules et ceux du substrat. Ce dernier est placé sur une grille disposée au niveau du raccord entre le tube flexible faisant le lien entre le tube réacteur et l'entrée de la pompe primaire, suffisamment loin de la décharge pour éviter toute réaction de dépôt à la surface du substrat.

II.3.1-Outils de caractérisation des nanoparticules synthétisées

La caractérisation des nanoparticules synthétisées est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique en transmission (MET), microscopie FTIR, spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et spectroscopie Auger.

II.3.1.1-Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la matière utilisant un faisceau d'électrons. Les électrons primaires, issus du canon à électrons, impactent la surface de l'échantillon et sont diffusés de manière élastique et inélastique (figure 30), la zone d'interaction prenant la forme d'une poire d'environ $1 \mu\text{m}^3$. Certains électrons sont diffusés de manière élastique, c'est-à-dire en conservant leur énergie cinétique : ce sont les électrons dits

« rétrodiffusés ». Au cours de la rencontre avec la matière, certains électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron dit « secondaire ». L'énergie des électrons secondaires étant faible (quelques électron-volts), seuls les électrons venant des couches superficielles ressortent de la matière. L'atome ainsi ionisé se désexcite, un électron d'une couche supérieure descend occuper la place laissée vide, ce qui provoque soit l'émission d'un photon X (émission secondaire), soit celle d'un électron Auger [79].

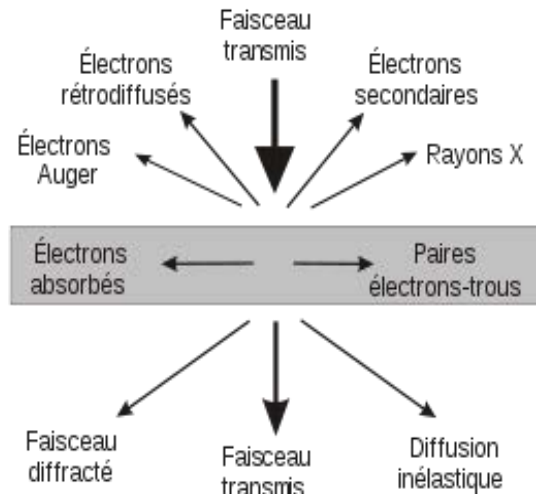


Figure 30 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon.

Nous avons utilisé un MEB XL30 FEG (Field Emission Gun) de marque FEI pour observer les nanoparticules synthétisées. Il est capable de fonctionner sous une tension comprise entre 0,2 et 30 kV. Il est équipé de détecteurs de type SE (électron secondaire), BSE (électron rétrodiffusé) ainsi que d'un détecteur TLD (through-the-lens) pour faire de l'imagerie en ultra-haute résolution (UHR). Des analyses de la composition chimique de nanoparticules par EDX (Energy Dispersive X-ray) ont également été réalisées.

II.3.1.2-Observation au microscope électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour obtenir des informations structurales et morphologiques. Cette technique permet d'étudier des objets à l'échelle sub-nanométrique. Un microscope de marque Philips CM200 a été utilisé opérant à 200 kV (résolution par point : 0,27 nm, résolution en ligne : 0,4 nm). Il est équipé de deux caméras CCD (rapide et Haute Résolution) et d'un spectromètre de dispersion d'énergies des photons-X (EDX).

Dans notre étude, la microscopie électronique en transmission sera utilisée principalement pour acquérir des micrographies en champ clair (morphologie), des clichés de diffraction en aire sélectionnée et des spectres EDX (analyse de composition). Ce microscope est disponible à l'Institut Jean Lamour au sein du centre de compétences MEM (Microscopies Électroniques et Microsondes) sous la responsabilité de Sylvie Migot-Choux et Jaafar Ghanbaja.

Il faut noter que les nanoparticules sont recueillies sur la surface du substrat en aluminium puis transférées sur une grille MET dédiée, en cuivre.

II.3.1.3-Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons, couramment appelée XPS (X-ray Photoelectrons Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), est une technique d'analyse de surface non destructive, ayant une profondeur d'analyse variant de 0,5 à 10 nm. Le principe de la spectroscopie XPS est basé sur la mesure de l'énergie cinétique (E_c) des électrons émis (photoélectrons) par un échantillon sous l'impact d'un faisceau de photons X ($h\nu$) (figure 31). Les électrons émis, sous l'effet des photons, sont collectés et comptés en fonction de leur énergie cinétique. Ils appartiennent à des niveaux de cœur ou à des orbitales de valence d'un atome et sont éjectés avec une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie incidente $h\nu$ et l'énergie de liaison E_l . L'énergie de liaison est caractéristique du niveau électronique dont est issu le photoélectron et donc de la nature de l'atome et de son environnement chimique. L'énergie $h\nu$ se décompose alors en deux termes (équation 24) :

$$h\nu = E_c + E_l \quad (24)$$

Où $h\nu$ est l'énergie du faisceau excitateur (connue), E_c , l'énergie cinétique mesurée et E_l , l'énergie de liaison du photoélectron par rapport à un niveau de Fermi (déterminé).

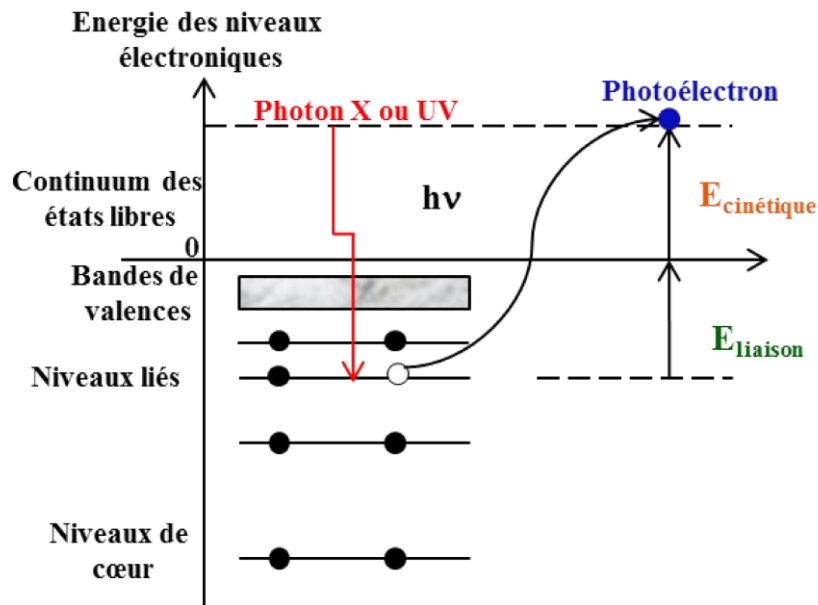


Figure 31 : Niveaux d'énergie en XPS [80].

Cette technique permet l'identification des éléments chimiques sauf l'hydrogène et l'hélium et la quantification en pourcentage atomique (méthode semi-quantitative) ainsi que la nature des liaisons formées et le pourcentage relatif de chaque fonction chimique.

Les analyses XPS des nanoparticules ont été réalisées avec un spectromètre Thermo VG Microlab350 au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) à Nancy. Ce système utilise des sources excitatrices constituées de deux rayonnements X, une source non monochromatique double anode correspondant respectivement à la raie K_{α} de l'aluminium et à la raie K_{α} du magnésium fonctionnant avec une puissance de 300 W. Pour identifier les éléments, les spectres ont été enregistrés avec un pas en énergie allant de 1 à 100 eV. Les spectres à haute résolution des lignes de photoélectrons séparés ($O1s$, $C1s$, $N1s$ et $Si 2p$) ont été prises par étape de 0,05 eV à un pas en énergie constant de 200 eV avec une pression de fonctionnement de 5×10^{-9} mbar. La surface d'analyse de l'échantillon est de $2 \times 5 \text{ mm}^2$. La décomposition des spectres haute résolution a été réalisée avec le logiciel CasaXPS.

II.3.1.4-Spectroscopie d'électrons Auger (AES)

A la différence de l'XPS, la spectroscopie d'électrons Auger (AES) est plus sensible et permet une résolution spatiale bien meilleure (environ 10 nm). Elle permet l'identification des éléments présents en surface et renseigne sur la composition élémentaire de la surface de l'échantillon, elle peut également apporter une information partielle sur les liaisons chimiques. Le principe est basé sur le bombardement d'un atome par un faisceau d'électrons

qui permet d'éjecter un électron d'un niveau de cœur avec une énergie de liaison E_X . La lacune électronique ainsi créée va être comblée par un électron moins lié, d'un niveau électronique supérieur avec une énergie de liaison E_Y . La différence d'énergie est récupérée par un troisième électron avec une énergie de liaison E_Z , qui est alors éjecté. Cet électron émis est l'électron Auger dont l'énergie cinétique E_C est [81] :

$$E_C = E_X - E_Y - E_Z \quad (25)$$

Chapitre III

Décomposition de l'APTES dans une post-décharge micro-ondes Ar–N₂

Chapitre III: Décomposition de l'APTES dans une post-décharge micro-ondes Ar–N₂

Les post-décharges à base d'azote sont des milieux faiblement réactifs, dont on peut penser qu'ils sont idéaux pour limiter la décomposition du précurseur APTES afin de conserver les fonctions amines (NH₂). La meilleure façon de préserver ces fonctions réactives présentes dans le précurseur semble donc être de travailler soit en mode pulsé ou soit, ce qui revient sensiblement au même, dans des post-décharges spatiales. Dans ce dernier cas, les collisions électroniques sont totalement supprimées, ce qui assure un traitement doux. On compte donc que ces procédés permettent la synthèse de radicaux par élimination d'hydrogène par exemple tout en gardant l'intégrité de la molécule d'APTES. Les radicaux ainsi formés peuvent alors subir des réactions en phase gazeuse ou en surface pour former des polymères plasma contenant des groupements NH₂ intacts.

Le chapitre aborde dans un premier temps l'étude de la post-décharge Ar–N₂ par SEO. Dans un second temps, une étude de la cinétique de transformation de l'APTES dans la post-décharge Ar–N₂ par SEO et par absorption FTIR *in situ* sera réalisée. Nous montrerons notamment comment les espèces actives de la post-décharges (N, N₂(X,v), N₂(A), etc.) interviennent dans la dissociation de l'APTES. Enfin une attention particulière sera accordée à la synthèse de nanoparticules en phase homogène lors de l'interaction entre l'APTES et la post-décharge Ar–N₂.

III.1-Analyse par SEO de la post-décharge Ar–N₂

Les conditions opératoires utilisées dans notre cas sont regroupées dans le tableau 6.

Tableau 6 : Conditions expérimentales retenues pour l'étude de la post-décharge Ar–N₂.

| Pression (mbar) | Puissance (W) | Débit Ar (Nccm) | Débit N ₂ (Nccm) |
|-----------------|---------------|-----------------|-----------------------------|
| 20 | 100 | 1050 | 100 |

Il convient ici de préciser que la position du surfatron a été choisie pour que l'extrémité du plasma micro-ondes affleure à la transition entre le tube plasma (diamètre interne 5 mm) et le tube de post-décharge (diamètre interne 16 mm) (voir chapitre II, figure 21). Cela correspond

en pratique à une distance de 16 cm entre le surfatron et la transition plasma/post-décharge (longueur plasma) pour les conditions spécifiées tableau 6.

La post-décharge est caractérisée par un spectre dominé par le rayonnement de la bande du premier système positif de l'azote de forte intensité, dont la transition $N_2(B^3\Pi_g, v'=11) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v''=7)$ à 580 nm est surpeuplée (figure 32). On note également la présence de la bande du deuxième système positif de l'azote $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$

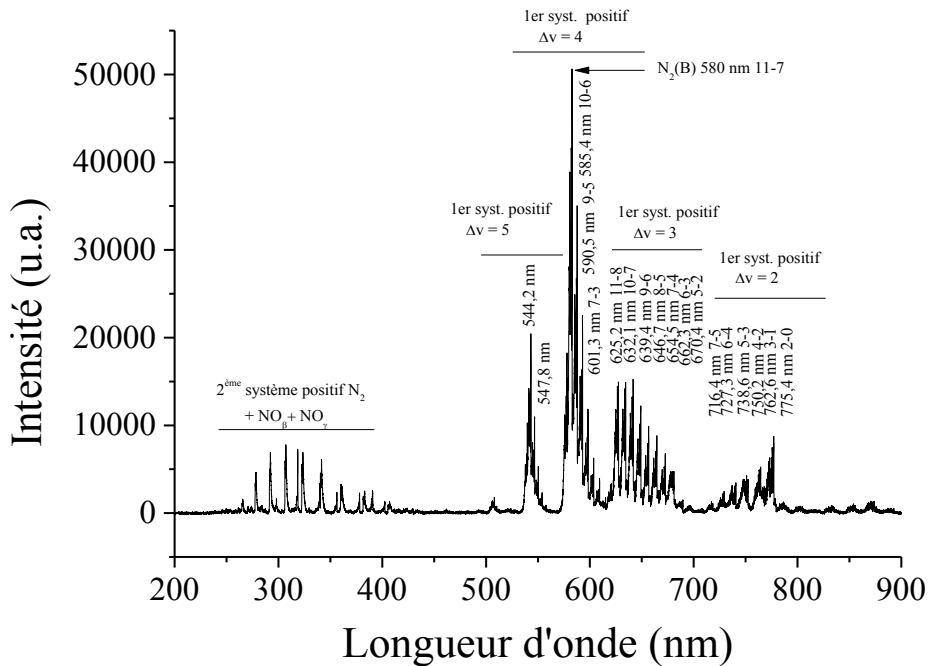
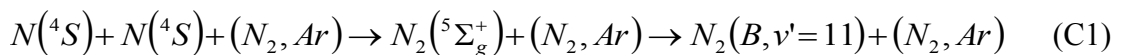


Figure 32: Spectre d'émission dans une post-décharge Ar-N₂ (P=20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar =1050 Nccm, débit N₂= 100 Nccm).

Le surpeuplement de la transition 11-7 est lié à l'existence d'un état intermédiaire dans le processus (C1), à savoir l'état $N_2(^5\Sigma_g^+)$ visible sur la figure 5 et qui intercepte l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ au voisinage du niveau $v'=11$.



La présence d'impuretés liées à la vapeur d'eau résiduelle ou à des micro-fuites d'air se traduit par la présence de bandes du système NO_β, NO(B²Π, v' → X²Π, v'') de faibles intensités et des bandes du système NO_γ, NO(A²Σ⁺, v' → X²Π, v'') de très faibles intensités (figure 33) dues aux transitions suivantes :



Nous aurons l'occasion de montrer par la suite qu'elles correspondent à des teneurs de quelques ppm.

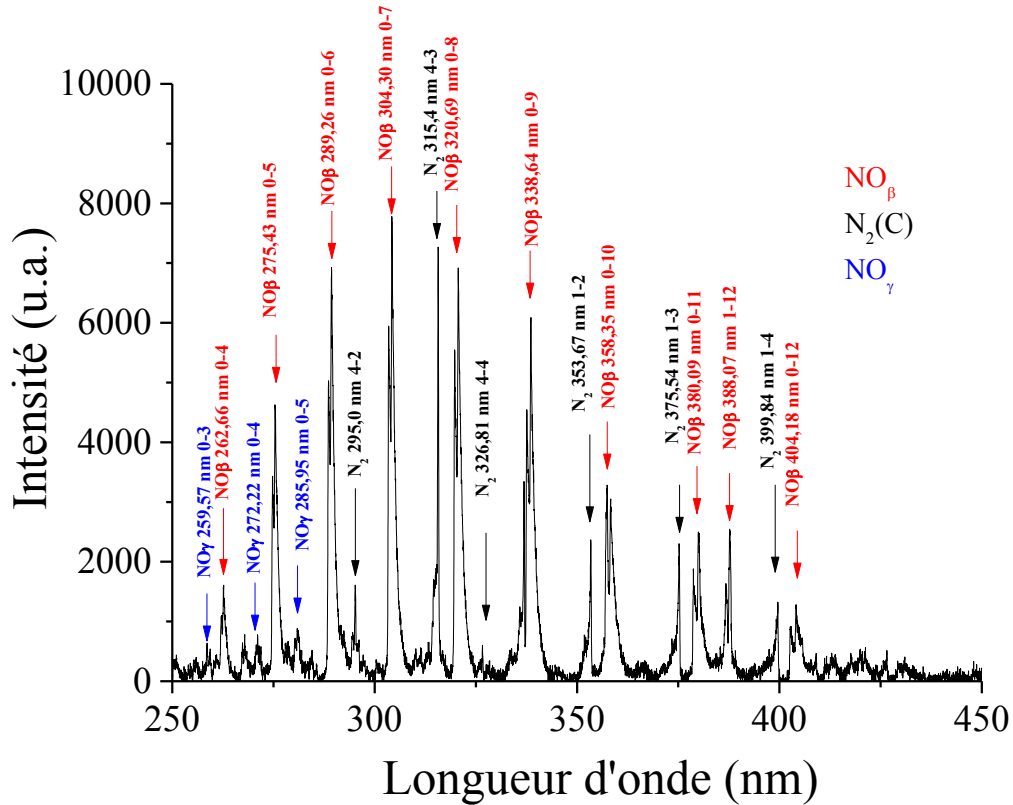


Figure 33 : Détail des transitions de $NO\beta$, $NO\gamma$ et du second système positif $N_2(C)$ ($P=20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar =1050 Nccm, débit $N_2= 100$ Nccm).

III.1.1-Évolution spatiale de la transition $N_2(B, v'=11 - A, v''=7)$

L'étude par spectroscopie d'émission optique de l'intensité de la transition 11-7 du 1^{er} système positif de l'azote à 580 nm a été réalisée à différentes positions le long du tube de post-décharge. L'origine des mesures est prise au point de sortie du précurseur (position 0 cm), dans le but de pouvoir comparer les résultats lorsqu'on injectera l'APTES à cet endroit. Toutes les mesures ont été faites dans les conditions du tableau 6. La figure 34 montre l'évolution spatiale de l'intensité mesurée.

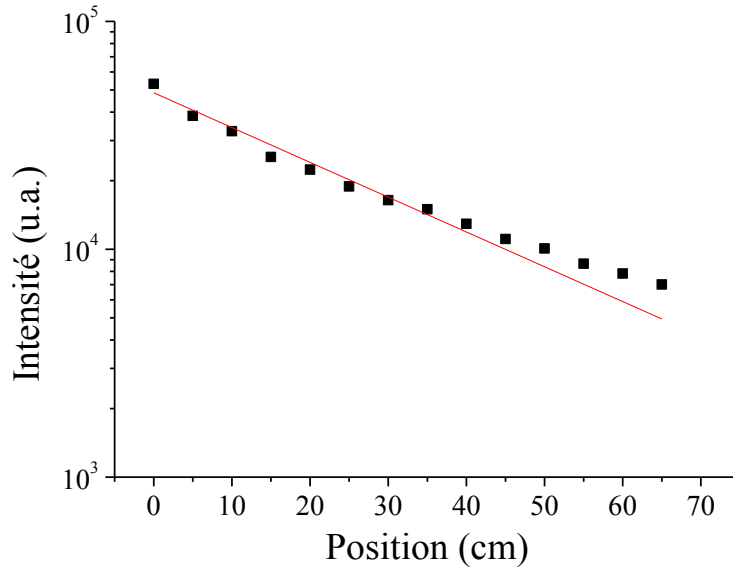
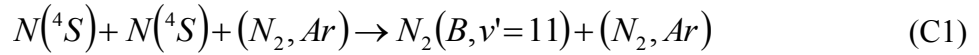


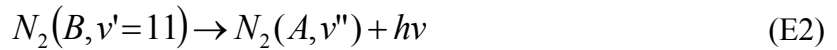
Figure 34: Évolution spatiale de l'intensité de la transition $N_2(B, v'=11-A, v''=7)$ en fonction de la position dans le tube.

L'intensité diminue en fonction de la distance. Nous allons montrer que cette intensité évolue en $I(x) = \frac{A}{\exp(Bx) - C \times (1 - \exp(Bx))}$. En effet, l'état $N_2(B, v'=11)$ est créé tout au long du tube selon le processus à trois corps (C1) :

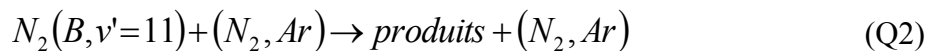


avec $k_{C1}^{N_2, 11} = 4,4 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ et $k_{C1}^{Ar, 11} = 4,0 \times 10^{-34} [41] \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$. Il s'agit des constantes cinétiques pour le peuplement du seul état $v'=11$ et non pour tous les états vibrationnels.

L'état $N_2(B, v'=11)$ subit également des pertes. Il peut se désexciter radiativement vers l'état $N_2(A)$ (processus (E2)) avec une fréquence pour toutes les transitions vers cet état (*i.e.* pour tous les v'' et pas seulement le niveau $v''=7$ car on recense ici toutes les pertes de $N_2(B, v'=11)$ égale à $\nu_{E2}^{11-v''} = 2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [36].

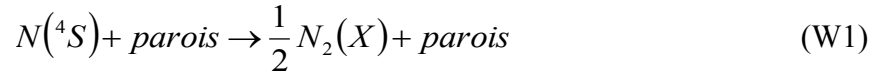
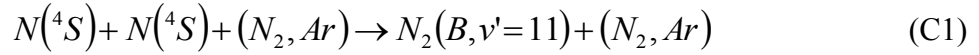


Il peut aussi être quenché par les molécules d'azote ou les atomes d'argon selon la réaction Q2:



dont la constante vaut $k_{Q_2}^{N_2,11} = 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{Q_2}^{Ar,11}$ et $k_{Q_2}^{Ar,v''} = 3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ donné par Brown *et al.* [37].

Pour justifier l'évolution de $N_2(B)$, nous faisons d'abord un calcul transitoire sur les atomes d'azote. En tenant en compte des réactions de recombinaison en volume (C1) et de la réaction de recombinaison des atomes d'azote sur les parois du tube (W1) :



La vitesse de réaction des atomes d'azote est donnée par l'équation 26 :

$$\frac{d[N]}{dt} = -2k_{Cl}^{N_2,11}[N]^2[N_2] - 2k_{Cl}^{Ar,11}[N]^2[Ar] - k_{w1}[N] \quad (26)$$

Comme

$$\frac{1}{[N](2k_{Cl}^{N_2,11}[N_2] + 2k_{Cl}^{Ar,11}[Ar])[N] + k_{w1}} = \frac{\alpha}{[N]} + \frac{\beta}{(2k_{Cl}^{N_2,11}[N_2] + 2k_{Cl}^{Ar,11}[Ar])[N] + k_{w1}} \quad (27)$$

On pose

$$\alpha = \frac{1}{k_{w1}} \text{ et } \beta = \frac{-1}{k_{w1}} (2k_{Cl}^{N_2,11}[N_2] + 2k_{Cl}^{Ar,11}[Ar]) \quad (28)$$

L'équation 26 devient :

$$\left\{ \frac{1}{[N]} - \frac{1}{\left([N] - \frac{1}{\beta}\right)} \right\} d[N] = -\frac{1}{\alpha} dt \quad (29)$$

Et s'intègre en :

$$\ln \left(\frac{[N]}{[N] - \frac{1}{\beta}} \right) \times \ln \left(\frac{[N]_0 - \frac{1}{\beta}}{[N]_0} \right) = -\frac{1}{\alpha} t \quad (30)$$

$$[N] = \frac{[N]_0}{\exp\left(\frac{1}{\alpha}t\right) - \beta[N]_0 \times \left(1 - \exp\left(\frac{1}{\alpha}t\right)\right)} \quad (31)$$

Maintenant en faisant le calcul transitoire pour $N_2(B)$ on a :

$$\begin{aligned} \frac{d[N_2(B, v'=11)]}{dt} = & k_{C1}^{N_2,11}[N]^2[N_2] + k_{C1}^{Ar,11}[N]^2[Ar] \\ & - k_{Q2}^{N_2,11}[N_2(B)][N_2] - k_{Q2}^{Ar,11}[N_2(B)][Ar] - \nu_{E2}^{11-v''}[N_2(B)] \end{aligned} \quad (32)$$

En faisant l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS), on aboutit à :

$$[N_2(B, v'=11)] = \frac{k_{C1}^{N_2,11}[N]^2[N_2] + k_{C1}^{Ar,11}[N]^2[Ar]}{k_{Q2}^{N_2,11}[N_2] + k_{Q2}^{Ar,11}[Ar] + \nu_{E2}^{11-v''}} \quad (33)$$

En remplaçant la concentration d'azote $[N]$ par son expression dans l'équation 33 on obtient :

$$[N_2(B, v'=11)] = \frac{k_{C1}^{N_2,11}[N_2] + k_{C1}^{Ar,11}[Ar]}{k_{Q2}^{N_2,11}[N_2] + k_{Q2}^{Ar,11}[Ar] + \nu_{E2}^{11-v''}} \times \frac{[N]_0^2}{\left[\exp\left(\frac{1}{\alpha}t\right) - \beta[N]_0 \times \left(1 - \exp\left(\frac{1}{\alpha}t\right)\right)\right]^2} \quad (34)$$

$$[N_2(B, v'=11)] = \frac{A \times [N]_0^2}{\left[\exp\left(\frac{1}{\alpha}t\right) - \beta[N]_0 \times \left(1 - \exp\left(\frac{1}{\alpha}t\right)\right)\right]^2} \quad (35)$$

Avec

$$A = \frac{k_{C1}^{N_2,11}[N_2] + k_{C1}^{Ar,11}[Ar]}{k_{Q2}^{N_2,11}[N_2] + k_{Q2}^{Ar,11}[Ar] + \nu_{E2}^{11-v''}} \quad (36)$$

Ce qui conduit à l'évolution de l'état $N_2(B, v'=11)$ en :

$$I(x) = \frac{A}{\exp(Bx) - C \times (1 - \exp(Bx))} \quad (37)$$

III.1.2-Evolution temporelle de la transition $N_2(B, v'=11 \rightarrow A, v''=7)$

Nous avons suivi également l'évolution temporelle de la transition à 580 nm par SEO en détection synchrone. Le plasma est pulsé avec une période de 100 ms, avec un temps on de 60 ms et un temps off de 40 ms. Le signal d'émission de la transition à 580 nm est suivi à une position $z = 10$ cm en aval du point d'injection du précurseur. La figure 35 montre l'évolution temporelle du pulse de commande et de l'intensité de la transition à 580 nm détectée en $z = 10$ cm du point d'injection du précurseur.

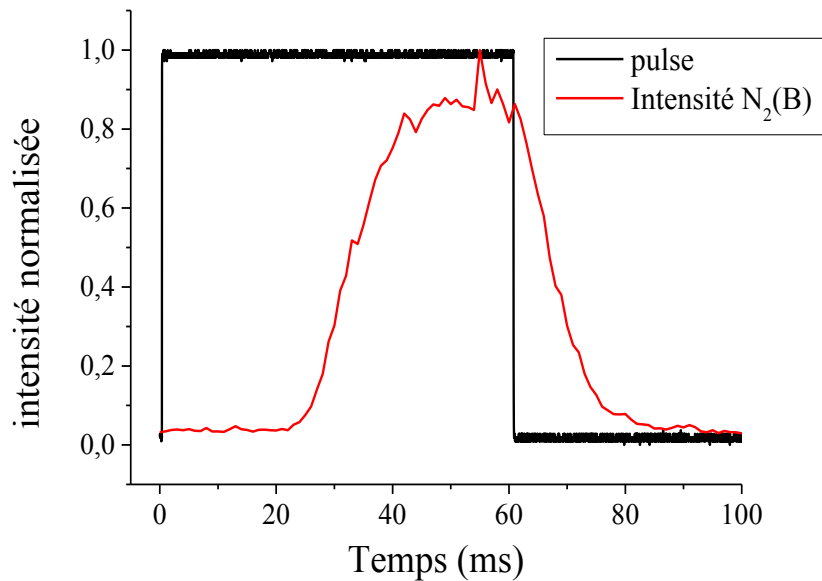


Figure 35: Évolution temporelle de l'intensité de la transition $N_2(B, v'=11-A, v''=7)$ à 580 nm pour $z = 10$ cm par rapport au point d'injection du précurseur.

On remarque un décalage d'environ 25 ms entre la décharge et la post-décharge lorsque la distance qui sépare la fibre optique et le point d'injection du précurseur est de 20 cm. Après 25 ms, l'intensité de la transition augmente jusqu'à atteindre un plateau (régime permanent). A la fin de la décharge, on constate que l'intensité diminue progressivement et met environ 30 ms avant de disparaître complètement. Cette décroissance lente est due à la recombinaison des atomes d'azote encore présents dans la post-décharge et qui repeuplent $N_2(B)$.

III.1.3-Détermination de la vitesse du gaz

A partir du résultat précédent, il est possible de déterminer la vitesse moyenne du gaz. En pratique, il est préférable d'effectuer des mesures à différentes positions le long du tube de post-décharge pour augmenter la précision sur la valeur obtenue.

La figure 36 montre les évolutions temporelles enregistrées à différentes positions le long du tube (à 10, 20, 25, 30, 35, 40 et 45 cm en aval point d'injection du précurseur).

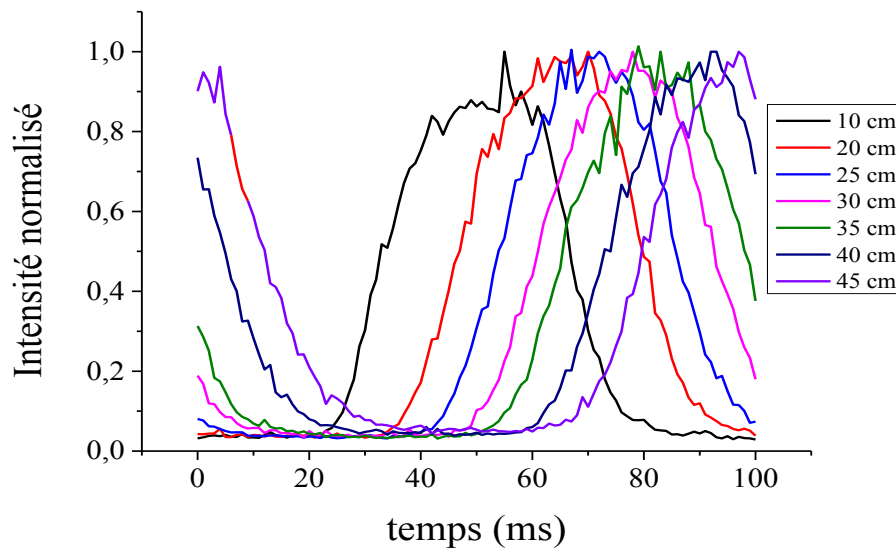


Figure 36: Évolution temporelle de l'intensité de la transition $N_2(B,v'=11-A,v''=7)$ à 580 nm sur des positions $z = 10, 20, 25, 30, 35, 40$ et 45 cm par rapport au point d'injection du précurseur.

A partir de ces courbes, il est possible d'obtenir la valeur de la vitesse moyenne dans le tube de post-décharge en traçant la longueur de tube parcourue en fonction du temps (figure 37). On obtient ainsi $V_{\text{exp}} = 7,5 \pm 0,1 \text{ m s}^{-1}$.

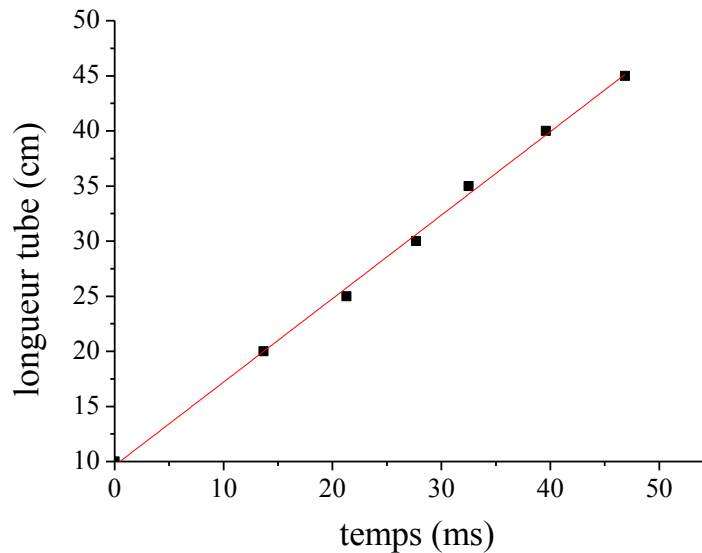


Figure 37 : Évolution de la longueur de tube parcourue en fonction du temps.

Une détermination théorique est également possible avec la formule (équation 38) :

$$V_{th} = \frac{Q}{S} \frac{P_0 T}{P T_0} \quad (38)$$

P_0 et T_0 représentent la pression et la température dans les conditions normales (1013,25 mbar, 273 K) et P et T , les valeurs dans nos conditions. Q désigne le débit total et S la section de passage du tube. En supposant que la température de la post-décharge est de 300 K et la pression à 15 mbar, on trouve : $V_{th} = 7,1 \text{ m s}^{-1}$, ce qui confirme la gamme de température de la post-décharge d'environ 300 K. On notera qu'en prenant une pression de travail de 14 mbar (au lieu de 15mbar), on trouve une valeur de vitesse de $7,6 \text{ m s}^{-1}$ en parfait accord avec les mesures expérimentales. Par ailleurs, nous avons établi que la vitesse d'écoulement diminue à environ $5,3 \text{ m s}^{-1}$ pour une pression de 20 mbar.

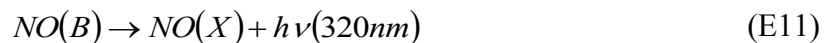
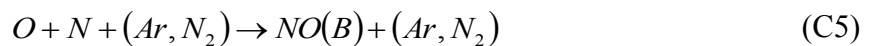
III.1.4-Determination de la concentration des atomes d'azote [N]

La concentration absolue des atomes d'azote présents dans la post-décharge lointaine peut être obtenue par une méthode de titrage par chimiluminescence [82].

Cette méthode consiste à injecter une faible quantité de monoxyde d'azote (nous avons utilisé un mélange Ar-1,4vol.%NO) dans l'écoulement de la post-décharge de couleur jaune-orangé (figure 38a) et observé un changement de couleur du violet au vert. En effet, le NO introduit réagit très rapidement avec les atomes d'azote présents à travers la réaction Q20 :



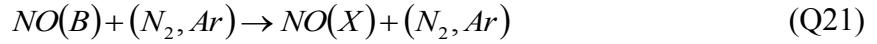
dont la constante cinétique vaut $k_{Q20} = 1,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 300 K [41]. Pour de faibles débits de NO (figure 38b), les atomes d'oxygène produits par la réaction (Q20) vont réagir avec les atomes d'azote non consommés pour former l'état excité radiatif NO(B), avec une luminescence violette que l'on peut suivre à 320 nm :



On a à 300 K, $k_{C5}^{N_2} = k_{C5}^{Ar} = 3,1 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ [56]. La fréquence radiative du processus (E8) est $\nu_{E11} = 4,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [83]. En fait, en prenant la valeur de l'intensité à 320 nm, on étudie seulement la transition NO du système β : $NO(B, v'=0) \rightarrow NO(X, v''=8) + h\nu(320nm)$. Il faudrait donc considérer uniquement la valeur de ν_{E11}^{0-8} . Toutefois, aucune donnée ne semble

disponible pour la transition $v'=0$ vers $v''=8$. On utilise donc par défaut la valeur de $\nu_{E11} = 4,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

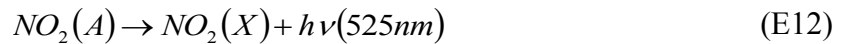
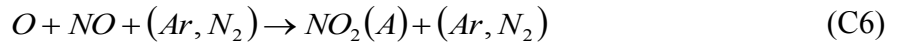
Le quenching de NO(B) doit être pris en compte :



W. Hack *et al.* [84], ont donné pour le niveau $v'=7$: $k_{Q21}^{N_2} = 1.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{Q21}^{Ar} = 7.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Shibuya *et al.* [85], ont donné pour le niveau $v'=7$: $k_{Q21}^{N_2} = 1.08 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{Q21}^{Ar} = 5.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ des valeurs de même ordre de grandeur. Là encore, on ne trouve aucune valeur pour le niveau $v'=0$. En appliquant l'AEQS à l'état NO(B), on peut calculer la quantité d'atomes d'oxygène présents en phase gazeuse. Nous verrons par la suite que cela peut être notamment utile pour déterminer le niveau de fuite en oxygène dans le réacteur.

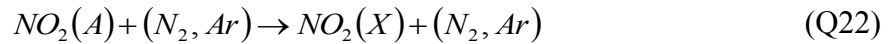
$$[NO(B)] = \frac{k_{C5}^{N_2} [N][O][N_2] + k_{C5}^{Ar} [N][O][Ar]}{k_{Q21}^{N_2} [N_2] + k_{Q21}^{Ar} [Ar] + \nu_{E11}} \quad (39)$$

Pour de forts débits de NO, les atomes d'oxygène vont cette fois réagir avec l'excès de NO pour former l'état excité du dioxyde d'azote NO₂(A) qui se désexcite radiativement en émettant un continuum avec une luminescence verte vers 525 nm (figure 38c).



A 300 K, on a $k_{C6}^{N_2} = k_{C6}^{Ar} = 3,7 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ [83].

Le quenching de NO₂(A) doit être pris en compte également :



La fréquence radiative du processus (E12) n'est pas connue, mais l'on sait qu'au-dessus de 1,33 mbar, $\nu_{E12} \ll (k_{Q22}^{N_2}, k_{Q22}^{Ar})$ [86]. On sait aussi que $k_{Q22}^{N_2} = k_{Q22}^{Ar}$ [86]. Les autres espèces comme NO ou N ne sont pas prises en compte ici car elles sont trop peu concentrées pour affecter fortement l'AEQS.

En appliquant l'AEQS à l'état $NO_2(A)$, on peut calculer la quantité d'atomes d'oxygène présents en phase gazeuse, notamment lorsqu'on veut doser cet élément dans une post-décharge Ar-O₂.

$$[NO_2(A)] = \frac{k_{C6}^{N_2} [NO][O][N_2] + k_{C6}^{Ar} [NO][O][Ar]}{k_{Q22}^{N_2} [N_2] + k_{Q22}^{Ar} [Ar] + \nu_{E12}} \quad (40)$$

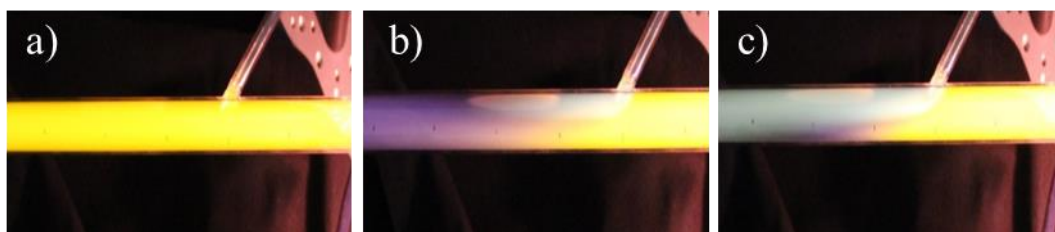


Figure 38: Images de la zone de mélange entre le gaz titrant (Ar-1.4%NO) et la post-décharge ($Q_{N_2}=100$ Nccm, $Q_{Ar}=1050$ Nccm, $P= 20$ mbar, $P_w = 100$ W). a) avant introduction du mélange (Ar-NO), b) à faible débit du mélange (Ar-NO), c) et à fort débit du mélange (Ar-NO).

Le débit de NO correspondant à la disparition de la luminescence violette (transition NO (B) à 320 nm) et à l'apparition de la luminescence verte (continuum de $NO_2(A)$ à 525 nm) (figure 39) est le débit pour lequel il y a extinction de la post-décharge.

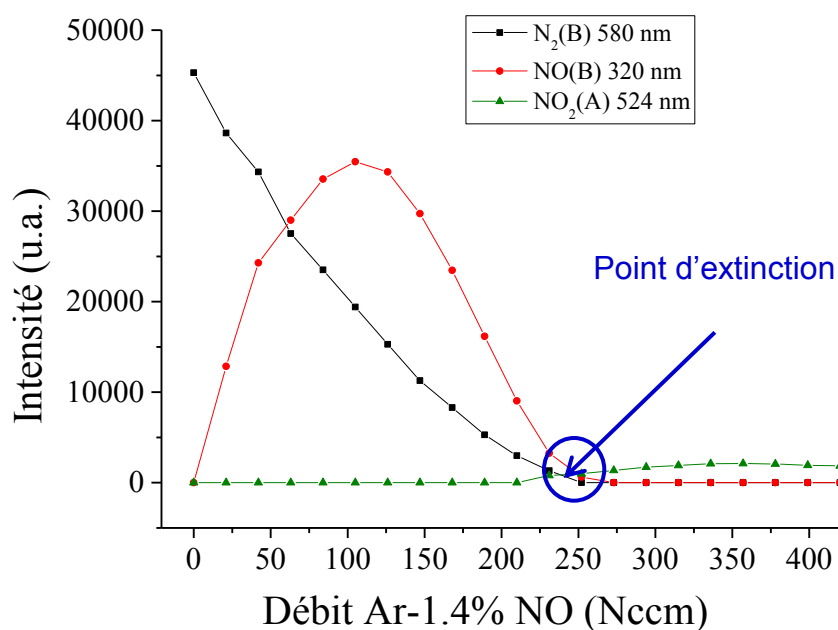


Figure 39: Evolution des intensités $I(N_2, 580\text{nm})$, $I(NO_2)$ et $I(NO_\beta)$ en fonction du débit du mélange Ar-1,4%NO ajouté à la post-décharge.

En ce point, on a égalité entre le débit de monoxyde d'azote $Q(\text{NO})$ et le débit d'azote atomique $Q(\text{N})$.

$$Q_N = Q_{NO} \quad (41)$$

Nous avons aussi l'égalité des rapports de concentration et de débit.

$$\frac{[N]}{[N_2]} = \frac{Q_N}{Q_{N_2}} \quad (42)$$

En remplaçant Q_N par Q_{NO} dans l'équation 42, on a:

$$[N] = \frac{Q_{NO}}{Q_{N_2}} [N_2] \quad (43)$$

La concentration des molécules d'azote N_2 dans la post-décharge est $[N_2] = 4,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Le débit de NO (Q_{NO}) dans le mélange Ar-1,4%NO à l'extinction est égal à **3,5 Nccm** c'est-à-dire 1,4% du débit total de dosage (environ 250 Nccm).

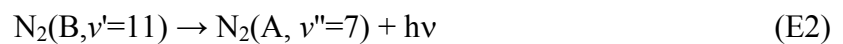
Ainsi en faisant l'application numérique de l'équation 43, nous avons pu remonter à la concentration absolue des atomes d'azote présents dans la post décharge. La valeur trouvée est de l'ordre de **$2,8 \pm 0,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$** . Les paramètres expérimentaux utilisés pour la détermination de cette valeur sont répertoriés dans le tableau 7. Cette concentration est du même ordre de grandeur que ce qu'on trouve dans la littérature [87] pour des conditions relativement proches des nôtres.

Tableau 7: Conditions expérimentales utilisées pour le titage des atomes d'azote.

| Pression (mbar) | Puissance (W) | Q (Ar) (Nccm) | Q (N ₂) (Nccm) | Q(NO) (Nccm) |
|--------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|
| 20 | 100 | 1050 | 100 | 3,5 |

III.1.5-Calcul de la concentration de $N_2(B, v'=11 - A, v''=7)$

En utilisant la transition à 580,43 nm qui est la plus intense du spectre du premier système positif de l'azote (figure 33).



On trouve :

$$I_{580} = \alpha K_{580} \frac{\nu_{E2}^{11-7}}{\lambda_{580}} [N_2(B,11)] \quad (44)$$

Où α est un facteur d'étalonnage inconnu, K_{580} une constante associée à la réponse spectrale pour la longueur d'onde considérée λ_{580} et ν_{E2}^{11-7} la fréquence de désexcitation de la transition observée (E2).

Dans le § III.1.1, nous avons établi la concentration de l'état $N_2(B, \nu' = 11)$ (équation 33) :

$$[N_2(B, \nu' = 11)] = \frac{k_{Cl}^{N_2,11} [N]^2 [N_2] + k_{Cl}^{Ar,11} [N]^2 [Ar]}{k_{Q2}^{N_2,11} [N_2] + k_{Q2}^{Ar,11} [Ar] + \nu_{E2}^{11-7}} \quad (33)$$

Dans nos conditions, on trouve $[N_2(B, \nu' = 11)] = 9,8 \pm 3 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$.

Grâce à cette valeur, on peut calculer le facteur d'étalonnage α et ainsi en déduire les concentrations de toutes les autres espèces, à condition que leurs intensités soient suffisamment importantes.

III.1.6-Calcul de la concentration des métastables $N_2(A)$ et $N_2(C)$

Les métastables $N_2(A)$ et $N_2(C)$ ont une durée de vie radiative longue dans la post-décharge (de l'ordre de la seconde [88]). De ce fait, elles constituent un grand réservoir d'énergie et peuvent jouer un rôle important dans la décomposition des précurseurs introduits dans une post-décharge d'azote.

Pour le calcul de la concentration des métastables $N_2(A)$, nous nous sommes inspirés des travaux de A. Ricard *et al.* [83]. Ces auteurs ont étudié une décharge RF capacitive générée dans un tube en quartz de diamètre interne 6 mm en créant une post-décharge qui se développe dans un tube de 21 mm. Pour connaître la concentration de $N_2(A)$, ils partent du rapport des intensités du premier système et du second système positif de l'azote à 580 nm et à 316 nm respectivement. L'idée fondamentale ici consiste à utiliser une relation simple reliant la concentration des états $N_2(C)$ à celle des états $N_2(A)$ obtenue en appliquant l'AEQS.

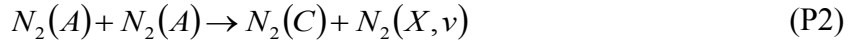
L'expression des intensités est donnée par [89] :

$$I_{580} = \alpha K_{580} \frac{\nu_{E2}^{11-7} [N_2(B,11)]}{\lambda_{580}} \quad (44)$$

$$I_{316} = \alpha K_{316} \frac{\nu_{E3}^{1-0} [N_2(C,1)]}{\lambda_{3160}} \quad (45)$$

Avec K_{580} et K_{316} des constantes dépendant du volume émissif et de la réponse spectrale du système de détection, ν_{E2}^{11-7} et ν_{E3}^{1-0} les probabilités des transitions $N_2(B, \nu' = 11) \rightarrow N_2(A, \nu'' = 7) + h\nu$ et $N_2(C, \nu' = 1) \rightarrow N_2(B, \nu'' = 0) + h\nu$ aux longueurs d'onde $\lambda_{580} = 580$ nm et $\lambda_{316} = 316$ nm.

Les réactions dominantes de formation et de disparition des métastables $N_2(C)$ sont :



avec comme constante cinétique de réaction pour le seul état $N_2(C, \nu' = 1)$: $k_{P2}^1 = 4,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $\nu_{E3}^{1-0} = 2,7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, et $k_{Q3}^{N_2,1} = 3,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [39].

D'après D. W. Setser *et al* [90], on trouve $k_{Q3}^{Ar,1} < 3,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ mais cette valeur a été déterminée pour $N_2(C)$ sans tenir compte du niveau vibrationnel. Cette faible valeur est confirmée par S. S. Sulakshin *et al.* [91] qui donnent $k_{Q3}^{Ar,1} < 3,0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Ceci conduit à :

$$[N_2(C,1)] = \frac{k_{P2}^1 [N_2(A)]^2}{k_{Q3}^{Ar,1} [Ar] + k_{Q3}^{N_2,1} [N_2] + \nu_{E3}^{1-0}} \approx \frac{k_{P2}^1 [N_2(A)]^2}{k_{Q3}^{N_2,1} [N_2] + \nu_{E3}^{1-0}} \quad (46)$$

L'intensité I_{316} devient donc :

$$I_{316} = K_{316} \frac{\nu_{E3}^{1-0}}{\lambda_{316}} \frac{k_{P2}^1 [N_2(A)]^2}{k_{Q3}^{N_2,1} [N_2] + \nu_{E3}^{1-0}} \quad (47)$$

Puis, en faisant le rapport des intensités I_{580}/I_{316} , on obtient :

$$\frac{I_{580}}{I_{316}} = \frac{K_{580}}{K_{316}} \frac{\nu_{E2}^{11-7} \lambda_{316}}{\nu_{E3}^{1-0} \lambda_{580}} \frac{k_{Q3}^{N_2,1} [N_2] + \nu_{E3}^{1-0}}{k_{P2}^1 [N_2(A)]^2} [N_2(B,11)] \quad (48)$$

D'où finalement :

$$[N_2(A)]^2 = \frac{K_{580}}{K_{316}} \frac{I_{316}}{I_{580}} \frac{\nu_{E2}^{11-7} \lambda_{316}}{\nu_{E3}^{1-0} \lambda_{580}} \frac{k_{Q3}^{N_2,1} [N_2] + \nu_{E3}^{1-0}}{k_{P2}^1} [N_2(B,11)] \quad (49)$$

$$\mathbf{AN : [N_2(A)] = 1,5 \pm 0,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}}$$

Après avoir calculé la concentration de $N_2(A)$, nous en déduisons la concentration de $N_2(C)$. Ces deux concentrations sont liées par la relation :

$$[N_2(C,1)] = \frac{k_{P2}^1 [N_2(A)]^2}{k_{Q3}^{N_2,1} [N_2] + \nu_{E3}^{1-0}} \quad (50)$$

AN : $[N_2(C)] = 3,1 \pm 0,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$

Nous avons également calculé la concentration de cet état avec la méthode de calibration des états émissifs. Nous trouvons une valeur égale à $3,54 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur est sensiblement égale à la valeur de la concentration de $N_2(C)$ déduite de la concentration de $N_2(A)$ (équation 50).

La figure 40 présente la distribution vibrationnelle des concentrations de toutes les espèces identifiées dans la post-décharge Ar- N_2 , y compris le NO(A) et le NO(B) produits par les fuites.

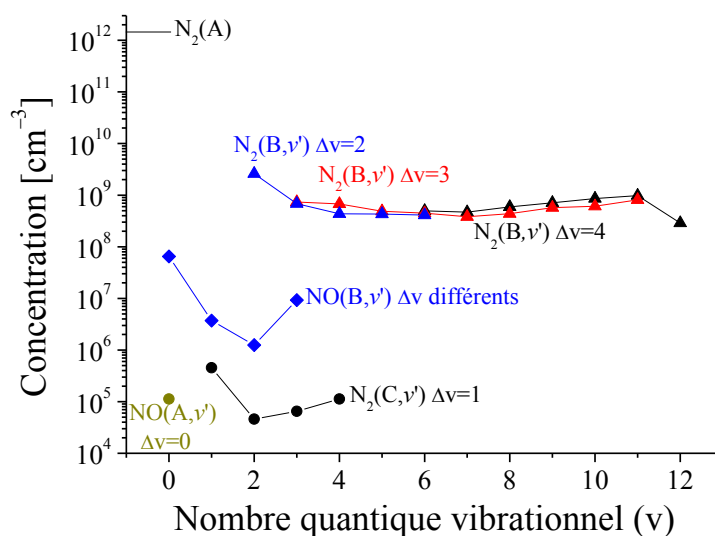


Figure 40 : Distribution vibrationnelle des espèces identifiées dans la post-décharge Ar- N_2 en concentrations absolues.

On remarquera que les concentrations de états $N_2(B, v')$ sont sensiblement les mêmes quelle que soit la bande vibrationnelle considérée.

III.2-Décomposition de l'APTES dans une post-décharge Ar- N_2

Dans cette partie, nous allons étudier la fragmentation de l'APTES dans une post-décharge Ar- N_2 . Pour suivre la décomposition de ce précurseur, nous disposons de deux moyens de

diagnostics de la phase gazeuse : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie d'émission optique (SEO).

III.2.1-Analyse par SEO

Lorsqu'on injecte 0,13 Nccm d'APTES (grâce à 30 Nccm d'argon comme gaz porteur) dans l'écoulement de la post-décharge Ar-N₂ (figure 41), on observe l'apparition d'un pic intense à 388 nm correspondant à l'émission caractéristique du système violet de CN (B²Σ, v'=0 → X²Σ, v''=0). On observe également des pics moins intenses à 431 nm correspondant à l'émission de CH (A²Δ_g, v'=0, → X²Π_u, v''=0) , de l'émission du système rouge de CN (A³Π, v'=0 → X³Σ, v''=0) et d'autres pics du système violet de CN (Δv= +1, Δv= -1, Δv= -2) (voir figure 42).

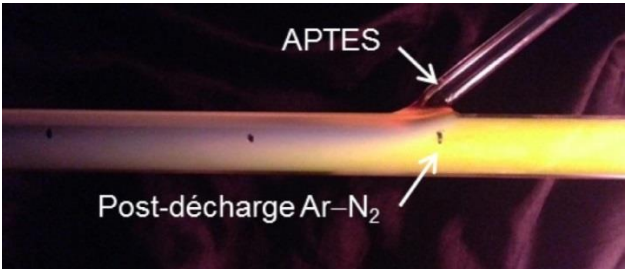


Figure 41: Image de l'injection de l'APTES dans la post-décharge Ar-N₂ (P = 20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit N₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

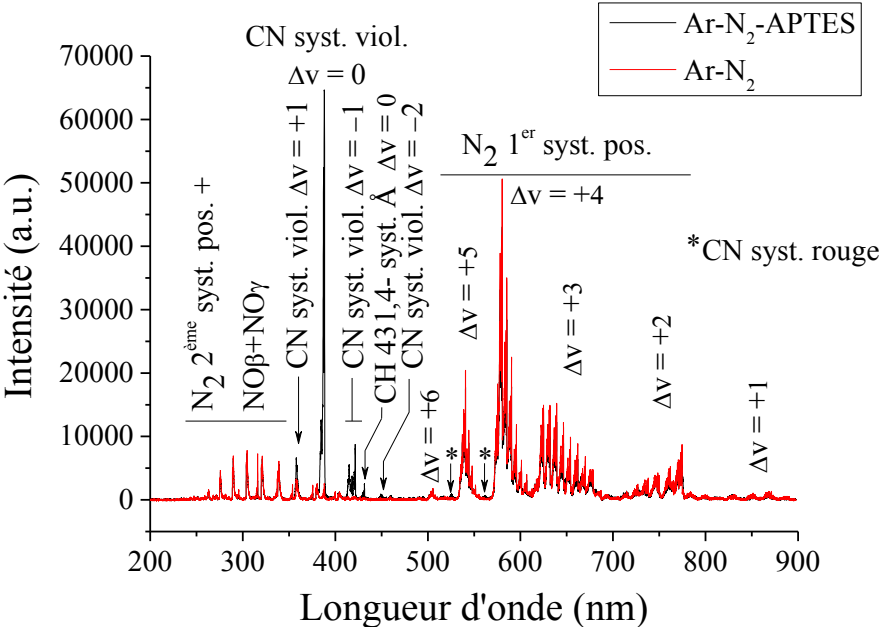


Figure 42 : Spectre d'émission du mélange APTES - post-décharge N₂-Ar (P = 20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit N₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

III.2.1.1-Evolution temporelle des espèces émissives

Après avoir identifié les espèces émissives dans le mélange APTES–Ar–N₂, nous avons calculé leur concentration par calibration absolue à partir de leur intensité (figure 43) et suivi leur évolution temporelle (figures 44 et 45).

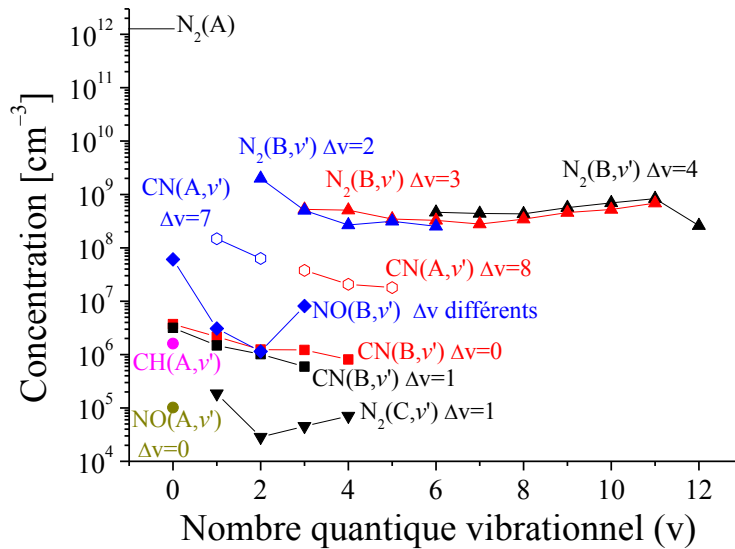


Figure 43 : Distribution vibrationnelle des concentrations des espèces identifiées dans le mélange APTES–Ar–N₂.

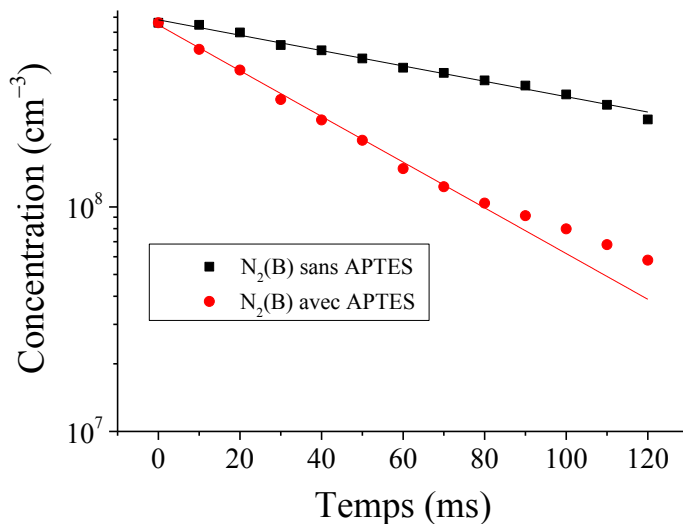


Figure 44: Evolution temporelle des concentrations de N₂(B,ν'=11) avec et sans APTES (P = 20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit N₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

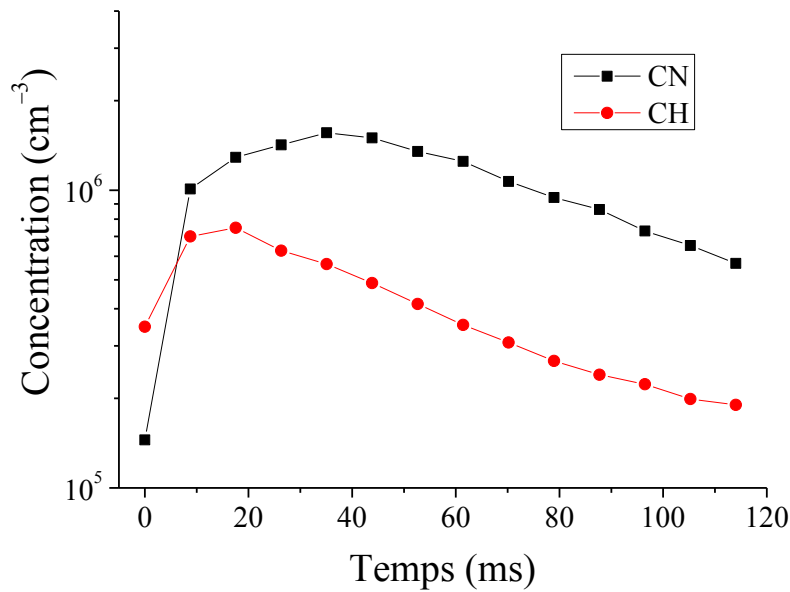


Figure 45: Evolution temporelle des concentrations de CN(B) à 388 nm et de CH(A) à 431 nm ($P = 20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $N_2 = 100$ Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

La concentration de $N_2(B, v'=11)$ à 580 nm diminue avec la position dans le tube (figure 44). Comme cela a été établi précédemment, l'évolution de la concentration de $N_2(B, v'=11)$ résulte de la réaction C1 et suit une loi en $I(x) = \frac{A}{\exp(Bx) - C \times (1 - \exp(Bx))}$. Il apparaît que la consommation de l'état $N_2(B, v'=11)$ est beaucoup plus rapide en présence d'APTES. A ce stade, il est impossible de préciser si ce sont les atomes d'azote et/ou un autre précurseur comme les métastables $N_2(A)$ ou $N_2(X, v)$ qui interviennent principalement dans le mécanisme de dissociation de l'APTES. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

Sur la figure 45, on remarque que la concentration de CN(B) à 388 nm augmente à partir du point d'injection du précurseur jusqu'à atteindre un maximum à une distance égale à 20 cm puis diminue progressivement lorsqu'on s'éloigne de celui-ci. L'augmentation de la concentration en CN(B) entre 0 et 20 cm peut être expliquée par le fait que la production de cet état n'est pas directe mais nécessite la formation d'un intermédiaire de réaction. La diminution de la concentration en CN(B) après 20 cm est en revanche liée à la diminution de la concentration des atomes d'azote dans la post-décharge Ar- N_2 .

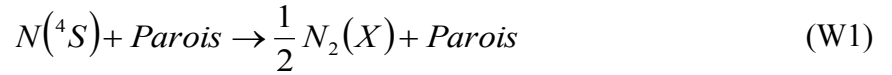
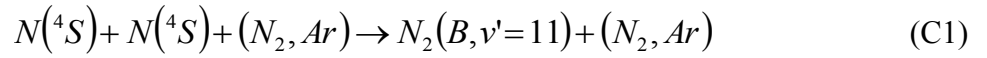
En ce qui concerne la concentration de CH (A) conduisant à l'émission à 431 nm (figure 45), elle augmente jusqu'à atteindre un maximum à une distance de 10 cm depuis la zone d'injection du précurseur APTES puis diminue progressivement. On remarque que la

production de CH(A) est en avance de 18,9 ms (vitesse d'écoulement du gaz $V = 5,3$ m/s) par rapport à la production de CN(B). Nous reviendrons ultérieurement sur l'origine de l'émission de ces deux systèmes (CN et CH).

III.2.1.2-Identification de l'espèce azotée qui réagit avec l'APTES.

En connaissant les concentrations de N et $N_2(A)$, il est possible de déterminer leurs évolutions spatiales et donc leurs évolutions dans le temps en présence ou en l'absence d'APTES (figure 46).

Dans la post-décharge en l'absence d'APTES, les atomes d'azote disparaissent essentiellement par les processus C1 et W1 :



k_{W1} est donnée par cette relation :

$$k_{W1} = \frac{\gamma_{W1} V}{2r} = \frac{\gamma_{W1} \times \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}}{2r} \quad (51)$$

Où, γ_{W1} représente la probabilité de perte aux parois des atomes d'azote, r le rayon interne du tube, M la masse molaire T la température du gaz et R la constante des gaz parfaits.

Le calcul transitoire sur N fait au § III.1.1 montre que les atomes d'azote évoluent de la manière suivante :

$$[N] = \frac{[N]_0}{\exp\left(\frac{1}{\alpha} t\right) - \beta [N]_0 \times \left(\exp\left(\frac{1}{\alpha} t\right) - 1\right)} \quad (52)$$

Avec

$$\alpha = \frac{1}{k_{W1}} \text{ et } \beta = \frac{-1}{k_{W1}} \left(2k_{C1}^{N_2} [N_2] + 2k_{C1}^{Ar} [Ar] \right)$$

L'interpolation de l'évolution dans le temps de la concentration des atomes d'azote dans la post-décharge sans APTES nous donne directement la valeur $\gamma_{W1} = 2,5 \pm 0,5 \times 10^{-5}$.

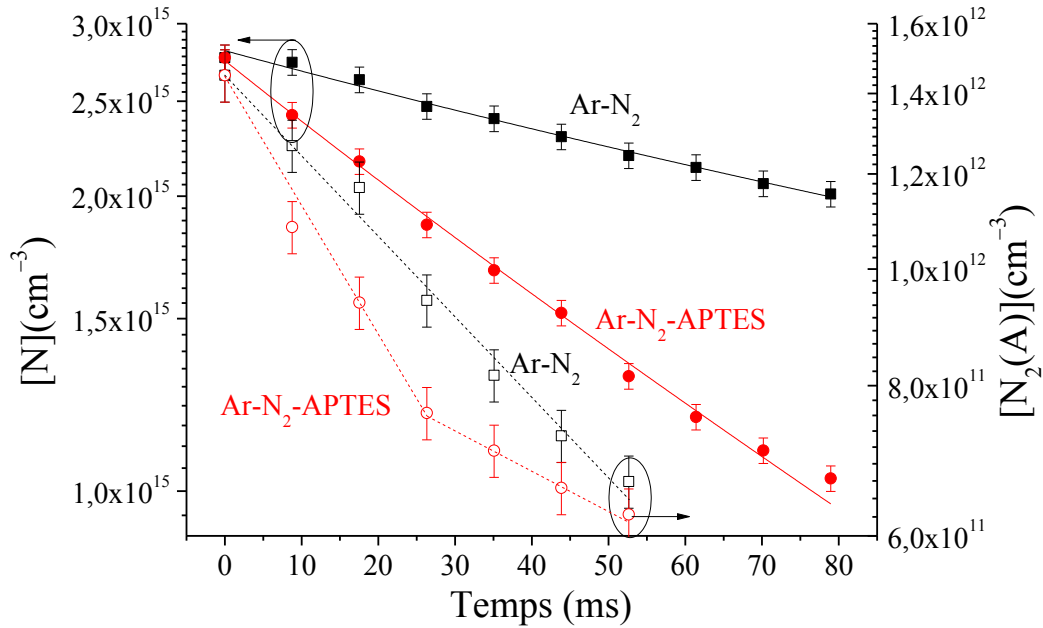


Figure 46 : Évolution temporelle de la concentration de N et N₂(A) avec et sans APTES dans la post-décharge.

En présence d'APTES dans la post-décharge, une nouvelle réaction de disparition des atomes d'azote s'ajoute à celles qui existaient déjà à savoir :



Pour déterminer la constante de réaction k_a de cette réaction, nous avons suivi l'évolution spatiale de la concentration des atomes d'azote en présence d'APTES. On remarque sur la figure 44, une consommation beaucoup plus rapide des atomes d'azote en présence d'APTES. En effet, l'APTES réagit bien avec les atomes d'azote présents dans la post-décharge pour former des produits (HCN, CH, CO, etc.). Ainsi la vitesse de consommation des atomes d'azote après l'introduction de l'APTES dans l'écoulement de la post-décharge Ar-N₂ devient:

$$\frac{d[N]}{dt} = -2k_{Cl}^{N_2} [N]^2 [N_2] - 2k_{Cl}^{Ar} [N]^2 [Ar] - k_{w1} [N] - k_a [N][APTES] \quad (53)$$

En intégrant de nouveau l'équation on retrouve une évolution similaire de la concentration des atomes d'azote sans APTES :

$$[N] = \frac{[N]_0}{\exp\left(\frac{1}{\alpha_1} t\right) + \beta_1 [N]_0 \left(1 - \exp\left(\frac{1}{\alpha_1} t\right)\right)} \quad (54)$$

En revanche, dans cette équation :

$$\alpha_1 = \frac{1}{k_{w1} + k_a [APTES]} \text{ et } \beta_1 = \frac{-1}{k_{w1} + k_a [APTES]} \left(2k_{Cl}^{N_2} [N_2] + 2k_{Cl}^{Ar} [Ar]\right)$$

La connaissance de la valeur de $1/\alpha_1$ donnée directement par l'interpolation de la disparition des atomes d'azote en présence d'APTES, nous permet de remonter à la valeur de k_a .

En effet :

$$\alpha_1 = \frac{1}{k_{w1} + k_a [APTES]} \quad (55)$$

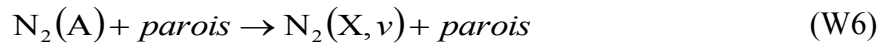
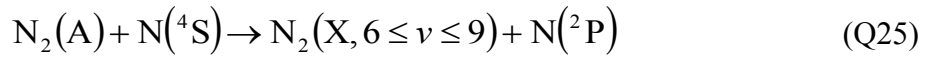
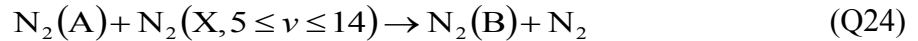
Donc,

$$k_a = \frac{1/\alpha_1 - k_{w1}}{[APTES]} = \frac{1/\alpha_1 - 1/\alpha}{[APTES]} \quad (56)$$

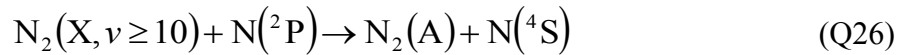
La concentration [APTES] dans nos conditions est de $2,16 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et la valeur de $1/\alpha$ est une donnée de l'initialisation des paramètres de calcul dans le cas de la post-décharge Ar-N₂ sans APTES.

$$\text{AN: } k_a = 1,8 \pm 0,6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Le comportement de N₂(A) change également en présence d'APTES. L'évolution temporelle de N₂(A) dans la post-décharge est en première approximation gouvernée par les processus de pertes suivantes [92,32] :



N₂(A) est produit par le processus suivant:



Avec, $k_{Q24} = 2,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [41], $k_{Q25} = 4,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [93], $k_{W6} = 320 \text{ s}^{-1}$

à 300 K d'après les données de Piper *et al.* [36] et $k_{Q26} \approx 4,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [92].

Les réactions (Q24) et (W6) contribuent faiblement au processus de perte des métastables $N_2(A)$. D'autre part, le processus (Q25) est très rapide mais il est contrebalancé par le processus de création des $N_2(A)$ (Q26). De ce fait, pour décrire l'évolution de $N_2(A)$, il est nécessaire de connaître la concentration de $N(^2P)$. Une approximation de la valeur de la concentration de cet état est fournie par Sadeghi *et al.* [92] :

$$[N(^2P)] \approx \frac{k_{W6}[N][N_2(A)]}{k_{Q26}[N_2(X, \nu \geq 10)] + k_o} = 10^{13} \text{ cm}^{-3} \quad (57)$$

Dans cette formule, les auteurs ont pris comme valeur de la concentration en $[N_2(X, \nu \geq 10)] = 2 \times 10^{-3} [N_2] \approx 8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Donc en tenant en compte de tous les processus de perte et de création des $N_2(A)$ on peut écrire :

$$\begin{aligned} \frac{d[N_2(A)]}{dt} = & -k_{Q24}[N_2(A)][N_2(X, 5 \leq \nu \leq 14)] - k_{Q25}[N_2(A)][N] - k_{W6}[N_2(A)] \\ & + k_{Q26}[N(^2P)][N_2(X, \nu \geq 10)] \end{aligned} \quad (58)$$

En négligeant les constantes k_{Q24} et k_{W6} , l'équation 58 devient :

$$\frac{d[N_2(A)]}{dt} \approx -k_{Q25}[N_2(A)][N] + k_{Q26}[N(^2P)][N_2(X, \nu \geq 10)] \quad (59)$$

Pour intégrer cette équation, il est essentiel de connaître la dépendance temporelle du terme $k_{Q26}[N(^2P)][N_2(X, \nu \geq 10)]$, sinon la fréquence caractéristique des pertes de $N_2(A)$ serait due uniquement au processus (Q25) qui est beaucoup trop rapide. Par conséquent, pour décrire correctement le comportement des $N_2(A)$, il est nécessaire d'utiliser un modèle complet. Cependant, il se trouve que le comportement général des $N_2(A)$ dans la post-décharge est décrit de manière satisfaisante par une fonction exponentielle décroissante [92] :

$$[N_2(A)] = [N_2(A)]_0 \exp(-\nu_o t) \quad (60)$$

Où ν_o est une fréquence globale sans signification physique. Cette évolution exponentielle décrit correctement le comportement de décroissance des $N_2(A)$ dans nos conditions (figure 46). En revanche, lorsqu'on injecte l'APTES dans la post-décharge, la décroissance des $N_2(A)$ suit deux lois exponentielles avec un changement de pente vers 25 ms. Pour les temps courts (inférieurs à 25 ms), les métastables $N_2(A)$ sont consommés par le processus suivant :



Si on suppose que ce processus est du premier ordre, la nouvelle évolution des $N_2(A)$ doit être :

$$[N_2(A)] = [N_2(A)]_0 \exp(-(v_o + k_b [APTES]) \times t) \quad (59)$$

En utilisant les données pour $t < 25$ ms, on trouve $k_b \approx 5,2 \pm 2,0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est environ 34 fois inférieure à la valeur de la constante de vitesse entre l'APTES et N. À nouveau, la signification physique de k_b est discutable, comme on le verra par la suite. Néanmoins les fréquences des processus (a) et (b) définies par rapport à l'APTES sont respectivement $v_a = k_a [N] \sim 500 \text{ s}^{-1}$ et $v_b = k_b [N_2(A)] \sim 0,3 \text{ s}^{-1}$. Ainsi la faible valeur de v_b par rapport à v_a prouve le rôle négligeable des $N_2(A)$ dans la décomposition de l'APTES.

La spectroscopie d'émission optique nous a permis d'identifier les espèces émissives et de suivre leurs évolutions spatiale et temporelle. Elle nous a permis également d'identifier l'espèce azotée qui réagit le plus avec l'APTES, à savoir les atomes d'azote N. Malheureusement, la spectroscopie d'émission, limitée aux seules espèces radiatives, ne permet d'accéder qu'aux densités des espèces se trouvant dans des états excités alors que dans la post-décharge Ar-N₂ en présence d'APTES, la majorité des espèces est à l'état fondamental. Celles-ci n'émettent donc pas de lumière.

Nous avons ainsi choisi d'utiliser une technique complémentaire pour étudier les molécules dans leur état fondamental : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier *in situ*.

III.2.2-Analyse par FTIR

Les mesures FTIR ont été réalisées entre 500 et 4000 cm^{-1} . Nous avons commencé cette étude en analysant l'APTES « pur », c'est-à-dire sans post-décharge Ar-N₂, afin de disposer d'un spectre de référence de cette molécule. On rappelle que l'APTES est porté par un flux de 30 Nccm d'argon. Cependant, pour pouvoir comparer le spectre de l'APTES pur et le spectre du mélange APTES-Ar-N₂, nous avons tenu compte de la dilution de l'APTES dans la post-décharge Ar-N₂ en divisant le spectre de l'APTES « pur » par un facteur 40 de dilution. Les liaisons observées dans le spectre infrarouge de l'APTES en présence ou en absence de post-décharge sont répertoriées dans le tableau 8. Elles ont été identifiées en les comparant aux données FTIR disponibles dans la littérature.

Tableau 8 : Liaisons présentes dans le spectre FTIR de l'APTES en présence (en gras) ou en absence de post-décharge Ar-N₂ [92 à 104].

| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Espèces | Mode de vibration |
|--------------------------------------|------------------------------------|---|
| 3674 | ν OH | Elongation de O-H |
| 3311 | ν CH (HCN) | Elongation de C-H dans HCN |
| 3219 | CH ₂ -NH ₂ | Elongation asymétrique de CH ₂ -NH ₂ |
| 2987 | ν_s CH ₃ | Elongation symétrique de C-H dans CH ₃ |
| 2939 | ν_s CH ₂ | Elongation asymétrique de C-H dans CH ₂ |
| 2899 | ν_{as} CH ₃ | Elongation asymétrique de C-H dans CH ₃ |
| 2870 | ν_{as} CH ₂ | Elongation symétrique de C-H dans CH ₂ |
| 2745 | Si-OH...NH ₂ | |
| 2268 | CN | Elongation symétrique de C-N |
| 2140 | ν CO | Elongation symétrique de C-O |
| 2116 & 2264 | Si-O harmoniques | Harmoniques de Si-O |
| 1938 | Si-O + ρ CH ₃ | |
| 1733 | ν C=O | Elongation symétrique de C=O |
| 1615 | ν NH | Torsion asymétrique de N-H dans NH ₂ |
| 1449 & 1475 | δ H-C-H | Torsion asymétrique de H-C-H |
| 1391 | Si-CH ₂ (loin de Si) | Torsion asymétrique de CH ₂ dans Si-CH ₂ -CH ₃ |
| 1241 | ν_{as} SiO-CH ₂ | Torsion symétrique de CH ₂ dans O-Si-CH ₃ |
| 1176 | ρ CH ₂ | Rotation de CH ₂ |
| 1110 | ν_{as} Si-O-C | Elongation asymétrique de Si-O dans Si-O-C |
| 1065 | Si-O | Elongation asymétrique de Si-O dans APTES |
| 958 | Si-O-C ₂ H ₅ | Elongation asymétrique de Si-O dans Si-O-C ₂ H ₅ |
| 878 | ρ CH ₃ | Rotation de CH ₃ |
| 785 | ω NH ₂ | |
| 712 | ν HCN | Torsion asymétrique de HCN |

Ainsi dans le spectre de l'APTES pur (figures 47, 48 et 49 : courbe rouge), la bande d'absorption à 785 cm⁻¹ correspond à NH₂. Ce mode de vibration est également confirmé par des études d'échanges d'isotopes menées par V. Rai *et al.* [94]. La faible bande d'absorption à 2745 cm⁻¹ est attribuée à Si-OH...NH₂ par L. D. White *et al.* [95]. Ces pics sont les seuls

signatures permettant de suivre l'évolution des fonctions NH_2 . En effet, on ne détecte pas les bandes d'absorption de (N-H) à 3305 et 3350 cm^{-1} dans notre cas. La bande d'absorption à 1615 cm^{-1} représente la vibration de torsion asymétrique des fonctions amines (N-H) [96], mais cette bande est extrêmement faible et ne peut être utilisée pour le suivi de l'évolution du groupe NH_2 présent dans l'APTES. La bande à 873 cm^{-1} correspond à la rotation de CH_3 [97]. Les bandes d'absorption à 1110 , 1065 et à 958 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique de Si-O-C , Si-O et $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ [92-95]. La torsion de H-C-H est caractérisée par les bandes à 1475 et 1449 cm^{-1} [98,99]. La bande d'absorption à 1241 cm^{-1} correspond à l'élongation asymétrique de Si-O-CH_2 [97]. La torsion asymétrique de CH_2 est observée à 1391 cm^{-1} et correspond à un groupement de CH_2 éloigné de Si [94,96]. Les harmoniques de Si-O sont visibles à 2264 et 2116 cm^{-1} [100]. Les bandes centrées à 1938 cm^{-1} sont dues à Si-O et $\rho \text{ CH}_3$ [101]. Les vibrations à 2987 , 2939 , 2899 et 2870 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation symétrique et asymétrique de CH_2 et CH_3 [102,100]. Enfin, la bande d'absorption à 3674 cm^{-1} est attribuée à OH [100] et sa présence est probablement due au vieillissement du précurseur.

Maintenant, lorsqu'on injecte dans l'écoulement de la post-décharge $0,13 \text{ Nccm}$ d'APTES, on remarque l'apparition de nouveaux pics d'absorption (produits de réaction entre APTES et Ar-N_2) (figures 47, 48 et 49 : courbe noire). La bande d'absorption centrée vers 1750 cm^{-1} est attribuée à la double liaison C=O caractéristique des esters [103]. Les bandes d'absorption à 712 cm^{-1} et à 3311 cm^{-1} correspondent respectivement à la torsion de $\text{H-C}\equiv\text{N}$ et la vibration d'élongation asymétrique de CH dans la molécule HCN [104]. On observe également des traces de monoxyde de carbone CO à 2150 cm^{-1} . Vers 2268 cm^{-1} , un pic moins intense mais détectable malgré la présence de perturbations liées à l'atmosphère (présence de CO_2 à 2350 cm^{-1}) est attribué simplement à la vibration d'élongation de CN par Launer *et al.* [97]. Toutefois, il peut également être attribué à Si-N=C=O (vers 2280 cm^{-1}) ou à $(\text{RO})_3\text{Si-C}_3\text{H}_6\text{-C}\equiv\text{N}$ (vers 2245 cm^{-1}). En revanche, on ne note ni la présence d'amide autour de $1630\text{-}1680 \text{ cm}^{-1}$, ni de contributions de NH_x .

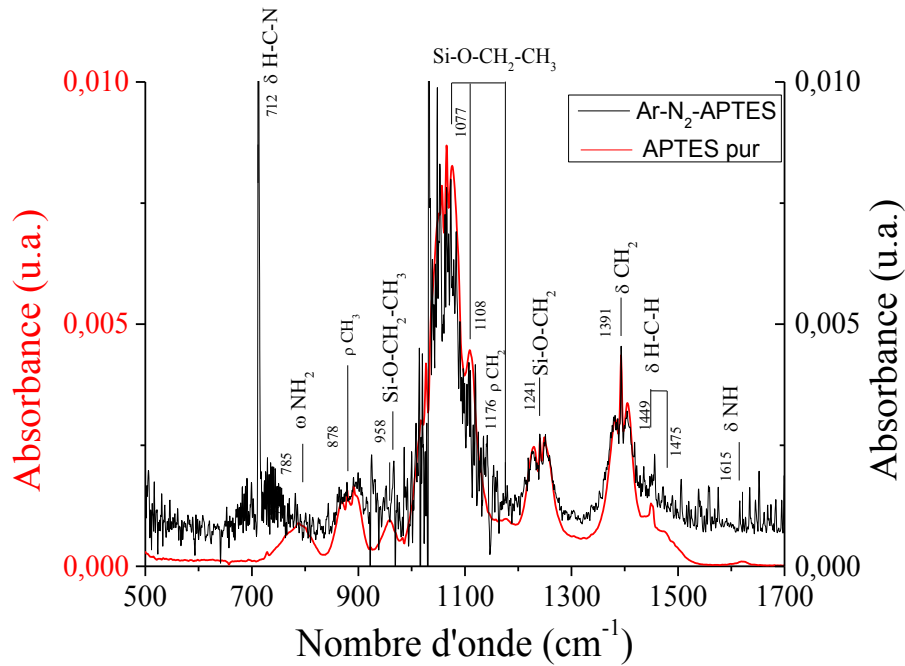


Figure 47 : Spectre infrarouge du mélange APTES–Ar–N₂ (courbe noire) et de l’APTES pur (courbe rouge), entre 500 et 1700 cm⁻¹ (résolution 2 cm⁻¹, P = 20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit N₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

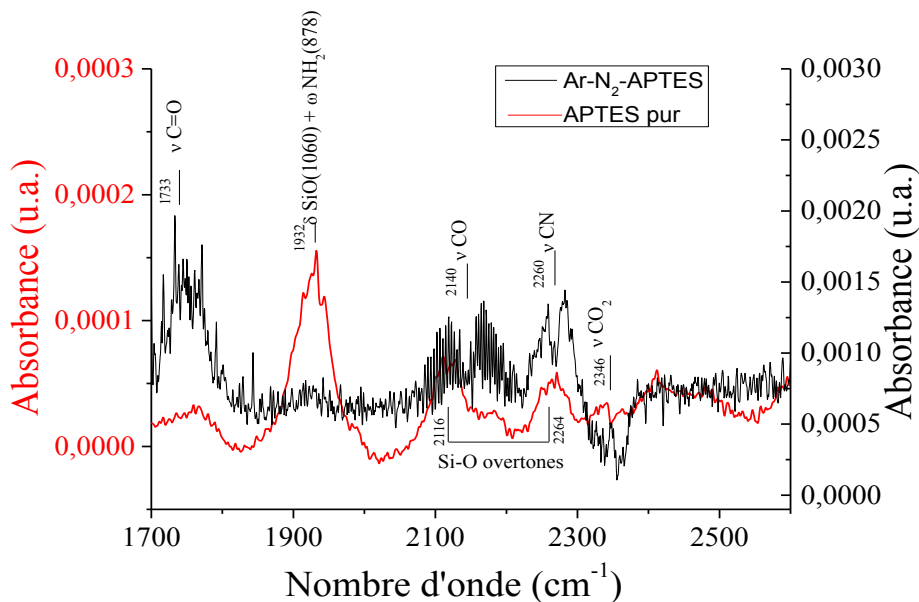


Figure 48 : Spectre infrarouge du mélange APTES–Ar–N₂ (courbe noire) et de l’APTES pur (courbe rouge), entre 1700 et 2600 cm⁻¹ (résolution 2 cm⁻¹, P = 20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit N₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

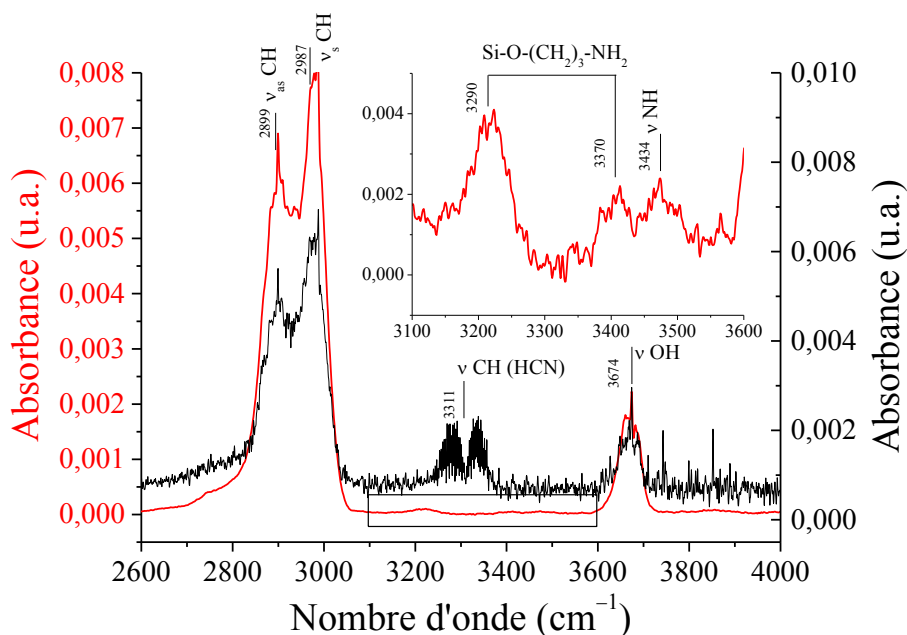


Figure 49: Spectre infrarouge du mélange APTES–Ar–N₂ (courbe noire) et de l’APTES pur (courbe rouge), entre 2600 et 4000 cm⁻¹ (résolution 2 cm⁻¹, P = 20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit N₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

III.2.2.3-Evolution des pics d’absorption en fonction des conditions opératoires

Pour obtenir davantage d’informations sur les réactions mises en jeu lors de l’interaction entre l’APTES et la post-décharge Ar–N₂, une étude paramétrique est menée afin de suivre l’évolution des bandes d’absorption en fonction des conditions expérimentales : pression, débit d’APTES et débit d’azote.

III.2.2.3.1-Influence de la pression

Pour l’étude de l’effet de la pression sur les pics d’absorption, nous avons choisi de suivre uniquement les pics les plus intenses dans le cas de l’APTES pur. En effet, ces pics se comportent tous de la même façon lorsqu’on fait évoluer la pression dans la gamme étudiée (5 – 20 mbar). Ainsi la figure 50 présente l’évolution des pics d’absorption correspondant aux élongations symétrique et asymétrique de CH à 2960 et 2896 cm⁻¹ respectivement.

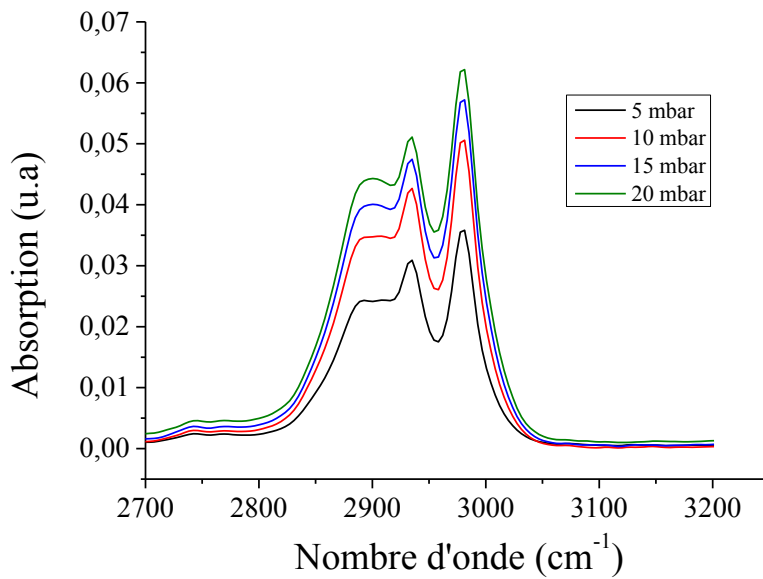


Figure 50: Evolution des bandes d'absorption de CH en fonction de la pression (débit APTES = 0,13 Nccm)

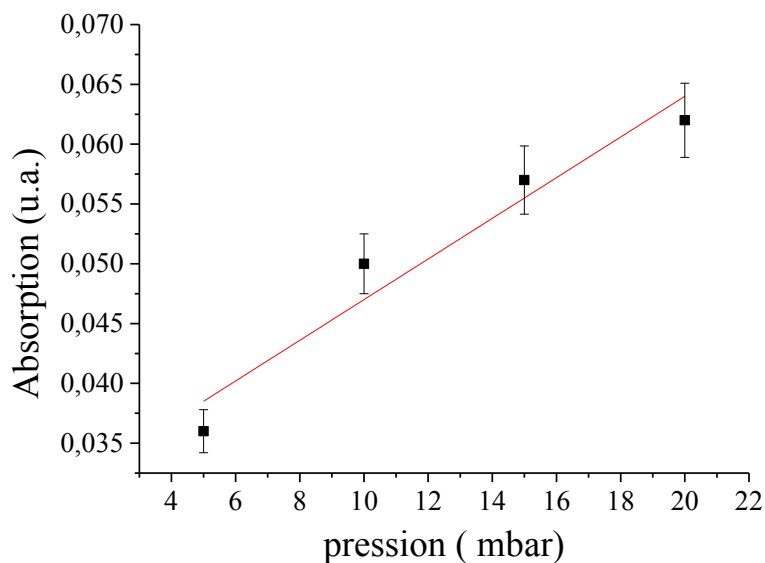


Figure 51: Evolution des bandes d'absorption de CH (entre 2800 et 3000 cm⁻¹) en fonction de la pression (débit APTES = 0,13 Nccm).

En modifiant la pression de 5 à 20 mbar par pas de 5 mbar (figure 51), on remarque que l'absorption augmente avec la pression. Le changement de pression affecte de nombreux paramètres comme la vitesse d'écoulement et la densité des espèces en plasma et donc en post-décharge. Néanmoins, dans notre cas, la gamme de pression sondée est trop étroite pour

observer une évolution drastique des phénomènes, et la réponse observée est simplement linéaire.

III.2.2.3.2-Influence du débit d'APTES

Pour mettre en évidence l'influence du débit d'APTES dans le comportement des pics d'absorption, nous avons fait varier ce paramètre en maintenant les autres constants (tableau 9). La figure 52 présente les spectres comparatifs du mélange APTES–Ar–N₂ pour quatre valeurs du débit d'APTES.

Tableau 9: Conditions expérimentales.

| Pression (mbar) | Puissance (W) | Débit Ar (Nccm) | Débit N ₂ (Nccm) | Débit APTES (Nccm) |
|--------------------|------------------|--------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 20 | 100 | 1050 | 100 | 0,13-0,33-0,48-0,65 |

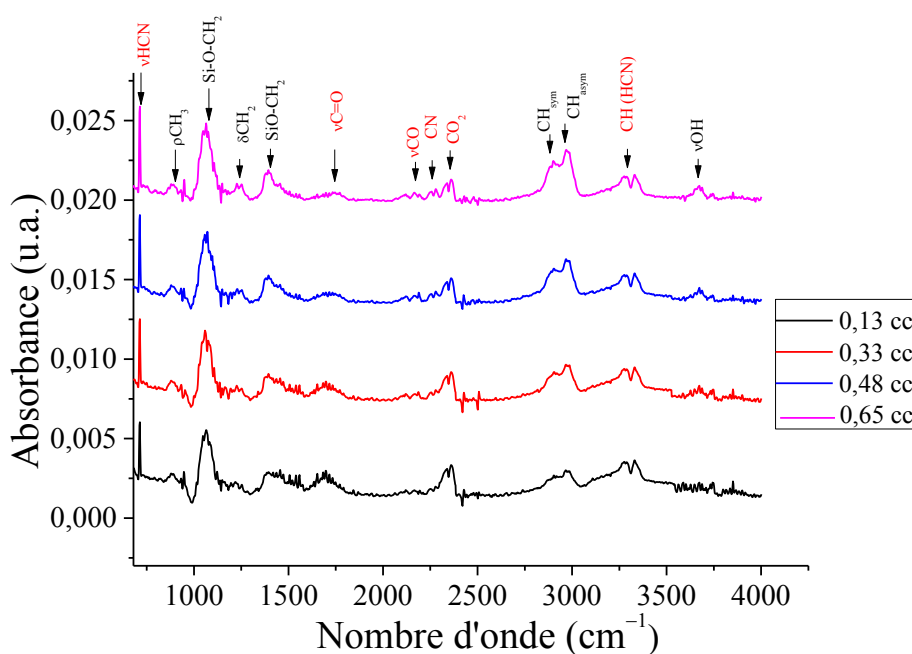


Figure 52 : Spectres comparatifs du mélange APTES–Ar–N₂ pour quatre valeurs du débit d'APTES (P = 20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit N₂ = 100 Nccm).

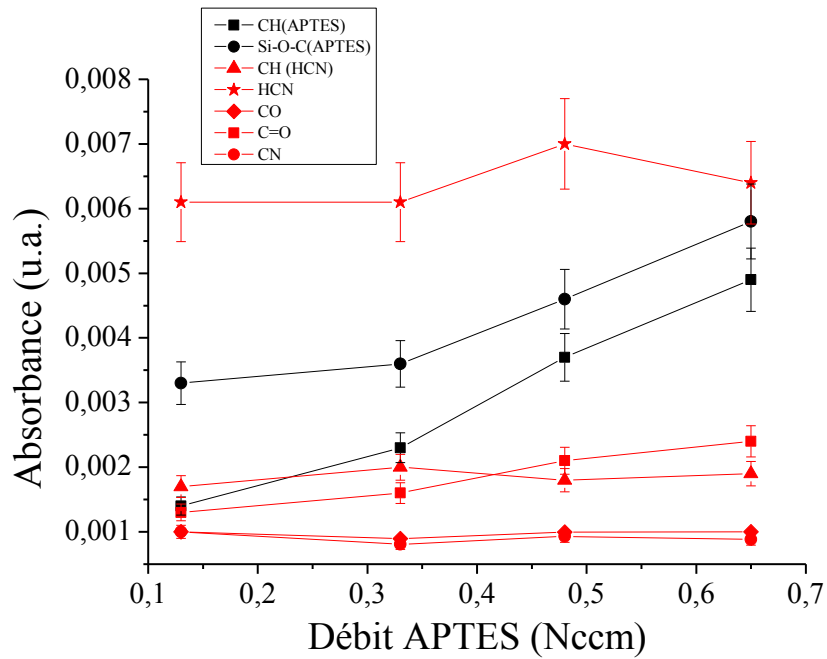


Figure 53 : Evolution des pics d'absorption de CH, Si-O-C, CO, CN et HCN en fonction du débit d'APTES ($P = 20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $N_2 = 100$ Nccm).

Les pics caractéristiques de l'APTES (C-H, Si-O-C) augmentent lorsqu'on augmente le débit d'APTES (figure 53). Cependant, en ce qui concerne les produits de réaction, elles n'évoluent pratiquement pas avec l'augmentation de l'APTES dans la post-décharge à l'exception de C=O qui a tendance à augmenter avec le débit d'APTES. Dans cette gamme de débit d'APTES injecté, quel que soit le débit introduit dans l'écoulement de la post-décharge Ar- N_2 , la quantité d'APTES consommée reste identique pour la formation des produits. En effet, l'augmentation des pics d'absorption de C-H et Si-O-C est due essentiellement à l'augmentation de la concentration en APTES dans la post-décharge Ar- N_2 .

III.2.2.3.3-Influence du débit d'azote

L'influence du débit d'azote dans le plasma sur les pics d'absorption a également été étudiée (figures 54 et 55).

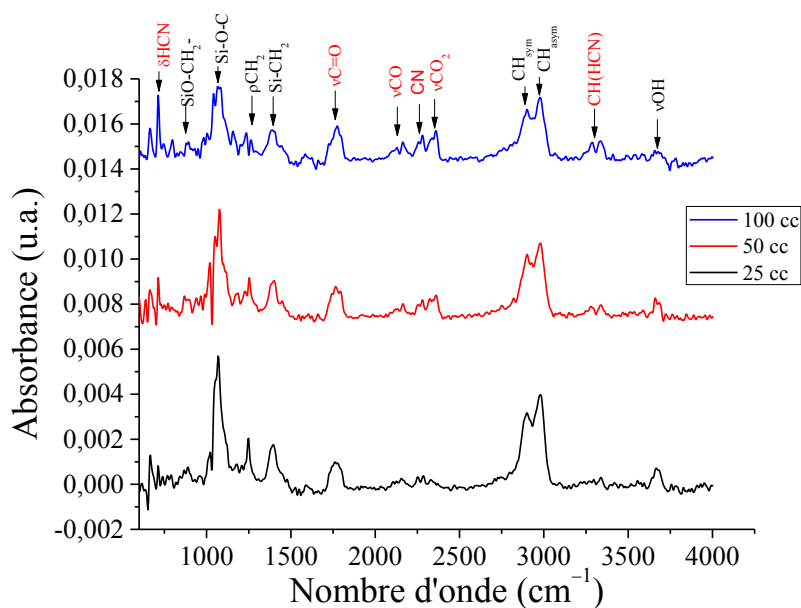


Figure 54: spectres comparatifs du mélange APTES–Ar–N₂ pour trois valeurs du débit d’azote dans le plasma (P = 20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

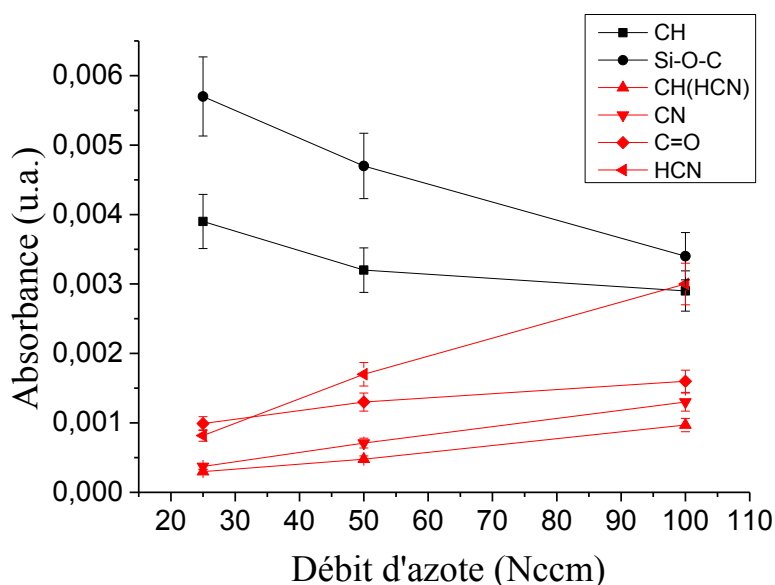


Figure 55: Evolution des pics d’absorption en fonction du débit d’azote (P = 20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

On remarque que les pics propres à l’APTES (comme C-H et Si-O-C) diminuent lorsqu’on augmente le débit d’azote. Ils évoluent toutefois un peu différemment, puisque la liaison Si-O-C semble décroître plus vite que la liaison CH.

En revanche, les produits issus de la réaction entre APTES et post-décharge Ar–N₂ (CO, CN, HCN, C=O) augmentent. La décomposition de l’APTES est plus rapide si la teneur en azote

est plus importante dans la post-décharge. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les atomes d'azote N réagissent avec le précurseur APTES. Ce comportement est donc logique. Cependant, il reste à déterminer si N est la seule espèce réactive ou si les molécules d'azote vibrationnellement excitées $N_2(X,v)$ peuvent également contribuer à la dissociation du précurseur.

III.2.3.-Mécanismes mis en jeu dans la création des espèces issues de la réaction entre APTES et post-décharge Ar-N₂

Les espèces actives responsables de la décomposition de l'APTES dans la post-décharge Ar-N₂, sont soit les atomes d'azote N ou soit les molécules d'azote vibrationnellement excitées $N_2(X,v)$. Ainsi pour estimer la contribution des molécules $N_2(X,v)$, nous avons suivi la quantité d'APTES consommée à travers la réaction (a) :



Ainsi, on a:

$$[APTES] = [APTES]_0 \exp(-k_a [N] \times t) \quad (62)$$

En prenant $k_a = 1,8 \pm 0,6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, on constate que 99% du précurseur APTES est consommé après 9,3 ms (ou 5 cm), soit un ordre de grandeur plus faible que N, ce qui est donc beaucoup trop rapide comme processus. L'explication provient des multiples interactions successives entre l'APTES et les atomes d'azote N, sans que ces derniers ne modifient radicalement la structure de base de la molécule. A chaque fois que l'atome d'azote N réagit avec l'APTES, pour produire par exemple un radical CN, le reste du fragment de la molécule peut réagir à nouveau avec N. Ainsi la consommation supplémentaire d'atomes d'azote en présence d'APTES est définie non seulement par la molécule d'APTES mais également par l'ensemble des sous-produits créés par des réactions successives avec les atomes d'azote. Comme le comportement de N en fonction du temps suit une loi de décroissance exponentielle (figure 46), cela signifie que N réagit avec une molécule qui peut être considérée comme quasi-inchangée pendant toute la durée des 80 premières ms. Cela pourrait être, par exemple, un groupement CH_x rattaché au squelette de la molécule APTES. En utilisant la contribution de la bande d'absorption à 1241 cm⁻¹ (figure 47) caractéristique de la structure de base de l'APTES et en connaissant la concentration de l'APTES sans post-décharge $2,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ contre $5,3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ en présence de post-décharge, il est possible d'estimer la concentration de l'APTES absorbé par le faisceau FTIR tout au long de son

chemin d'une longueur L . On trouve $[\overline{\text{APTES}}] = 4,6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur moyenne est définie par l'équation 63 :

$$[\overline{\text{APTES}}] = \frac{1}{L} \int_0^L [\text{APTES}]_0 \exp\left(-\bar{\nu} \frac{x}{V}\right) dx \quad (63)$$

En prenant $[\text{APTES}]_0 = 5,3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $V = 5,3 \text{ m/s}$ et $L = 85 \text{ cm}$. On parvient à déterminer la fréquence $\bar{\nu} = 81 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est inférieure à la fréquence $\nu_a = k_a [\text{N}] \sim 500 \text{ s}^{-1}$ déterminée par SEO d'environ un facteur 6. Cet écart est clairement dû à des réactions successives entre les atomes d'azote N et les fragments de la molécule APTES décrit précédemment. Il faut donc considérer une nouvelle réaction (c):



Dans laquelle, "APTES" représente la molécule d'APTES mais également ses sous-produits de structure comparable. Par exemple, si N réagit avec les groupements $-\text{CH}_2$ de l'APTES, alors on considère que la concentration de "APTES" est égale à 6 fois la concentration de l'APTES initial ($[\text{"APTES"}] = 6 \times [\text{APTES}]$). Par conséquent $\nu_a \sim 83 \text{ s}^{-1} \sim \bar{\nu}$. Avec une telle valeur de fréquence, 99% de l'APTES serait consommé après 58 ms (ou 32 cm) et non plus 9,3 ms, ce qui semble plus réaliste. Le choix des groupements $-\text{CH}_2$, donnant un accord presque parfait, est néanmoins illustratif. Il n'y a pas de raison d'exclure les liaisons externes des groupements $-\text{CH}_3$, même si leur réactivité est susceptible d'être différente. En effet comme nous ne connaissons pas précisément les mécanismes de dissociation de l'APTES, l'exemple précédent a été choisi ici seulement pour nous aider à décrire le rôle des groupements fonctionnels sur la façon dont les atomes d'azote sont consommés. Comme les atomes d'azote N jouent un rôle majeur dans la dissociation du précurseur APTES, la mise en évidence du rôle des molécules vibrationnellement excitées de N_2 n'est pas simple. En effet, seuls les niveaux hautement excités de $\text{N}_2(X, v)$ pourraient participer à la dissociation du précurseur APTES mais la concentration de ces niveaux (typiquement supérieurs à $v=10$) est égale au dixième de la concentration des atomes d'azote [N] [30]. Ainsi, le processus de décomposition de l'APTES par les $\text{N}_2(X, v)$ est probablement limité. Cependant, le rôle précis des états $\text{N}_2(X, v)$ reste à déterminer.

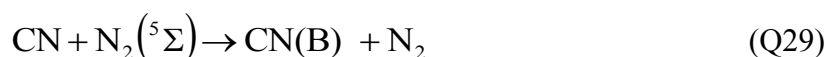
Les atomes d'azote réagissent préférentiellement avec les groupements $-\text{CH}_x$ de l'APTES, en attaquant le carbone et non les atomes d'hydrogène environnants. En effet, cette idée est confortée par la production de liaisons CN et de molécules HCN, observées dans les analyses FTIR et SEO. De plus, aucun groupement NH_x n'est observé en SEO, groupements qui ne

pourraient que provenir de la réaction entre les atomes d'azote et les atomes d'hydrogène de l'APTES. Nous remarquons seulement à partir des analyses FTIR que les contributions des liaisons NH de la molécule d'APTES à 785 et à 2745 cm^{-1} deviennent très faibles en présence de la post-décharge Ar-N₂ mais elles sont tout de même détectables. Le raisonnement précédent sur les états N₂(X,v) s'applique également à l'état N₂(A) et la signification de k_b est donc discutable. On constate figure 46 qu'avant 25 ms, le seul mécanisme de disparition des N₂(A) envisageable est une simple réaction de quenching des N₂(A) par l'APTES. En revanche au-delà de 25 ms, les N₂(A) réagissent plutôt avec d'autres fragments plus courts issus de la molécule d'APTES tels que CO, CN ou HCN. Toutefois les groupements -CH_x contribuent peu à la perte des N₂(A) à cause de leur faible concentration.

Nous avons vu figure 45 que la production maximale des états excités de CN(B) est décalée de 18,9 ms par rapport à CH(A). L'existence de ces maxima décalés signifie que ces systèmes sont excités par étapes successives. Dans la post-décharge, la seule origine possible de CH(A) est (réaction Q27) [105]:



En ce qui concerne CN, selon Young et Morrow [106], il est formé à partir de la réaction entre CO et un état excité de N₂ probablement le niveau v' = 0 de l'état W³Δ_u (réaction Q28). Puis CN est excité par l'énergie de transfert provenant de l'état excité de N₂(⁵Σ) (réaction Q29). Les métastables N₂(A) ne sont pas impliqués dans la formation de CN(B).



La recombinaison à trois corps de C, N et M pour former CN(B) est fortement improbable dans nos conditions.



Cette réaction intervient uniquement dans des conditions où la concentration en argon [Ar] est largement supérieure à la concentration en azote [N₂] ([Ar] » [N₂]) dans la décharge mais aussi dans la post-décharge et pour de faibles teneurs en CO.

La réaction entre C_2 et NO pour produire CN^* nécessiterait la présence d'un état excité de C_2 [107]. Cependant, le système Swan n'est pas visible en SEO dans nos conditions et ce mécanisme semble peu probable.

La synthèse de $CN(B)$ par la réaction Q28 pourrait aussi être due au processus suivant (réaction Q30) si la concentration de CO était négligeable [108,109].



Par conséquent, ni $CH(A)$, ni $CN(B)$ ne sont excités par $N_2(A)$.

III.2.4-Rôle des impuretés

Le rôle des impuretés (essentiellement de l'eau et dans une moindre mesure de l'oxygène moléculaire provenant de l'air, l'influence de l'azote étant négligée dans les conditions expérimentales) dans notre dispositif expérimental a été étudié. En effet, la présence des espèces contenant de l'oxygène comme les bandes NO_β et NO_γ (révélées par les analyses SEO) dans la post-décharge sans qu'on y injecte le précurseur APTES, démontre la présence de micro-fuites. Il faut tout de même souligner l'absence de pic d'absorption de NO vers 1300 cm^{-1} dans les spectres FTIR, ce qui démontre la faible concentration des radicaux NO . Pour quantifier ces fuites, nous avons introduit volontairement de petites quantités d'oxygène moléculaire dans l'écoulement de la post-décharge (dans le mélange Ar-APTES) pour déterminer l'influence des impuretés, principalement sur les profils temporels des atomes d'azote. La figure 56 montre l'évolution temporelle de $N_2(B)$ pour différents débits d'oxygène dans la post-décharge.

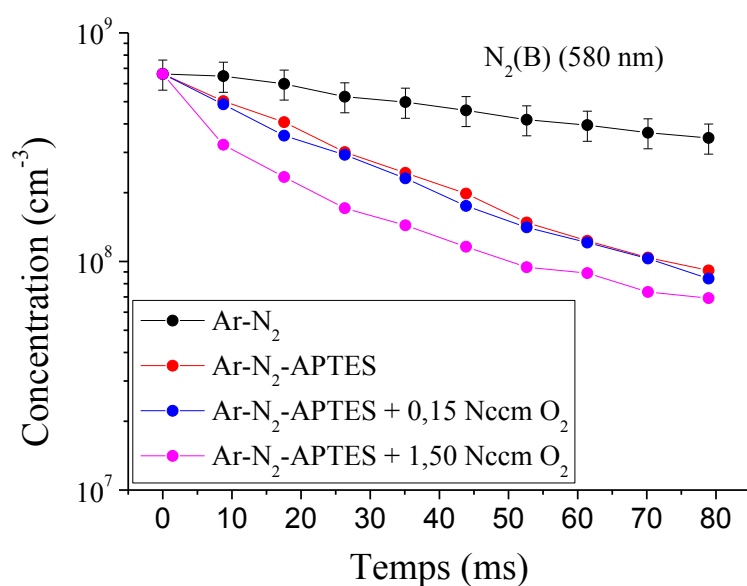


Figure 56 : Évolution temporelle de la concentration en $N_2(B, \nu'=11)$ pour différents débits d' O_2 ($P = 20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $N_2 = 100$ Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

On voit clairement que l'azote atomique ne change pas de manière significative lorsqu'on injecte 0,15 Nccm d'oxygène supplémentaire (correspondant environ à $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$). Dans le même temps l'intensité de NO_β est passé de $6,2 \times 10^3$ à $1,1 \times 10^4$ soit un facteur de 1,7 (voir figure 57).

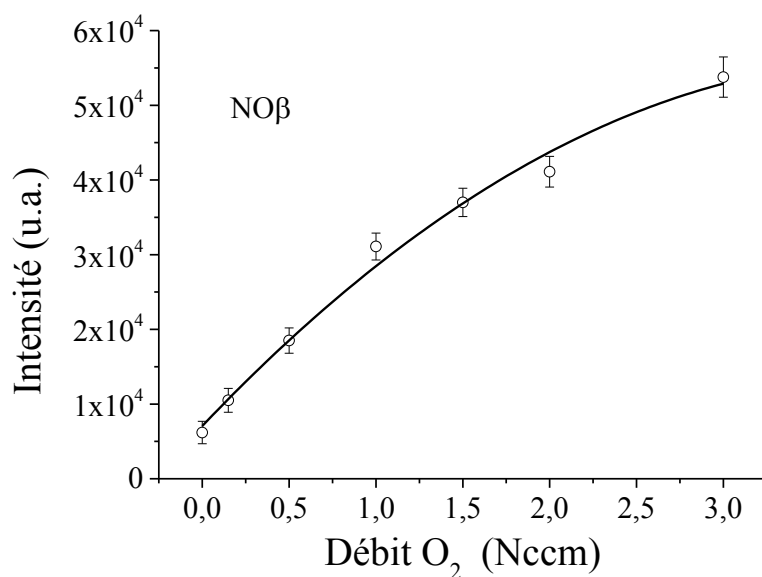


Figure 57 : Évolution de l'intensité d'émission de NO_β en fonction du débit d'oxygène.

Lorsqu'on calcule la concentration des atomes d'oxygène (concentration des fuites) déduite de la concentration de NO_β (équation 39):

$$[\text{NO}(\beta)] = \frac{k_{C5}^{N_2} [N][O][N_2] + k_{C5}^{Ar} [N][O][Ar]}{k_{Q21}^{N_2} [N_2] + k_{Q21}^{Ar} [Ar] + \nu_{E11}} \quad (39)$$

On trouve une valeur de l'ordre de $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, qui est inférieur à la concentration des atomes d'oxygène à 0,15 Nccm ($6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$). De ce fait on peut dire que les fuites n'affectent pas significativement les atomes d'azote ni la décomposition de l'APTES.

D'autre part, la présence des bandes OH à 3674 cm^{-1} dans les spectres FTIR est également due à des impuretés. En utilisant la valeur du coefficient d'absorption pour cette bande ($\epsilon_{OH} = 7,3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$) [110,111], on peut calculer la concentration moyenne de [OH] dans le réacteur grâce à la loi de Beer Lambert :

$$A = \epsilon_{OH} L [\text{OH}] \quad (64)$$

Où A est l'absorbance et L la longueur du chemin optique parcouru par le faisceau infrarouge dans le milieu à analyser.

On obtient $[\text{OH}] \sim 1,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ en APTES pur (sans post-décharge) et $[\text{OH}] \sim 1,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ avec post-décharge Ar- N_2 . En revanche la présence de CO n'est pas due à des impuretés. Il est formé lors de la réaction entre l'APTES et la post-décharge. En effet, lorsqu'on augmente le débit d'azote dans la décharge, l'absorption de CO augmente (figure 55). Ainsi, l'oxygène provient sans doute de la molécule d'APTES lors de sa décomposition par les atomes d'azote.

III.3-Synthèse des nanoparticules SiOCNH en post-décharge Ar- N_2

Les nanoparticules ont été synthétisées dans le même réacteur que celui utilisé précédemment. Elles sont formées au cours de la réaction en phase homogène entre la post-décharge Ar- N_2 et le précurseur APTES, puis collectées sur un substrat en aluminium pur. Les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de ces nanoparticules sont regroupées dans le tableau 10. On rappelle ici que le dépôt de films minces est étudié spécifiquement par nos partenaires du LIST au Luxembourg (On présente en ANNEXE A un résumé succinct des principaux résultats obtenus par le LIST à ce jour).

Tableau 10 : Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse des nanoparticules.

| Pression (mbar) | Puissance (W) | Q (Ar) (Nccm) | Q (N ₂) (Nccm) | Q(APTES) (Nccm) |
|--------------------|------------------|------------------|-------------------------------|--------------------|
| 20 | 100 | 1050 | 100 | 0,13 |

Après avoir collecté les nanoparticules, nous avons réalisé une série d'analyses (MEB, MET, EDX, FTIR, XPS et Auger) pour obtenir une caractérisation morphologique, chimique et structurale.

III.3.1-Analyse par MEB et par EDX

La figure 58 présente une micrographie MEB caractéristique des nanoparticules synthétisées sur un substrat d'aluminium pur et l'analyse chimique associée (par EDX), pour des temps de synthèse de 2h.

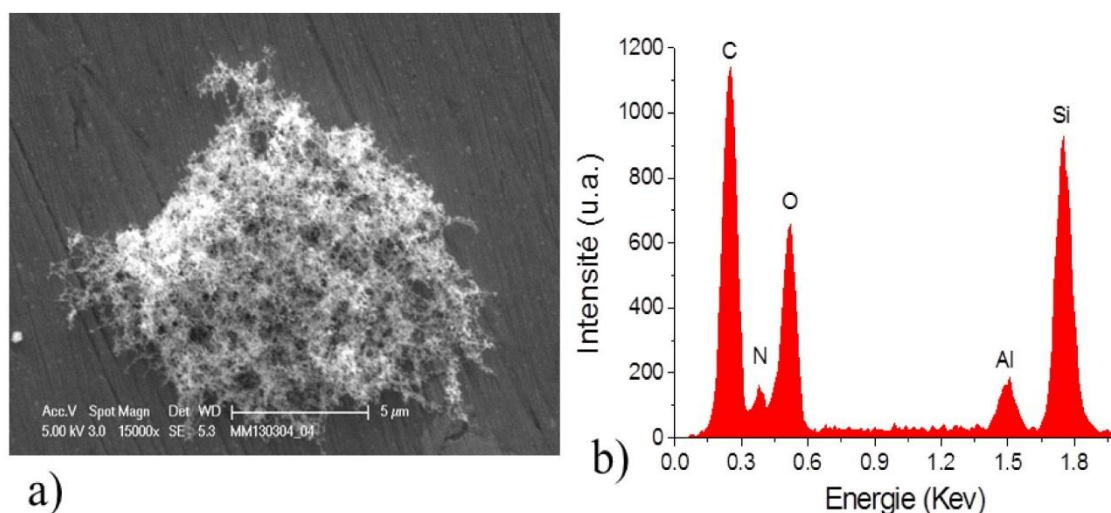


Figure 58 : a) Micrographie d'un agrégat de nanoparticules et b) spectre EDX associé (P = 20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit N₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm, temps de traitement = 2 heures).

L'analyse MEB (figure 58a) révèle qu'on forme des agrégats de particules dont la taille se situe entre 5 et 10 μm. L'analyse chimique par EDX (figure 58b) montre que les particules sont constituées de silicium, de carbone, d'oxygène et d'azote. Pour rappel, le pic de l'aluminium correspond au substrat utilisé pour cette analyse. On retrouve donc les éléments constitutifs du précurseur APTES, à l'hydrogène près, non détectable par EDX.

III.3.2-Analyse par MET

A l'aide de l'analyse par microscopie électronique en transmission (MET), nous avons pu accéder à la forme et la distribution en taille des particules. On retrouve figure 59a les agrégats observés par MEB. On remarque sur la figure 59b que les particules constitutives de ces agrégats ont des formes sphériques. Pour déterminer leur nature structurale, des clichés de micro-diffraction électronique sont réalisés sur ces particules. Les clichés diffus montrent sans ambiguïté qu'il s'agit de particules amorphes. La figure 59c montre également l'histogramme de la distribution en taille des particules observées. Statistiquement, la majorité des particules a un diamètre compris entre 20 et 80 nm.

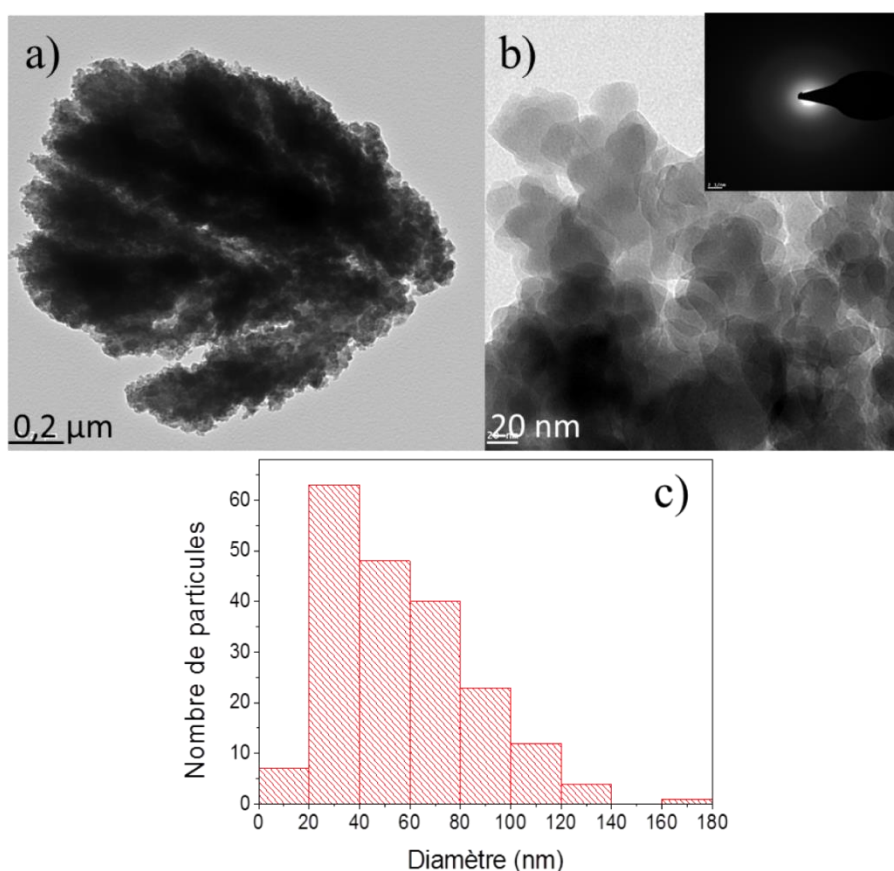


Figure 59: Micrographie MET d'un ensemble de particules (a), cliché de diffraction des particules (b), distribution en taille des particules (c).

III.3.3-Analyse par FTIR

Des analyses complémentaires sont réalisées par ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance) pour vérifier s'il y a conservation des fonctions amines sur les nanoparticules ou pas. Les groupes fonctionnels présents dans les particules ont été identifiés en faisant la comparaison avec les données FTIR disponibles dans la littérature. Cette analyse montre beaucoup de différences par rapport à la phase gazeuse (voir figure 60 et tableau 11).

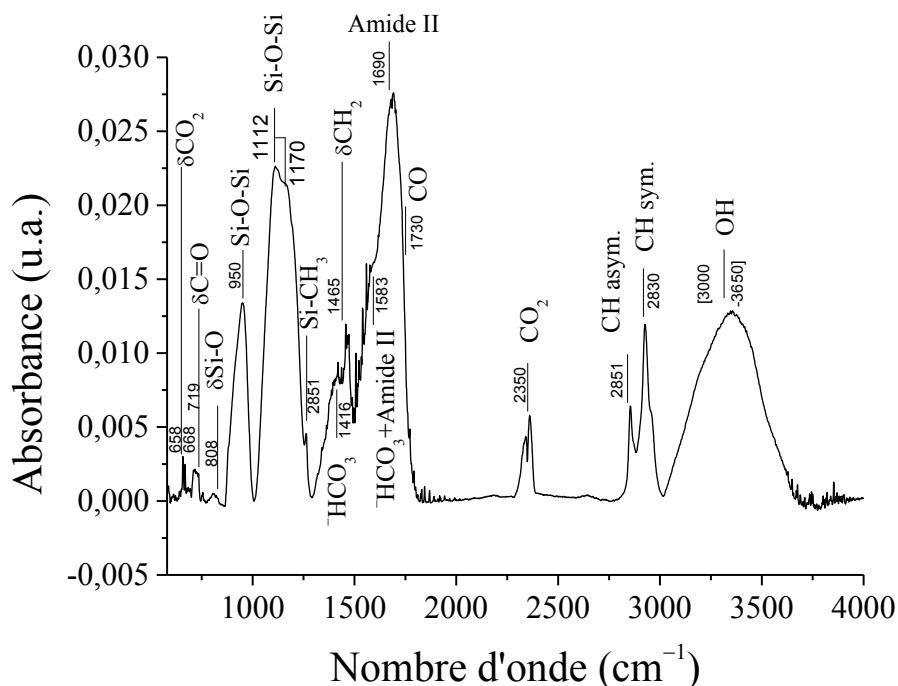


Figure 60: Spectre FTIR des nanoparticules synthétisées.

Tableau 11 : Liaisons présentes dans le spectre FTIR des nanoparticules.

| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Espèces | Mode de vibration |
|-----------------------------------|--|--|
| 668 & 658 cm ⁻¹ | δ CO ₂ (HCO ₃ ⁻) | |
| 719 | C=O | C=O |
| 808 | ν Si-O | Elongation asymétrique de Si-O |
| 950 | Si-OH | Elongation symétrique de O-H dans Si-OH |
| 1170 | ν _{as} Si-O-Si | Elongation asymétrique de Si-O-Si mode LO |
| 1112 | ν _{as} Si-O-Si | Elongation asymétrique Si-O-Si mode TO |
| 1260 | Si-CH ₃ | Elongation symétrique de CH ₃ dans Si-CH ₃ |
| 1416 | CO (HCO ₃ ⁻) | |
| 1465 | δ CH ₂ | Torsion asymétrique de CH ₂ dans Si-CH ₂ |
| 1584 | HCO ₃ ⁻ +Amide II | |
| 1690 | Amide II | Torsion asymétrique des Amide II |
| 1730 | C=O | C=O cétone |
| 2350 | CO ₂ | CO ₂ |
| 2851 | ν _{as} CH ₃ | Elongation asymétrique de C-H dans CH ₃ |
| 2930 | ν _s CH ₃ | Elongation symétrique de C-H dans CH ₃ |
| 3000-3650 | ν OH | Elongation asymétrique de O-H dans Si-OH |

En raison de la grande surface spécifique des nanoparticules recueillies, l'absorption de l'eau et du CO₂ est très importante. Cela se traduit par la présence de la large bande d'absorption entre 3000 et 3650 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation de O-H et de la bande d'absorption à 2350 cm⁻¹ correspondant au CO₂. Il est connu que lorsque l'APTES est hydrolysé à l'air, le groupement -NH₂ réagit avec le CO₂ et l'eau H₂O pour former des composés zwitterioniques (NH₃⁺, HCO₃⁻) [97]. Ces zwitterions sont caractérisés par les bandes à 3200-3400 cm⁻¹ (plusieurs bandes larges convoluées avec la large bande de OH), à 1640 cm⁻¹ (convoluée aussi avec les amides à 1690 cm⁻¹), à 1575 et à 1480 cm⁻¹. Pour mieux distinguer ces pics d'absorption de zwitterions (NH₃⁺, HCO₃⁻), nous avons déconvolué ces pics entre 1250 et 1800 cm⁻¹ (figure 61).

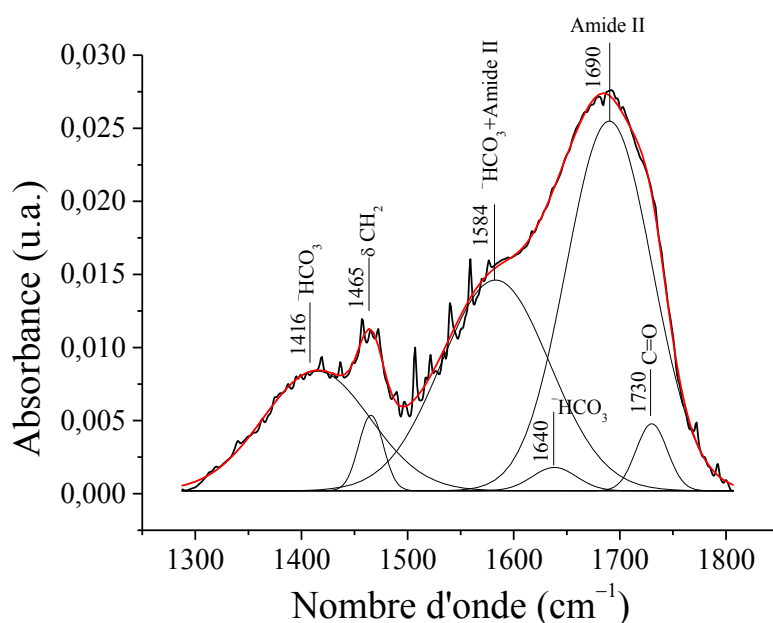


Figure 61 : Désommission des pics avec des profils Gaussiens entre 1250 et 1800 cm⁻¹.

La forte bande d'absorption centrée à 1690 cm⁻¹ est certainement due à des amides secondaires. Ces amides II sont également présentes à 3250-3300 cm⁻¹ (mais non visibles ici car convolué avec le groupement OH). En revanche la bande d'élongation des amides primaires (amide I) est observée à 1640-1680 cm⁻¹. La présence des amides secondaires (amide II) est confirmée par le couplage de la torsion asymétrique de NH et de l'élongation asymétrique de CN entre 1530 et 1560 cm⁻¹ (convoluée ici avec la bande HCO₃⁻). La bande d'absorption à 1690 cm⁻¹ ne peut être attribuée uniquement à la vibration des liaisons NH dont les pics restent faibles par rapport aux liaisons C-C et Si-O. On note également une

contribution de C=O cétone à 1730 cm^{-1} . Il y a aussi la présence des bandes à 658 et à 668 cm^{-1} qui sont dues probablement au CO_2 . La bande à 719 cm^{-1} est plutôt due au C=O [112]. L'oxydation du silicium est confirmée par la présence de la bande d'absorption à 950 cm^{-1} . Cette bande ne peut pas correspondre seulement à des liaisons Si–O–CH₂–CH₃ à cause de leur forte absorbance par rapport à celle de la bande Si–O à 1112 cm^{-1} . La contribution à 808 cm^{-1} est principalement due à l'élongation asymétrique de Si–O. La bande d'absorption de NH₂ à 785 cm^{-1} pourrait légèrement contribuer à ce large pic de Si–O. Ensuite, il y a d'autres pics d'absorption simples. C'est le cas des vibrations à 2960 et 2896 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux élongations asymétrique et symétrique de C–H dans CH₃. La structure de Si–O–C est profondément affectée par le traitement et le triple pic au sommet de cette bande n'est plus présent. Seulement deux pics convolués à 1170 et à 1112 cm^{-1} sont observés. Ils correspondent respectivement à des modes LO (Longitudinal Optic) et TO (Transverse Optic) dans les groupements siloxanes (Si–O–Si). Ceci explique la perte d'atome d'oxygène du précurseur APTES et la formation de CO. Le silicium a tendance à se lier à un autre atome d'oxygène déjà lié à un atome de silicium. D'autres petits pics de faible absorbance sont également présents sur tout le spectre mais leur identification n'a pas été possible.

En général, les traitements en post-décharge sont peu dissociants. On peut donc s'attendre à ce que le rapport d'absorbance entre les bandes Si–O et NH₂ reste proche de ce qu'il est dans le précurseur. Si la bande à 1690 cm^{-1} était la signature des seules liaisons NH dans les amines primaires, le rapport précédent ne devrait pas augmenter de 0,01 à 1,2. La contribution à 1690 cm^{-1} est donc d'une autre nature et traduit la présence d'amides. Les résultats XPS et Auger ci-après étayent cette affirmation. On peut en conclure que seule une fraction très faible de la concentration initiale des fonctions amines NH₂ dans l'APTES est retenue dans les nanoparticules et sans doute pas détectable en FTIR.

III.3.4-Analyse XPS et Auger

Nous avons caractérisé les nanoparticules par XPS et par spectroscopie d'électrons Auger. Les paramètres de mesure sont largement discutés dans le chapitre II, § II.3.1.3. La figure 62 présente les mesures XPS effectués sur un ensemble d'agglomérats de nanoparticules recueillies sur un substrat en aluminium.

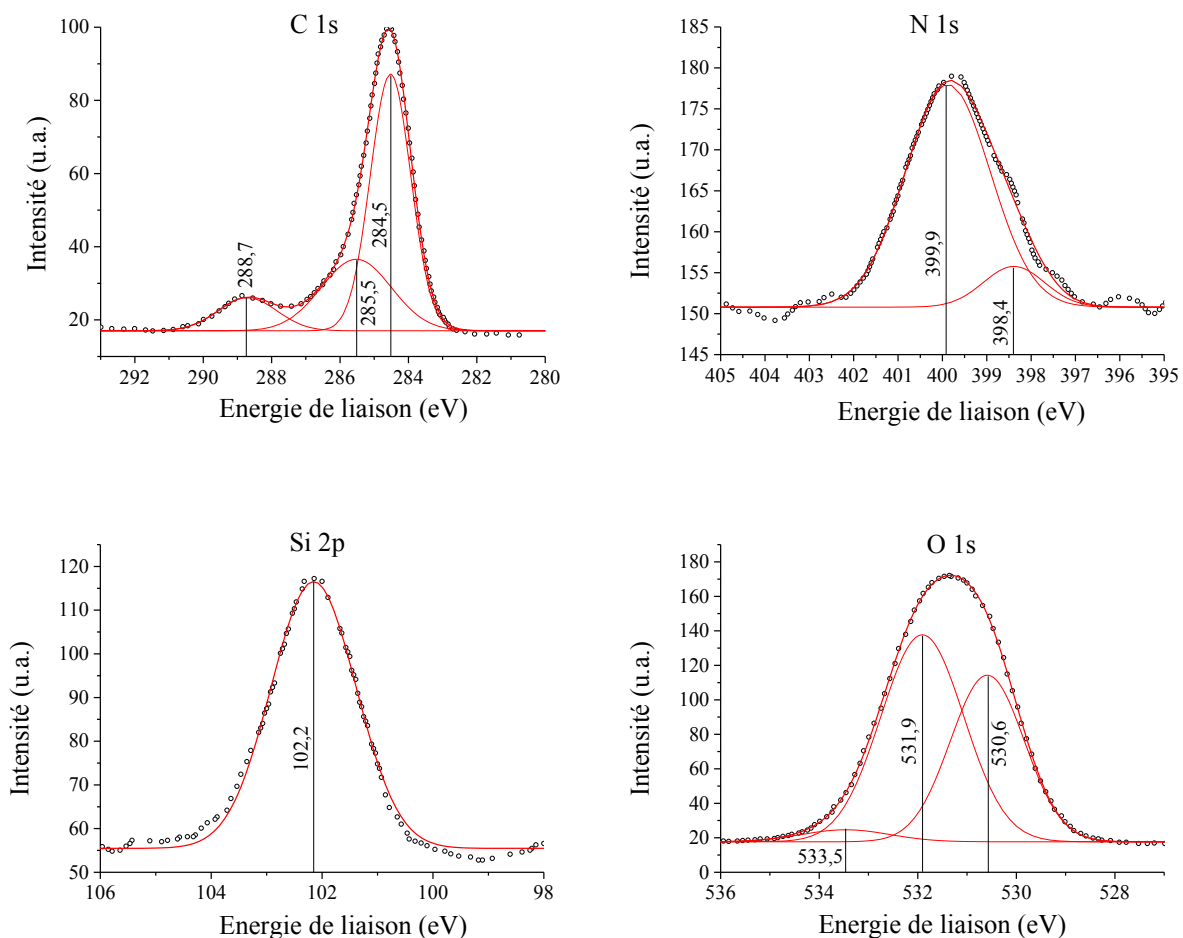


Figure 62 : Spectres XPS des nanoparticules recueillies sur un substrat en aluminium (C1s, N1s, Si2p et O1s).

Le pic de carbone C1s est constitué de liaisons C–O dans des carbonates CO_3^{2-} à 288,7 eV, de simples liaisons C–N à 285,5 eV et de liaisons C–C ou C–H à 284,5 eV. En revanche, dans le pic Si2p, seule la liaison Si–O est observée à 102,2 eV. Le pic O1s quant à lui est caractérisé par 3 composantes à 533,5, 531,9 et 530,6 eV correspondant respectivement à C=O (contribution de CO_3^{2-} déjà identifiée dans le pic C1s), à O–H et/ou Si–O (contribution de Si–O déjà identifiée dans le pic Si2p) et à C–O (contribution de C–O⁻ déjà identifiée dans le pic C1s). Enfin le pic N1s est plutôt la somme de deux contributions centrées à 399,9 et à 398,4 eV. La première est clairement due à des simples liaisons C–N (contribution de C–N⁻ déjà identifiée dans le pic C1s) alors que la seconde beaucoup plus faible en intensité (le rapport des deux pics est de 0,13) peut être attribuée à des liaisons N–H dans l’amine, à savoir NH_3^+ dans une structure zwitterionique.

Les mesures Auger effectuées sur un agglomérat de particules (figure 63 et tableau 12) donnent la composition moyenne, déterminée à partir des signaux mesurés en profondeur.

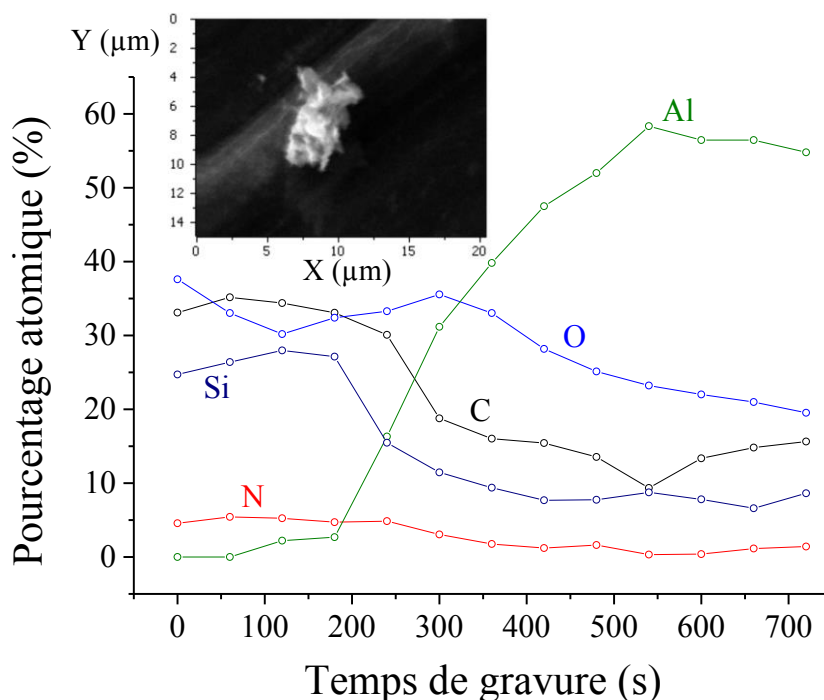


Figure 63 : Mesures Auger des profils en profondeur sur un agglomérat de particules (C KL₁, N KL₁, O KL₁, Si KL₁ et Al KL₁).

Tableau 12 : Pourcentage atomique des éléments présents dans les nanoparticules

| Eléments | Pourcentage Atomique (%) |
|----------|--------------------------|
| Si | 25 |
| O | 35 |
| C | 35 |
| N | 5 |

Ainsi en faisant le rapport des pourcentages atomiques entre l'azote et le silicium, on trouve un rapport N/Si de l'ordre de 0,2 comparé à 1 dans la molécule d'APTES. En d'autres termes seulement 1/40 des amines primaires NH₂ initiales ont été sauvegardées dans les nanoparticules synthétisées. On peut donc dire que les résultats XPS et Auger sont conformes avec les résultats FTIR.

En conclusion, il s'avère que les nanoparticules de structure amorphe présentent une faible quantité de fonctions amines NH₂. En effet la composition finale des nanoparticules est considérablement affectée par le contact avec l'air ambiant à cause de leur grande réactivité

avec l'eau et le CO₂. Donc il est probable que les NH₂ soient séparés de la structure de base de la molécule d'APTES (Si-O-C₃H₆-NH₂) par scission des liaisons C-C à cause de leur réaction avec les atomes d'azote. Les fragments formés sont éliminés dans la phase gazeuse car peu réactifs.

En ce qui concerne la plupart des composés azotés trouvés dans les nanoparticules, l'azote provient de la post-décharge Ar-N₂ et pas du groupement NH₂ et ils sont essentiellement présents sous forme d'amides.

III.4-Conclusion

Dans ce chapitre, une étude de l'interaction entre l'APTES et la post-décharge Ar-N₂ a été réalisée. Nous avons pu montrer que les atomes d'azote sont probablement responsables de la dissociation du précurseur APTES. Les états vibrationnellement excités de N₂ participent peut-être à la dissociation mais de manière limitée. Les métastables N₂(A) sont probablement quenchés par l'APTES et ses sous-produits. Le groupement NH₂ dans la molécule d'APTES est faiblement réactif dans la post-décharge Ar-N₂ alors que les groupements -CH₂ sont directement attaqués par les atomes d'azote pour former des liaisons CN. Les radicaux CN émissifs, quant à eux, sont produits à travers des processus élémentaires impliquant CO, molécule formée à partir d'atomes d'oxygène provenant de l'APTES. Ces atomes d'oxygène libèrent ainsi l'atome de silicium qui forme à son tour des liaisons siloxane. Les nanoparticules SiOCNH synthétisées dans la phase gazeuse ont une concentration faible en amine primaire révélée par les analyses FTIR, XPS et Auger (environ 1/40 de la concentration initiale) et présentent en revanche une concentration non négligeable d'azote sous la forme d'amide secondaire. Les nanoparticules réagissent également avec l'air ambiant (H₂O et CO₂) pour former des structures zwitterioniques. De toute évidence, l'utilisation des post-décharges à base d'azote ne permet pas de conserver les fonctions amines en quantité suffisante dans les nanoparticules. Même si les groupements NH₂ ne sont pas directement modifiés par ce traitement. Il faut trouver de nouvelles stratégies pour mieux conserver ces fonctions amines dans les nanoparticules, d'où l'utilisation des post-décharges Ar-O₂ en mode pulsé.

Chapitre IV

Décomposition de l'APTES dans la post-décharge d'un plasma micro- ondes Ar–O₂ en mode pulsé

Chapitre IV : Décomposition de l'APTES dans la post-décharge d'un plasma micro-ondes Ar–O₂ en mode pulsé

Les plasmas micro-ondes en mode pulsé ont été largement utilisés dans de nombreuses applications comme l'optimisation de la croissance de films de diamant [113], la synthèse d'oxyde de silicium [114], ou encore la fonctionnalisation de surface [115]. Comme au chapitre précédent, on utilisera la post-décharge d'un plasma micro-ondes mais cette fois-ci en régime pulsé. Le choix du milieu réactif est guidé par deux raisons principales : la première raison qui légitime l'utilisation de mélanges Ar–O₂ est la vitesse de dépôt plus élevée en post-décharge Ar–O₂ qu'en post-décharge Ar–N₂ (que ce soit en mode continu ou pulsé). En effet, l'étude réalisée sur les couches minces synthétisées au LIST au Luxembourg a montré qu'il est possible de conserver autant de fonctions amines dans une post-décharge Ar–O₂ en mode pulsé que dans une post-décharge Ar–N₂ en mode continu (voir ANNEXE A). Nos partenaires ont aussi montré qu'en jouant sur les paramètres du pulse (fréquence, rapport cyclique), ils pouvaient contrôler la composition du film, notamment la concentration en carbone et en azote et donc celle des amines primaires –NH₂. La deuxième raison justifiant l'utilisation du régime pulsé est de mieux comprendre la réactivité globale du milieu en fonction du rapport cyclique imposé. Nous cherchons notamment à définir les conditions dans lesquelles il est possible d'agir sur les mécanismes réactionnels grâce à un contrôle des durées respectives de décharge et de post-décharge au cours d'un pulse.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de l'étude de la décharge Ar–O₂ par interférométrie micro-ondes, de la post-décharge et des mécanismes de décomposition de l'APTES dans ce milieu par SEO et par FTIR *in situ*. Grâce à une pression de travail élevée, des nanoparticules sont synthétisées en phase gazeuse à partir de l'interaction entre l'APTES et la post-décharge Ar–O₂ pulsée. Nous présenterons également les études permettant de déterminer leur composition chimique, leur distribution en taille et leur morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB), par microscopie électronique en transmission (MET), par ATR-FTIR et par XPS. Enfin pour une meilleure compréhension de la synthèse des nanoparticules, et pour montrer la spécificité des processus conduisant à leur formation

relativement à ceux qui ont lieu sur les parois, nous établirons une corrélation entre les résultats de la phase solide et de la phase gazeuse.

IV.1-Evolution spatiale de la densité électronique

La densité électronique du plasma est estimée par interférométrie micro-ondes au moyen d'un dispositif de type Miwitron MWI 2650. La méthode utilisée et les approximations faites sur la mesure de la densité électronique ont été largement discutées au chapitre II, § II.2.3.

Nous avons effectué des mesures sur toute la longueur du plasma pour déterminer le profil spatial de la densité électronique (valeur moyenne sur le trajet de l'onde, c'est-à-dire valeur moyennée sur le diamètre du tube) et ainsi en déduire la densité électronique critique à la transition plasma-post-décharge.

La figure 64 présente l'évolution spatiale de la densité électronique d'un plasma Ar-O₂ (1050-10 Nccm) à une puissance de 100 W et une pression de 20 mbar.

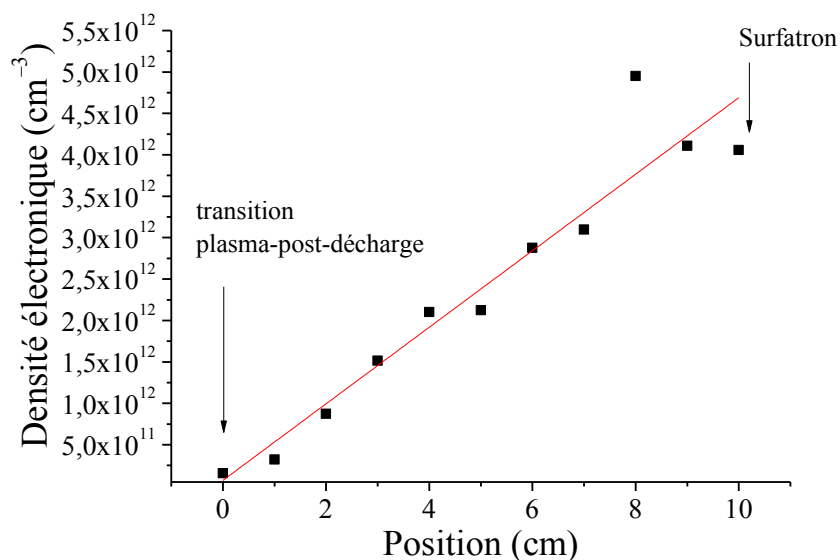


Figure 64: Evolution spatiale de la densité électronique en fonction de la position dans le plasma (0 cm correspond à la transition plasma-post-décharge où n_e atteint la densité critique).

On constate que la densité électronique diminue linéairement, comme le veut la théorie, au fur et à mesure qu'on s'éloigne du surfatron jusqu'à atteindre une valeur critique correspondant à la transition plasma-post-décharge de $1,55 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ à la position 0 cm (fin du plasma). Cette valeur est en accord avec les valeurs trouvées par K. Kutasi *et al.* [116], travaillant dans des conditions similaires aux nôtres. Nous verrons dans le chapitre V que K. Kutasi nous a fourni

les résultats de calculs théoriques permettant de définir l'évolution spatiale des principales espèces actives en post-décharge.

IV.1.1-Influence de la puissance sur la densité électronique.

L'influence de la puissance sur la densité électronique a été étudiée à la position 0 cm correspondant à la transition plasma-post-décharge. Pour cela, nous avons fait varier la puissance du plasma de 100 à 250 W (figure 65), pour une pression de 20 mbar, dans un mélange Ar-O₂ (1050-10 Nccm).

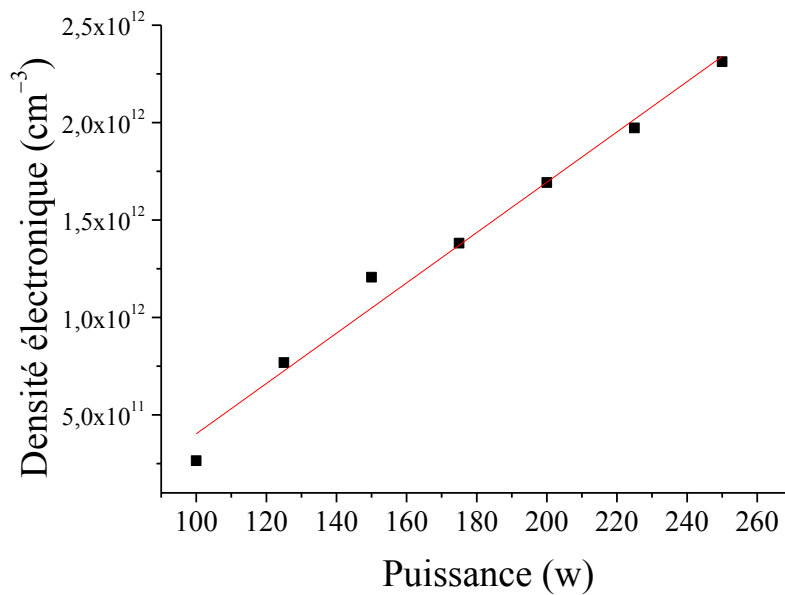


Figure 65 : Évolution de la densité électronique en fonction de la puissance injectée à la transition plasma-post-décharge (position =0 cm, P=20 mbar, débit Ar =1050 Nccm, débit d'oxygène 10 Nccm).

Il apparaît clairement que la densité électronique augmente linéairement avec la puissance. On sait que la longueur du plasma augmente avec la puissance injectée jusqu'à une certaine limite. Dans nos conditions, la saturation en puissance n'est donc pas atteinte et doit s'opérer au-delà de 260 W.

IV.1.2-Influence du débit d'oxygène sur la densité électronique

Nous avons également étudié l'influence du débit d'oxygène sur la densité électronique (figure 66) à puissance fixée à 150 W et une pression de 20 mbar. L'augmentation de la puissance est nécessaire pour compenser la forte réduction de la taille du plasma avec l'augmentation du débit d'oxygène.

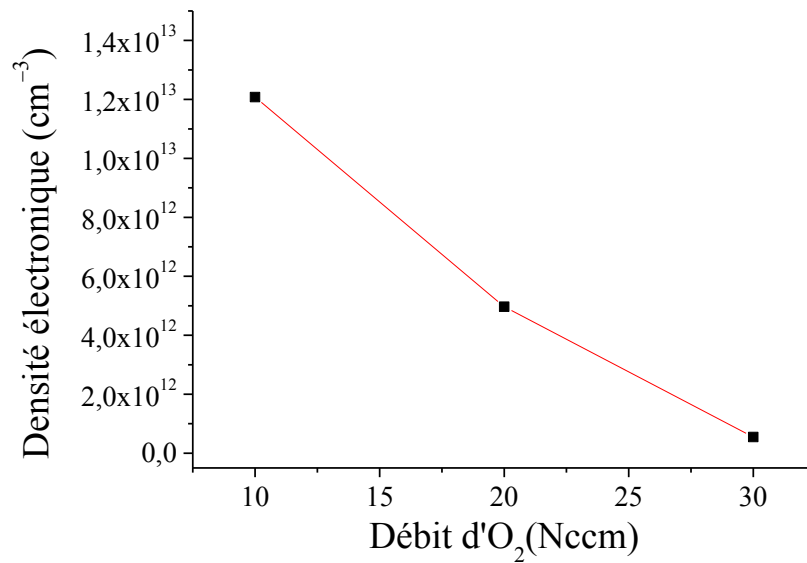


Figure 66 : Évolution de la densité électronique en fonction du débit d'oxygène (P=20 mbar, P_w = 150 W, débit Ar =1050 Nccm).

La densité diminue au fur et à mesure qu'on augmente le débit d'oxygène. La chute de la densité électronique avec l'augmentation de la teneur en oxygène dans le plasma peut être expliquée par l'utilisation d'un gaz moléculaire qui conduit à dissiper l'énergie fournie par d'autres mécanismes que ceux produits avec des gaz atomiques (rotation et vibration notamment). En proche post-décharge, sitôt que la température électronique diminue, les processus d'attachement électronique et d'attachement dissociatif conduisent respectivement la création des espèces O₂⁻ et O⁻ [117]. Ces deux phénomènes résultent du caractère électronégatif de l'oxygène moléculaire (processus I18a et I18b):



IV.2-Etude par SEO de la post-décharge Ar-O₂

Dans cette partie, nous réalisons une étude globale de la post-décharge Ar-O₂ en mode continu par SEO afin d'identifier les espèces émissives majoritaires susceptibles de nous renseigner sur le comportement du milieu et éventuellement sur les espèces susceptibles de réagir avec le précurseur APTES. Nous calculerons ensuite leur concentration absolue pour pouvoir suivre leur évolution spatiale et temporelle au cours de l'écoulement. Le tableau 13 présente les conditions expérimentales retenues pour l'étude de la post-décharge Ar-O₂. Dans

ces conditions, nous avons estimé la densité électronique dans la décharge à la transition plasma-post-décharge à 10^{12} cm^{-3} .

Tableau 13 : Conditions expérimentales retenues pour l'étude de la post-décharge Ar-O₂.

| Pression (mbar) | Puissance (W) | Débit Ar (Nccm) | Débit O ₂ (Nccm) |
|-----------------|---------------|-----------------|-----------------------------|
| 15 | 250 | 1050 | 100 |

La figure 67 montre le spectre global de la post-décharge Ar-O₂ mesuré à 10 cm en aval du point d'injection du précurseur. On y observe uniquement une raie d'émission à 306 nm attribuée à la bande d'émission de $OH(A^2\Sigma^+, v'=0 \rightarrow X^2\Pi, v''=0)$. L'existence de cette raie d'émission peut être expliquée par la présence d'impuretés généralement présentes sur les parois, et dans une moindre mesure, dans les gaz eux-mêmes. En effet, OH(A) se forme très facilement en post-décharge Ar-O₂, sitôt qu'il y a des traces d'eau dans le milieu.

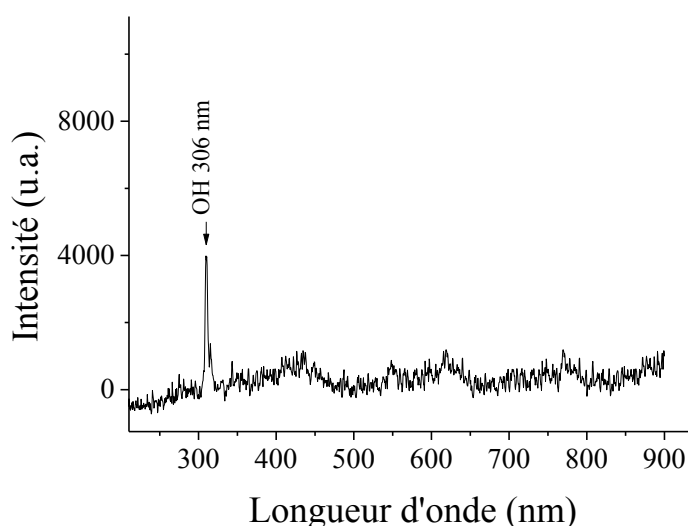


Figure 67 : Spectre d'émission dans la post-décharge Ar-O₂ mesuré à 10 cm du point d'injection du précurseur (réseau 1800 traits, P = 15 mbar, P_w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O₂ = 100 Nccm).

En revanche, pour observer les transitions de plus faibles intensités, caractéristiques de la post-décharge Ar-O₂, il a été nécessaire d'augmenter le moyennage des spectres et les temps d'acquisition. Ainsi nous parvenons à voir clairement la présence des bandes d'émission du

système atmosphérique de l'oxygène $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ à 762 nm (figure 68) et la ligne verte de l'atome d'oxygène $O(^1S)$ à 557,7 nm (figure 69).

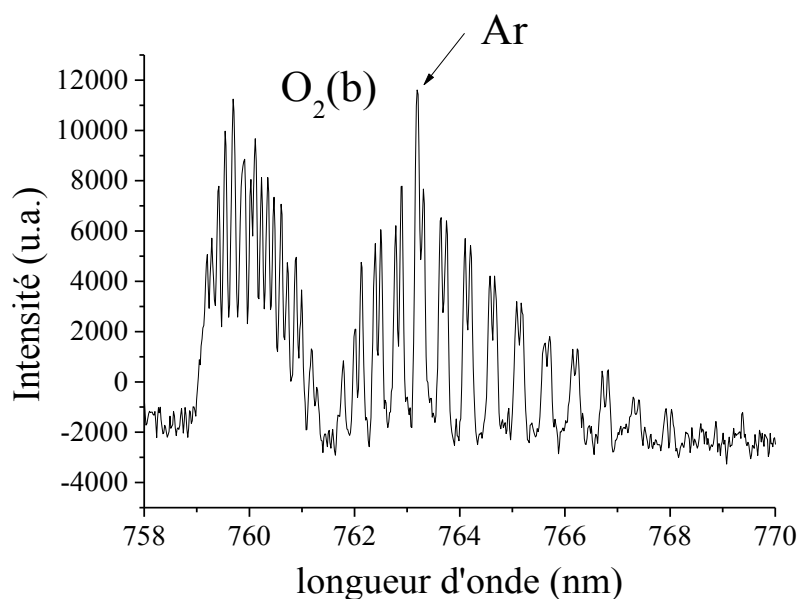


Figure 68 : Spectre des bandes d'émission du système atmosphérique $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ en post-décharge Ar- O_2 mesuré à 10 cm en aval du point d'injection du précurseur (réseau 1800 traits, $P = 15$ mbar, $P_w = 250$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $O_2 = 100$ Nccm).

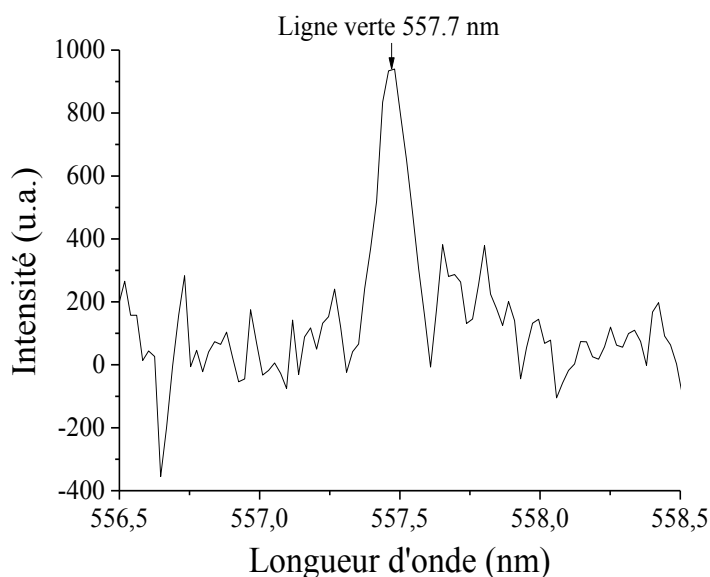


Figure 69 : Spectre de la ligne verte à 557,7 nm en post-décharge Ar- O_2 mesuré à 10 cm du point d'injection du précurseur (réseau 1800 traits, $P = 15$ mbar, $P_w = 250$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $O_2 = 100$ Nccm).

La présence de ces transitions dans la post-décharge est très importante pour la suite de notre étude car elles donnent beaucoup d'informations utiles. La bande atmosphérique $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ par exemple, permet d'estimer la température de la post-décharge et de calculer la concentration de l'oxygène atomique $O(^3P)$ alors que la ligne verte donne avec précision la concentration de l'état excité de l'atome d'oxygène $O(^1S)$ présent dans la post-décharge.

IV.2.1-Le système atmosphérique $O_2(b^1\Sigma_g^+)$

Les mesures SEO ont mis en évidence la présence de la bande atmosphérique autour de 762 nm (figure 68). On distingue aussi la présence d'une raie d'émission de l'argon (au centre du spectre) provenant de la luminescence du plasma Ar- O_2 . Le système $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ atmosphérique est particulièrement intéressant pour la caractérisation des post-décharges Ar- O_2 . En effet, il nous permet de déterminer la température rotationnelle de l'état excité $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ qui est un état métastable peu quenché et donc en équilibre collisionnel avec le gaz neutre environnant. Ainsi, il s'agit d'une excellente sonde de température du gaz. Il permet aussi de remonter à la concentration en oxygène atomique $O(^3P)$ comme nous allons le voir.

IV.2.1.1-Estimation de la température de la post-décharge Ar- O_2

En supprimant la transition atomique de l'argon superposée aux transitions du système atmosphérique de l'oxygène, on peut déterminer la température rotationnelle en simulant le spectre théorique correspondant. La figure 70 présente le spectre d'émission de la bande atmosphérique de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ d'une post-décharge Ar- O_2 (1050-100 Nccm) à une puissance de 250 W et une pression de 15 mbar ainsi que le spectre théorique associé.

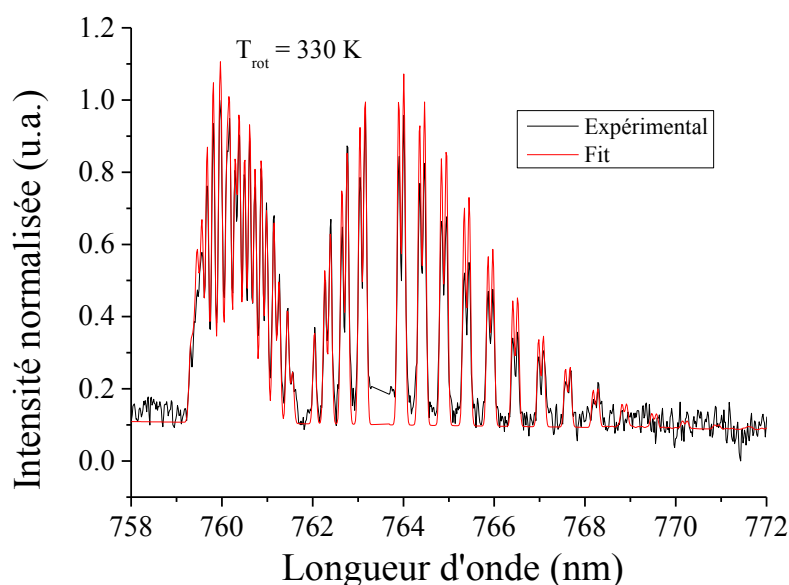


Figure 70 : Comparaison d'un spectre simulé et d'un spectre expérimental du système atmosphérique de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ dans une post-décharge Ar- O_2 .

En supposant que l'équilibre est atteint, l'optimisation donne une température rotationnelle de 330 ± 30 K. La précision de la mesure est liée au bruit présent sur le spectre expérimental et à l'incertitude des différentes constantes des transitions, l'état $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ étant métastable. En conclusion, nous pouvons dire que la post-décharge est pratiquement à la température ambiante et que cette température est sensiblement constante tout le long du tube à post-décharge.

IV.2.1.2-Evolution spatiale de la concentration de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$

La concentration de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ a été calculée par calibration absolue (voir méthode de calibration au chapitre III (§ III.1.5)). Pour suivre l'évolution spatiale de cet état, nous avons fait une mesure tous les 5 cm sur une longueur totale de 25 cm. La mesure a été limitée à 25 cm parce qu'au-delà, la mesure de cet état n'est plus possible par SEO, le signal d'émission devenant trop faible. La position 0 cm est la position de référence correspondant au point d'injection du précurseur. Dans ces mesures, le précurseur n'a pas été introduit, il s'agit uniquement de mesures dans la post-décharge Ar- O_2 seule. Ce point nous servira de référence en présence du précurseur APTES. La figure 71 présente l'évolution spatiale de la concentration de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ mesurée à partir de la transition à 762 nm.

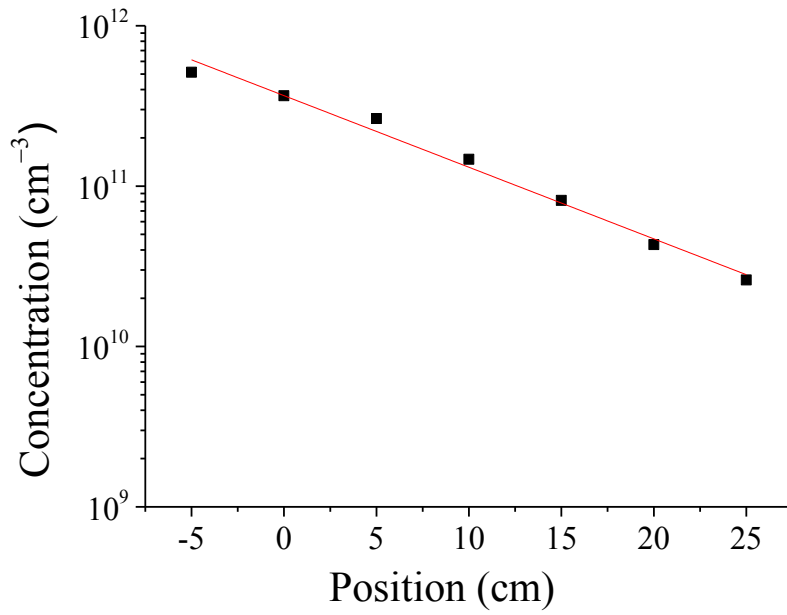
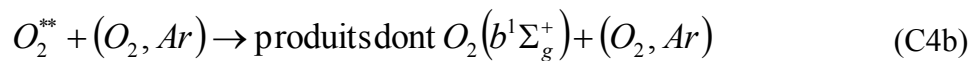
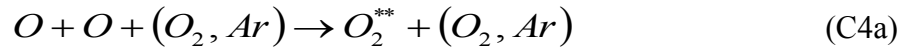


Figure 71 : Évolution spatiale de la concentration de la transition $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ en fonction de la position dans le tube.

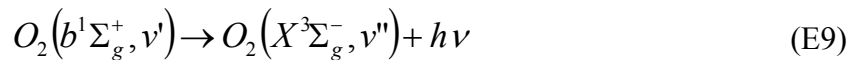
On constate que la concentration de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ diminue linéairement avec la position le long du tube. Ainsi, plus on s'éloigne du point d'injection du précurseur (position de référence), plus la concentration de cet état diminue jusqu'à n'être plus mesurable. On rappelle que l'état $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ est créé dans la post-décharge à partir d'une réaction à 3 corps (§1.7.1.5) :



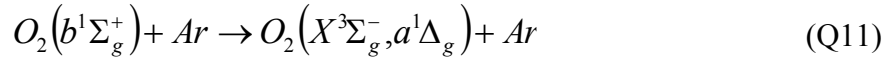
Avec $k_{C4a}^{Ar} = 5,21 \times 10^{-35} \exp(900/T) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, $k_{C4a}^{O_2} = 3,81 \times 10^{-30} \exp(-170/T)/T \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ [118] k_{C4b}^{Ar, O_2} est inconnue.

L'état $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ disparaît tout au long de l'écoulement dans le tube selon les processus suivants :

- Il peut se désexciter radiativement vers l'état $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ (processus A5), avec une fréquence radiative égale à $\nu_{E9}^{v', v''} = 0,083 \text{ s}^{-1}$ [119].

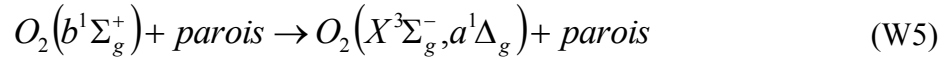


- Il peut être aussi quenché vibrationnellement par l'argon ou par les atomes d'oxygène à travers les réactions suivantes :



Toutefois le quenching de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ par Ar est négligeable car $k_{Q11}^{Ar} = 1,7 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [120]. Il est également très peu quenché par les atomes d'oxygène, on trouve $k_{Q13}^O = 8,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [118].

- Et enfin il peut subir des pertes en se recombinant sur les parois du tube avec un coefficient de recombinaison $\gamma_{ws} < 10^{-3}$ [57].



IV.2.1.3-Evolution temporelle de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$

Nous avons également suivi l'évolution temporelle de la bande atmosphérique $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ par la méthode de la détection synchrone comme dans le cas du premier système positif de l'azote $N_2(B)$ en post-décharge Ar- N_2 (voir chapitre III). Le plasma est pulsé avec une période de 100 ms, avec un rapport cyclique (noté RC par la suite) de 60% correspondant à un t_{on} de 60 ms et un t_{off} de 40 ms. Le signal d'émission de la bande atmosphérique à 762 nm est suivi temporellement tous les 5 cm sur une longueur totale de 20 cm en aval du point d'injection du précurseur par SEO (voir figure 72).

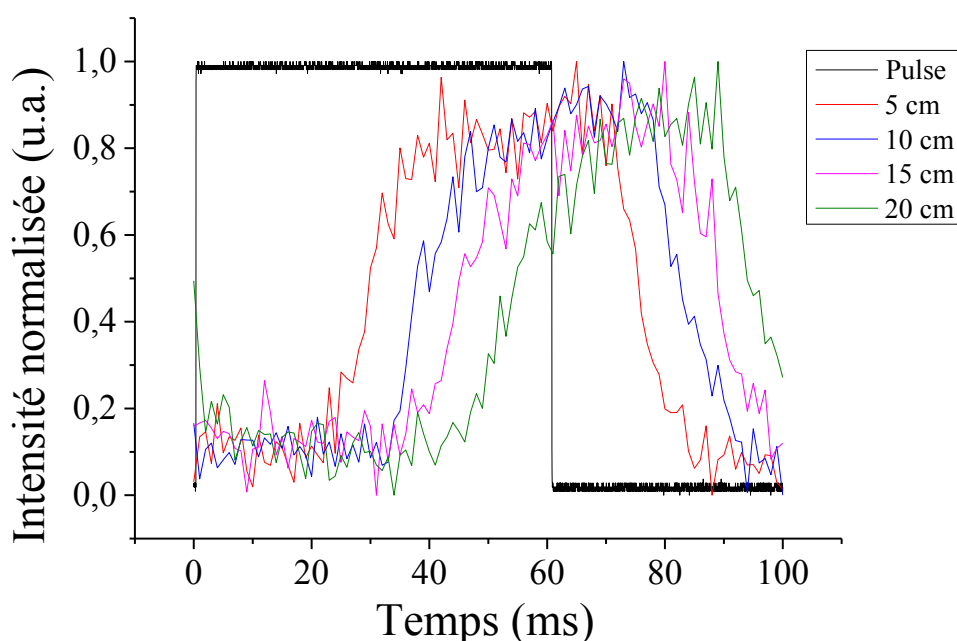


Figure 72 : Évolution temporelle de la bande atmosphérique $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ à 762 nm pour $z = 5, 10, 15$ et 20 cm en aval du point d'injection du précurseur.

Pour $z = 5$ cm, on mesure un décalage entre le pulse et l'apparition de la bande atmosphérique d'environ 28 ms. Ce décalage est lié au temps de parcours dans le tube. On remarque un décalage croissant d'environ 7 ms entre les évolutions temporelles de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ par rapport au pulse. En effet, les atomes d'oxygène responsables de l'apparition de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ dans la post-décharge par recombinaison en volume sont créés dans la décharge puis sont transportés dans l'écoulement. De ce fait, le décalage temporel est d'autant plus important que la fibre optique est positionnée loin de la décharge. De même, à la fin de la décharge, l'intensité de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ reste constante pendant une durée dépendant de la position (par exemple 10 ms pour $z = 5$ cm) avant de diminuer progressivement pendant environ 20 ms jusqu'à disparaître complètement. Ce phénomène est dû à la recombinaison des atomes d'oxygène encore présents dans la post-décharge qui repeuplent cet état même après l'extinction de la décharge.

A partir de ces évolutions temporelles, il est possible d'établir la valeur de la vitesse moyenne de l'écoulement dans le tube de post-décharge en traçant l'évolution du décalage temporel de l'apparition de la bande atmosphérique par rapport à l'établissement de la décharge en fonction de la position le long du tube (figure 73). On obtient ainsi $V_{\text{exp}} = 7,1 \text{ m s}^{-1}$. Cette valeur est sensiblement égale à la valeur trouvée dans l'étude de la post-décharge Ar-N₂ qui

est de l'ordre de $V_{\text{exp}} = 7,4 \text{ m s}^{-1}$ (car étant obtenue dans des conditions expérimentales quasi-similaires).

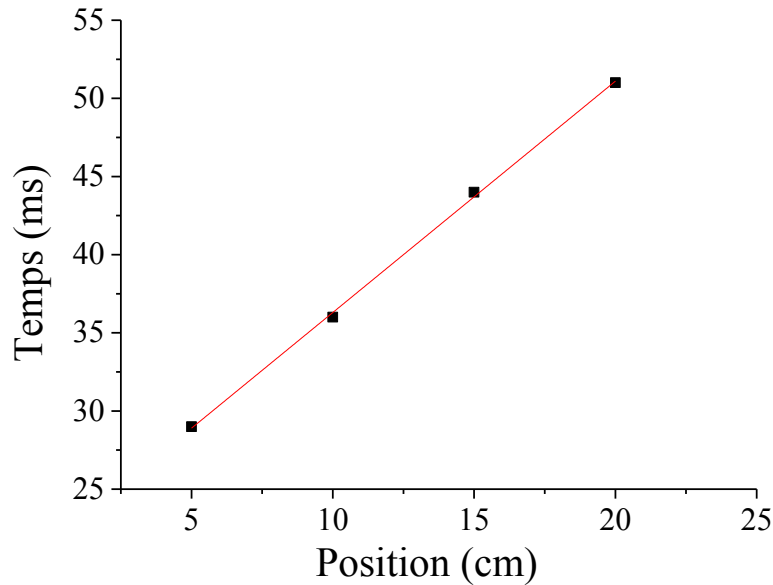


Figure 73 : Décalage temporel de l'apparition de la bande atmosphérique dans la post-décharge par rapport à la décharge, en fonction de la position dans le tube.

IV.3.2-Calcul de la concentration des atomes d'oxygène $O(^3P)$

Afin d'avoir une valeur fiable de la concentration des atomes d'oxygène $O(^3P)$ présents dans la post-décharge Ar-O₂, nous l'avons calculé par deux méthodes différentes : une méthode déduite de la concentration de $[O_2(b^1\Sigma_g^+)]$, et une méthode de calcul par titrage chimiluminescent par le monoxyde d'azote (NO) de la post-décharge Ar-O₂.

IV.2.2.1-Calcul de la concentration des atomes d'oxygène $O(^3P)$ à partir de la concentration de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$

A partir des expressions des concentrations de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ et de l'état excité (O_2^{**}) calculées dans le chapitre I (§ 1.8.2.3) que nous rappelons ci-dessous (équations 63 et 64), on déduit la concentration des atomes d'oxygène présents dans la post-décharge Ar-O₂.

D'après les réactions de création et de disparition de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ et de O_2^{**} , on trouve les relations suivantes :

$$[O_2^{**}] = \frac{\chi_{C2}^M(X)k_{C2}[O]^2[M]}{k_{C4b}([O_2] + [Ar]) + k_{Q14}[O] + \nu_{O_2^{**}} + k_{O_2^{**}}^{wall}} \quad (65)$$

$$[O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu' = 0)] = \nu_{E9}^{0,0} \left\{ \frac{\chi_{C4b}^M(b)k_{C4b}[O_2^{**}][O_2] + [Ar]}{k_{Q13}[O] + k_{Z4a}[O_3] + \nu_{E9}^{\nu', \nu''} + k_{O_2(b)}^{wall}} \right\} \quad (66)$$

En remplaçant $[O_2^{**}]$ par son expression dans l'équation 63 on obtient :

$$[O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu' = 0)] = \nu_{E9}^{0,0} \left\{ \frac{\chi_{C4b}^M(b)\chi_{C2}^M(X)k_{C2}[O]^2[M]}{Q_1Q_2} \right\} \quad (67)$$

Avec :

$$Q_1 = k_{O_2(b)}^{wall} + k_{z4a}[M] + k_{Q13}[O] + \nu_{E9}^{\nu', \nu''}$$

$$Q_2 = k_{C4b}[M] + k_{Q14}[O] + \nu_{O_2^{**}} + k_{O_2^{**}}^{wall}$$

Parmi les données, ni la valeur de k_{M9b} ni la valeur de k_{M9c} ne sont disponibles, seul le rapport

$\frac{k_{Q14}}{k_{C4b}} = 8$ [121] est connu. De ce fait, en réarrangeant l'équation 67 on obtient :

$$[O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu' = 0)] = \nu_{E9}^{0,0} \left\{ \frac{\chi_{Z4b}^M(b)\chi_{C2}^M(X)k_{C2}[O]^2[M]^2}{Q_1 \left([M] + \frac{k_{Q14}}{k_{Z4b}}[O] + \frac{\nu_{O_2^{**}}}{k_{Z4b}} + \frac{k_{O_2^{**}}^{wall}}{k_{Z4b}} \right)} \right\} \quad (68)$$

Les valeurs de $\frac{\nu_{O_2^{**}}}{k_{Z4b}}$ et $\frac{k_{O_2^{**}}^{wall}}{k_{Z4b}}$ sont inconnues et négligées dans le calcul selon la méthode

proposée par Melo et al. [122]. Finalement, on obtient :

$$[O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu' = 0)] = \nu_{E9}^{0,0} \left\{ \frac{\chi_{Z4b}^M(b)\chi_{C2}^M(X)k_{C2}[O]^2[M]^2}{Q_1 \left([M] + \frac{k_{Q14}}{k_{Z4b}}[O] \right)} \right\} \quad (69)$$

En faisant le développement de cette relation, on trouve :

$$\left(\frac{\chi_{Z4b}^M(b)\chi_{C2}^M(X)k_{C2}[M]^2}{[O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu' = 0)]} - \frac{k_{Q14}}{k_{Z4b}}k_{Q13} \right) [O]^2 - \left(k_{Q13}[M] + k_{O_2(b)}^{wall} \frac{k_{Q14}}{k_{Z4b}} + k_{z4a} \frac{k_{Q14}}{k_{Z4b}}[M] + \nu_{E9}^{0,0} \frac{k_{Q14}}{k_{Z4b}} \right) [O] - \left(k_{O_2(b)}^{wall}[M] + k_{z4a}[M]^2 + \nu_{E9}^{0,0}[M] \right) = 0 \quad (70)$$

On remarque que c'est une équation de second degré de la forme :

$$A[O]^2 - B[O] - C = 0 \quad (71)$$

Avec :

$$A = \left(\frac{\chi_{Z4b}^M(b)\chi_{C2}^M(X)k_{C2}[M]^2}{[O_2(b^1\Sigma_g^+, v'=0)]} - \frac{k_{Q14}}{k_{Z4b}}k_{Q13} \right)$$

$$B = \left(k_{Q13}[M] + k_{O_2(b)}^{wall} \frac{k_{Q14}}{k_{Z4b}} + k_{z4a} \frac{k_{Q14}}{k_{Z4b}} [M] + \nu_{E9}^{0,0} \frac{k_{Q14}}{k_{Z4b}} \right)$$

$$C = \left(k_{O_2(b)}^{wall} [M] + k_{z4a} [M]^2 + \nu_{E9}^{0,0} [M] \right)$$

Toutes les constantes sont connues. Comme on avait précisé au départ M peut être soit O_2 , soit Ar , toutefois, dans ce calcul, nous avons considéré M comme étant uniquement Ar car c'est l'espèce majoritaire dans la post-décharge. La concentration de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ est calculée localement par calibration absolue : elle est égale à $1,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ pour $z = 10 \text{ cm}$ sur le tube.

En résolvant l'équation, on trouve :

$$[O] = 3,2 \pm 1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}.$$

IV.2.2.2-Calcul de la concentration des atomes d'oxygène $O(^3P)$ par titrage NO

Pour comparer la concentration des atomes d'oxygène présents dans la post-décharge $Ar-O_2$ obtenue à partir de la concentration de $[O_2(b^1\Sigma_g^+)]$, nous avons également déterminé cette grandeur par la méthode de titrage chimiluminescent par le monoxyde d'azote (NO). Cette méthode a été décrite en détail dans les travaux de Ricard *et al.* [11]. La méthode de titrage de l'oxygène atomique comporte trois étapes. Les deux premières étapes constituent un étalonnage, utilisant l'azote atomique en fonction du débit du NO de titrage. Ces deux étapes peuvent s'effectuer soit dans l'azote pur, soit dans un mélange contenant N_2 mais excluant O_2 . Ainsi, nous utiliserons un mélange $Ar-N_2$ en tenant compte des études réalisées au chapitre III. La première étape est une mesure de la concentration d'azote atomique $[N]$ en fonction du débit du NO de titrage provoquant l'extinction de la luminescence. Cette étape a été déjà réalisée dans le chapitre III (§ III.2.4) et la concentration de $[N]$ est alors égale à $2,8 \pm 0,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La deuxième étape consiste à enregistrer, l'intensité du signal de chimiluminescence émis par l'état $NO_2(A)$ en fonction du débit du NO de titrage à des valeurs supérieures à celles de l'extinction. Cette dépendance linéaire fournit la pente d'étalonnage p_1 . On rappelle que cet état $NO_2(A)$ est alors obtenu par réaction des atomes d'oxygène avec le NO de titrage, dans des conditions de débit de NO telles que tous les atomes d'azote de la post-décharge (ayant

réagi avec NO) se trouvent remplacés par des atomes d'oxygène. Enfin la troisième partie consiste à enregistrer l'intensité d'émission de l'état $\text{NO}_2(\text{A})$ cette fois-ci créée dans la post-décharge Ar- O_2 en fonction du débit de NO pour obtenir la pente d'étalonnage p_2 . Dans ces conditions, cet état $\text{NO}_2(\text{A})$ résulte de la réaction de NO avec les atomes d'oxygène présents dans la post-décharge Ar- O_2 . La concentration (absolue) d'oxygène atomique $[\text{O}]$ est ainsi connue à partir de l'étalonnage issu des deux premières étapes.

IV.2.2.2.1-Deuxième étape : Intensité d'émission de $\text{NO}_2(\text{A})$ en fonction du débit de NO de titrage dans le mélange Ar- N_2

La première étape étant déjà réalisée au chapitre III, nous passons directement à la deuxième étape. L'intensité d'émission de la bande moléculaire résultant de la transition $\text{NO}_2(\text{A})$ s'écrit [82]:

$$I_{\text{NO}_2} = K_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2(\text{A})] \quad (72)$$

Où K_{NO_2} est un coefficient qui dépend de la réponse spectrale du spectromètre et de la fréquence de la transition radiative $\text{NO}_2(\text{A})$ à 524 nm.

La figure 74 présente l'évolution de l'intensité d'émission de $\text{NO}_2(\text{A} \rightarrow \text{X})$ en fonction du débit de NO de titrage dans une post-décharge Ar- N_2 (étape 1: chapitre III, § III.2.4)

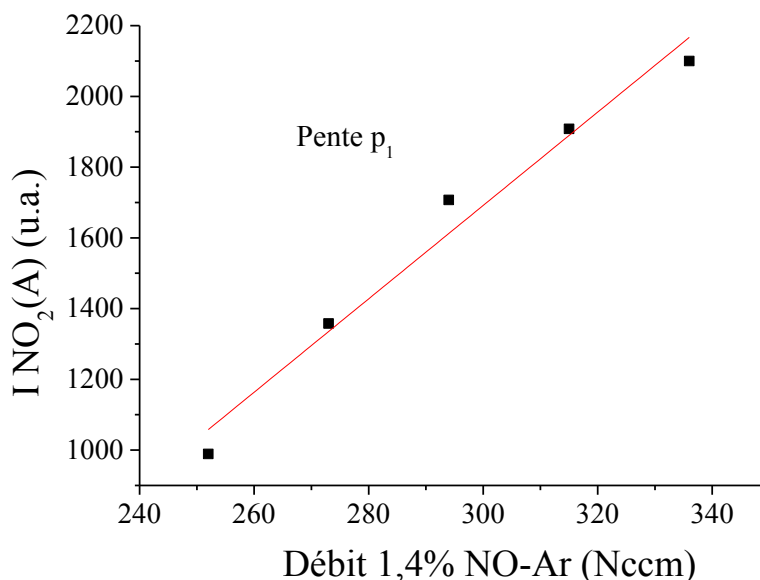


Figure 74 : Évolution de l'intensité de NO_2 en fonction du débit de NO de titrage ($P = 20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $\text{N}_2 = 100$ Nccm).

Nous constatons que la variation de l'intensité de NO_2 en fonction de NO est bien linéaire et sa pente p_1 vaut :

$$p_1 = \frac{I_{NO_2}}{[NO]} \quad (73)$$

Pour rappel la concentration de NO₂(A) a pour expression (étape 1) :

$$[NO_2(A)] = \frac{k_{C6}^{N_2} [NO][O][N_2] + k_{C6}^{Ar} [NO][O][Ar]}{k_{Q22}^{N_2} [N_2] + k_{Q22}^{Ar} [Ar] + \nu_{E12}} \quad (74)$$

Dans cette expression, nous pouvons dire que la concentration des atomes d'oxygène est égale à la concentration des atomes d'azote :

$$[O] = [N] \quad (75)$$

En effet, avant que le NO ne réagisse avec les atomes d'oxygène, tous les atomes d'azote ont été au préalable neutralisés par le NO pour former la même quantité en atome d'oxygène. On obtient cette égalité pour la condition d'extinction, c'est-à-dire pour des débits de NO juste inférieurs à l'établissement de la réaction O+NO+M→NO₂(A)+M, caractérisée par l'émission verte NO₂(A)→NO₂(X)+hν

La concentration de NO₂(A) devient alors :

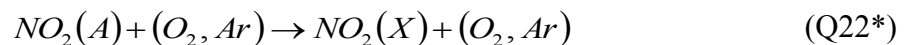
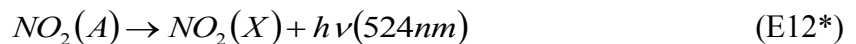
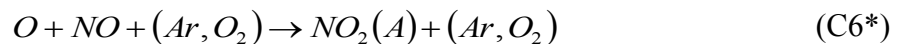
$$[NO_2(A)] = \frac{k_{C6}^{N_2} [NO][N][N_2] + k_{C6}^{Ar} [NO][N][Ar]}{k_{Q22}^{N_2} [N_2] + k_{Q22}^{Ar} [Ar] + \nu_{E12}} \quad (76)$$

La variation de I_{NO₂} est linéaire (équation 72) et sa pente est :

$$p_1 = K_{NO_2} \frac{k_{C6}^{N_2} [N][N_2] + k_{C6}^{Ar} [N][Ar]}{k_{Q22}^{N_2} [N_2] + k_{Q22}^{Ar} [Ar] + \nu_{E12}} \quad (77)$$

IV.2.2.2.2-Troisième étape : Intensité d'émission de NO₂(A) en fonction du débit de NO de titrage dans le mélange Ar–O₂

Dans la troisième et dernière étape, le titrage a lieu cette fois dans la post-décharge Ar–O₂. Il n'y plus de réaction intermédiaire pour la formation de NO₂(A), les atomes d'oxygène se recombinaient directement avec le NO en présence d'Ar ou O₂ (la molécule NO étant négligeable dans la post-décharge, elle ne peut être considérée comme troisième corps) pour donner du NO₂(A) (C6*).



La concentration de $\text{NO}_2(\text{A})$ dans ce cas vaut :

$$[\text{NO}_2(\text{A})] = \frac{k_{C6^*}^{O_2} [\text{NO}][\text{O}][\text{N}_2] + k_{C6^*}^{Ar} [\text{NO}][\text{O}][\text{Ar}]}{k_{Q22^*}^{O_2} [\text{N}_2] + k_{Q22^*}^{Ar} [\text{Ar}] + \nu_{E12^*}} \quad (78)$$

A la différence de la deuxième étape (équation 72), cette fois $[\text{O}]$ représente bien la concentration des atomes d'oxygène produits dans la décharge et qui s'écoulent jusqu'à la post-décharge. La variation de l'intensité de $\text{NO}_2(\text{A})$ étant linéaire (figure 75), la pente p_2 qui caractérise cette évolution a pour expression :

$$p_2 = K_{\text{NO}_2} \frac{k_{C6^*}^{O_2} [\text{O}][\text{O}_2] + k_{C6^*}^{Ar} [\text{O}][\text{Ar}]}{k_{Q22^*}^{O_2} [\text{O}_2] + k_{Q22^*}^{Ar} [\text{Ar}] + \nu_{E12^*}} \quad (79)$$

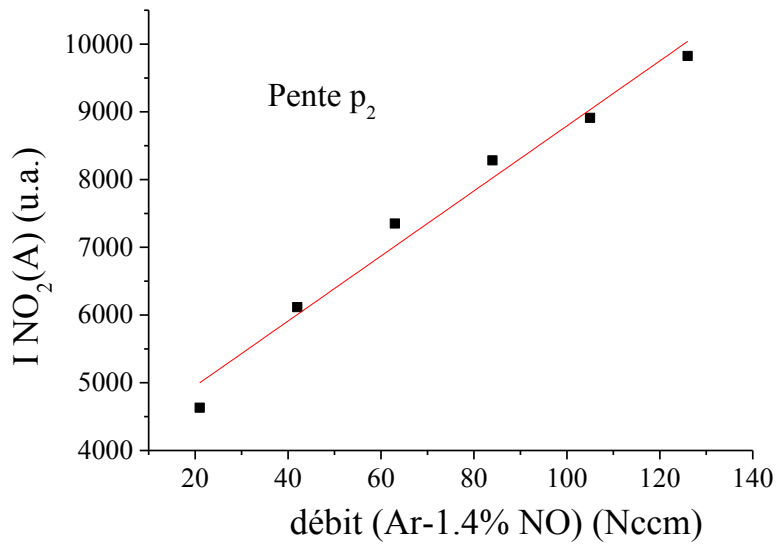


Figure 75 : Évolution de l'intensité de NO_2 en fonction du débit de NO de titrage ($P = 15$ mbar, $P_w = 250$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $\text{O}_2 = 100$ Nccm).

En faisant le rapport des deux pentes (équation 77 et 79), nous tirons la relation :

$$[\text{O}] = \frac{p_2 [N] (k_{C6^*}^{O_2} [\text{N}_2] + k_{C6^*}^{Ar} [\text{Ar}]) (k_{Q22}^{N_2} [\text{O}_2] + k_{Q22}^{Ar} [\text{Ar}] + \nu_{E12})}{p_1 (k_{Q22}^{N_2} [\text{O}_2] + k_{Q22}^{Ar} [\text{Ar}]) (k_{Q22^*}^{O_2} [\text{N}_2] + k_{Q22^*}^{Ar} [\text{Ar}] + \nu_{E12^*})} \quad (80)$$

La fréquence radiative du processus ($E12 = E12^*$) n'est pas connue, mais l'on sait qu'au-dessus de 1 mbar, $\nu_{E12} (= \nu_{E12^*}) \ll (k_{Q22}^{N_2}, k_{Q22}^{Ar}, k_{Q22^*}^{O_2}, k_{Q22^*}^{N_2})$ [86]. On sait aussi que $k_{Q22}^{N_2} = k_{Q22}^{Ar} = k_{Q22^*}^{O_2} = k_{Q22^*}^{Ar}$ de même que $k_{C6}^{N_2} = k_{C6}^{Ar} = k_{C6^*}^{O_2} = k_{C6^*}^{Ar}$ [123].

Compte tenu également de l'utilisation du même mélange de gaz entre les deux post-décharges (Ar-8,7 vol% N_2 et Ar-8,7 vol% O_2) nous avons l'égalité entre $[\text{O}_2]$ et $[\text{N}_2]$. L'équation se simplifie alors pour donner :

$$[O] = \frac{p_2[N]}{p_1} \quad (81)$$

AN : $[O] = 5,4 \pm 1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

La valeur absolue de la concentration en atome d'oxygène est ainsi connue à partir de l'étalonnage en atome d'azote (étape 1) qui donne $[N]$, de la pente p_1 et de la pente p_2 (avec des incertitudes sur les pentes et sur la mesure de la concentration $[N]$ estimée à $\pm 30\%$).

En comparant cette concentration avec celle calculée par la méthode de calibration absolue ($3,2 \pm 1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), on constate que ces deux valeurs sont du même ordre de grandeur. Ce résultat valide les deux méthodes de mesure et nous permet d'avoir une valeur assez fiable de la concentration des atomes d'oxygène.

Comme mentionné au § IV.2, la ligne verte (figure 69) donne avec précision la concentration de l'état excité de l'atome d'oxygène $O(^1S)$ présent dans la post-décharge. Nous l'avons calculé par calibration absolue et elle est de l'ordre de $6,4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

IV.3-Décomposition de l'APTES dans une post-décharge Ar-O₂ pulsée

Dans cette section, nous présentons les résultats de l'étude de la décomposition de l'APTES dans une post-décharge Ar-O₂ en mode pulsé.

IV.3.1-Analyse par SEO

Lorsqu'on introduit 0,13 Nccm d'APTES par l'intermédiaire d'un flux porteur de 30 Nccm d'argon dans l'écoulement de la post-décharge Ar-O₂ en régime pulsé, on constate l'apparition de nouvelles transitions. Une forte émission de $OH(A^2\Sigma^+, v'=0 \rightarrow X^2\Pi, v''=0)$ à 306 nm (figure 76) (d'environ un ordre de grandeur supérieur par rapport à OH dû à des impuretés). Ceci prouve que OH(A) est un produit de réaction : sa présence n'est pas uniquement due à des impuretés. Nous ferons donc une distinction entre le OH(A) produit par la réaction APTES-Ar-O₂ et le OH(A) produit par les impuretés). On observe également la présence de pics moins intenses tels que $CH(A^2\Delta_g, v'=0 \rightarrow X^2\Pi_u, v''=0)$ et $CN(B^2\Sigma, v'=0 \rightarrow X^2\Sigma, v''=0)$ à 431 et 388 nm respectivement.

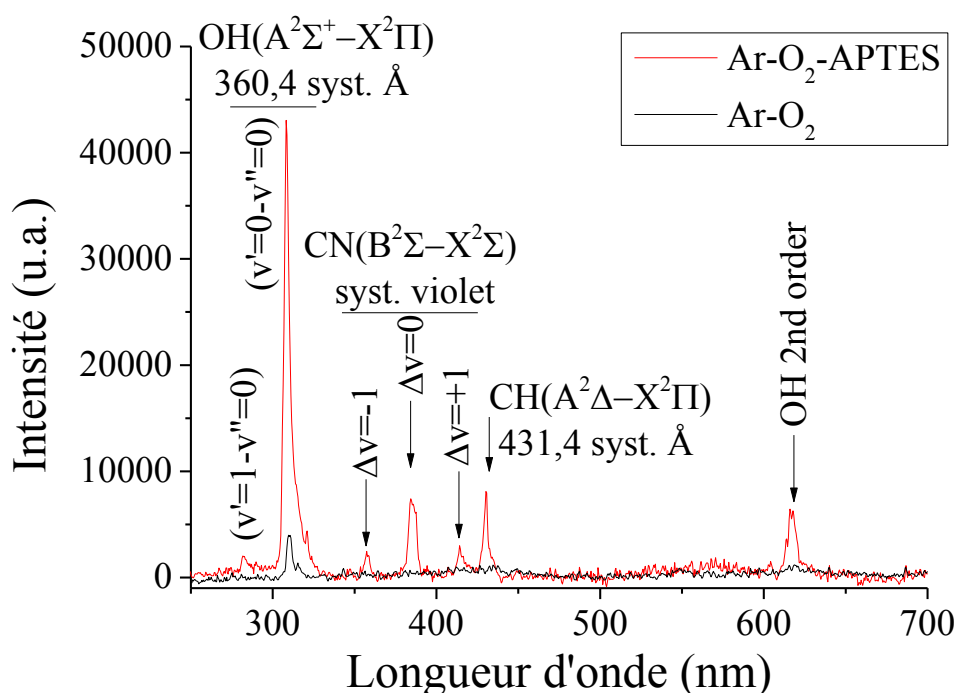


Figure 76 : Spectre d'émission optique de la post-décharge Ar-O₂-APTES mesuré à 10 cm du point d'injection du précurseur (réseau 100 traits, P = 15 mbar, P_w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

Nous avons également travaillé à plus haute résolution avec le réseau 1800 traits/mm, pour observer les transitions rotationnelles des espèces en moyennant et en augmentant le temps d'acquisition (figures 77, 78 et 79). On n'observe pas la raie d'émission de $CO(B^1\Sigma, v'=0 \rightarrow A^1\Pi, v''=0)$ à 451 nm. On supposera donc que la molécule CO observée notamment par FTIR est soit non-excitée, soit liée à d'autres molécules plus grosses dans la phase gazeuse qui sont non émissives. Cette analyse révèle aussi la disparition de la bande atmosphérique de l'oxygène $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ à 762 nm et de la ligne verte de l'état excité de l'atome d'oxygène $O(^1S)$ lorsqu'on injecte le précurseur APTES dans la post-décharge.

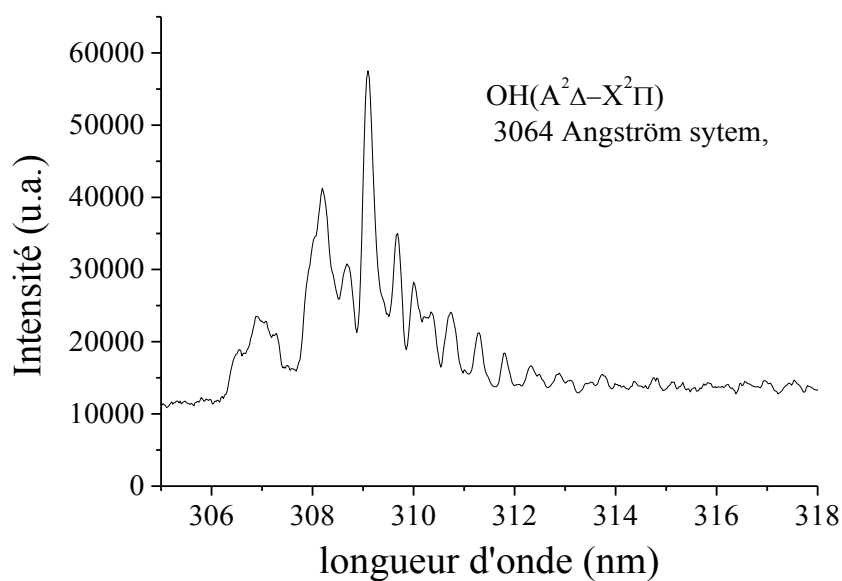


Figure 77 : Spectre d'émission de OH(A) à 306 nm mesuré à 10 cm du point d'injection du précurseur (réseau 1800 traits, P = 15 mbar, P_w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

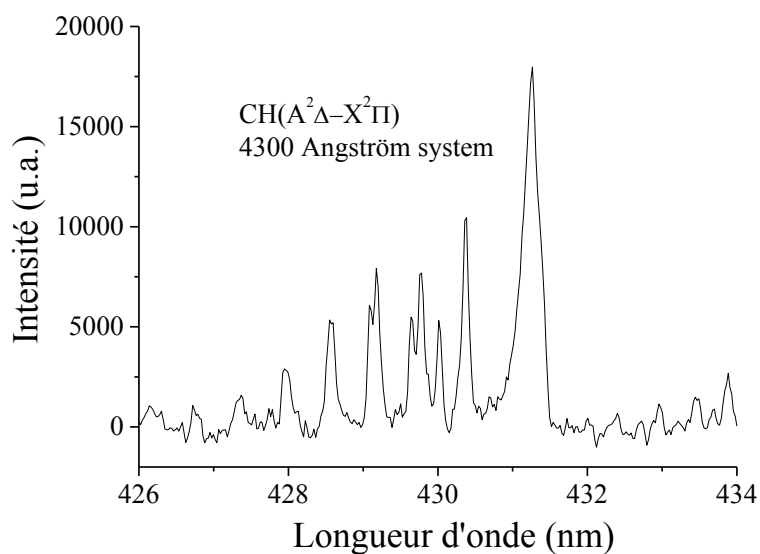


Figure 78 : Spectre d'émission de CH(A) à 431 nm mesuré à 10 cm du point d'injection du précurseur (réseau 1800 traits, P = 15 mbar, P_w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

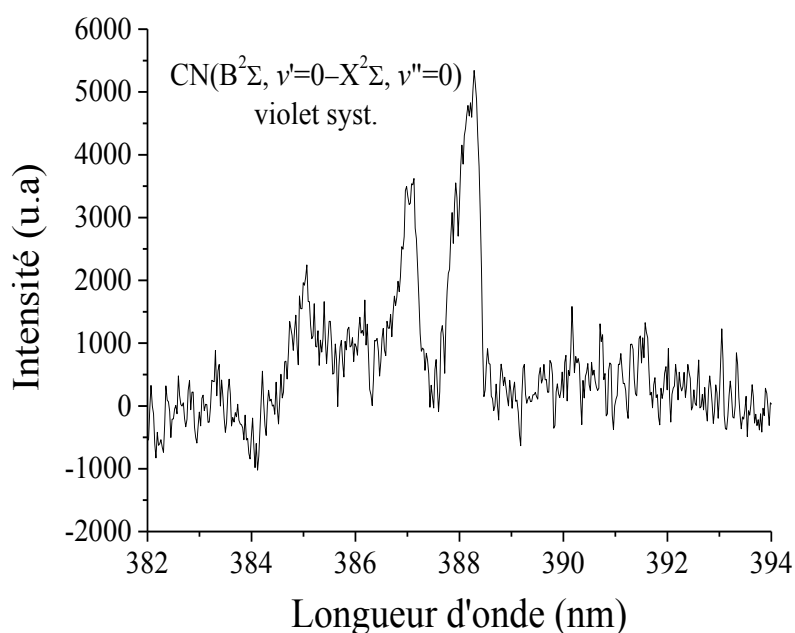


Figure 79: Spectre d'émission de CN(B) à 388 nm mesuré à 10 cm du point d'injection du précurseur (réseau 1800 traits, $P = 15$ mbar, $P_w = 250$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $O_2 = 100$ Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

IV.3.1.1-Estimation de la température du mélange APTES–Ar– O_2

La production de OH(A) lors de la réaction APTES- Ar– O_2 permet d'obtenir, dans ce cas, un spectre rotationnel de OH(A) mieux défini. On peut alors remonter à la température de cette sonde en simulant le spectre théorique correspondant. La procédure d'optimisation utilisée est la même que pour l'obtention de la température rotationnelle de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ (voir § II.2.2.3). Ainsi l'interpolation entre spectre théorique et spectre expérimental donne une température rotationnelle de 575 ± 30 K (voir figure 80).

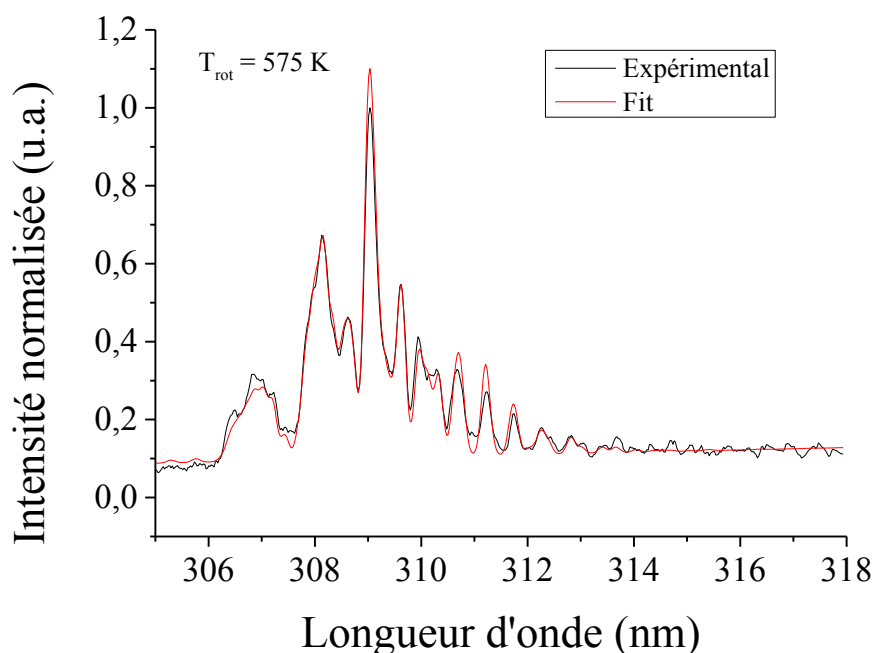


Figure 80 : Comparaison d'un spectre simulé et d'un spectre expérimental de OH dans le mélange APTES–Ar–O₂.

En comparant cette température avec celle de la post-décharge Ar–O₂ ($T_{\text{rot}} = 330 \pm 30$ K), calculée à partir du spectre rotationnelle de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, on note un écart de plus de 200 K. Cette différence ne peut pas être expliquée par la réaction exothermique entre APTES et les atomes d'oxygène qui chauffe certes un peu plus la post-décharge, mais ne permet pas d'atteindre 300°C. En effet, lorsqu'on touche le tube avec les mains, on constate que la température reste inférieure à 100°C. Par conséquent, on peut douter ici que OH soit à l'équilibre. On estime donc assez grossièrement que la température du gaz est de l'ordre de 350-400 K, soit un peu supérieure seulement à celle de la post-décharge Ar–N₂–APTES.

IV.3.1.2-Evolution spatiale de la concentration de OH(A): influence des impuretés

Afin de mettre en évidence l'influence des impuretés dans la post-décharge Ar–O₂, nous avons comparé l'évolution spatiale de la concentration de OH(A) présent dans la post-décharge Ar–O₂ avec et sans injection d'APTES (figure 81). Les mesures ont été réalisées tous les 5 cm sur une longueur totale de 30 cm. La position 0 cm est le point d'injection du précurseur.

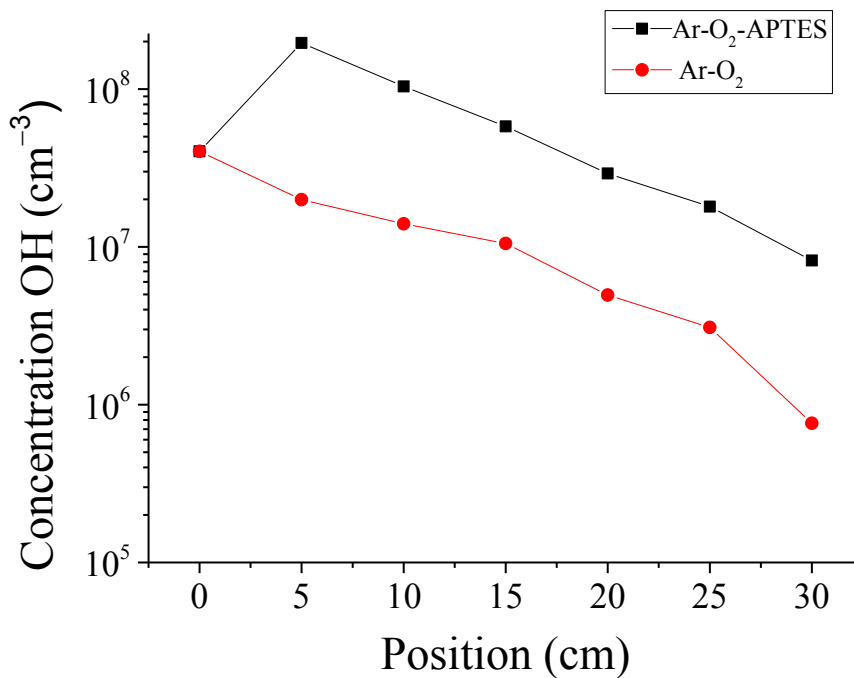


Figure 81 : Évolution spatiale de la concentration de OH(A) dans la post-décharge Ar-O₂ avec ou sans APTES en fonction de la position le long de l'écoulement.

On observe une augmentation rapide de la concentration de OH(A) entre les positions 0 et 5 cm lorsqu'on injecte l'APTES à la position 0 cm. À partir de la position 5 cm, les concentrations diminuent progressivement le long de l'écoulement, que ce soit en présence ou en l'absence du précurseur APTES. Toutefois en comparant ces deux évolutions spatiales, on note une différence d'un ordre de grandeur entre les deux concentrations sur chaque point de mesure (à l'exception de la position 0 cm). Ainsi, pour connaître la concentration réelle de OH(A) produite dans la réaction entre l'APTES et la post-décharge Ar-O₂, il faut retrancher la valeur de la concentration de OH(A) créée par les impuretés dans les gaz à la valeur de la concentration de OH(A) créée par la réaction entre l'APTES et la post-décharge Ar-O₂. Nous trouvons par exemple une valeur de $1,76 \pm 0,5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ à la position 5 cm. De ce fait, on peut dire que l'influence des impuretés est quasiment négligeable en présence du précurseur APTES. La figure 82 présente l'évolution spatiale de la concentration de OH(A) produite réellement par la réaction APTES-Ar-O₂.

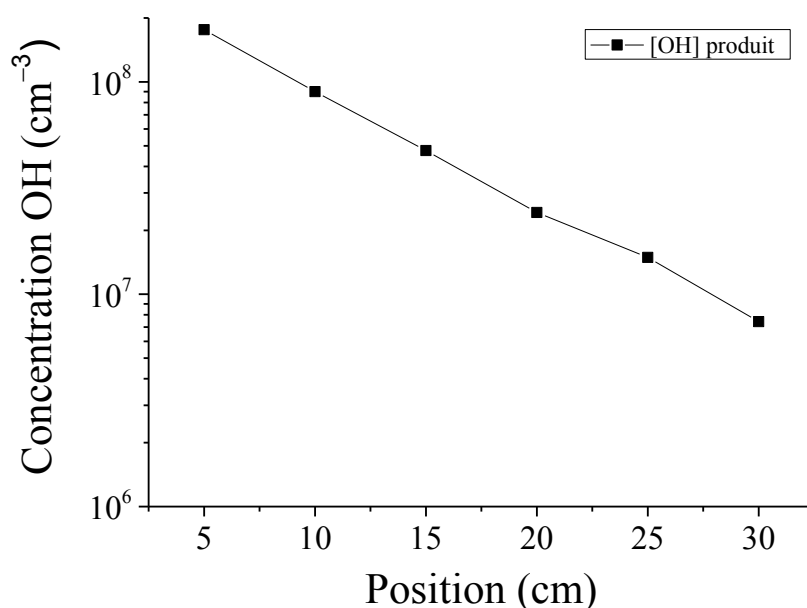


Figure 82 : Évolution spatiale de la concentration de OH(A) produit par la réaction entre l'APTES et la post-décharge Ar-O₂ en fonction de la position le long de l'écoulement.

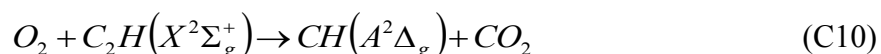
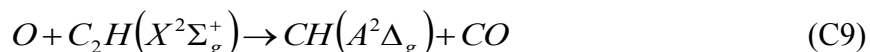
En ce qui concerne les concentrations de CH(A) et de CN(B), nous n'avons pas pu établir d'évolutions spatiales à cause de leur faible intensité. Néanmoins, nous avons calculé localement leur concentration par calibration absolue à 10 cm en aval du point d'injection du précurseur. Les valeurs obtenues pour CH(A) et CN(B) sont de l'ordre de $9,2 \pm 3,0 \times 10^6$ et $2,6 \pm 0,8 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ respectivement.

IV.3.1.3-Origine des espèces CH(A), CN(B) et OH(A)

IV.3.1.3.1-Chimiluminescence de CH(A)

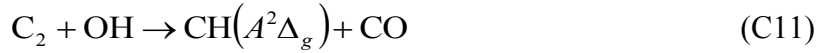
L'origine de la bande de chimiluminescence de CH(A) (figure 78) a été précisée par Devriendt *et al.* [124] d'après les travaux de référence de Grebke *et al.* [125].

Elle serait due aux processus C9 et C10:



avec $k_{C9} = 1,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 300 K. et $k_{C10} = 3.6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 290 K par Devriendt *et al.* [124].

Une autre origine de CH(A) est donnée par Elsamra *et al.* [126] :



Cette origine est moins probable en raison de l'absence d'émission du système C_2 dit système de Swan dans nos conditions, contrairement aux données rapportées par Elsamra *et al.* [126].

La cinétique de disparition de l'état $CH(A)$ est liée aux mécanismes de quenching et d'émission spontanée suivants E13 et Q31:



Ici M peut être Ar ou O_2 . La durée de vie radiative de $CH(A)$ est de 540 ns [126]. Le quenching par Ar et O_2 est donné par Chen *et al.* [127] : $k_{Q31}^{Ar} = 5,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{Q31}^{O_2} = 2,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $\nu_{E13} = 1,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

En appliquant l'AEQS sur les processus (C9, C10, E13 et Q31), on obtient :

$$[CH(A)] = \frac{k_{C9}[O][C_2H] + k_{C10}[O_2][C_2H]}{k_{Q31}^{Ar}[Ar] + k_{Q31}^{O_2}[O_2] + \nu_{E13}} \quad (82)$$

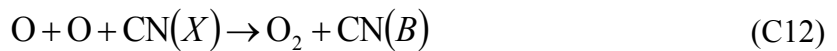
La concentration de $CH(A)$ étant connue, on en déduit la concentration de C_2H :

$$[C_2H] = \frac{(k_{Q31}^{Ar}[Ar] + k_{Q31}^{O_2}[O_2] + \nu_{E13})[CH(A)]}{k_{C9}[O] + k_{C10}[O_2]} \quad (83)$$

En faisant l'application numérique, on trouve $[C_2H] = 1,3 \pm 3,0 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$. Ainsi, en comparant cette valeur avec la concentration de l'APTES (environ $3,9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$), on constate que la production des radicaux C_2H est pratiquement négligeable (plus de 4 ordres de grandeur d'écart).

IV.3.1.3.2-Chimiluminescence de CN(B)

La présence des molécules CN vient nécessairement de l'atome d'azote dans le groupement amine NH_2 et d'un atome de carbone provenant du précurseur APTES. Le seul mécanisme probant pour l'émission du système violet de CN(B) dans une post-décharge Ar- O_2 est donné par D. W. Setzer *et al.* [128] :

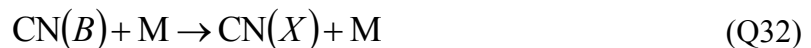


En effet, les réactions de N avec CH ou de N avec C par exemple ou bien la recombinaison à trois corps pour la production de CN(B) est très peu probable à cause de l'absence d'atomes d'azote dans la post-décharge d'oxygène.

La constante de réaction du processus C12 est donnée par [128] avec une grande incertitude :

$$k_{C12} = (3 - 30) \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}.$$

Les mécanismes de perte de CN(B) sont soit par transition radiative (E14) ou soit par des processus de quenching (Q32).



Avec $\nu_{E14} = 66.6 \text{ ns}$ [129], la constante de quenching par Ar est donnée par [130] :

$k_{Q32}^{Ar} = 1,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Pour le quenching par O₂, nous avons pris la même valeur que dans le cas du quenching par N₂: $k_{Q32}^{O_2} = 2,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [130].

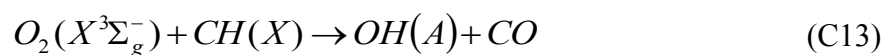
En appliquant l'état quasi-stationnaire (AEQS) sur les processus (C12, E14 et Q32), on trouve :

$$[\text{CN}] = \frac{(k_{Q32}^{Ar}[\text{Ar}] + k_{Q32}^{O_2}[\text{O}_2] + \nu_{E14})[\text{CN}(B)]}{k_{C12}[\text{O}]^2} \quad (84)$$

Le calcul donne une concentration de $[\text{CN}] = (0,56 \text{ ou } 5,6) \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ selon la valeur de k_{C12} choisie. Cette valeur représente 1/100 de la valeur de la concentration de l'APTES initiale. De ce fait, la production des radicaux CN dans la post-décharge est négligeable.

IV.3.1.3.3-Chimiluminescence de OH(A)

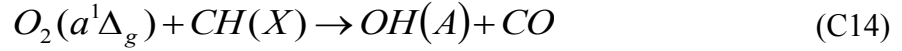
L'origine de la bande de chimiluminescence de OH(A) (figure 79) est très bien connue dans les travaux sur la combustion de l'acétylène. Elle est attribuée à la réaction C13 qui est un branchement particulier de la réaction plus générale entre O₂ et CH. Pour une température comprise entre 296 et 511 K, on a selon Carl *et al.* [131] :



Ces auteurs donnent pour cette gamme de température :

$$k_{C13} = 1.06 \times 10^{-13} \exp\left(-\frac{84}{T(K)}\right)$$

Soit à 300 K, $k_{C13} = 8,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Il est intéressant de noter ici que ces auteurs suggèrent que la réaction C14 doit conduire à une distribution rotationnelle de la transition OH(A) très différente de la précédente (C13) :



La cinétique de OH(A) est alors liée aux mécanismes de quenching et d'émission spontanée suivants :



où M = Ar ou O₂. Les constantes de quenching par ces espèces sont respectivement de $k_{Q33}^{Ar} = 8.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [132] et $k_{Q33}^{O_2} = 8.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [133]. Pour l'émission spontanée, on ne retient ici que le niveau vibrationnel $v'=0$. On a $\nu_{E15} = 800 \text{ ns}$ [132].

A l'AEQS, on aura donc :

$$[OH(A)] = \frac{k_{C13}[O_2][CH(X)]}{k_{Q33}^{Ar}[Ar] + k_{Q33}^{O_2}[O_2] + \nu_{E15}} \quad (85)$$

[CH] est égal à :

$$[CH] = \frac{(k_{Q33}^{Ar}[Ar] + k_{Q33}^{O_2}[O_2] + \nu_{E15})[OH(A)]}{k_{C13}[O_2]} \quad (86)$$

On trouve une concentration de $[CH] = 3,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur représente également 1/100 de la valeur de la concentration de l'APTES initiale. De ce fait, comme la production des radicaux CN, dans la post-décharge, les radicaux CH sont aussi négligeables.

IV.3.1.4-Evolution temporelle des espèces

Après avoir identifié et révélé l'origine des espèces émissives qui apparaissent lors de l'interaction entre post-décharge Ar-O₂ pulsée et APTES, nous avons suivi leur évolution temporelle à 10 cm du point d'injection du précurseur (zone de mélange efficace entre APTES et post-décharge Ar-O₂). Les paramètres de pulse sont une période de 100 ms et un RC de 60%. Pour suivre ces évolutions temporelles, nous avons utilisé la méthode de la détection synchrone. Le signal est acquis lors du déclenchement du pulse qui permet l'amorçage du plasma. La figure 83 présente les évolutions temporelles de CH(A) (431 nm), de CN(B) (388 nm) et de OH(A) (306 nm).

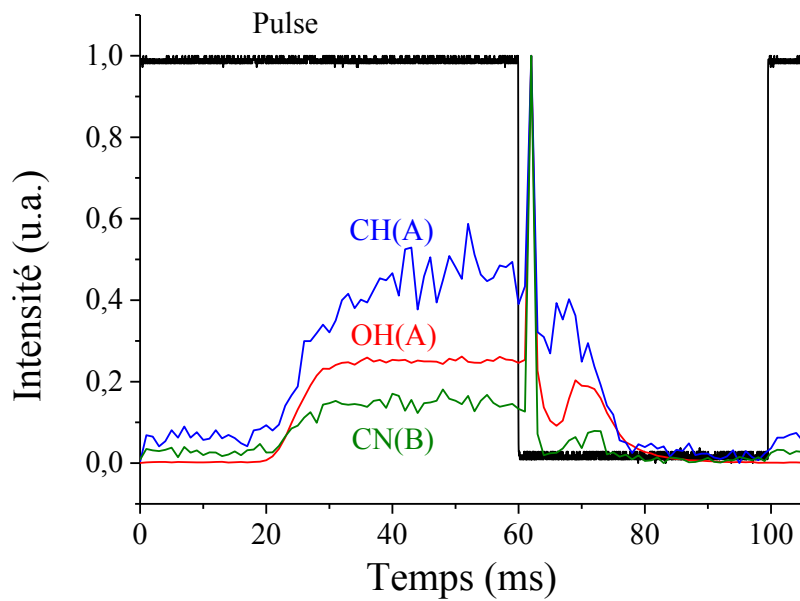


Figure 83: Evolution temporelle des transitions dues à CH(A), CN(B) et OH(A) et du pulse normalisé (RC = 60%, P = 15 mbar, $P_w = 250$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $O_2 = 100$ Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

On remarque un décalage d'environ 20 ms entre la décharge et la post-décharge. Il faut souligner que ce décalage devient de plus en plus important au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la décharge, ce qui s'explique par le temps nécessaire pour parcourir la distance qui sépare le plasma de la zone d'étude, comme décrit précédemment dans le cas de l'évolution temporelle de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ au § IV.1.3.3. Après environ 20 ms, les intensités des espèces augmentent brusquement jusqu'à atteindre un plateau (régime permanent). A la fin de la décharge, on note une évolution inattendue : toutes les intensités augmentent de façon spectaculaire puis redescendent en un temps très court (environ 1 ms) et remontent un peu avant de chuter progressivement. En revanche, dans le cas de OH(A), la remontée avant la chute progressive est beaucoup plus marquée. L'origine du premier pic de OH(A) peut être liée à une variation brutale de pression (due à une trempe du plasma), comme nous allons le voir au prochain paragraphe. Le second pic de OH(A) pourrait être attribué au même effet de pression (retour à l'équilibre après la dépression qui suit l'augmentation de pression) ou bien aux réactions de proche (au sens temporelle) post-décharge qui induisent une augmentation de la concentration des métastables permettant la formation de radicaux OH(A) excités. Nous allons voir que seule la première explication est valable.

IV.3.1.5-Influence de la pression

Pour identifier le phénomène associé à l'apparition du pic intense en fin de pulse, l'influence de la pression a été étudiée entre 5 et 15 mbar. Les figures 84 et 85 montrent l'évolution de l'intensité du pic de OH(A) à la fin de la décharge en fonction de la pression de travail.

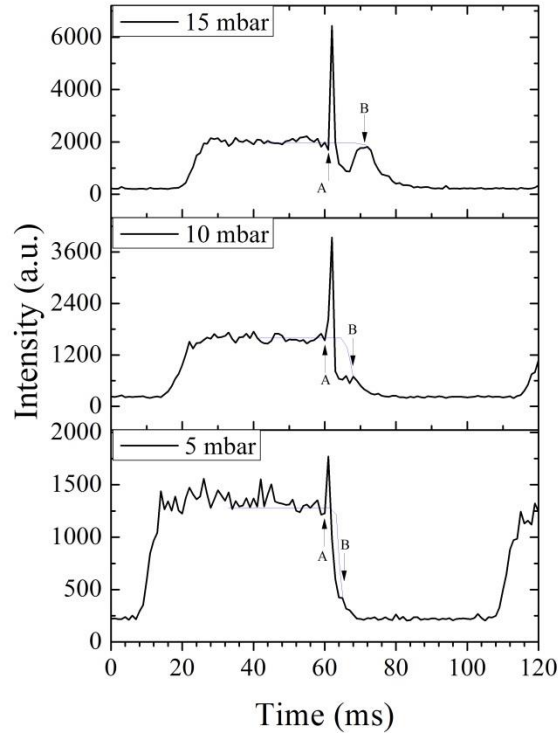


Figure 84: Evolution temporelle de OH(A) en fonction de la pression (RC = 60%, $P_w = 250$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

Le pic apparaît au même moment (*i.e.* à l'arrêt du plasma) malgré la modification importante du temps de séjour (ou plutôt de parcours) en fonction de la pression. Si l'on calcule l'aire du pic entre A et B, on obtient la valeur du plateau correspondant au trait bleu avant le point A (figure 81), le trait bleu correspondant au comportement attendu du signal non perturbé (c'est-à-dire en supposant que le profil de décroissance en fin de pulse est le symétrique du profil de croissance en début de pulse). Il y a donc conservation de la masse et le pic observé est dû à un effet de détente-compression adiabatique du plasma lors de l'arrêt. Cet effet est d'autant plus marqué que la pression totale est élevée, comme on peut le voir sur la figure 85.

On peut donc raisonnablement penser que les variations d'intensité en fin de plateau sont liées au seul phénomène de variation de pression induit par l'arrêt du plasma.

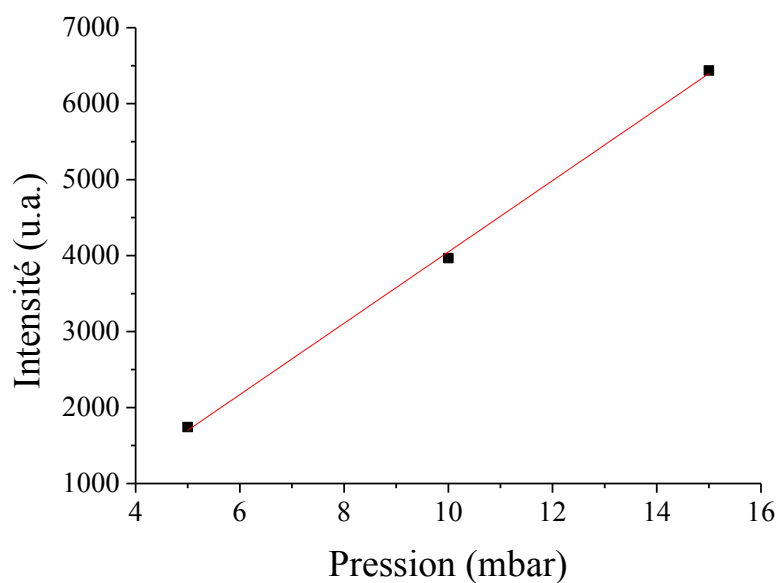


Figure 85: Évolution de l'intensité du pic de OH(A) à la fin de la décharge en fonction de la pression (RC = 60%, $P_w = 250$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $O_2 = 100$ Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

IV.3.1.6-Évolution temporelle : effet du RC

Pour mieux maîtriser le procédé de décomposition de l'APTES dans une post-décharge Ar- O_2 pulsée, l'influence du RC sur l'intensité d'émission des espèces a été étudiée en gardant toujours une puissance micro-ondes et une pression constantes (250 W, 15 mbar).

Nous avons suivi l'évolution temporelle des espèces (CN(B), OH(A), CH(A)) pendant une période de 100 ms en faisant varier le RC de 10 à 90 % (voir figure 86).

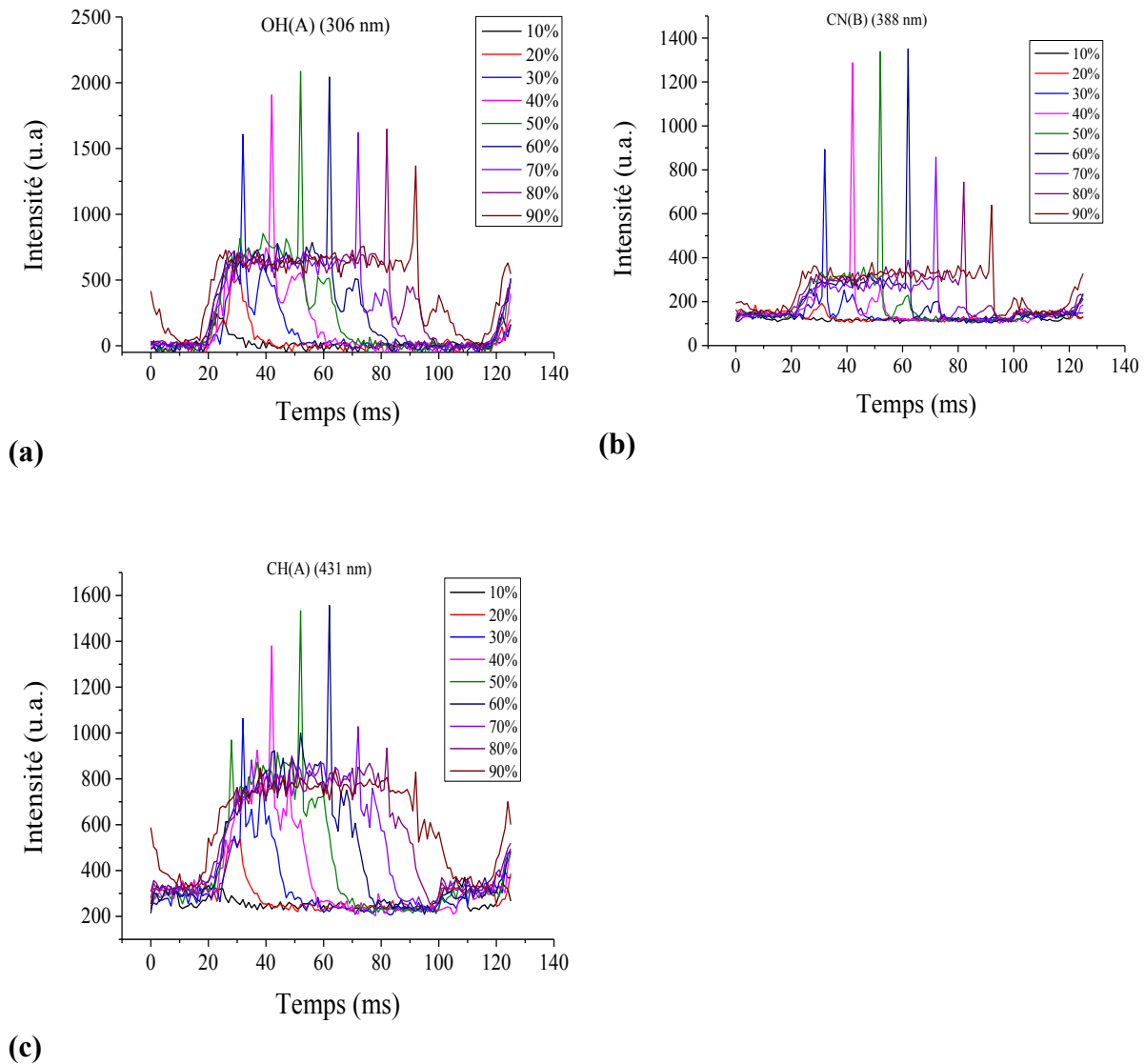


Figure 86 : Évolution temporelle des espèces en fonction du RC : a) OH(A), b) CN(B), c) CH(A) ($P = 15$ mbar, $P_w = 250$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $O_2 = 100$ Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

On remarque des évolutions temporelles très similaires des transitions associées aux espèces OH(A), CH(A) et CN(B). Comme attendu, les pics apparaissent au même moment dans le pulse (décalage d'environ 20 ms avec la décharge) et leur disparition est décalée de 10 ms lorsqu'on augmente le RC de 10%. En traçant la valeur de l'intensité au milieu du plateau de de chaque transition en fonction du RC (figure 87), on constate que les intensités évoluent de manière similaire : ils augmentent jusqu'à atteindre un maximum pour un RC de 60 % et diminuent légèrement au-delà. Cette diminution est vraisemblablement liée à un effet thermique. Le plasma durant plus longtemps, le tube en quartz chauffe davantage et diminue

d'autant la densité du milieu. Lors de l'arrêt du plasma, le milieu étant moins dense, l'effet de pression est moins sensible.

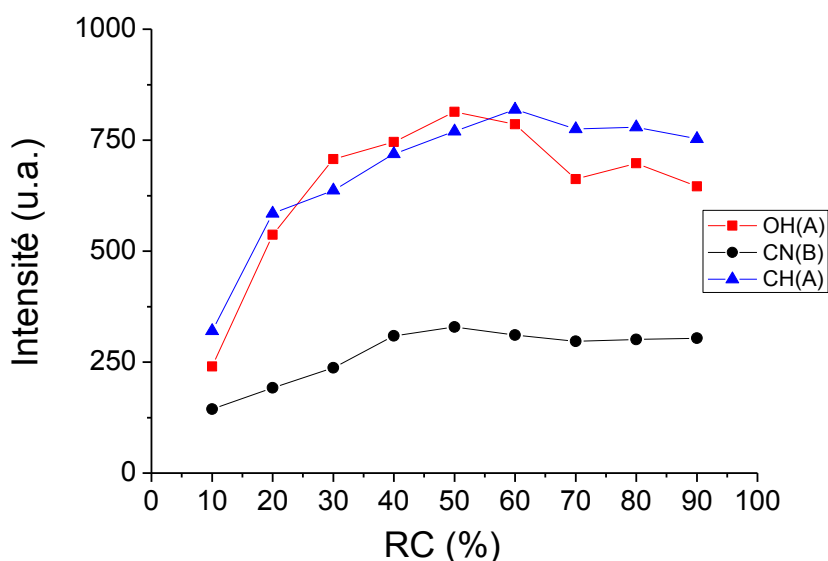


Figure 87: Evolution des espèces CN(B), CH(A) et OH(A) pris au milieu du plateau en fonction du RC ($P = 15$ mbar, $P_w = 250$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $O_2 = 100$ Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

IV.3.2-Analyse par FTIR

Comme dans le cas de la décomposition de l'APTES dans la post-décharge Ar-N₂, des analyses par FTIR sont également réalisées pour détecter les principaux sous-produits formés lors de la réaction entre l'APTES et la post-décharge Ar-O₂ en mode pulsé, ces sous-produits se trouvant à l'état fondamental.

IV.3.2.1-Analyse du mélange APTES et post-décharge Ar-O₂ pulsée

On rappelle que l'analyse de l'APTES pur a déjà été réalisée dans le chapitre III (§ III.3.2.1). Ainsi lorsqu'on injecte dans l'écoulement de la post-décharge pulsée (RC= 40%) 0,13 Nccm d'APTES, on observe l'apparition de nouveaux pics d'absorption (figure 88, 89, et 90 : courbe noire). La bande d'absorption centrée vers 1850 cm⁻¹ est attribuée au C=O caractéristique des esters [103]. La large bande d'absorption comprise entre 3050 et 3550 cm⁻¹ et centrée à 3234 cm⁻¹ est la signature de l'élongation asymétrique de OH lié à une cétone (>C=O...H-O) (on parle alors de OH "polymérique") [100]. On observe également la vibration de CO à 2150 cm⁻¹ [97]. Enfin les bandes d'élongation asymétrique et de torsion asymétrique à 2350 et à 667 cm⁻¹ respectivement sont attribuées au CO₂ [103].

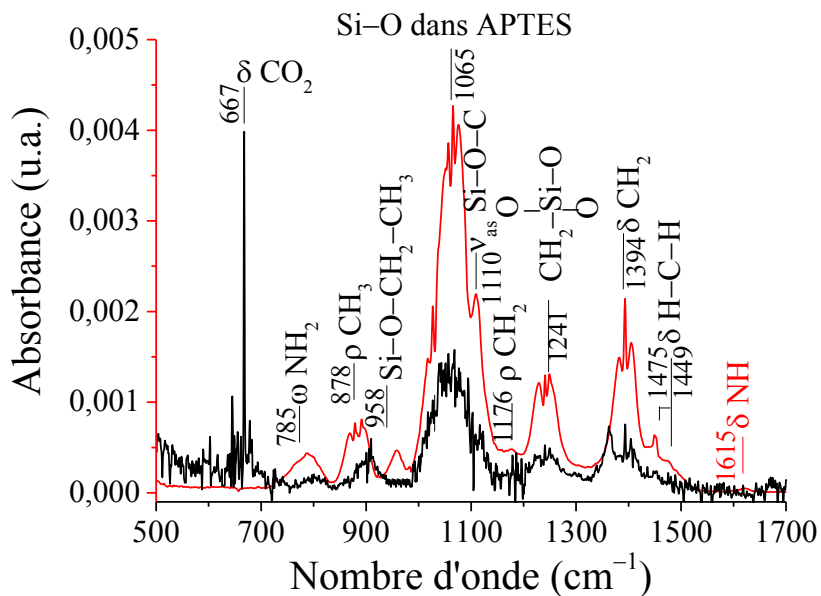


Figure 88 : Spectre infrarouge du mélange APTES–Ar–O₂ (courbe noire) et de l’APTES pur (courbe rouge) entre 500 et 1700 cm⁻¹ (résolution 2 cm⁻¹, P = 15 mbar, P_w = 250 W, RC = 40 %, débit Ar = 1050 Nccm, débit O₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

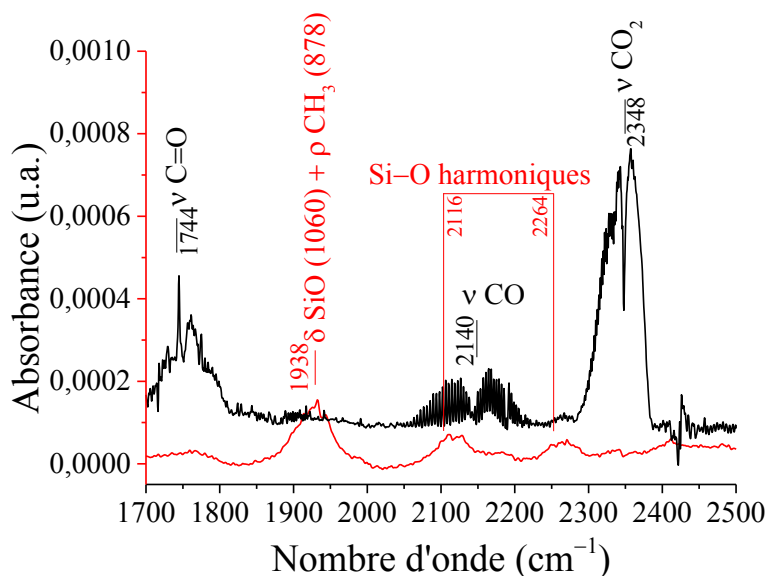


Figure 89 : Spectre infrarouge du mélange APTES–Ar–O₂ (courbe noire) et de l’APTES pur (courbe rouge) entre 1700 et 2500 cm⁻¹ (résolution 2 cm⁻¹, P = 15 mbar, P_w = 250 W, RC = 40 %, débit Ar = 1050 Nccm, débit O₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

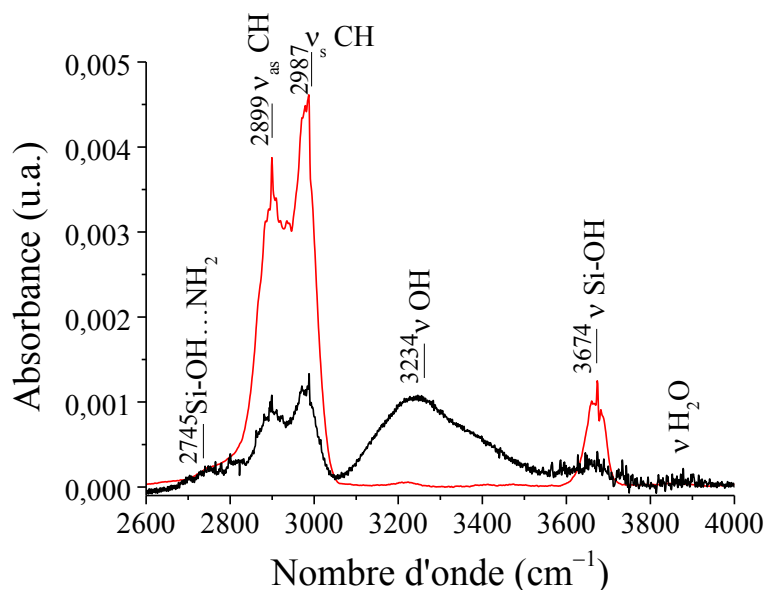


Figure 90 : Spectre infrarouge du mélange APTES–Ar–O₂ (courbe noire) et de l’APTES pur (courbe rouge) entre 2600 et 4000 cm⁻¹ (résolution 2 cm⁻¹, P = 15 mbar, P_w = 250 W, RC = 40 %, débit Ar = 1050 Nccm, débit O₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

L’interaction entre l’APTES et la post-décharge Ar–O₂ est donc caractérisée par la formation de cétone, par la production de CO et de CO₂ en tant que sous-produits. La formation de ces sous-produits résulte bien de la réaction des espèces actives de l’oxygène avec les atomes de carbone du précurseur APTES. Dans nos conditions, la concentration de l’APTES initiale est divisée par 3 en présence de post-décharge Ar–O₂, c’est aussi valable pour les fonctions amine.

IV.3.2.2-Evolution des pics d’absorption en fonction du RC

Le fait de pulser la post-décharge Ar–O₂ réduit considérablement la dissociation du précurseur APTES. Afin de mettre en évidence l’effet du pulse sur les pics d’absorption, nous avons varié le RC de 10 à 90 % pour une période de 100 ms avec une puissance micro-ondes et une pression constantes (250 W et 15 mbar). Les figures 91 et 92 présentent respectivement l’évolution des spectres FTIR et des pics d’absorption en fonction du RC.

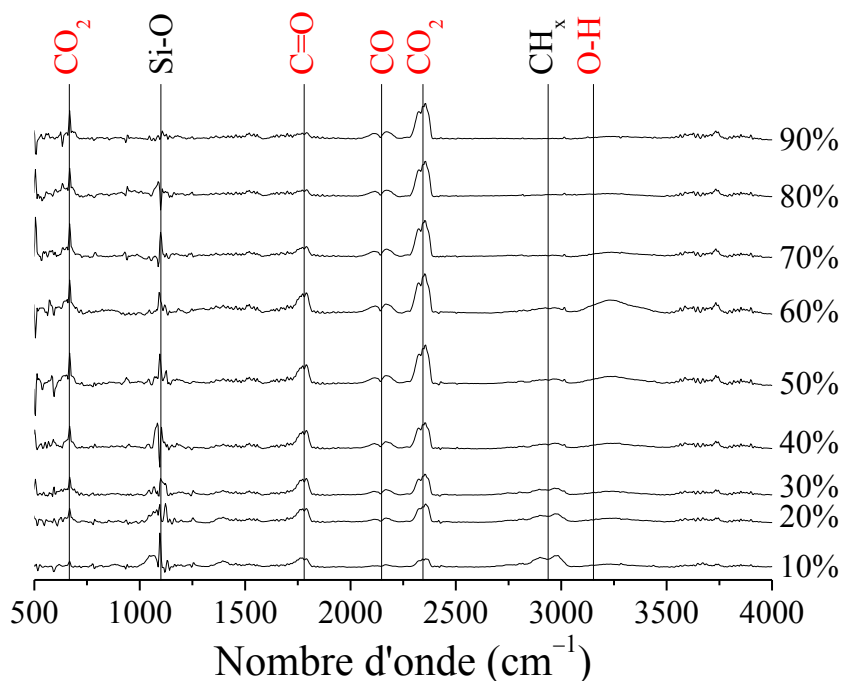


Figure 91 : Evolution des spectres infrarouge du mélange APTES–Ar–O₂ en fonction du RC (résolution 8 cm⁻¹, P = 15 mbar, P_w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

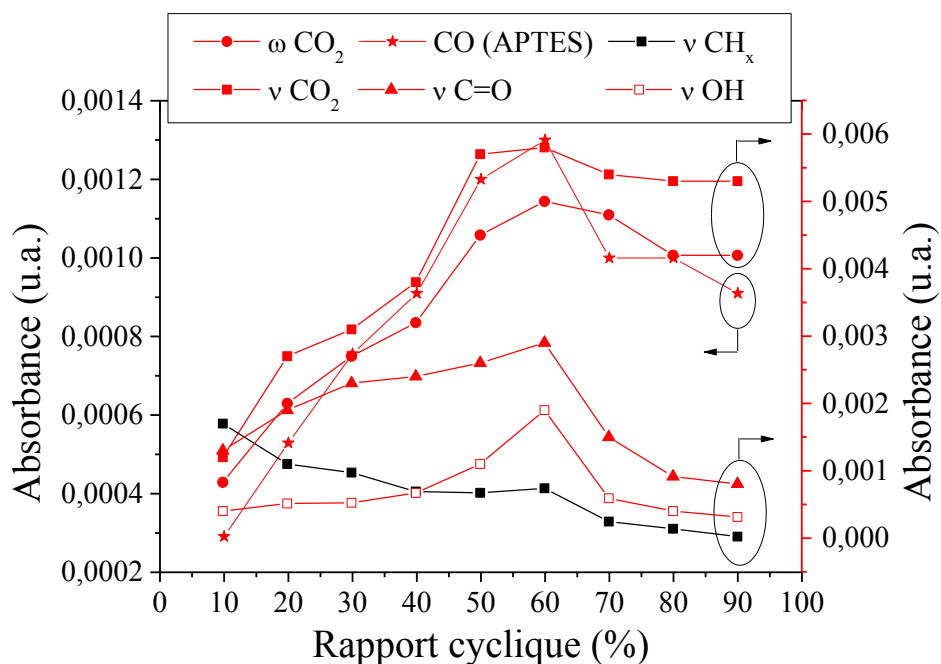


Figure 92 : Evolution des pics d'absorption des molécules en fonction du RC (P = 15 mbar, P_w = 250 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O₂ = 100 Nccm, débit APTES = 0,13 Nccm).

Tout d'abord, il apparaît sur ces spectres que l'intensité relative de la vibration d'élongation de CH, caractéristique du précurseur APTES, diminue lorsqu'on augmente le RC. En outre, les sous-produits de la réaction entre l'APTES et la post-décharge Ar-O₂, à savoir CO, CO₂, C=O et OH augmentent avec le RC jusqu'à atteindre une valeur maximale pour un RC de 60%, puis diminuent légèrement au-delà. Cette diminution est beaucoup plus marquée dans le cas de C=O. Ces comportements sont tout-à-fait similaires à ceux observés par SEO (même si la comparaison n'est pas directe avec les analyses FTIR car on ne regarde pas les mêmes espèces) : les espèces émissives identifiées comme étant les produits de réaction (CH, OH(A) et CN) diminuent aussi avec le RC à partir de 60% (§ IV.4.1.4). Ces résultats démontrent que plus on augmente le RC, plus on décompose le précurseur. On constate également que cette décomposition est presque totale pour des RC supérieurs à 60 %. Les pics caractéristiques de l'APTES disparaissent tandis que les pics d'absorption qui apparaissent sont ceux de CO et de CO₂.

Pour rappel, l'objectif est de décomposer de manière partielle l'APTES afin de conserver les fonctions amines du précurseur. D'après cette analyse, il semble nécessaire d'utiliser des RC inférieurs à 60% pour éviter de dissocier complètement le précurseur. C'est ce que nous allons vérifier en étudiant l'influence du rapport cyclique sur la composition des nanoparticules synthétisées en phase gazeuse.

IV.4-Synthèse de nanoparticules

Nous avons vu dans le chapitre III que la concentration en amine primaire dans les nanoparticules synthétisées dans la post-décharge APTES-Ar-N₂ en mode continu était très faible. Ainsi, dans le but d'augmenter la rétention des fonctions amines, les nanoparticules ont été synthétisées cette fois-ci dans la post-décharge APTES-Ar-O₂ en mode pulsé. Les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de ces nanoparticules sont regroupées tableau 14.

Tableau 14: Conditions expérimentales retenues pour la synthèse de nanoparticules.

| Pression (mbar) | Puissance (W) | Débit Ar (Nccm) | Débit O ₂ (Nccm) | Débit APTES (Nccm) | RC (%) |
|--------------------|------------------|--------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------|
| 15 | 250 | 1050 | 100 | 0,13 | 10-100 |

L'analyse morphologique, chimique et structurale des nanoparticules a été réalisée par une série d'analyses par MEB, MET, EDX, FTIR et XPS.

IV.4.1-Analyse MEB

Dans un premier temps, nous avons synthétisé les nanoparticules avec une décharge en régime continu pendant 30 min (figure 93).

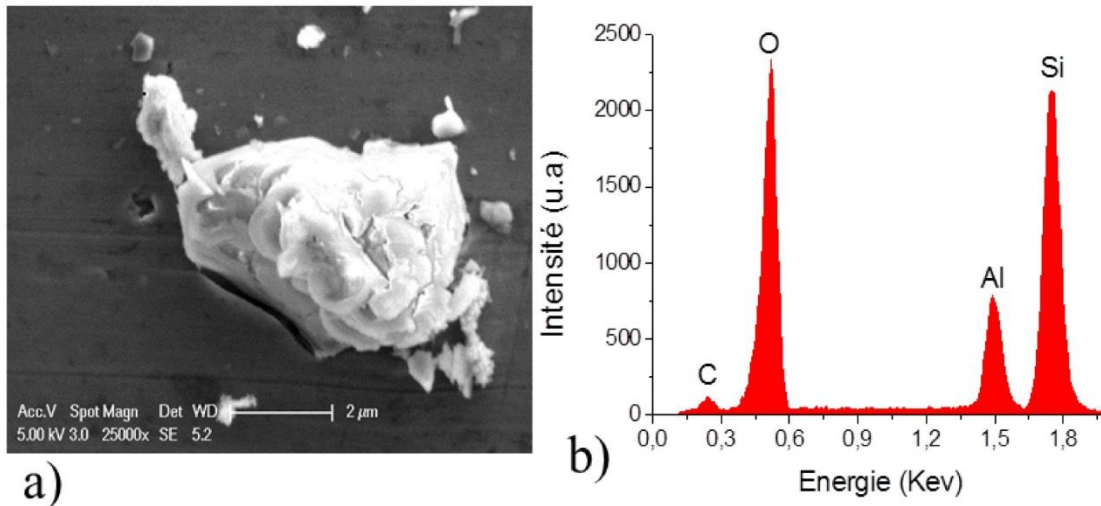


Figure 93: a) Images MEB des nanoparticules synthétisées avec une décharge en régime continu pendant 30 min, b) analyse EDX correspondante.

Les analyses MEB (figure 93a) et EDX (figure 93b) révèlent que les particules synthétisées en continu ont une morphologie ressemblant à des agrégats de particules compactes. Elles sont essentiellement composées d'oxygène, de carbone et de silicium. La teneur en carbone est faible, mais non négligeable. L'aluminium provient du substrat utilisé pour collecter les nanoparticules.

Des particules ont également été synthétisées avec des RC de 10 à 90% et une période de 100 ms en gardant la pression et la puissance constantes (15 mbar, 250 W) pendant 2 heures. La figure 94 présente les particules synthétisées avec des RC de 20, 30, 60 et 70%.

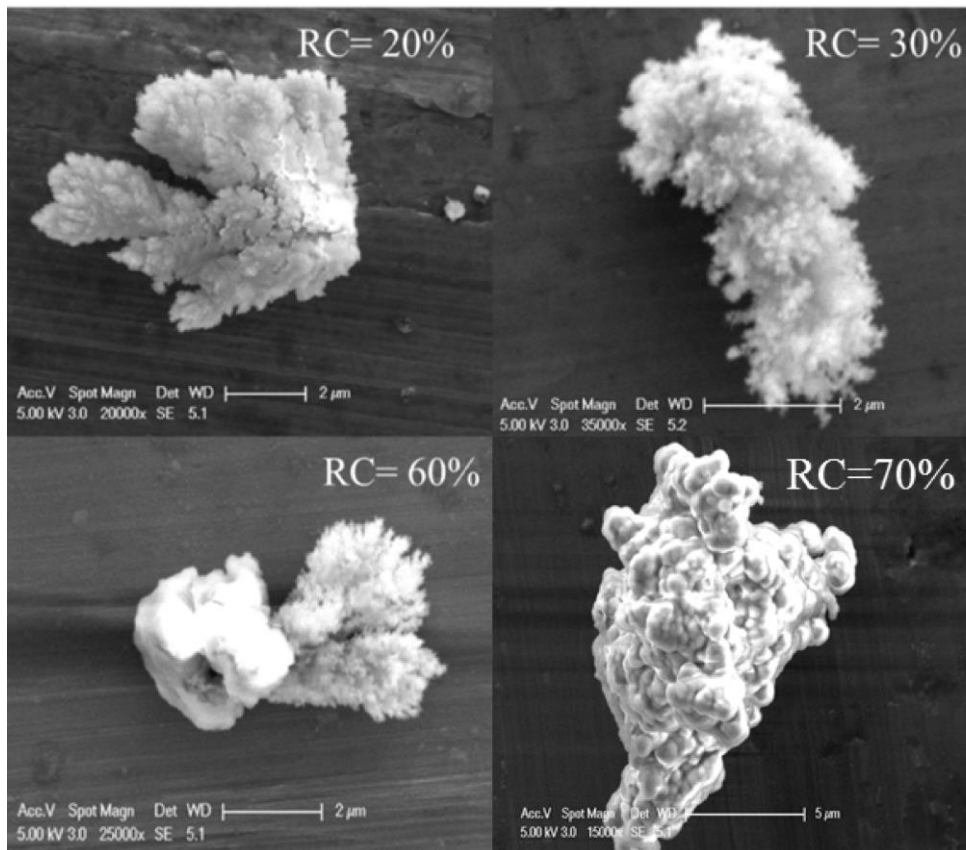


Figure 94: Images MEB des nanoparticules synthétisées avec des RC de 20, 30, 60 et 70% pendant 2h.

On distingue clairement deux types de morphologies suivant la valeur du RC (figure 94). Les nanoparticules synthétisées à des RC inférieurs à 60% ont des morphologies présentant une structure très poreuse ressemblant aux agrégats de particules collectés dans le cas de la décomposition de l'APTES dans une post-décharge Ar-N₂ en mode continu (chapitre III, figure 58). Ces nanoparticules sont composées de carbone, d'azote, d'oxygène de silicium et d'hydrogène (non visible par cette technique de mesure mais bien présent, comme nous le confirmerons ultérieurement par des analyses FTIR). Les particules obtenues sont donc de type SiOCHN (figure 95). Les nanoparticules synthétisées avec des RC supérieurs à 60% ont des morphologies semblables aux particules collectées en mode continu, leur structure est plus dense. Elles sont toutefois composées elles aussi de carbone, d'azote, d'oxygène, de silicium et d'hydrogène (figure 96). La teneur en oxygène est néanmoins plus élevée tandis que la teneur en carbone est plus faible, mais celle-ci reste non-négligeable.

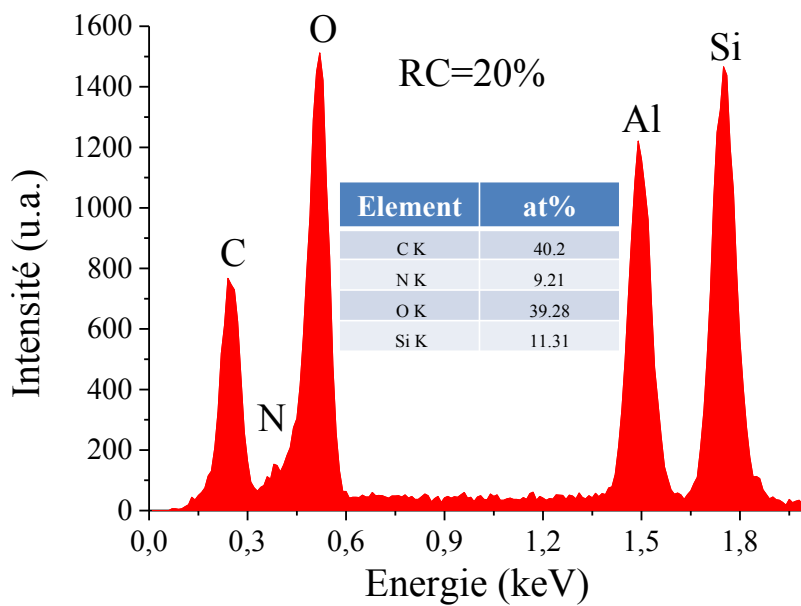


Figure 95: Analyses EDX de nanoparticules synthétisées avec un RC de 20% pendant 2h.

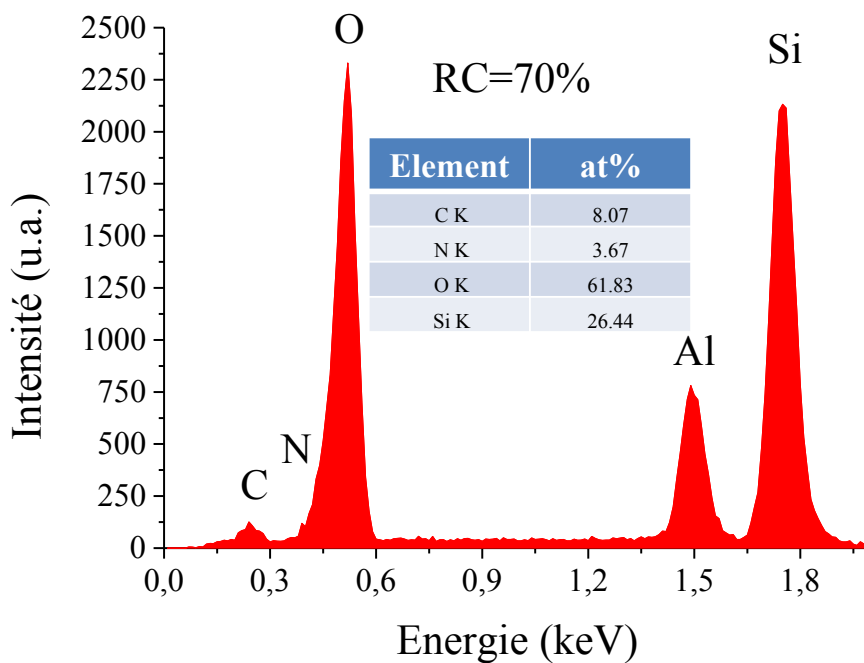


Figure 96 : Analyses EDX de nanoparticules synthétisées avec un RC de 70% pendant 2h.

Ces résultats relatifs à l'évolution de la morphologie des nanoparticules avec le rapport cyclique sont assez similaires à ceux présentés par Roth *et al.* [134] qui ont utilisé d'autres

précurseurs organométalliques. En règle générale, l'augmentation du rapport cyclique conduit à une transition marquée entre polymère plasma et matériaux inorganiques de type SiO_2 . Par exemple, A. Bousquet *et al.* [114] dans le cas de l'interaction entre un plasma pulsé d'oxygène et un précurseur organosilicié (HMDSO) observent une telle transition. Ces auteurs ont étudié l'influence des temps de plasma (t_{on}) et de post-décharge (t_{off}) sur la cinétique de croissance et la structure des films déposés. Ils ont conclu que suivant le RC, il est possible de former soit des films riches en carbone de composition chimique SiOCH_x soit des films pauvres en carbone de composition chimique proche de SiO_2 . En fixant le paramètre t_{on} et en variant t_{off} , ils ont constaté que pour des t_{off} supérieurs à 20 ms la nature chimique du dépôt passe d'inorganique SiO_2 à organique SiOCH_x et vice versa.

Dans notre cas, la situation est différente. La synthèse de ces deux types de nanoparticules n'est pas évidente. On observe plutôt la formation d'un polymère plasma dont la teneur en carbone évoluerait lentement avec le rapport cyclique. Les caractérisations présentées ci-après en FTIR et en XPS des matériaux formés vont permettre d'en attester.

IV.4.2-Analyse par MET

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour mettre en évidence la distribution en taille de ces deux types de nanoparticules et leur nature structurale. La figure 97 montre les différentes images des particules observées en fonction du RC.

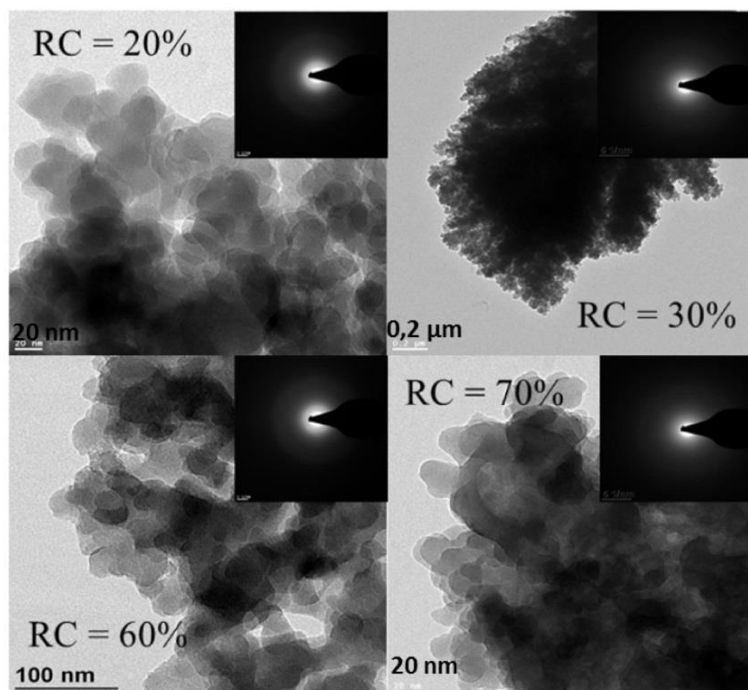


Figure 97 : Micrographies MET des nanoparticules synthétisées avec des RC de 20, 30, 60 et 70% pendant 2h.

Nous avons remarqué que les agglomérats de particules étaient différents en fonction du RC dans les analyses MEB. En revanche, les images fournies par le MET qui offre une meilleure résolution montrent qu'on a les mêmes particules élémentaires quelle que soit la valeur du RC, c'est-à-dire des particules relativement sphériques. Par ailleurs, ces nanoparticules ont une structure amorphe, confirmée par les clichés de diffraction. La distribution en taille des nanoparticules est sensiblement comparable et se situe entre 20 et 120 nm mais la majorité des nanoparticules se trouve entre 20 et 60 nm de diamètre.

On observe donc qu'à l'échelle d'une nanoparticule, les caractéristiques morphologiques et structurales évoluent peu. Pour conforter les résultats obtenus par MEB et par MET, des analyses FTIR sont réalisées sur les nanoparticules. Ces analyses nous permettront notamment d'étudier le devenir des fonctions amines sur les nanoparticules en fonction du rapport cyclique.

IV.4.3-Analyse par FTIR

Le but de cette analyse est d'identifier les liaisons présentes dans les nanoparticules. Les mesures FTIR permettront de confirmer les tendances décrites précédemment. La figure 98 montre le spectre FTIR de nanoparticules synthétisées à un RC de 20 %. Les liaisons observées dans le spectre FTIR des nanoparticules sont répertoriées tableau 15. Elles ont été identifiées en comparant les données FTIR obtenues à celles disponibles dans la littérature.

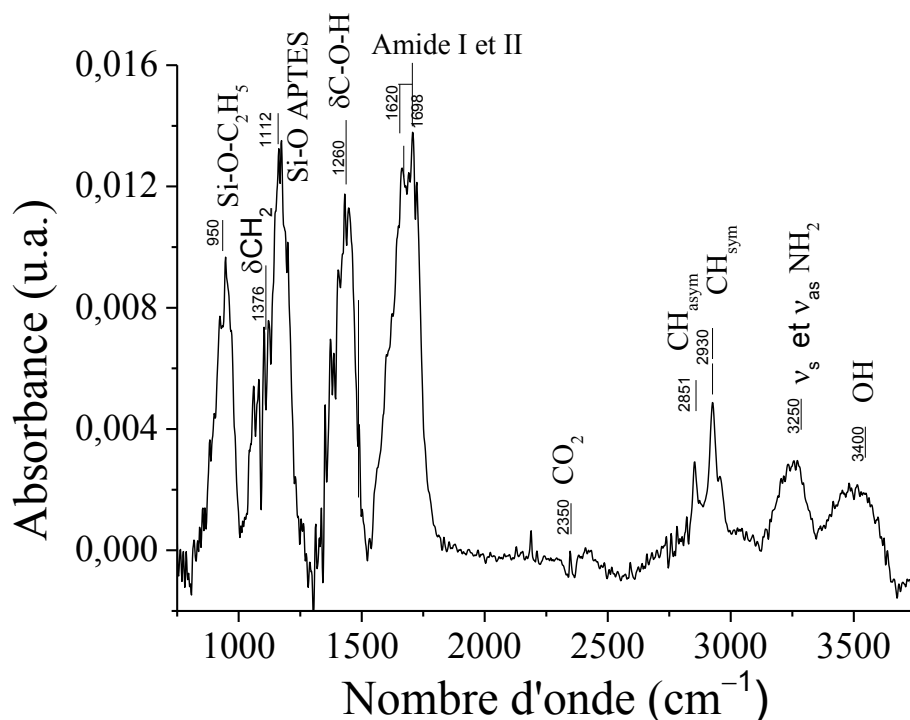


Figure 98 : Spectre FTIR des nanoparticules synthétisées en phase gazeuse avec un RC de 20%. Domaine infrarouge (750–3750 cm⁻¹).

Tableau 15 : Différentes liaisons présentes dans les spectres FTIR des nanoparticules synthétisées avec un RC de 20%. [98,101,135].

| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Espèces | Mode de vibration |
|-----------------------------------|--|--|
| 943 | Si-O-C ₂ H ₅ | Torsion asymétrique de Si-O-C ₂ H ₅ |
| 1083 | Si-O | épaulement Si-O dans APTES |
| 1169 | Si-O | Torsion asymétrique Si-O dans APTES |
| 1376 | δ CH ₂ | Torsion asymétrique de CH ₂ dans Si-CH ₂ |
| 1441 | C-O-H | Torsion asymétrique de C-O-H des amides II |
| 1620 | δ NH ₂ | Torsion asymétrique de NH ₂ des amides II |
| 1698 | v CO | Torsion asymétrique de CO des amides I |
| 2851 | v _{as} CH ₃ | Elongation asymétrique de C-H dans CH ₃ |
| 2930 | v _s CH ₃ | Elongation symétrique de C-H dans CH ₃ |
| 3120-3350 | v _s NH ₂ ; v _{as} NH ₂ | Elongation asym et sym de N-H dans NH ₂ |
| 3000-3650 | v OH | Elongation asymétrique de O-H dans Si-OH |

Tout d'abord, la bande d'absorption à 950 cm^{-1} correspond à la torsion asymétrique de Si–O–C₂H₅ dans la molécule APTES. On note également d'autres empreintes du précurseur APTES à 1169 et à 1083 cm^{-1} correspondant à la bande de Si–O [97]. Le pic d'absorption à 1376 cm^{-1} est la signature des CH₂. La contribution à 1441 cm^{-1} est attribuée à la vibration de C–O–H. La bande NH₂ des amides primaires apparaît comme un épaulement à 1620 cm^{-1} du pic d'absorption à 1698 cm^{-1} [135]. Ce pic à 1698 cm^{-1} est plutôt attribué à la bande d'absorption de CO (amide I) qu'à la signature des cétones pures qui sortent souvent vers 1730 cm^{-1} [135]. On distingue mieux ces pics d'absorption en faisant une désomation des pics entre 800 et 1800 cm^{-1} (figure 99). Les vibrations à 2960 et 2896 cm^{-1} correspondent respectivement aux élongations asymétrique et symétrique de C–H dans CH₃ [100]. La large bande d'absorption entre 3120 – 3350 cm^{-1} est centrée à 3250 cm^{-1} est due à l'élongation asymétrique et symétrique de NH₂. En effet, les amides primaires sont représentés par deux fortes bandes d'absorption, c'est-à-dire une élongation asymétrique à 3340 – 3360 cm^{-1} et une élongation symétrique à 3170 – 3190 cm^{-1} [97]. Enfin, la très large bande centrée à 3500 cm^{-1} est attribuée à l'élongation asymétrique de OH [97].

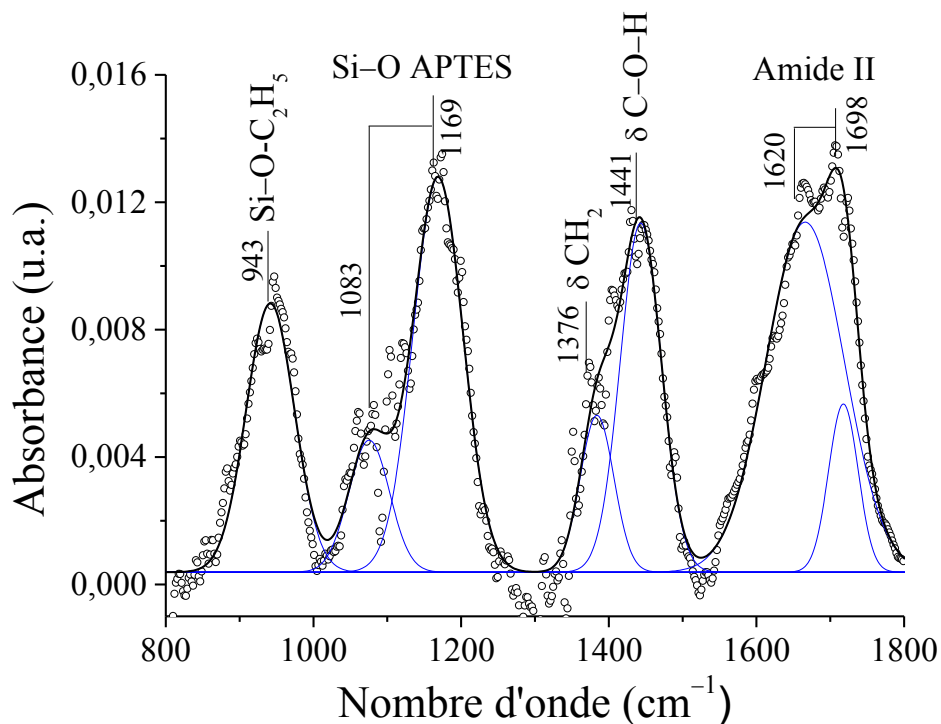


Figure 99 : Déconvolution des pics avec des profils Gaussiens entre 800 et 1800 cm^{-1}

En faisant maintenant des analyses FTIR sur les nanoparticules synthétisées avec des RC allant de 20 à 70% , on observe de fortes variations des bandes d'absorption (figure 100).

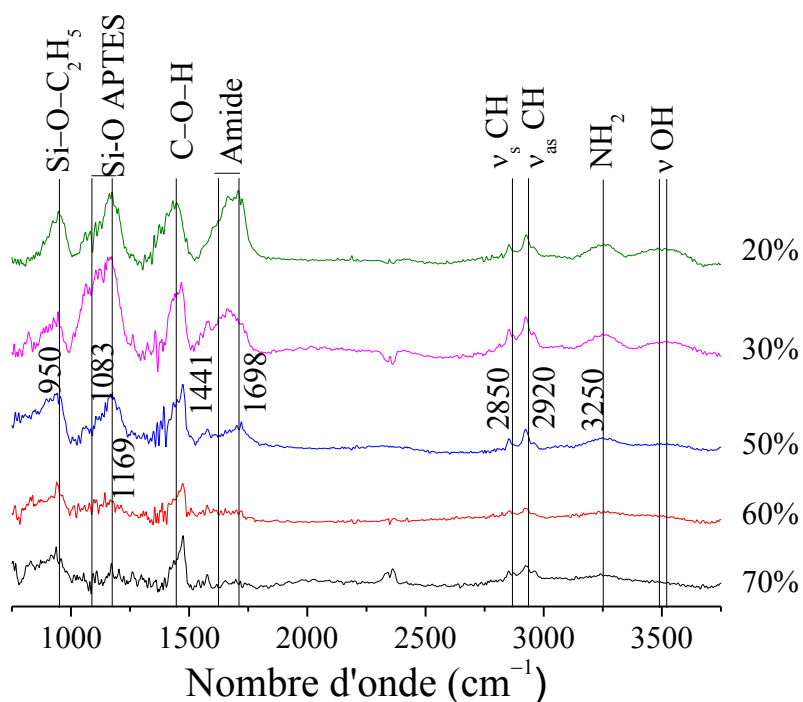


Figure 100 : Spectres FTIR des nanoparticules synthétisées avec des RC de 20, 30, 50, 60 et 70%. Domaine infrarouge (750-3750 cm^{-1}).

En ce qui concerne la composition, les nanoparticules sont assez similaires quel que soit le RC. En revanche, l'intensité des pics d'absorption change fortement.

En effet, la concentration en carbone devient de plus en plus faible mais reste non négligeable à 70 %, conduisant à des nanoparticules qui se composent essentiellement de liaisons de type Si-O-C.

IV.4.4-Analyse par XPS

Nous avons analysé aussi par XPS les nanoparticules synthétisées avec des RC de 20, 50 et 70% (figure 101). Les spectres XPS confirment les mêmes tendances qu'observées en FTIR. En effet, nous observons clairement la diminution du pic N1s lorsqu'on passe d'un RC de 20 à 70%. La présence d'azote est beaucoup plus marquée sur les nanoparticules synthétisées avec des RC de 20%. Puis au-delà de 50% le signal de ce pic devient bruité et on ne parvient plus à le désommer. Le pic N1s est ainsi dominé par la présence de liaison C-N à 400,1 eV. On y voit également la présence d'une faible contribution des liaisons N-O probablement due à l'oxydation de l'azote en contact avec l'air ambiant. Le pic O1s est caractérisé par 3 composantes à 533,5, 531,9 et 530,6 eV correspondant respectivement à C=O, O-H et O-Si. En revanche dans le pic Si2p, on trouve principalement la liaison Si-O-C à 101,9 eV et une faible contribution de SiO₂ apparaît sous forme d'un épaulement vers 103,6 eV. En ce qui

concerne le pic C1s, il convient de mentionner ici qu'aucune contribution importante des liaisons de type C=O attendue autour de 287 eV n'a été trouvée. En outre, la contribution relativement large à 287,7 eV contient probablement un mélange de liaisons O-C=O et N-C=O. Enfin, les pics à 285,6 et 284,6 eV correspondent respectivement aux liaisons C-(C, H) et C-O. Les résultats XPS confirment les données FTIR et attestent donc du caractère organique des nanoparticules à faible comme à fort rapport cyclique.

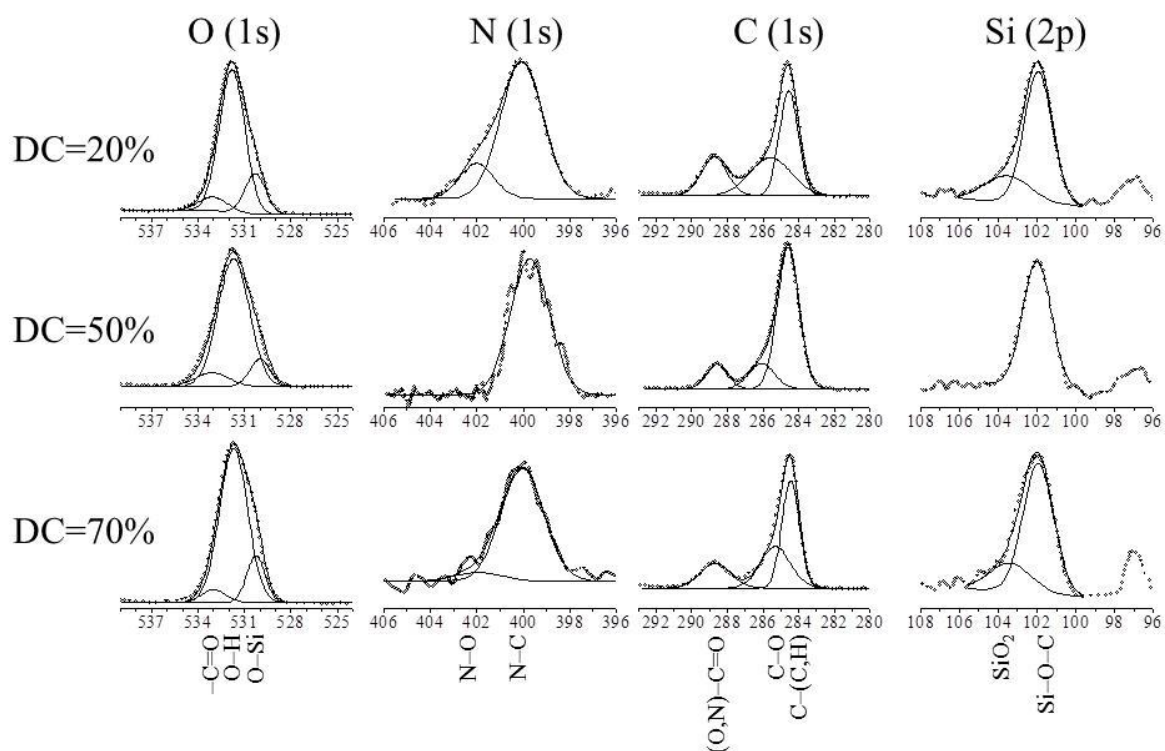


Figure 101 : Spectres XPS des nanoparticules synthétisées avec des RC de 20, 50 et 70% et recueillies sur un substrat en aluminium (pics : C1s, N1s, Si2p et O1s)

Les spectres FTIR montrent que les bandes d'absorption de C-O-H et de Si-O-C à 1441 cm^{-1} et à 950 cm^{-1} respectivement sont toujours présents quelle que soit la valeur du RC. Les contributions de Si-O à 1169 et à 1089 cm^{-1} diminuent fortement avec l'augmentation du RC. De toute évidence, l'environnement de C-Si \equiv O₃ présent dans l'APTES est fortement affecté. Aucune contribution intense n'est observée dans l'intervalle [1000-1200] cm^{-1} pour des RC élevés dans nos conditions, ce qui démontre que les nanoparticules synthétisées avec ces RC ne sont pas uniquement de type SiO₂. Elles disposent donc d'une chimie spécifique qui n'est pas celle des revêtements synthétisés au LIST dans un réacteur similaire au nôtre.

En résumé, les nanoparticules sont amorphes et leur structure est similaire à celle d'un polymère plasma possédant une structure siliciée. Les nanoparticules synthétisées avec des RC faibles ont une quantité importante de groupements amide. En ce qui concerne les

nanoparticules synthétisées avec des RC élevés, elles contiennent du carbone et ne ressemblent pas à des particules de type SiO₂.

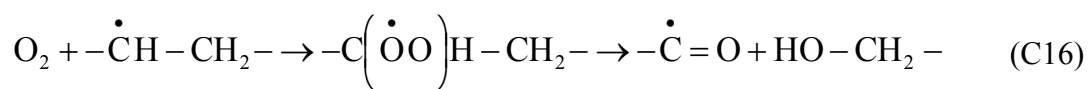
IV.4.5-Mécanismes mis en jeu dans la synthèse des nanoparticules

Comme décrit précédemment dans le § IV.3.1.3, la production des radicaux CN, CH et C₂H est très limitée. On n'observe aussi aucune liaison NO, ce qui montre que les groupements amine sont peu affectés par les atomes d'oxygène expliquant ainsi la formation des amides primaires dans les nanoparticules, en particulier celles synthétisées avec des RC faibles.

Les espèces actives responsables de la décomposition de l'APTES sont attribuées aux atomes d'oxygène. A notre connaissance, contrairement aux atomes d'oxygène, l'état singulet O₂(a¹Δ_g) n'a jamais été identifié comme une espèce réactive permettant la déshydrogénation de composés organosiliciés [136,137]. Des études de décomposition du TEOS [136,138] et de l'HMDSO [139,140] dans des post-décharges renforcent cette hypothèse.

Ainsi A. Wrobel *et al.* [136] ont montré, dans le cas de la décomposition du TEOS dans un plasma CVD d'oxygène, que la vitesse de croissance des films de silice est proportionnelle à la concentration des atomes d'oxygène dans le milieu. L'élimination d'atomes d'hydrogène de la molécule TEOS est une étape importante de la décomposition du précurseur. La constante de réaction globale K_O des atomes d'oxygène avec la molécule TEOS à la température ambiante est très différente selon les auteurs. Par exemple K_O est égale à 6.10⁻¹⁵ cm³.s⁻¹ selon T. Kawahara *et al.* [141], 4.10⁻¹⁴ cm³.s⁻¹ selon Janča *et al.* [140] et 4.10⁻¹³ cm³.s⁻¹ selon Sanogo et Zachariah [142]. De ce fait, ces valeurs sont peu utiles pour évaluer la réactivité des atomes d'oxygène vis-à-vis du TEOS, une molécule assez similaire à l'APTES. Levedakis *et al.* [138] ont utilisé quant-à-eux un plasma micro-ondes et ont comparé les concentrations des atomes d'oxygène avec les vitesses de dépôt correspondantes. Ils ont découvert que la réaction menant à la fabrication d'un dépôt de type SiO₂ est en grande partie contrôlée par la concentration des atomes d'oxygène. Enfin, Georg *et al.* [137] ont proposé que la principale explication de l'amélioration des films minces, de leur rugosité et de leur homogénéité, est l'élimination des composés carbohydrogénés dans l'HMDSO par des réactions d'oxydation par les atomes d'oxygène.

Ainsi, nous déduisons de la synthèse des bandes CO...OH (figure 98) et de la production de C=O à partir du précurseur et/ou de ses fragments qu'après l'abstraction de OH par les atomes d'oxygène O (processus C15), la molécule d'oxygène O₂ (quel que soit son état, y compris l'état singulet) réagit avec les radicaux formés pour produire un peroxyde capable de scinder la liaison des bandes C-C selon le mécanisme C16 :



Les autres processus chimiques ayant lieu entre les fragments de l'APTES et la post-décharge ne sont pas accessibles sans des mesures de FTIR résolues en temps. La description de ces processus nécessite de nouvelles expériences.

D'autre part, on assiste à des réactions entre de petits fragments de silicium encore attachés à des groupements contenant du carbone. Cela conduit à la synthèse de matériau de type polymère plasma. Comme le laissent entendre les études décrites précédemment, il est vraisemblable que les revêtements obtenus par le LIST soient plus oxydés que les nanoparticules que nous avons formées en raison de l'action spécifique des atomes d'oxygène. En raison de la grande surface des revêtements formés, il est probable que la gravure du carbone soit beaucoup plus efficace que celle ayant lieu sur une nanoparticule. Ainsi, la composition chimique varierait sensiblement et serait de type silice pour les revêtements à fort RC, tandis qu'elle resterait de type polymère plasma pour les nanoparticules.

IV.5. Conclusion

L'interaction entre l'APTES et la post-décharge Ar-O₂ en mode pulsé est caractérisée par la synthèse d'espèces stables comme OH, CO et CO₂ en phase gazeuse, principaux sous-produits révélés par les analyses FTIR *in situ*. Les analyses par SEO révèlent plutôt la production d'espèces émissives comme CH(A), CN(B) et OH(A).

Nous suggérons que les radicaux OH sont produits dans une première étape de déshydrogénation à partir de l'interaction entre l'APTES et les atomes d'oxygène O. Dans une deuxième étape, les radicaux OH sont oxydés par des molécules d'oxygène O₂ quel que soit leur état d'excitation. Les peroxydes ainsi formés se transforment en sous-produits et permettent de casser les liaisons C-C dans le précurseur.

Les nanoparticules synthétisées avec des RC faibles ont une composition comparable à celle du précurseur car l'oxydation du précurseur et de ses fragments par les atomes d'oxygène est limitée conduisant ainsi à une dissociation faible de l'APTES. Néanmoins, les groupements NH₂ initiaux sont fortement convertis en groupements amide.

Les nanoparticules synthétisées avec des RC élevés sont composées de fragments de silicium contenant du carbone et ne ressemblent pas à de la silice pure.

Ainsi, il s'avère que la conservation des amines primaires dans le précurseur est très difficile même dans des post-décharges en mode pulsé. Il s'avère que le comportement des atomes d'oxygène sur l'APTES n'est pas modifiable à souhait en jouant sur le rapport cyclique. Comme nous l'avons vu pour l'azote, qui attaque systématiquement le carbone de la molécule, l'oxygène attaque systématiquement l'hydrogène. On peut agir un peu sur la cinétique du processus, mais on ne peut pas modifier fondamentalement ce comportement. En ce sens, les plasmas directs pulsés sont probablement plus adaptés à cet objectif de rétention d'une fonction chimique donnée grâce aux collisions électroniques qui devraient offrir un contrôle plus efficace de la décomposition du précurseur en agissant sur les énergies des électrons. Ainsi, et contrairement à l'idée qui avait été présentée au début de ce travail, la formation d'un polymère plasma avec un fort niveau de rétention d'un groupement chimique donné est probablement plus aisée en plasma direct qu'en post-décharge.

Chapitre V
Etude de la cinétique de réaction de
l'acétylène dans une post-décharge
micro-ondes Ar-O₂

Chapitre V : Etude de la cinétique de réaction de l'acétylène dans une post-décharge micro-ondes Ar-O₂

La cinétique de réaction de l'acétylène (C₂H₂) dans les décharges à base d'oxygène est largement étudiée dans la littérature [143,144]. En effet, l'oxydation par l'oxygène atomique de l'acétylène est bien connue, notamment à haute température (nous verrons qu'à basse température, ce n'est pas forcément le cas) car elle joue un rôle central dans le domaine de la combustion. Du coup, le choix de ce précurseur doit nous permettre de mieux appréhender l'influence de l'hydrodynamique de notre réacteur sur les processus cinétiques que nous cherchons à étudier dans notre dispositif. Nous verrons que l'hydrodynamique joue en effet un rôle non négligeable sur les phénomènes mis en jeu.

Dans le présent chapitre, on étudiera donc spécifiquement la décomposition de C₂H₂ dans une post-décharge Ar-O₂. On visera à établir les conditions d'une étude fine des mécanismes d'interaction entre le précurseur (C₂H₂) et les espèces réactives présentes dans la post-décharge Ar-O₂. Dans un deuxième temps, l'étude sera axée sur la modélisation de l'écoulement au sein du réacteur (étude de l'hydrodynamique du gaz). Il s'agira de poser les bases d'une approche plus aboutie qui serait basée sur une résolution temporelle par FTIR.

V.1-Décomposition de C₂H₂ dans une post-décharge Ar-O₂

La post-décharge Ar-O₂ a été largement étudiée au chapitre IV, nous étudierons donc directement la décomposition de C₂H₂ dans cette post-décharge par les deux techniques principales utilisées dans cette thèse, à savoir la SEO et le FTIR.

V.1.1-Analyse par SEO

Comme dans le cas de la décomposition de l'APTES, une analyse par spectroscopie d'émission optique de la décomposition de C₂H₂ dans la post-décharge Ar-O₂ a été menée afin de détecter les espèces émissives créées lors de la réaction entre la post-décharge et les molécules d'acétylène. Cependant, le débit d'oxygène dans la post-décharge est divisé par 10 pour éviter une décomposition trop rapide de C₂H₂ (voir tableau 16).

Tableau 16: Conditions expérimentales retenues pour la décomposition de C₂H₂ dans Ar-O₂.

| Pression (mbar) | Puissance (W) | Q (Ar) (Nccm) | Q (O ₂) (Nccm) | Q(C ₂ H ₂) (Nccm) |
|--------------------|------------------|------------------|-------------------------------|---|
| 20 | 100 | 1050 | 10 | 3,4 |

Lorsqu'on introduit 3,4 Nccm de C₂H₂ dans l'écoulement de la post-décharge Ar-O₂ (figure 102), on observe clairement une zone de réaction avec une luminescence de couleur violette très intense en aval du point d'injection du précurseur C₂H₂.

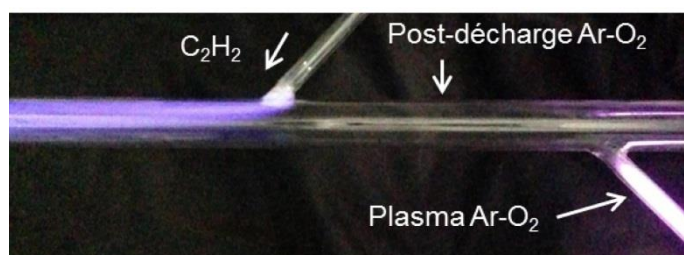


Figure 102 : Photographie de la zone d'injection de C₂H₂ dans une post-décharge Ar-O₂ (P = 20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O₂ = 10 Nccm, débit C₂H₂ = 3,4 Nccm).

La figure 103 montre le spectre global du mélange C₂H₂-Ar-O₂ mesuré à 10 cm en aval du point d'injection du précurseur.

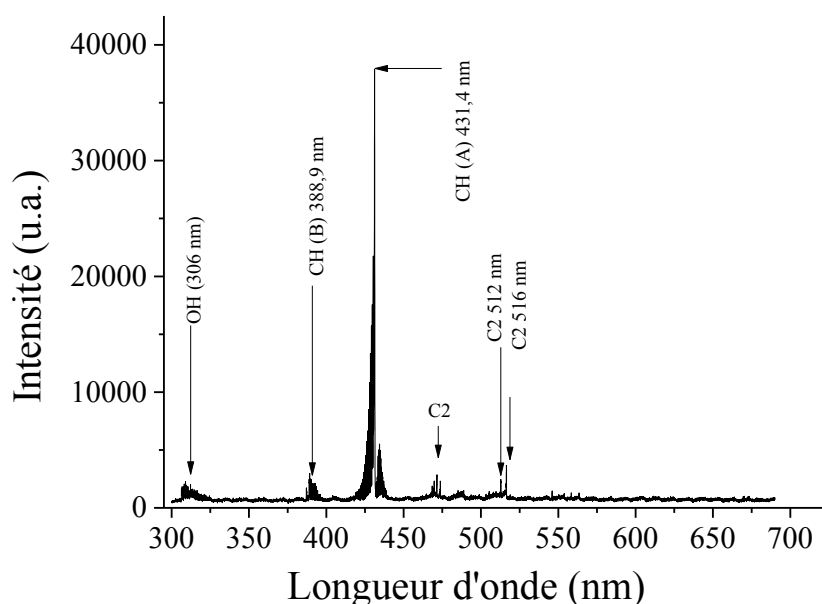


Figure 103 : Spectre d'émission optique de la post-décharge C₂H₂-Ar-O₂ mesuré à 10 cm du point d'injection du précurseur (réseau 1800 traits, P = 20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O₂ = 10 Nccm, débit C₂H₂ = 3,4 Nccm).

On remarque clairement sur ce spectre une émission intense vers 431 nm attribuée à $\text{CH}(A^2\Delta_g, v'=0 \rightarrow X^2\Pi_u, v''=0)$, ainsi que la présence de pics moins intenses tels que $\text{OH}(A^2\Sigma^+, v'=0 \rightarrow X^2\Pi, v''=0)$ à 306 nm, $\text{CH}(B^2\Delta_g, v'=0 \rightarrow X^2\Pi_u, v''=0)$ et les principales têtes de bandes du système de Swan : $\text{C}_2(A^3\Pi_g, v'=0 \rightarrow X^3\Pi_u, v''=0)$ à 516,5 nm et $\text{C}_2(A^3\Pi_g, v'=1 \rightarrow X^3\Pi_u, v''=1)$ à 512,9 nm.

V.1.1.1-Origine des espèces CH(A), CH(B), OH et C₂

V.1.1.1.1-Chimiluminescence de CH(A)

L'origine de la bande de chimiluminescence de CH(A) (figure 104) est bien détaillé dans le chapitre IV, § IV.3.1.3.1.

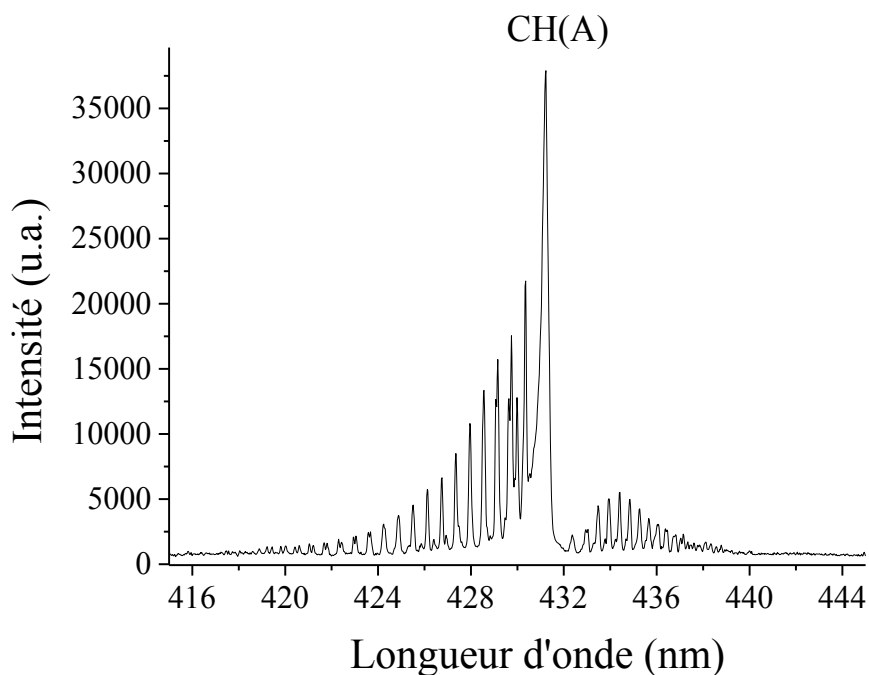
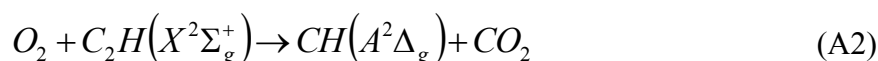
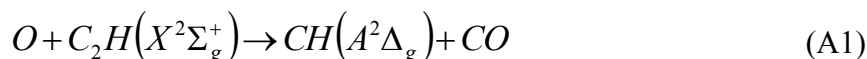


Figure 104 : Spectre de la bande d'émission de CH(A).

Les principales réactions de création et de disparition de CH(A) sont rappelées ici:



A l'AEQS, on aura donc :

$$[CH(A)] = \frac{k_{A1}[O][C_2H] + k_{A2}[O_2][C_2H]}{\sum_M k_{A4}[M] + \nu_{A3}} \quad (83)$$

Cependant, on ne dispose pas de donnée sur la concentration de $[C_2H]$. Par conséquent, pour calculer la concentration de $[CH(A)]$, nous avons utilisé la méthode de calibration absolue réalisée dans le chapitre III et on trouve une valeur de l'ordre $1,4 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$. Avec cette valeur de la concentration, on déduit directement la concentration des radicaux $[C_2H]$:

$$[C_2H] = \frac{\left(\sum_M k_{A4}[M] + \nu_{E13} \right) [CH(A)]}{k_{C9}[O] + k_{C10}[O_2]} \quad (83)$$

On trouve une concentration de $[C_2H]$ de l'ordre de $2,9 \pm 3,0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$.

V.1.1.1.2-Chimiluminescence de CH(B)

En ce qui concerne la luminescence de CH(B) (figure 105), il apparaît chez Elsamra *et al.* [126] qu'elle résulte des mêmes processus que celle de CH(A), ces auteurs observant un rapport 20 typique entre les intensités des deux systèmes émissifs. Dans notre cas, on obtient un rapport de 12 (voir figure 103) lorsque le temps varie de $\sim 2,5$ ms à ~ 10 ms et ayant suivi non pas la concentration moyenne dans une tranche de fluide, mais ce qui semble être le maximum d'intensité d'émission.

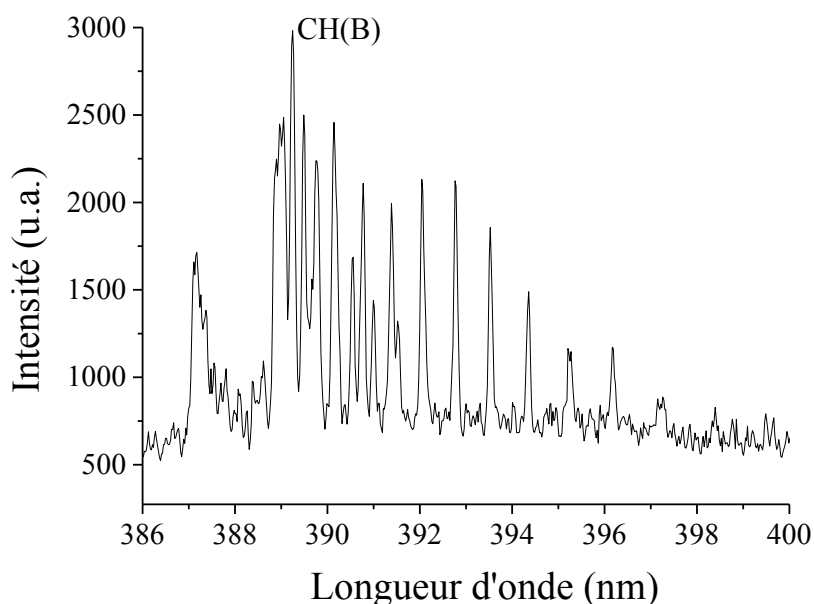
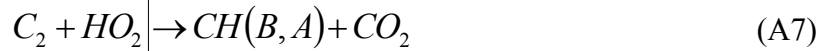


Figure 105 : Spectre de la bande d'émission de CH(B).

Les mécanismes suivants sont à considérer pour la création de CH(B):



La concentration de CH(B) trouvée dans nos conditions est de l'ordre de $4,1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$.

V.1.1.1.3-Chimiluminescence de OH(A)

L'origine de la bande de chimiluminescence de OH (figure 106) est claire.

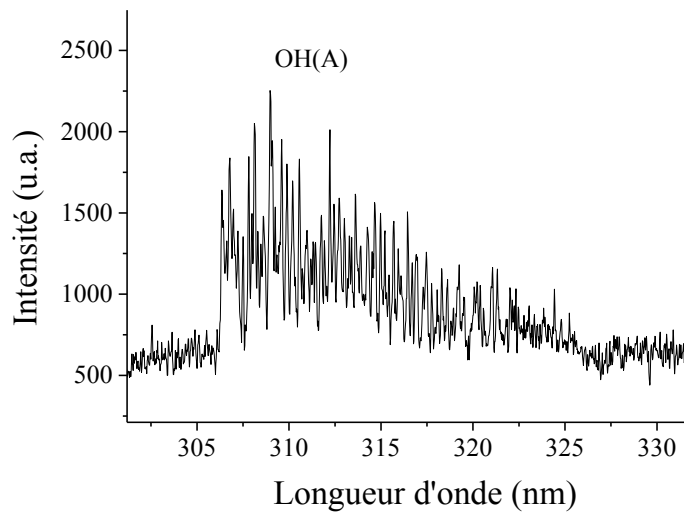
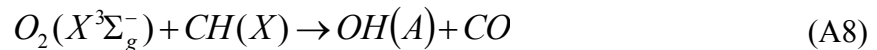


Figure 106 : Spectre de la bande d'émission de OH(A).

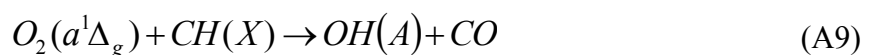
Elle est attribuée à la réaction A8 qui est un branchement particulier de la réaction entre O_2 et CH. Pour une température comprise entre 296 et 511 K, Carl *et al.* [145] :



donnent pour cette gamme de température :

$$k_{A8} = 1.06 \times 10^{-13} \exp\left(-\frac{84}{T(K)}\right)$$

Soit à 300 K, $k_{A8} = 8,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Il est intéressant de noter ici que ces auteurs suggèrent que la réaction A9:



doit conduire à une distribution rotationnelle de la transition OH(A-X) très différente de la précédente (A8).

La cinétique de OH(A) est alors liée aux mécanismes de quenching et d'émission spontanée suivants :



où M = C₂H₂ ou O₂ (le quenching par Ar étant beaucoup moins efficace que celui par O₂ : $k_{A10}^{Ar} = 8,8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [146]). Les constantes de quenching par ces espèces sont respectivement de $k_{A10}^{C_2H_2} = 3,3 \times 10^{-10}$ et $k_{A10}^{O_2} = 8,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [147]. Pour l'émission spontanée, on a :



On ne retient ici que le niveau vibrationnel $v'=0$. On a $\nu_{A11} = 800 \text{ ns}$ [146].

$$\text{A l'AEQS, on aura donc : } [OH(A)] = \frac{k_{A9}[O_2][CH(X)]}{\sum_M k_{A10}[M] + \nu_{A11}}$$

Par calibration absolue, on obtient $[OH(A)] = 1,7 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$.

V.1.1.1.4-Chimiluminescence de C₂

La chimiluminescence observée de C₂ est bien celle du système de Swan : C₂($A^3 \Pi_g, v' \rightarrow X^3 \Pi_u, v''$) (figure 107).

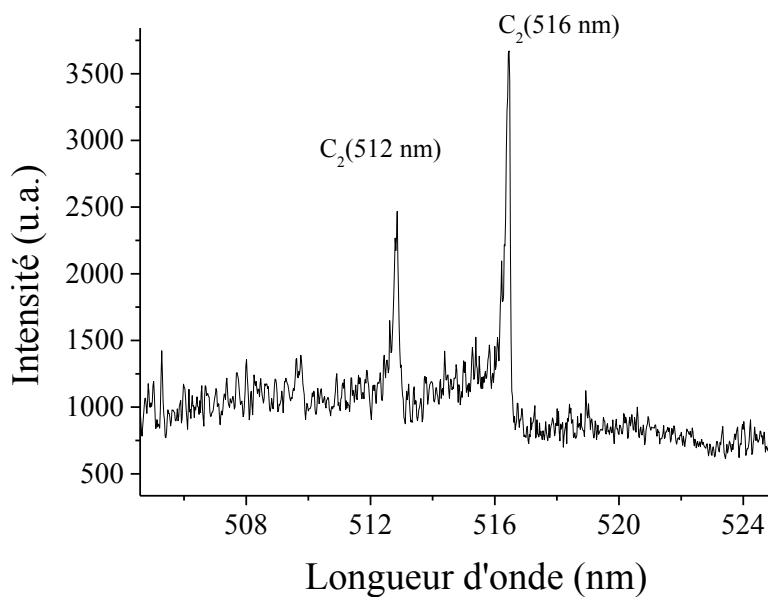


Figure 107 : Spectre des bandes d'émission du système de Swan de C₂ à 512 et à 516 nm.

L'étude la plus aboutie à ce jour sur le sujet est celle de Smith *et al.* [148]. Ces auteurs proposent une formation des états excités de C_2 par les deux processus suivants :



Le premier mécanisme (A12) est évoqué dans les travaux de Williams *et al.* [149], mais correspond au processus global de formation de C_2 et non des seuls états excités. Ces auteurs proposent $k_{A12} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Le second processus (A13) est évoqué par Savadatti *et al.* [150] comme source possible du système de Swan. Smith *et al.* [148] établissent $k_{A12} = 4.0 \times 10^{-12}$ et $k_{A13} = 7.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Pour les processus de désexcitation de C_2 on a :



Ces auteurs déterminent la constante de quenching $k_{A15} = 8.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et prennent $v_{A14} = 1.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

A partir de là, il faut se doter d'un modèle cohérent de production de C , C_2 et C_3 . Un tel modèle a été proposé par [148] à haute température, mais souffre de nombreuses hypothèses. La plupart des constantes cinétiques qui ont été utilisées ont été estimées. Même si les mécanismes globaux semblent cerner correctement la production de C_2^* , il est délicat de considérer ce modèle comme fiable, surtout à basse température. A ce stade, nous ne chercherons pas à reproduire la luminescence de C_2 . Marques *et al.* [151] se sont aussi intéressés à ce problème, mais leur approche est clairement insuffisante.

On trouve pour la concentration de C_2 (512 nm) et C_2 (516 nm) les valeurs de **$1,7 \times 10^7$ et $1,4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$** respectivement.

Comparons les valeurs des concentrations obtenues avec celles mesurées par Nau *et al.* [152] à 50 mbar et $\sim 2000 \text{ K}$ pour les états OH(A), CH(A), C_2 et CH(B). Ils obtiennent des valeurs de l'ordre de $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ pour les 3 premiers états et de $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ pour le dernier. On constate que ces résultats sont du même ordre de grandeur pour OH(A) et C_2 que ceux mesurés expérimentalement dans cette étude. En revanche pour CH(A) et CH(B), il y a une différence d'un ordre de grandeur avec les valeurs de [152].

V.1.1.2-Estimation de la température du gaz

A partir des spectres rotationnels des espèces identifiées, on peut estimer la température de la phase gazeuse lors de la réaction entre la post-décharge et le précurseur C_2H_2 . Pour cela, nous avons choisi les spectres rotationnels de CH(A) et de CH(B) car ce sont les plus intenses et les mieux définis.

V.1.1.2.1-Cas du spectre rotationnel de CH(A)

Les données théoriques des transitions $CH(A^2\Delta_g, v'=0 \rightarrow X^2\Pi_u, v''=0)$ utilisées pour la détermination de la température rotationnelle sont celles se trouvant dans la base de données de Specair [34]. La procédure d'optimisation est la même que celle utilisée pour l'obtention des températures rotationnelles de $O_2(b)$ et de $OH(A)$ (voir chapitre IV). La figure 108 présente le spectre d'émission de CH(A) ainsi que le spectre théorique simulé.

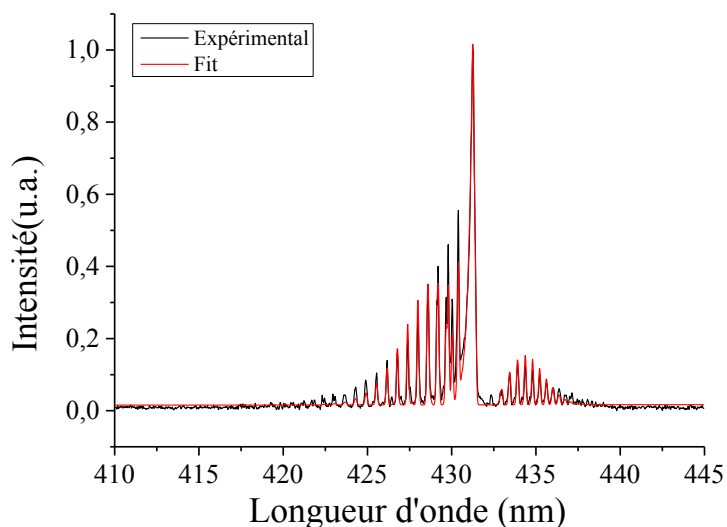


Figure 108 : Comparaison entre un spectre simulé et un spectre expérimental de la bande d'émission de CH(A).

La procédure d'optimisation donne une température rotationnelle de 750 ± 30 K. La température élevée peut être expliquée par les différences entre le spectre expérimental et le spectre calculé, surtout pour les hauts niveaux d'énergies. Ce résultat laisse supposer qu'il existe deux températures rotationnelles différentes.

En faisant la simulation avec deux températures (figure 109), on obtient effectivement une interpolation bien meilleure entre les deux spectres. Toutefois, les deux valeurs de température restent élevées ($T_{rot1} = 637$ et $T_{rot2} = 2074$ K) et ne correspondent pas à la

température de notre gaz (typiquement inférieure à 500 K), parce que les mesures faites par un thermocouple sur la face externe du tube donne des températures aux alentours de 350 K.

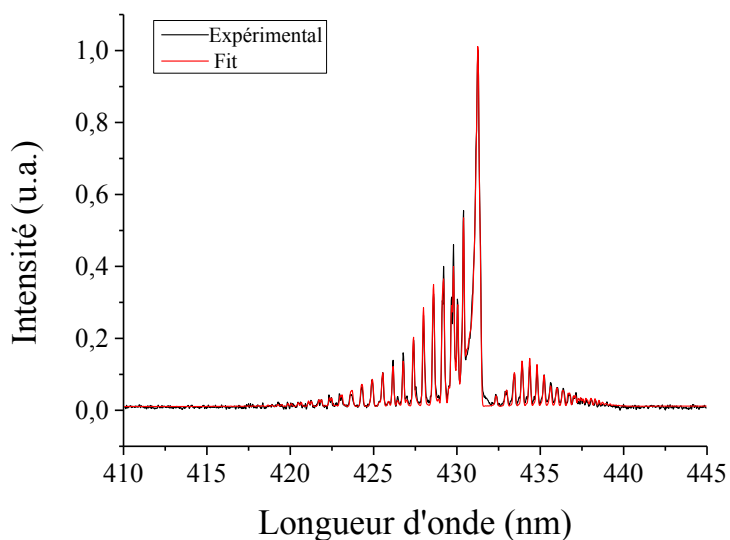


Figure 109 : Comparaison d'un spectre simulé à deux températures et d'un spectre expérimental de la bande d'émission de CH(A).

V.1.1.2.2- Cas du spectre rotationnel de CH(B)

En faisant la simulation cette fois-ci du spectre rotationnel de CH(B), on parvient à obtenir un accord très satisfaisant entre le spectre théorique et le spectre expérimental (voir figure 110). Dans ce cas, la température rotationnelle simulée est de 450 ± 30 K. Ce résultat est plus conforme aux températures relevées sur la face externe du réacteur. Dans le cas de CH(B), la température rotationnelle semble donc être en équilibre avec la température du gaz. On verra cependant ultérieurement, qu'elle reste sujette à discussion.

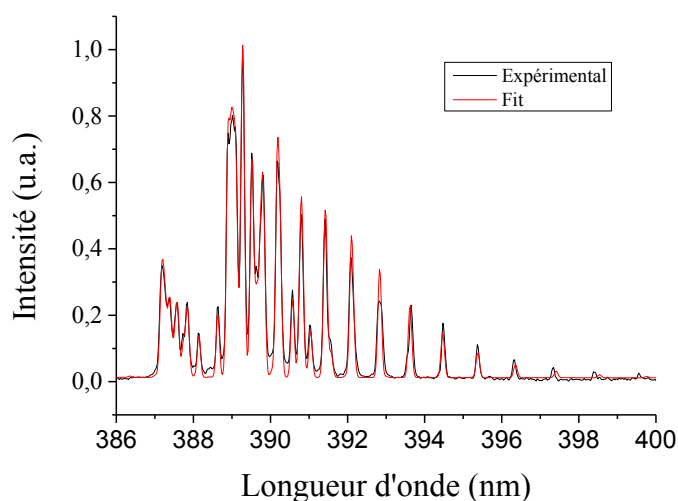


Figure 110 : Comparaison entre le spectre simulé à $T = 450$ K et le spectre expérimental de la bande d'émission de CH (B).

V.1.1.3-Discussion sur la structure rotationnelle des transitions de CH(A) et CH(B)

La structure rotationnelle de la transition CH(A) est singulière (figure 108). En effet, le quenching par différentes espèces dépend du niveau rotationnel et le processus est d'autant moins efficace que le niveau augmente ou que la température baisse, comme cela a été observé par plusieurs auteurs mais à haute température.

D'après Couris *et al.* [153], il ne faudrait pas prendre en compte les niveaux inférieurs à $N'=7$ de CH(A, $v'=0-X$) en raison de la superposition des transitions avec celles de la bande ($v'=1, v''=1$) et même ($v'=2, v''=2$) à hauteur de 10% environ (figure 111).

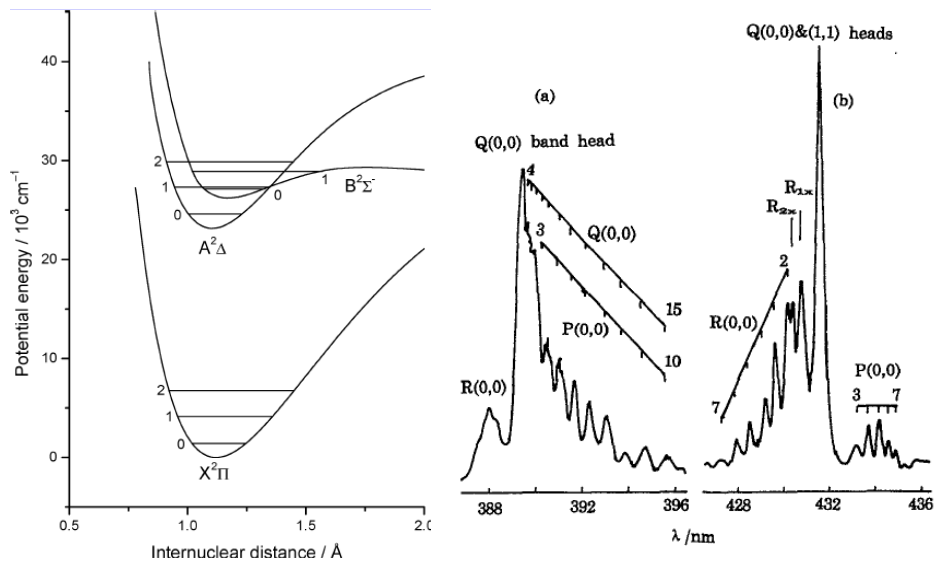


Figure 111 : A gauche : diagramme d'énergie de CH [154]. A droite : Spectres indexés des transitions étudiées [127].

On voit clairement sur la figure 112, la présence de deux types de températures. Ces auteurs attribuent le changement de pente à un recouvrement avec la bande ($v'=1, v''=1$).

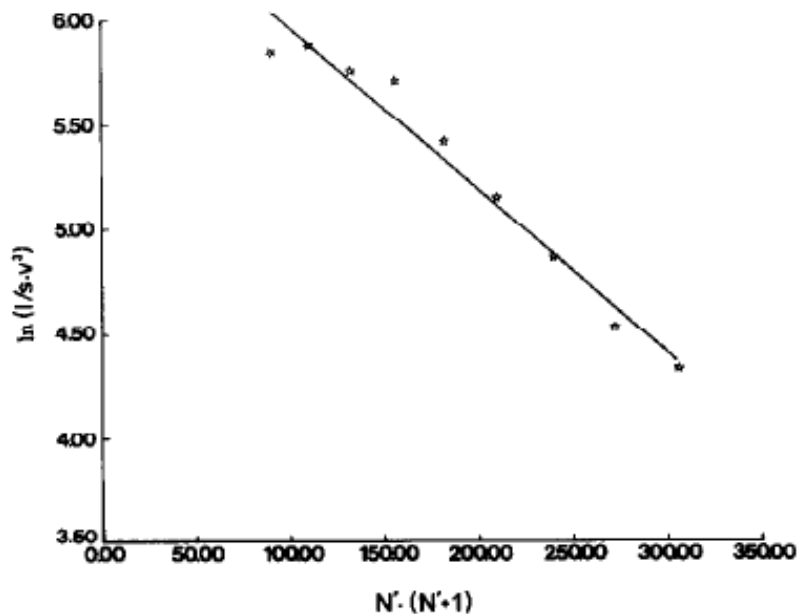


Figure 112 : Tracé de Boltzmann d'après Couris *et al.* [153]

Il est donc possible qu'il n'y ait qu'une température de CH(A) si l'explication de Couris *et al.* [153] s'applique dans nos mesures. CH(A) serait donc produit chaud, la température basse

issue du spectre étant due à une contribution supplémentaire d'autres bandes non prises en compte.

Pour CH(B), le problème est différent. L'influence des probabilités de transition rotationnelle est importante pour le système (B-X), contrairement au système (A-X) (la probabilité de transition radiative est sensiblement constante et de l'ordre de 540 ns). Les travaux les plus complets sont ceux de Luque *et al.* [155] qui fournissent les coefficients d'Einstein de l'état B, niveau rotationnel par niveau rotationnel, ceux-ci variant avec le nombre quantique rotationnel. Il s'agit de la transition ($v'=0, v''=0$) vers 388,9 nm pour laquelle on fournit ici les données obtenues dans le tableau 17.

Tableau 17 : Coefficients d'Einstein de la transition CH(B-X) ($v'=0, v''=0$) [155].

TABLE IV. Einstein emission coefficients (in s^{-1}) for the transition CH $B-X$ (0,0) using the *ab initio* electronic transition moment by van Dishoeck.¹¹

| N'' | P_1 | P_2 | Q_1 | Q_2 | R_1 | R_2 | O_{12} | Q_{12} | P_{12} | R_{21} | Q_{21} | S_{21} |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 1.845E+06 | 0.000E+00 | 1.376E+06 | 9.902E+05 | 3.687E+05 | 2.478E+05 | 0.000E+00 | 2.475E+05 | 9.896E+05 | 6.632E+03 | 1.348E+05 | 2.626E+04 |
| 2 | 1.289E+06 | 1.833E+06 | 1.432E+06 | 1.372E+06 | 4.613E+05 | 3.685E+05 | 1.290E+05 | 2.686E+04 | 7.545E+03 | 1.121E+03 | 3.864E+04 | 1.351E+04 |
| 3 | 1.098E+06 | 1.280E+06 | 1.442E+06 | 1.424E+06 | 5.139E+05 | 4.591E+05 | 3.682E+04 | 1.372E+04 | 1.359E+03 | 3.274E+02 | 1.804E+04 | 8.272E+03 |
| 4 | 9.969E+05 | 1.087E+06 | 1.438E+06 | 1.430E+06 | 5.460E+05 | 5.099E+05 | 1.710E+04 | 8.347E+03 | 4.229E+02 | 1.260E+02 | 1.037E+04 | 5.575E+03 |
| 5 | 9.315E+05 | 9.852E+05 | 1.427E+06 | 1.423E+06 | 5.657E+05 | 5.402E+05 | 9.772E+03 | 5.593E+03 | 1.736E+02 | 5.738E+01 | 6.688E+03 | 3.997E+03 |
| 6 | 8.832E+05 | 9.185E+05 | 1.410E+06 | 1.408E+06 | 5.769E+05 | 5.581E+05 | 6.269E+03 | 3.988E+03 | 8.431E+01 | 2.926E+01 | 4.643E+03 | 2.992E+03 |
| 7 | 8.439E+05 | 8.687E+05 | 1.389E+06 | 1.387E+06 | 5.819E+05 | 5.675E+05 | 4.327E+03 | 2.969E+03 | 4.588E+01 | 1.620E+01 | 3.389E+03 | 2.312E+03 |
| 8 | 8.096E+05 | 8.279E+05 | 1.363E+06 | 1.362E+06 | 5.819E+05 | 5.706E+05 | 3.141E+03 | 2.282E+03 | 2.711E+01 | 9.475E+00 | 2.564E+03 | 1.828E+03 |
| 9 | 7.783E+05 | 7.922E+05 | 1.334E+06 | 1.334E+06 | 5.777E+05 | 5.687E+05 | 2.364E+03 | 1.796E+03 | 1.697E+01 | 5.859E+00 | 1.994E+03 | 1.473E+03 |
| 10 | 7.484E+05 | 7.593E+05 | 1.301E+06 | 1.301E+06 | 5.699E+05 | 5.626E+05 | 1.828E+03 | 1.439E+03 | 1.120E+01 | 3.703E+00 | 1.582E+03 | 1.203E+03 |
| 11 | 7.193E+05 | 7.279E+05 | 1.265E+06 | 1.265E+06 | 5.588E+05 | 5.528E+05 | 1.443E+03 | 1.170E+03 | 7.608E+00 | 2.415E+00 | 1.275E+03 | 9.926E+02 |
| 12 | 6.902E+05 | 6.972E+05 | 1.225E+06 | 1.224E+06 | 5.446E+05 | 5.396E+05 | 1.158E+03 | 9.610E+02 | 5.337E+00 | 1.662E+00 | 1.041E+03 | 8.259E+02 |
| 13 | 6.607E+05 | 6.665E+05 | 1.180E+06 | 1.180E+06 | 5.274E+05 | 5.232E+05 | 9.400E+02 | 7.961E+02 | 3.884E+00 | 1.146E+00 | 8.571E+02 | 6.909E+02 |
| 14 | 6.307E+05 | 6.354E+05 | 1.132E+06 | 1.132E+06 | 5.072E+05 | 5.038E+05 | 7.704E+02 | 6.633E+02 | 2.860E+00 | 0.762E+00 | 7.105E+02 | 5.800E+02 |
| 15 | 5.997E+05 | 6.036E+05 | 1.080E+06 | 1.080E+06 | 4.481E+05 | 4.812E+05 | 6.358E+02 | 5.547E+02 | 2.101E+00 | 0.544E+00 | 5.916E+02 | 4.875E+02 |
| 16 | 5.676E+05 | 5.709E+05 | 1.023E+06 | 1.023E+06 | 4.583E+05 | 4.559E+05 | 5.271E+02 | 4.645E+02 | 1.597E+00 | 0.384E+00 | 4.935E+02 | 4.096E+02 |
| 17 | 5.340E+05 | 5.368E+05 | 9.624E+05 | 9.625E+05 | 4.299E+05 | 4.278E+05 | 4.379E+02 | 3.890E+02 | 1.216E+00 | 0.262E+00 | 4.118E+02 | 3.433E+02 |
| 18 | 4.993E+05 | 5.016E+05 | 8.977E+05 | 8.977E+05 | 3.990E+05 | 3.973E+05 | 3.641E+02 | 3.251E+02 | 0.922E+00 | 0.204E+00 | 3.431E+02 | 2.864E+02 |

La durée de vie radiative change donc entre les niveaux 1 et typiquement 14-15 au-delà desquels la molécule subit une pré dissociation (voir figure 113).

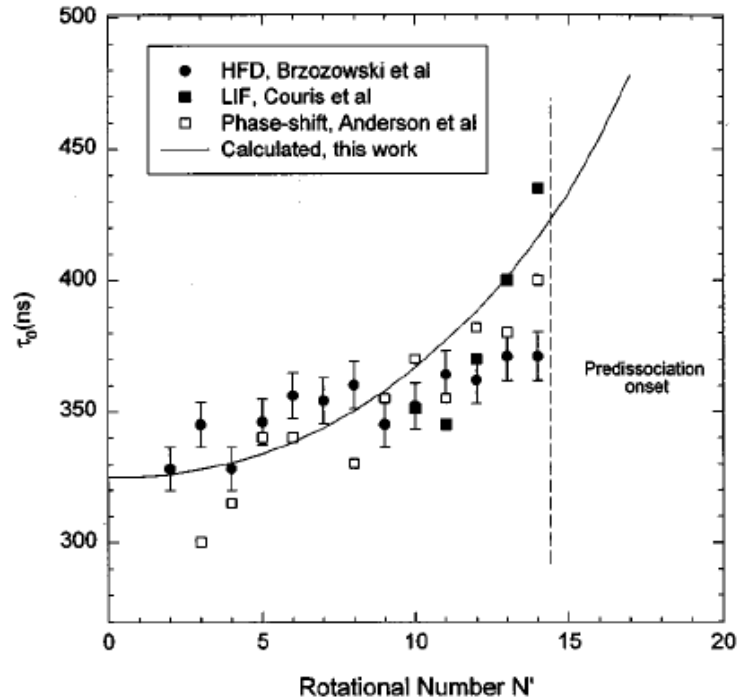


Figure 113 : Durée de vie radiative en fonction des niveaux rotationnels [155].

Il est donc possible que la température trouvée dans le cas du spectre rotationnel de CH(B) soit surestimée (450 K au lieu de 350 K attendu) si le bon jeu de paramètres de transitions radiatives n'a pas été pris en compte.

V.1.1.4-Evolution des espèces en fonction du débit d'oxygène

Pour connaître l'influence du débit d'oxygène sur le comportement des espèces, nous avons fait évoluer ce dernier en maintenant tous les autres paramètres constants. Les mesures ont été faites à 10 cm en aval du point d'injection du précurseur C_2H_2 . La figure 114 montre l'évolution de la concentration des espèces en fonction du débit d'oxygène.

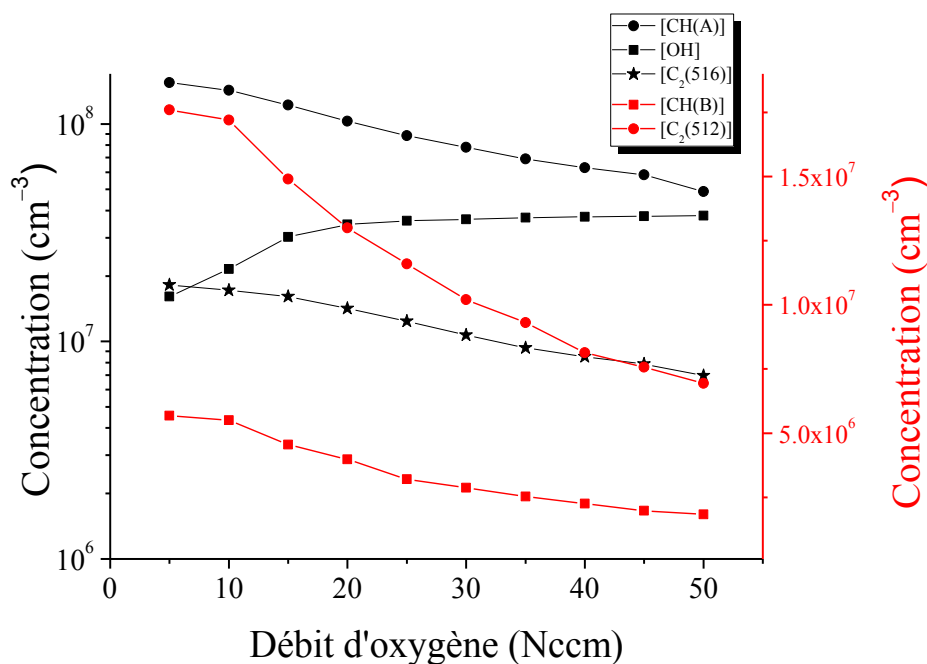


Figure 114 : Évolution de la concentration des espèces en fonction du débit d'oxygène mesuré à 10 cm en aval du précurseur (P = 20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit C₂H₂ = 3,4 Nccm).

Toutes les espèces (CH(A), CH(B), C₂) à l'exception de OH diminuent avec l'augmentation du débit d'oxygène. OH augmente avec le débit d'oxygène jusqu'à un débit de 25 Nccm, puis il reste constant au-delà. L'augmentation du débit d'oxygène favorise la décomposition de C₂H₂ et la formation de précurseurs intermédiaires comme CH_x et C₂ par exemple. L'oxygène (atomique ou moléculaire) réagit avec ces précurseurs intermédiaires pour former des espèces oxygénées comme CO, CO₂ et OH (réactions d'oxydation). Toutefois, dans les spectres d'émission optique, on ne détecte pas les transitions de CO. Il se peut que cette molécule se trouve à l'état fondamental. Pour vérifier ce point, il est nécessaire d'effectuer des analyses complémentaires par FTIR pour caractériser les molécules à l'état fondamental.

V.1.2-Analyse par FTIR

Pour distinguer le précurseur (C₂H₂) des produits de réaction, un spectre FTIR de référence est acquis en acétylène pur (voir figure 115).

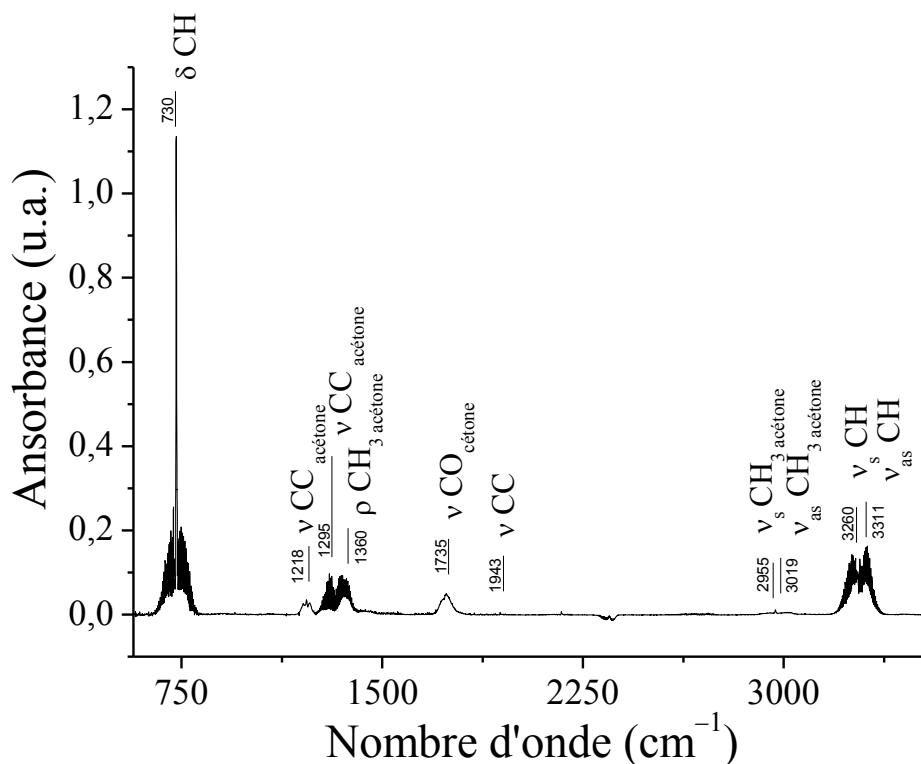


Figure 115 : Spectre FTIR de C_2H_2 pur (résolution 2 cm^{-1} , $P = 20\text{ mbar}$).

Le tableau 18 regroupe les liaisons présentes dans le spectre de C_2H_2 pur. On constate la présence des liaisons de l'acétone. La présence d'acétone dans l'acétylène pur est liée à des questions de sécurité du fait de l'instabilité de l'acétylène. L'acétone est utilisée pour le transport et le stockage de l'acétylène : l'acétylène est généralement mélangé avec un solvant comme l'acétone pour maintenir une faible pression dans la bouteille.

Tableau 18 : Liaisons présentes dans le spectre FTIR de C₂H₂ pur [156].

| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Espèces | Mode de vibration |
|-----------------------------------|---------------------------|--|
| 3311 | CH | Elongation asymétrique de C–H dans C ₂ H ₂ |
| 3260 | CH | Elongation symétrique de C–H dans C ₂ H ₂ |
| 3019 | CH ₃ (acétone) | Elongation asymétrique de C–H dans CH ₃ |
| 2937 | CH ₃ (acétone) | Elongation symétrique de C–H dans CH ₃ |
| 1950 | CC | Elongation asymétrique de CC dans C ₂ H ₂ |
| 1735 | CO (acétone) | Elongation asymétrique de CO dans C ₃ H ₆ O |
| 1360 | CH ₃ (acétone) | Rotation asymétrique de CH ₃ dans C ₃ H ₆ O |
| 1295 | CC | Elongation asymétrique de CC dans C ₃ H ₆ O |
| 1218 | CC | Elongation symétrique de CC dans C ₃ H ₆ O |
| 730 | CH | Torsion asymétrique de C–H dans C ₂ H ₂ |

Intéressons-nous maintenant à la décomposition de C₂H₂ dans la post-décharge Ar–O₂. Les figures 116 et 117 présentent l'évolution du spectre FTIR lorsqu'on introduit 3,4 Nccm du précurseur C₂H₂ dans l'écoulement de la post-décharge.

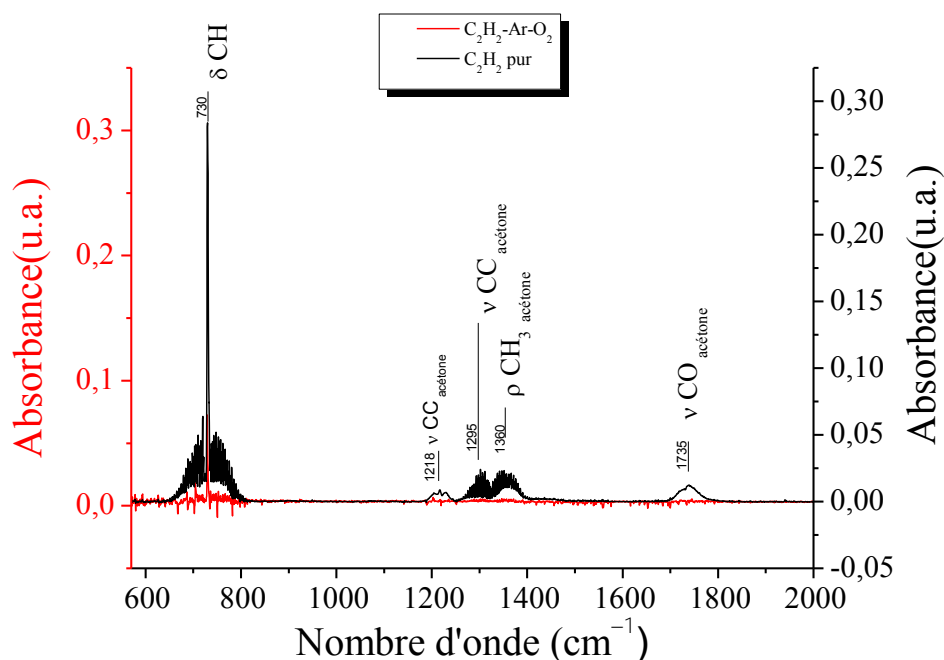


Figure 116 : Spectres infrarouge du mélange C₂H₂-Ar-O₂ (courbe rouge) et de C₂H₂ pur (courbe noire), entre 600 et 2000 cm⁻¹ (résolution 2 cm⁻¹, P = 20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O₂ = 10 Nccm, débit C₂H₂ = 3,4 Nccm).

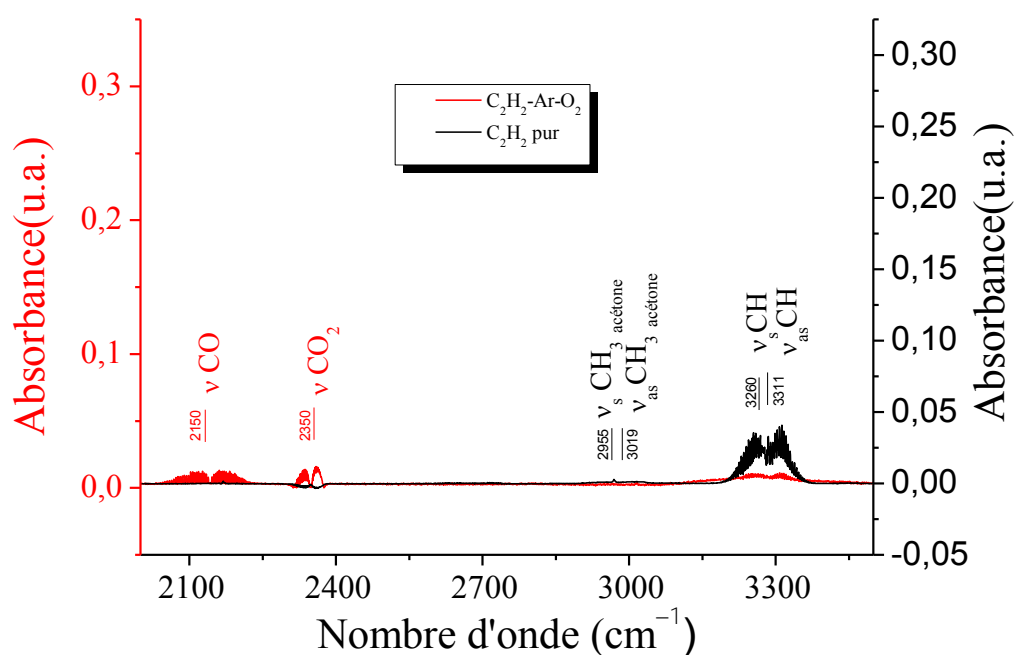


Figure 117 : Spectres infrarouge du mélange C_2H_2 -Ar- O_2 (courbe rouge) et de C_2H_2 pur (courbe noire), entre 2000 et 3500 cm^{-1} (résolution 2 cm^{-1} , P = 20 mbar, $P_w = 100$ W, débit Ar = 1050 Nccm, débit $O_2 = 10$ Nccm, débit $C_2H_2 = 3,4$ Nccm).

En présence de la post-décharge Ar- O_2 , on constate l'apparition de nouvelles bandes d'absorption telles que CO et CO_2 à 2150 et 2350 cm^{-1} respectivement. En revanche les pics caractéristiques de l'acétone (impuretés) disparaissent. Les pics caractéristiques de C_2H_2 ($CH_{stretch}$ et CH_{bend}) sont fortement dissociés mais restent bien visibles sur le spectre. Cette analyse confirme la production de CO et de CO_2 dans leur état fondamental. Ces molécules sont formées par des réactions d'oxydation entre précurseurs intermédiaires (CH_x , C_2) et atomes/molécules d'oxygène. Cela justifie la forte diminution des pics caractéristiques de C_2H_2 .

V.1.2.1-Effet du débit d'oxygène sur les pics d'absorption

Comme dans le cas de l'analyse par SEO, nous avons également étudié l'influence du débit d'oxygène sur le comportement des pics d'absorption. La figure 118 présente les 3 spectres FTIR du mélange C_2H_2 -Ar- O_2 réalisés à différents débits d'oxygène, en maintenant les autres paramètres constants.

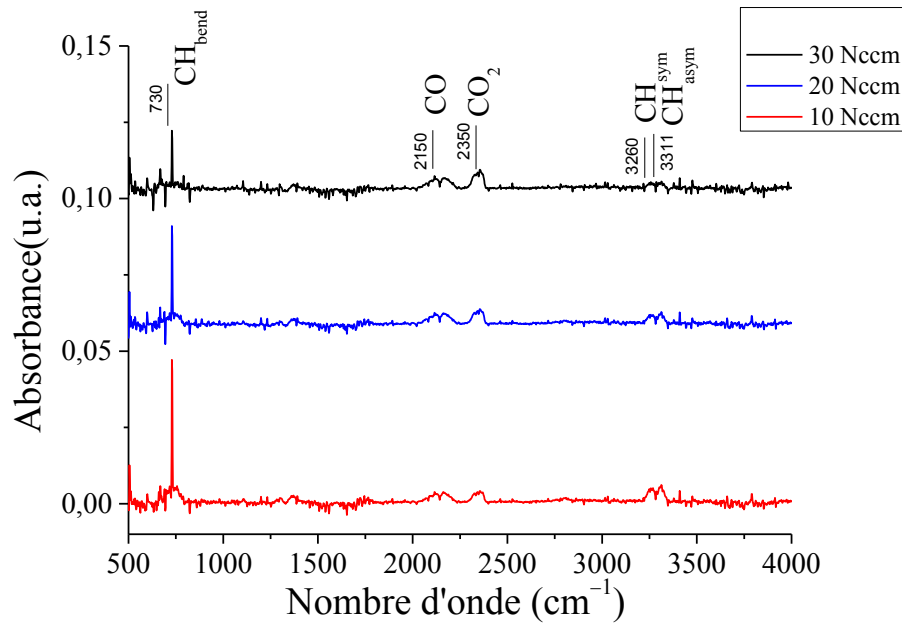


Figure 118 : Evolution des spectres FTIR du mélange C_2H_2 -Ar- O_2 en fonction du débit d'oxygène (résolution 4 cm^{-1} , $P = 20\text{ mbar}$, $P_w = 100\text{ W}$, débit Ar = 1050 Nccm, débit $C_2H_2 = 3,4\text{ Nccm}$).

L'augmentation des produits de réaction (CO et CO_2) et la diminution des pics caractéristiques du précurseur C_2H_2 (CH_{bend} et CH_{stretch}) (figure 119) correspondent à une augmentation de la dissociation de C_2H_2 dans la post-décharge Ar- O_2 .

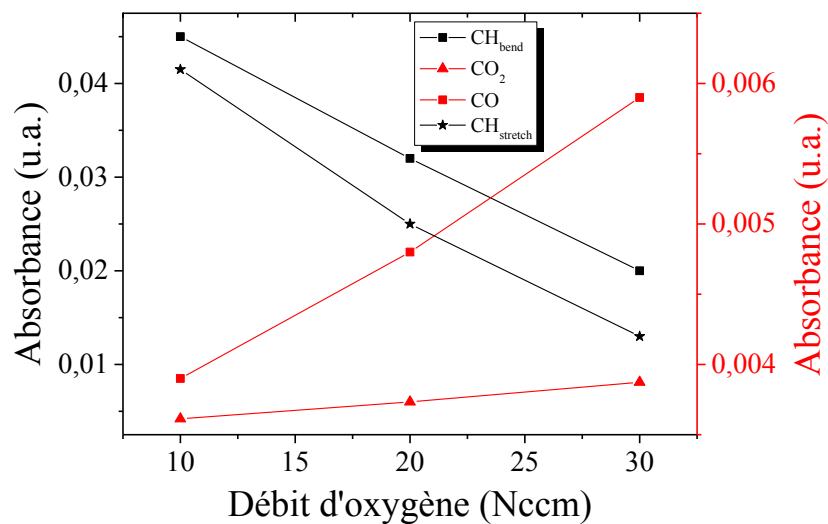


Figure 119 : Évolution des pics d'absorption en fonction du débit d' O_2 ($P = 20\text{ mbar}$, $P_w = 100\text{ W}$, débit Ar = 1050 Nccm, débit $C_2H_2 = 3,4\text{ Nccm}$).

Ce comportement a déjà été observé pour les espèces émissives dans les analyses SEO en fonction du débit d'oxygène. Ces deux résultats concordent sur le fait que l'oxygène favorise la décomposition de C_2H_2 .

V.2-Modélisation de l'écoulement du réacteur

Dans cette section, nous présenterons un modèle capable de décrire le comportement de l'écoulement du gaz. Le développement de ce modèle a été possible grâce aux nombreuses données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature sur la dissociation de l'acétylène par l'oxygène. Ces données sont détaillées amplement dans l'ANNEXE B.

V.2.1-Modélisation de l'écoulement du réacteur avec le tube d'injection du précurseur dans le même sens de l'écoulement des gaz

Pour modéliser l'écoulement au sein du réacteur, il est nécessaire de pouvoir suivre l'évolution spatiale des espèces tout au long de la post-décharge. De ce fait, des mesures ont été réalisées par SEO tous les 2 cm en aval du point d'injection du précurseur. En raison de la pression élevée (20 mbar), la zone de réaction entre C_2H_2 et la post-décharge $Ar-O_2$ est très réduite (voir figure 120). Ainsi, seules 4 mesures ont pu être réalisées avec un rapport signal/bruit suffisant.

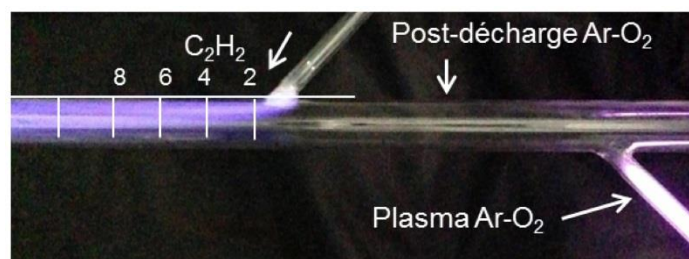


Figure 120 : Méthode de mesure des évolutions spatiales des espèces.

La figure 121 montre l'évolution spatiale des espèces dans la post-décharge $C_2H_2-Ar-O_2$ (expérience 1).

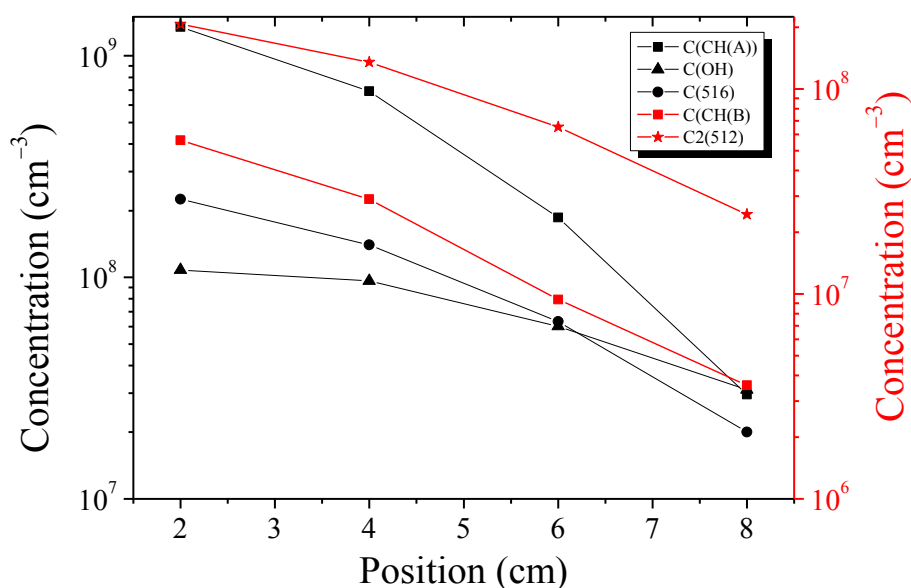


Figure 121 : Évolution spatiale de la concentration des espèces (expérience 1, P = 20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O₂ = 10 Nccm, débit C₂H₂ = 3,4 Nccm).

La concentration des espèces diminue le long de l'écoulement. Les évolutions de CH(A) et CH(B) sont assez similaires, celles de C₂(512 nm) et C₂(516 nm) sont identiques.

Pour comprendre ces évolutions spatiales, nous les avons comparées avec les données du modèle décrit ci-dessus. Parmi les espèces prises en compte dans le modèle, seules CH(A) et OH(A) sont disponibles, les mécanismes à l'origine des autres transitions observées n'étant pas connus précisément (figure 122).

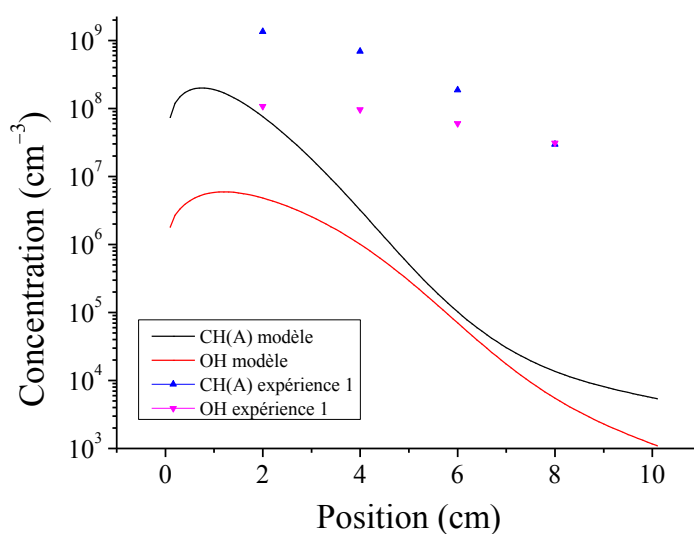


Figure 122 : Évolution spatiale des concentrations de OH et CH(A) : modèle et expérience 1.

En comparant les données théoriques et expérimentales de la décroissance des concentrations de OH et CH(A), on voit des évolutions très différentes. Expérimentalement, les espèces disparaissent beaucoup plus lentement que dans le modèle avec des écarts pouvant aller jusqu'à deux ordres de grandeur pour une distance de 8 cm. Evidemment, cela traduit un problème de fond sur l'interprétation des résultats. L'origine de ce problème est hydrodynamique, comme nous allons le voir.

V.2.2- Modélisation de l'écoulement du réacteur avec le tube d'injection du précurseur dans le sens inverse de l'écoulement des gaz

Nous avons vu dans la configuration précédente (expérience1) que l'accord entre la modélisation et les valeurs expérimentales était loin d'être parfait. Pour palier cette difficulté, nous avons modifié l'angle d'injection de précurseur de 90° dans le but d'avoir un mélange plus homogène entre le précurseur C_2H_2 et la post-décharge Ar-O₂. Nous avons tout d'abord étudié l'écoulement de la post-décharge en fonction du débit d'argon injecté dans la décharge et dans la post-décharge. La figure 123 montre l'évolution de l'écoulement de la post-décharge en fonction du débit d'argon injecté dans la décharge Ar₁ et dans la post-décharge Ar₂.

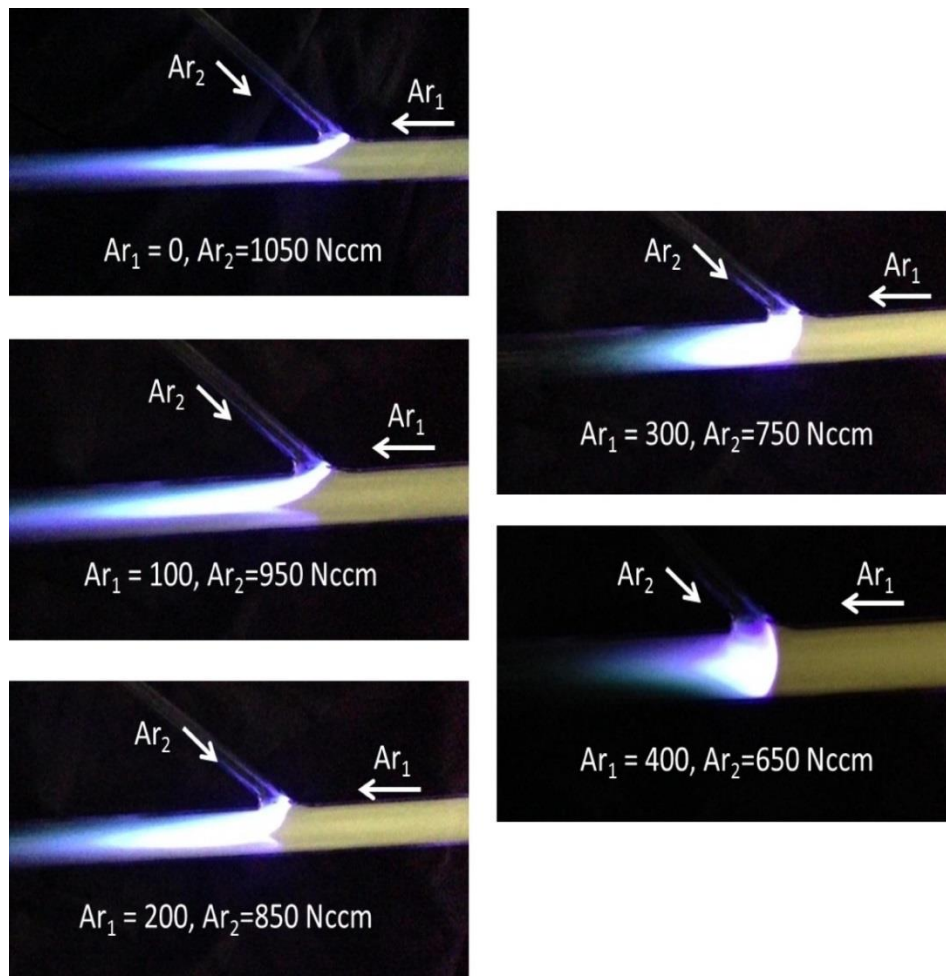


Figure 123 : Image de l'écoulement du gaz en fonction du débit d'argon injecté.

On constate que la condition où le mélange est le plus homogène correspond au cas où les débits d'argon injecté en décharge et en post-décharge sont de 400 et 650 Nccm respectivement. Pour mieux observer la décroissance de la concentration des espèces en fonction de la position du tube, des mesures ont été effectuées tous les 2,5 mm. Pour obtenir une meilleure résolution latérale des mesures, des scotchs en aluminium ont été disposés sur le tube en quartz pour masquer la luminescence de la post-décharge de part et d'autre de la mesure et collimater ainsi la lumière émise (voir figure 124).

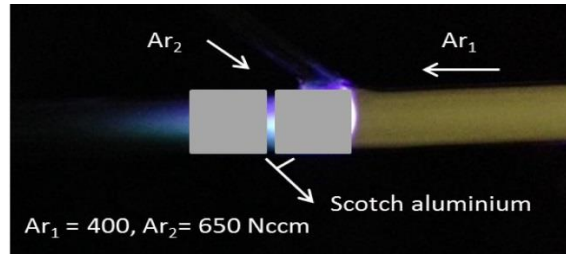


Figure 124 : Image de l'écoulement du mélange $C_2H_2-Ar-O_2$ en présence d'un scotch en aluminium sur les parois du tube.

Les figures 125 et 126 montrent l'évolution spatiale de la concentration des espèces (expérience 2) dans les conditions du tableau 19.

Tableau 19: Conditions expérimentales retenues pour l'évolution spatiale des espèces.

| Pression (mbar) | Puissance (W) | Q (Ar_1) (Nccm) | Q (Ar_2) (Nccm) | Q (O_2) (Nccm) | Q (C_2H_2) (Nccm) |
|--------------------|------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|
| 20 | 100 | 400 | 650 | 10 | 3,4 |

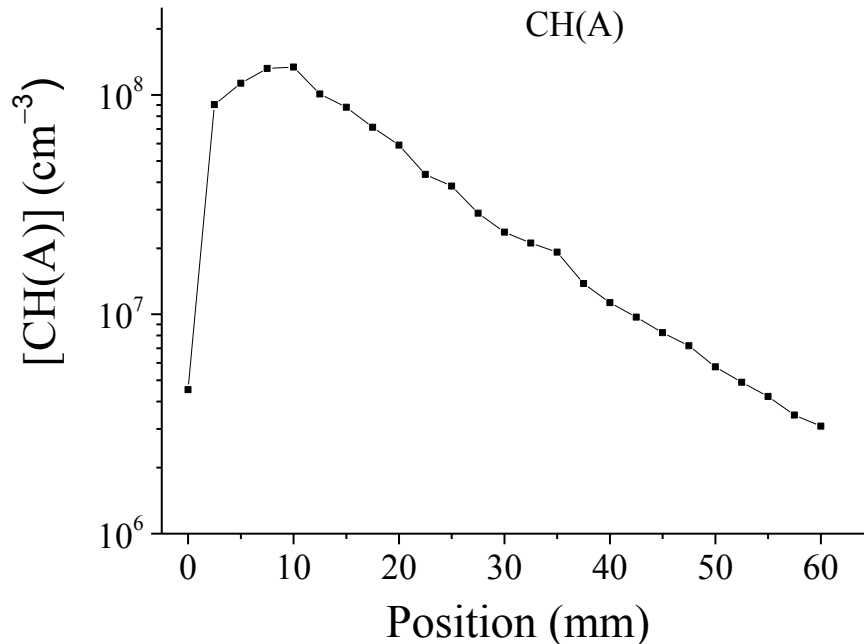


Figure 125 : Évolution spatiale de la concentration de $CH(A)$ (expérience 2, $P = 20$ mbar, $P_w = 100$ W, débit $Ar = 1050$ Nccm, débit $O_2 = 10$ Nccm débit $C_2H_2 = 3,4$ Nccm).

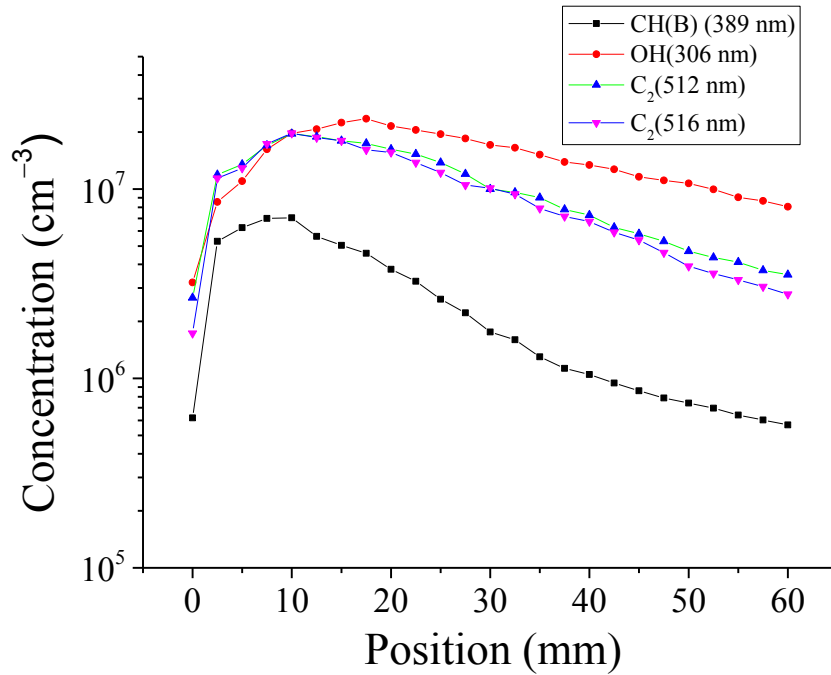


Figure 126 : Évolution spatiale de la concentration de CH(B, OH et C₂ (expérience 2, P = 20 mbar, P_w = 100 W, débit Ar = 1050 Nccm, débit O₂ = 10 Nccm, débit C₂H₂ = 3,4 Nccm).

On observe clairement une décroissance différente de la concentration des espèces entre l'expérience 2 et l'expérience 1. Le fait de collimater la lumière permet d'avoir une meilleure résolution spatiale. Cet aspect, combiné à un mélange homogène des gaz, permet d'obtenir des profils d'évolution beaucoup plus conformes à nos prédictions théoriques comme peut être constaté figure 127.

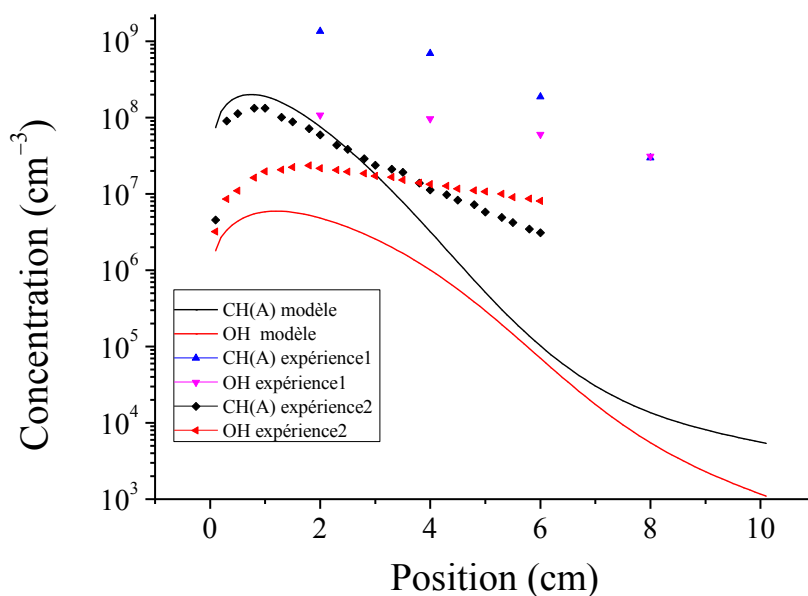


Figure 127 : Évolution spatiale des concentrations de OH et CH(A) : modèle et expériences 1 et 2.

On remarque que le comportement de CH(A) est pratiquement similaire à l'évolution de CH(A) prédite par le modèle jusqu'à 4 cm. Au-delà, les données théoriques s'écartent de plus en plus de l'expérience. Dans le cas de l'évolution de OH, on observe également le même comportement mais la différence par rapport au modèle est plus importante que dans le cas de CH(A) sur les 4 premiers cm, la position du maximum étant néanmoins prédite avec un faible écart. Puis le calcul prédit un comportement qui s'écarte de l'expérience au fur et à mesure que la distance augmente. La nouvelle configuration de notre réacteur et la nouvelle méthode de mesure ont apporté une nette amélioration sur les évolutions spatiales des concentrations des espèces, même si le résultat est perfectible. Il semble donc clair que l'hydrodynamique joue un rôle majeur dans le développement des réactions chimiques tel qu'il peut être analysé avec nos moyens d'investigation.

Lorsque le mélange n'est pas homogène, seule une petite partie d'une tranche de cylindre émet de la lumière. On mesure donc le maximum d'intensité et non l'intensité moyenne. Si la distribution radiale devient homogène, ce qui a été rendu possible grâce à l'injection à contre-courant, l'intensité maximale dans une tranche se confond avec son intensité moyenne, surtout à haute pression comme c'est le cas ici où les processus aux parois restent assez faibles. On observe donc une diminution drastique des intensités mesurées (figure 127) par rapport au premier cas de figure. Ce sont donc les données expérimentales qui se calquent sur les données théoriques et non l'inverse.

A ce stade, il serait tentant de modifier les données théoriques pour améliorer l'accord entre expériences et modèle. Plusieurs raisons nous invitent à ne pas suivre cette démarche qui n'aurait que peu d'intérêt. Tout d'abord, le modèle de décomposition de l'acétylène à basse température est très complexe et a fait l'objet d'une analyse détaillée. Modifier certains processus conduirait sans aucun doute à un meilleur accord mais cela ne reposerait sur aucun argument réel. Ensuite, nous ne disposons que de deux états pour valider le code, ce qui est bien peu pour garantir que tout est correctement pris en compte, même s'il s'agit d'espèces assez « lointaines » du précurseur (*i.e.* des espèces formées après plusieurs réactions élémentaires). Enfin, certains paramètres essentiels comme la température du gaz ou la teneur en acétone dont le rôle a été négligé, ne sont pas connus avec une assez grande précision. On peut en effet penser que l'écart plus important observé sur OH provient de la non-prise en compte de l'acétone par exemple.

A ce stade, et faute de temps, nous avons choisi d'arrêter là notre démonstration. Il s'agit surtout d'insister sur le rôle essentiel de l'écoulement sur toute description cinétique que l'on voudra réaliser à l'avenir dans ce réacteur. Le développement d'une méthode rigoureuse exploitant l'absorption FTIR *in situ* en détection synchrone devra nécessairement passer par une maîtrise des écoulements.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organométalliques : cas de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Comme nous l'avons vu au chapitre II, notre approche de caractérisation a été basée sur une analyse expérimentale de cette réaction par l'utilisation de deux techniques principales à savoir la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie d'émission optique (SEO).

L'objectif principal de cette étude était d'obtenir la rétention la plus élevée possible de groupements $-NH_2$ dans les revêtements ou dans les nanoparticules synthétisées en phase gazeuse lors de l'interaction entre l'APTES et la post-décharge, pulsé ou non.

Nous avons commencé par une étude complète de la cinétique d'interaction entre organométalliques et décharges (et/ou post-décharges) pour mieux placer notre travail dans son contexte. Cette étude a mis en évidence l'influence de la composition du mélange plasmagène sur la nature et la vitesse des dépôts obtenus.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la décomposition de l'APTES dans une post-décharge Ar- N_2 . Nous nous sommes intéressés en premier lieu à l'étude de la post-décharge Ar- N_2 seule. Les analyses SEO ont montré la domination du premier système positif de l'azote $N_2(B)$ ce qui démontre la présence d'une forte concentration d'atomes d'azote N, cet état est formé par recombinaison en volume des atomes d'azote. Nous avons pu montrer dans le cas de l'introduction de l'APTES dans la post-décharge Ar- N_2 , que les atomes d'azote sont probablement responsables de la dissociation du précurseur. Les états vibrationnellement excités de N_2 participent peut-être également à la dissociation mais de manière limitée. Les métastables $N_2(A)$ sont probablement quenchés par l'APTES et ses sous-produits. Le groupement NH_2 dans la molécule d'APTES est faiblement réactif dans la post-décharge Ar- N_2 alors que les groupements $-CH_2$ sont directement attaqués par les atomes d'azote N pour former des liaisons CN.

Les analyses SEO vont dans ce sens avec la présence d'espèces émissives telles que CH(A) et CN(B) à 431 et à 388 nm respectivement. Les radicaux CN(B) émissifs sont produits à travers des processus élémentaires impliquant CO, molécule formée à partir d'atomes d'oxygène

provenant de l'APTES. Ces atomes d'oxygène libèrent ainsi l'atome de silicium qui forme à son tour des liaisons siloxane. En ce qui concerne les radicaux CH(A) émissifs, ils sont formés plutôt par des réactions entre C₂ et des groupements hydroxyles OH.

Les analyses FTIR *in situ* confortent les résultats SEO avec la présence de liaisons CH et CN issus de la molécule HCN. Les liaisons CO et C=O observées sont formées à partir d'atomes d'oxygène venant de l'APTES.

Les nanoparticules SiOCNH synthétisées dans la phase gazeuse ont une concentration faible en amine primaire révélée par les analyses FTIR, XPS et Auger (environ 1/40 de la concentration initiale) et présentent en revanche une concentration non négligeable d'azote sous la forme d'amide secondaire. Ces nanoparticules réagissent également avec l'air ambiant (H₂O et CO₂) pour former des structures zwitterioniques. De toute évidence, l'utilisation des post-décharges à base d'azote ne permet pas de conserver les fonctions amines en quantité suffisante dans les nanoparticules.

Dans un troisième temps, nous avons étudié la décomposition de l'APTES dans une post-décharge Ar-O₂ en mode pulsé. Tout d'abord les analyses SEO de la post-décharge Ar-O₂ en mode continu ont permis de révéler la présence des bandes d'émission du système atmosphérique de l'oxygène O₂(b¹) à 762 nm et de la ligne verte O(¹S) à 557,5 nm. La présence de ces espèces surtout O₂(b¹) a permis d'estimer la température de la post-décharge (de l'ordre 330 K). Cette analyse de la post-décharge par SEO a mis en évidence également la présence d'impuretés dans les bouteilles de gaz utilisés, traduits par l'émission de OH à 306 nm.

La décomposition de l'APTES dans la post-décharge Ar-O₂ en mode pulsé est caractérisée par l'émission d'espèces telles que CH(A), CN(B) et OH(A). Nous avons fait également une distinction claire entre le OH(A) produit par la réaction entre APTES et la post-décharge Ar-O₂ et le OH(A) dû aux impuretés dans les gaz. La présence de ces espèces émissives nous a permis de calculer la concentration des radicaux tels que C₂H, CH et CN. En comparant la concentration de l'APTES initiale à la concentration de ces radicaux, on trouve un rapport de 1/100. D'où la présence presque négligeables de ces radicaux.

Les analyses FTIR *in situ* ont montré la présence d'espèces à l'état fondamental comme OH, CO et CO₂ en phase gazeuse comme principaux sous-produits.

En ce qui concerne le mécanisme de création des espèces, nous suggérons que les radicaux OH sont produits dans une première étape de déshydrogénation à partir de l'interaction entre l'APTES et les atomes d'oxygène O. Dans une deuxième étape, les radicaux OH sont oxydés

par des molécules d'oxygènes O_2 quel que soit leur état d'excitation. Les peroxydes ainsi formés se transforment en sous-produits et permettent de casser les liaisons C-C dans le précurseur.

Les nanoparticules synthétisées en phase gazeuse entre APTES et la post-décharge Ar- O_2 avec des rapports cycliques (RC) faibles ont une composition comparable à celle du précurseur car l'oxydation du précurseur et de ses fragments par les atomes d'oxygène est limitée conduisant ainsi à une dissociation faible de l'APTES. Néanmoins, les groupements NH_2 initiaux sont fortement convertis en groupement amide. Les nanoparticules synthétisées avec des RC élevés sont composés de fragments de silicium contenant du carbone et ne ressemblent pas à de la silice pure.

Dans un quatrième temps nous avons étudié l'interaction entre une post-décharge Ar- O_2 et l'acétylène. L'objet de cette étude était de viser les conditions d'une étude fine des mécanismes d'interaction dans le cas d'un précurseur dont la réactivité est particulièrement bien connue. Le rôle de l'hydrodynamique dans le réacteur est étudié plus spécifiquement. La modification de l'angle d'injection du précurseur de 90° a permis d'obtenir un mélange plus homogène entre le précurseur C_2H_2 et la post-décharge Ar- O_2 . L'étude de l'écoulement en fonction du débit d'argon injecté dans la décharge et dans la post-décharge est également effectuée. Un point optimal est trouvé pour des débits d'argon injecté en décharge et en post-décharge est de 400 et 650 Nccm respectivement.

Les perspectives de ces travaux sont nombreuses. Tout d'abord une analyse de l'interaction entre l'APTES et la post-décharge doit être accompagnée impérativement par des mesures avec une résolution temporelle en FTIR, pour pouvoir suivre en temps réel la décomposition de l'APTES et surtout suivre les vibrations NH_2 des fonctions amines qui nous intéressent principalement. Des moyens complémentaires de diagnostics de la phase gazeuse sont aussi nécessaires comme, par exemple, la spectroscopie de fluorescence induite par diode laser pour identifier et mesurer la concentration absolue des atomes et des molécules présents dans nos post-décharges. Elle permet également de mesurer la température de rotation ou de vibration de différentes espèces. Nous avons vu dans le dernier chapitre que le fait de modifier l'angle d'injection du précurseur de 90° offrait un mélange plus homogène entre le C_2H_2 et la post-décharge Ar- O_2 , donc il est important de reprendre la décomposition de l'APTES dans les post-décharge Ar- O_2 et Ar- N_2 avec ce même angle d'injection. Enfin pour sauvegarder les fonctions amines en quantité suffisante dans les revêtements et dans les nanoparticules, il est important de travailler dans des plasmas directs pulsés car ils semblent plus adaptés pour cet

objectif grâce aux collisions électroniques qui devraient offrir un contrôle plus efficace de la décomposition de l'APTES en agissant sur les énergies électroniques.

Annexes

Annexe A : Dépôts de couches minces

Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux réalisés au LIST notamment sur les dépôts de couches minces, nous présentons ici la méthode et le dispositif expérimental utilisés par l'équipe de Patrick Choquet au Luxembourg. Nous ferons également un bilan des résultats de l'étude paramétrique qui a été réalisée, à savoir l'effet du mélange gazeux et du rapport cyclique sur les films minces synthétisés.

I-Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé (figure A1) pour synthétiser les films minces est une réplique de notre réacteur dédié au diagnostic de la phase gazeuse. Il est constitué d'un tube en quartz cylindrique d'un diamètre interne de 5 mm. Le plasma est créé à partir d'un surfatron. Il s'agit d'une cavité formée de deux tubes métalliques coaxiaux gainant le tube à décharge en quartz et clos par deux disques troués formant un système de piston entre l'extrémité amont (l'entrée des gaz) et l'extrémité aval (sortie des gaz). Le flux de gaz utilisé (Ar pur, mélange Ar-O₂ ou mélange Ar-N₂) entraîne l'ensemble des espèces neutres créées dans la décharge dans un tube plus grand de diamètre interne de 28 mm où la post-décharge se forme. Le substrat est placé dans le grand tube situé à 25 cm de la sortie du tube à décharge.

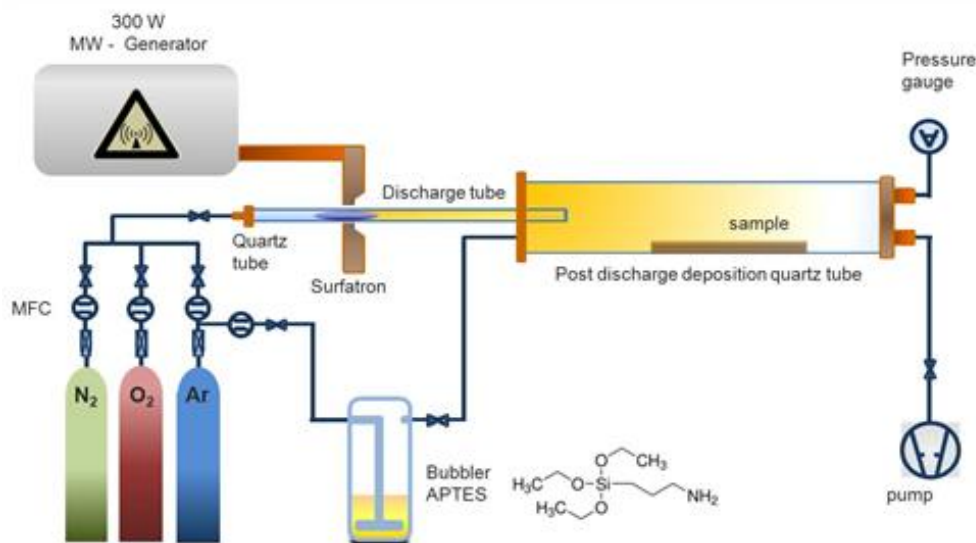


Figure A1 : Représentation schématique du réacteur de dépôt.

En ce qui concerne le procédé de dépôt des films minces, nos partenaires introduisent le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) dans le grand tube à post-décharge grâce à un bulleur où barbotte un débit d'argon contrôlé par un débitmètre massique et fixé à 500 Nccm pour entrainer la pression de vapeur saturante du précurseur vers la zone d'injection. La pression dans le réacteur pendant l'étape de dépôt est de l'ordre de 2 mbar et ne varie pas significativement au cours de l'expérience. Par conséquent, le débit total du précurseur introduit dans le tube à post-décharge est sensiblement constant pendant toute l'étude. La puissance du générateur micro-ondes est fixée à 300 W. Le temps de dépôt est ajusté pour obtenir des revêtements avec une épaisseur constante de l'ordre de 150 nm.

II-Etude paramétrique

II-1-Effet du mélange gazeux

L'effet des mélanges gazeux sur la composition des films a été étudié. La figure A2 présente les spectres FTIR des films minces réalisés avec différents mélanges gazeux (Ar pur, Ar-10%vol N₂ et Ar-10%vol O₂). Un récapitulatif des concentrations atomiques des éléments obtenues par XPS et les vitesses de dépôt pour chaque cas est présenté dans le tableau A1.

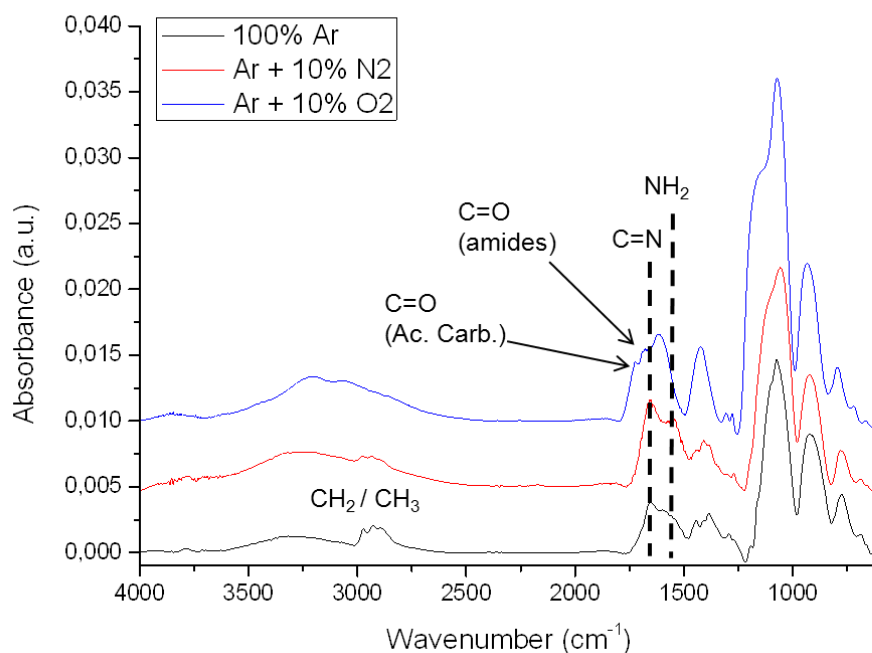


Figure A2: Spectres FTIR des dépôts synthétisés dans différents mélanges gazeux (Ar pur, Ar-10%vol N₂ et Ar-10%vol O₂).

Tableau A1 : Pourcentage atomique des éléments et valeur de la vitesse de dépôt pour différents mélanges gazeux (Ar pur, Ar-10%vol N₂ et Ar-10%vol O₂).

| Élément | 100 % Ar | Ar + 10% N ₂ | Ar + 10% O ₂ |
|---------|----------|-------------------------|-------------------------|
| | 3 nm/min | 13 nm/min | 35 nm/min |
| %Si | 19 | 24 | 32 |
| %O | 30 | 35 | 61 |
| %C | 40 | 30 | 3 |
| %N | 6 | 11 | 2 |

Dans le cas de l'argon pur (100% Ar), la vitesse de dépôt est très faible, environ 3 nm/min. Ces dépôts contiennent de fortes concentrations en carbone et en oxygène. En revanche, l'ajout d'azote ou d'oxygène dans la décharge d'argon augmente fortement les vitesses de dépôt. L'ajout d'oxygène conduit ainsi à une vitesse de dépôt d'environ 35 nm/min. Dans le

cas de l'ajout d'azote, la polymérisation de l'APTES conduit à la synthèse de couches minces organiques avec une augmentation des proportions en azote et amine (-NH₂) dans le dépôt observées sur les spectres FTIR. Dans le cas de l'ajout d'oxygène, un gain sur la vitesse de dépôt est enregistré mais il s'accompagne d'une perte du caractère organique du revêtement et d'une disparition des fonctions amine (-NH₂) qu'il contient.

II.2-Effet du rapport cyclique

Grâce à des post-décharges en mode pulsé, la nature des films synthétisés dans les post-décharges Ar-O₂ et Ar-N₂ d'une part, et l'effet du rapport cyclique (RC) d'autre part ont pu être étudiés.

Ainsi la figure A3 et le tableau A2 montrent respectivement les résultats des analyses FTIR et XPS réalisées sur les revêtements synthétisés en post-décharge Ar-N₂ en mode pulsé en fonction du RC.

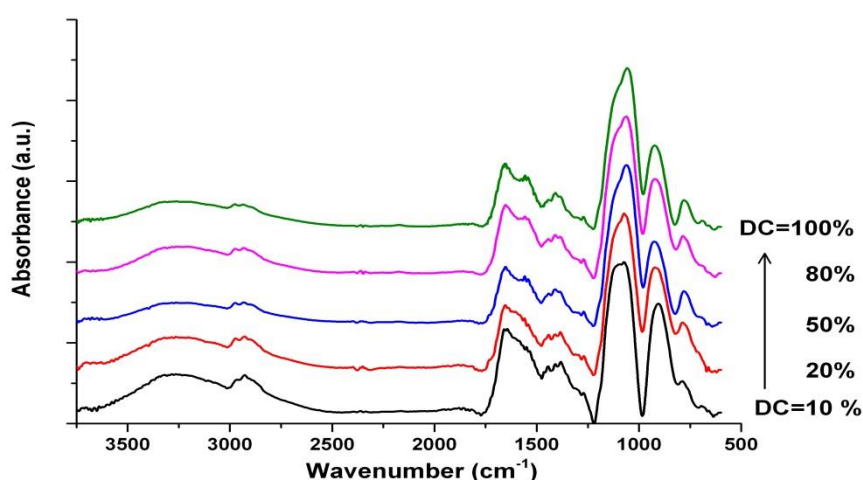


Figure A3: Évolution des spectres FTIR des dépôts synthétisés dans une post-décharge Ar-N₂ en mode pulsé en fonction du rapport cyclique.

Tableau A2 : Évolution des pourcentages atomiques des éléments dans les dépôts synthétisés en post-décharge Ar-N₂ en mode pulsé en fonction du rapport cyclique.

| Élément | RC=10% | RC=50% | RC=100% |
|---------|--------|--------|---------|
| %Si | 23 | 24 | 24 |
| %O | 35 | 35 | 35 |
| %C | 33 | 31 | 30 |
| %N | 10 | 10,5 | 11 |

En analysant les spectres FTIR et XPS des dépôts synthétisés dans la post-décharge Ar-N₂ en mode pulsé, on ne constate presque aucune influence du rapport cyclique sur la composition du film. A priori, il n'y a pas de dépôt pendant le t_{off}. Par conséquent, le fait de pulser la post-décharge Ar-N₂ ne permet pas d'accroître la proportion de fonction amine (-NH₂) dans les dépôts.

Cependant, avec une post-décharge Ar-O₂ en mode pulsé (voir figure A4 et tableau A3), on remarque d'importants changements dans la composition des dépôts en fonction du rapport cyclique. La nature du film passe d'organique à inorganique lorsqu'on passe d'un RC de 10 à 100%. En effet, les quantités de carbone et d'azote dans les films deviennent de plus en plus faibles lorsqu'on augmente le RC. En même temps, les quantités de silicium et d'oxygène augmentent.

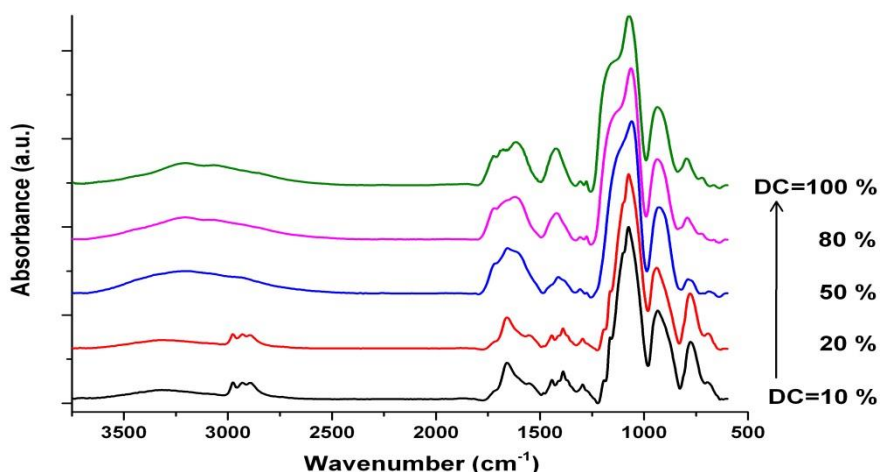


Figure A4 : Évolution des spectres FTIR des dépôts synthétisés dans une post-décharge Ar-O₂ en mode pulsé en fonction du rapport cyclique.

Tableau A3 : Évolution des pourcentages atomiques des éléments dans les dépôts synthétisés en post-décharge Ar-O₂ en mode pulsé en fonction du rapport cyclique.

| Elément | RC=10% | RC=50% | RC=100% |
|---------|--------|--------|---------|
| %Si | 22 | 24 | 31 |
| %O | 31 | 42 | 64 |
| %C | 41 | 27 | 3 |
| %N | 8 | 7 | 2 |

De ce fait, les raisons principales justifiant de l'utilisation de la post-décharge Ar-O₂ en mode pulsé sont : une vitesse de dépôt plus élevée en post-décharge Ar-O₂ qu'en post-décharge Ar-N₂ et le possible contrôle de la composition des dépôts en jouant sur la valeur du rapport cyclique.

III-Composition moléculaire des films : analyse par spectrométrie de masse

L'analyse par spectrométrie de masse de type AP-ORBITRAP-MALDI-MS sur les dépôts synthétisés en post-décharge Ar-O₂ en mode pulsé dans les conditions optimales, c'est-à-dire avec un faible rapport cyclique (figure A5), a aussi révélé la présence de molécules complexes dans les dépôts.

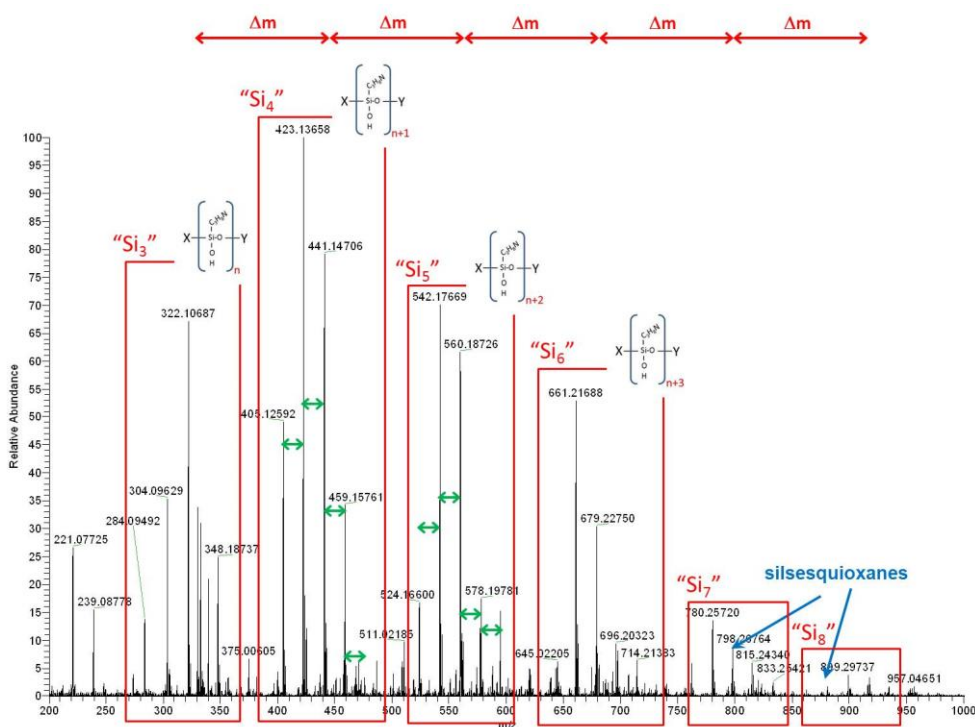


Figure A5 : Spectre de masse des dépôts synthétisés dans une post-décharge Ar-O₂ en mode pulsé.

En effet, le spectre indique la présence manifeste d'oligomères d'APTES ($\Delta m = 119,04028 = C_3H_9NO_2Si$), ce qui prouve que la chaîne aminopropyle est intacte. On note également de probables réactions de réticulation avec la présence de pics décalés de $\Delta m = 18$, soit la masse de H₂O :



Enfin, on distingue d'autres structures beaucoup plus complexes comme des cages de silsesquioxanes et des anneaux de cyclosiloxanes (voir figure A6).

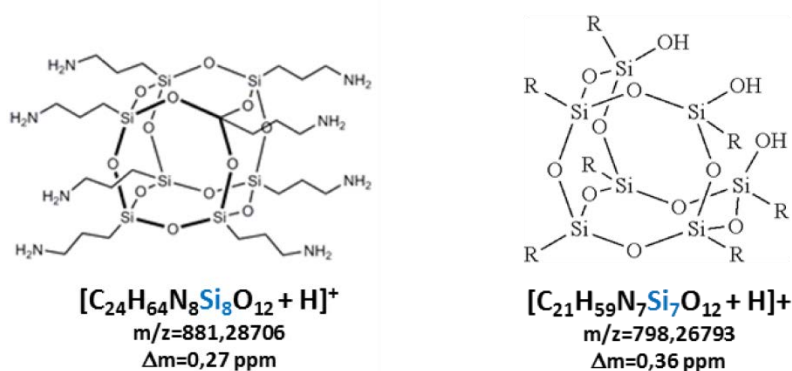


Figure A6 : Molécules de silsesquioxane (à gauche) et de cyclosiloxane (à droite).

L'étude des couches minces synthétisées au LIST au Luxembourg a montré des différences par rapport à nos résultats, notamment sur la composition de nos nanoparticules synthétisées en phase gazeuse relativement à la composition des dépôts obtenus. En effet, en utilisant

quasiment les mêmes conditions que les nôtres, l'équipe du LIST a montré par analyses FTIR, la présence d'amines primaires -NH_2 vers 1650 cm^{-1} alors que dans les nanoparticules, on observe plutôt la présence d'amides secondaires vers 1690 cm^{-1} .

Annexe B : Etude de la cinétique d'oxydation froide de l'acétylène

La cinétique d'oxydation de l'acétylène est connue à haute température. En revanche, à basse température, elle doit être reconsidérée en détail. Nous fournissons dans cette annexe une étude approfondie des mécanismes réactionnels susceptibles d'avoir lieu à 20 mbar.

Nous avons fait le choix ici de ne considérer que les réactions volumiques. Les processus de surface ont volontairement été négligés en raison d'une part de la pression relativement élevée et d'un manque de données criant sur le processus relatif à la plupart des radicaux produits.

La résolution du modèle a été effectuée au moyen d'un code écrit en fortran 90. C'est une approche transitoire et 0D où les conditions initiales correspondent aux conditions classiques utilisées.

I-Liste des principales molécules évoquées dans cette annexe.

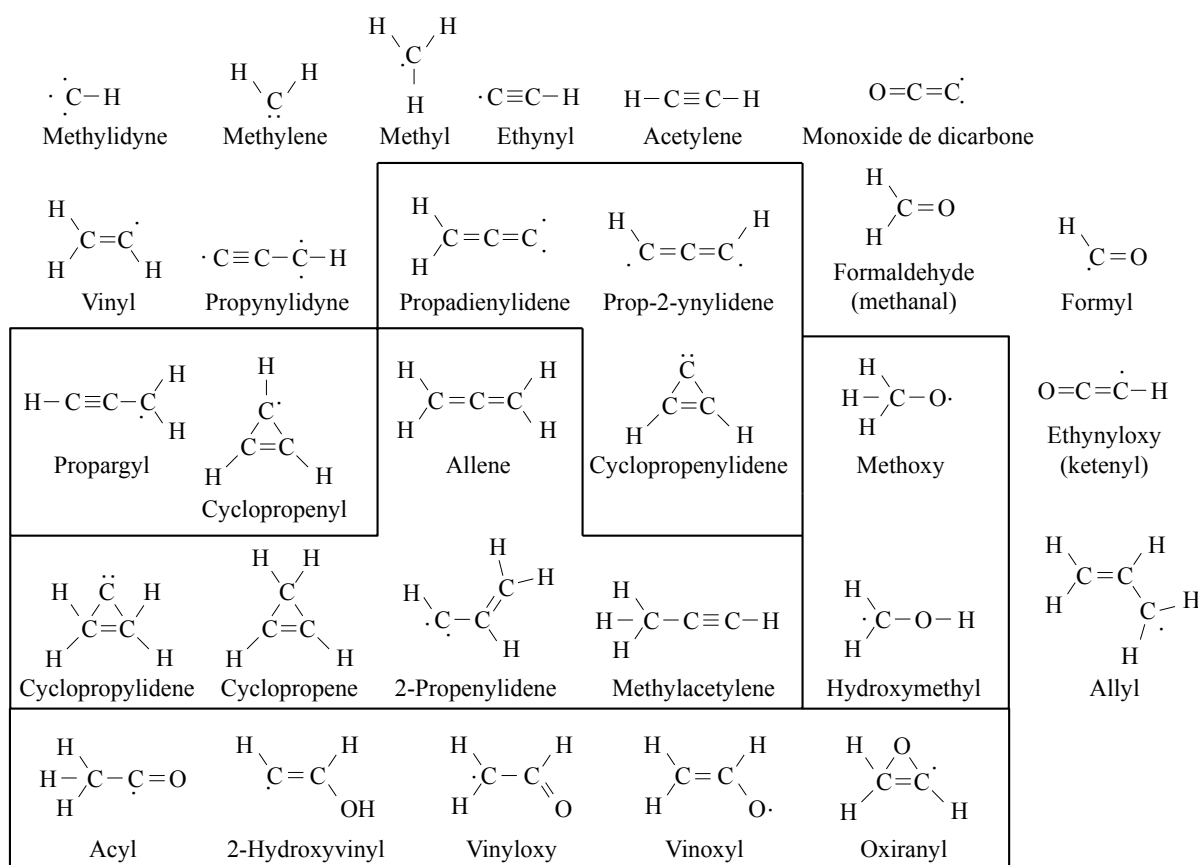
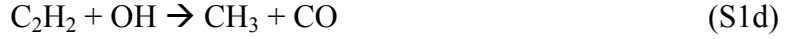


Figure B1 : Liste des molécules

I.1-Réactions de C₂H₂

L'oxydation par l'oxygène atomique de l'acétylène a été très étudiée car elle intervient dans le domaine de la combustion. A basse température, la réaction avec O₂ (ou H₂O) est négligeable. La réaction avec OH, en revanche est possible. A basse température, elle conduirait alors à la formation de C₂H₃O, et non de C₂H (Tsang *et al.* [157] estiment la constante de ce processus à

$\sim 1.8 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K). Il faut en réalité considérer 4 branchements possibles d'après McKee *et al.*[158] :



La production de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ va s'avérer être importante dans notre cas et la constante cinétique du processus, quoique faible, n'est pas négligeable. McKee *et al.* [158] ont établi la dépendance en pression de la constante cinétique du processus de formation de OHC_2H_2 sur la base d'un mécanisme à 3 corps



et ont obtenu :

$$k_0^{\text{He}} = 6.28 \times 10^{-29} \exp\left(-\frac{540}{T}\right) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$$

$$k_\infty^{\text{He}} = 8.46 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{630}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$F_c = \exp\left(-\frac{T}{466}\right) \text{ et } N = 2.69 - 1.27 \log F_c.$$

Ceci conduit à une constante de l'ordre de quelques $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (selon la valeur de la pression) dans l'hélium à 298 K.

Par ailleurs, Baulch *et al.* [144] proposent une constante globale (sans le branchement S1a qu'ils ne considèrent pas) entre 1000 et 2000 K de $k_{s1} = 1.3 \times 10^{-10} \exp\left(-\frac{6800}{T}\right)$, soit une

valeur qui rendrait ce processus négligeable à 298 K, ce que confirment McKee *et al.* [158] en montrant clairement que seul le processus (S1a) est possible à basse température. Il n'y a donc que le processus (S1a) qu'il conviendrait de retenir dans nos conditions. Le problème c'est que l'état formé OHC_2H_2 ne correspond à aucun des isomères de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ qui est été étudié. L'adduit OHC_2H_2 ne peut donner spontanément d'isomère à basse température. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ serait alors nécessairement produit via C_2H_3 lui-même produit via la réaction S2.

La réaction de C_2H_2 avec H, donnant C_2H et H_2 , étudiée notamment par Peeters *et al.* [159] est négligeable également avec $k = 2.77 \times 10^{-10} \left(\frac{T}{298}\right)^{1.32} \exp\left(-\frac{15400}{T}\right)$, soit une valeur à 298

K de $\sim 10^{-32} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

L'équilibre entre C_2H_3 et $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$ a été envisagée par différents auteurs dont Knyazev et Slagle [160] entre 879 et 1058 K.



De gauche à droite, c'est un processus d'ordre 2 assisté par un « deuxième » corps. Ces auteurs donnent pour $\text{M}=\text{N}_2$ et He :

$$k_{\rightarrow}^{\infty} = 7.98 \times 10^5 T^{2.49} \exp\left(-\frac{18316}{T}\right) \text{ s}^{-1}, \text{ de } 200 \text{ à } 1000 \text{ K, soit une valeur à } 298 \text{ K de } 2.6 \times 10^{-15}$$

$$\text{ s}^{-1}, k_{\rightarrow}^0(\text{He}) = 6.58 \times 10^3 T^{-3.49} \exp\left(-\frac{18070}{T}\right) \text{ ou } k_{\rightarrow}^0(\text{N}_2) = 4.26 \times 10^3 T^{-3.40} \exp\left(-\frac{18021}{T}\right) \text{ cm}^3$$

¹ Les réactions numérotées S sont des réactions supplémentaires par rapport à la première série de réactions introduites dans le modèle. Elles ont été reconsidérées car elles se sont avérées n'être pas négligeables.

s^{-1} , soit des valeurs respectives à 298 K de 7.05×10^{-32} et $9.0 \times 10^{-32} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $F_c(\text{He}) = 7.94 \times 10^{-4} T^{0.78}$ ou $F_c(\text{N}_2) = 7.37 \times 10^{-4} T^{0.80}$. Ces constantes sont quasi-nulles.

Pour la réaction inverse, $k_{\leftarrow}^0 = 6.05 \times 10^{-14} T^{1.09} \exp\left(-\frac{1328}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, soit une valeur à 298 K de $3.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. La réaction indirecte est donc largement majoritaire à basse température. Considérons donc le seul mécanisme important pour dissocier l'acétylène :



Cette réaction a donc été fortement étudiée à haute température (au-delà de 1000 K typiquement), mais aussi à basse température, dans la gamme qui nous intéresse (de 300 à 600 K typiquement).

Sur la figure 2, l'évolution de k_1 avec la température qui a été sélectionnée par Baulch *et al.* [144] parmi l'ensemble des données disponibles est reportée.

$$k_1 = 1.2 \times 10^{-17} T^{2.1} \exp\left(-\frac{790}{T(K)}\right)$$

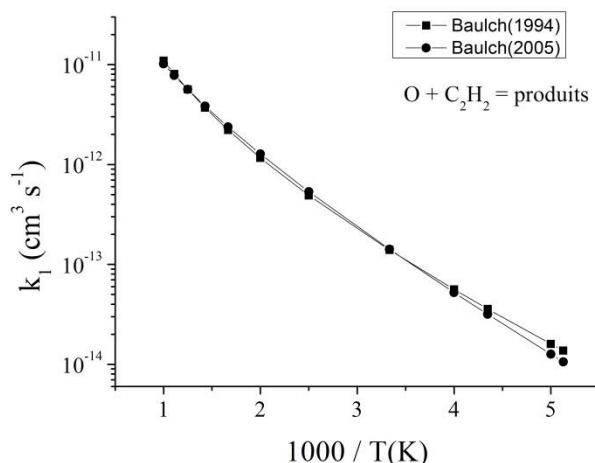


Figure B2: Evolution de k_1 avec la température.

Il s'avère que la réaction (1) conduit à 2 types de produits. On a :



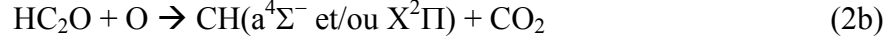
Il existe de nombreuses études concernant les facteurs de branchement pour ces réactions. Baulch *et al.* [144] considèrent que $\alpha_{1a} = 0.7 \pm 0.2$ sur toute la gamme de température. Des calculs quantiques, Nguyen *et al.* [161] donnent une valeur quasi constante de 0.8 pour α_{1a} entre 298 et 1000 K

A l'opposé, Aleksandrov *et al.* [162] ainsi que Tsang *et al.* [157] – qui reprennent en fait les données des premiers auteurs – proposent pour leur part que entre 298 et 608 K, une évolution qui peut être mise sous la forme $\alpha_{1a} = -8.0288 \times 10^{-7} T^2 + 1.0497 \times 10^{-3} T - 1.8905 \times 10^{-1}$ (varie entre 0.055 et 0.17).

Baulch *et al.* [163] fournissent finalement $k_1 = 1.95 \times 10^{-15} T^{1.4} \exp\left(-\frac{1110}{T(K)}\right)$, qui correspond quasi parfaitement aux valeurs fournies dès 1994 (figure 2).

I.2-Réactions de HC_2O

La réaction du radical ketenyl, HC_2O , avec O et H a notamment été étudiée par Peeters *et al.* [164].



et



Les constantes cinétiques de ces différents processus sont :

$$k_{2b} = 4.9 \pm 2.6 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{560 \pm 300}{T(K)}\right) \text{ entre } 405 \text{ et } 960 \text{ K [164]. En utilisant la valeur de}$$

$$k_2 = 3.2 \times 10^{-10} \exp\left(-\frac{300}{T(K)}\right) \text{ obtenues entre } 300 \text{ à } 600 \text{ K par [165], on obtient}$$

$$k_{2a} = 2.76 \times 10^{-10} \exp\left(-\frac{275}{T(K)}\right), \text{ soit } \alpha_{2a} \sim 0.90. \text{ La synthèse de } \text{CH}(a^4\Sigma^- \text{ et/ou } X^2\Pi) \text{ est donc}$$

un processus minoritaire, ce que l'on retrouve chez Peeters *et al.* [164]

Pour les processus 3 qui conduisent à 2 états excités différents du méthylène CH_2 , Peeters *et al.* [164] ont établi que $k_3/k_2 = 1.45 \pm 0.3$ quelle que soit la température. On a donc :

$$k_3 = 4.6 \times 10^{-10} \exp\left(-\frac{300}{T(K)}\right). \text{ Boullart } et al. [166] \text{ indiquent que } \alpha_{3a} \sim 0.93 \text{ à } 290 \text{ K. La}$$

synthèse de $\text{CH}_2(^3\text{B}_1)$ est donc minoritaire. Baulch *et al.* [144] considère de ne pas retenir le mécanisme à 3 corps correspondant ($\text{HC}_2\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2(^3\text{B}_1) + \text{CO} + \text{M}$).

Baulch *et al.* [163] rapportent que HC_2O peut réagir avec O_2 selon :



$$\text{avec } k_4 = 2.7 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{430}{T(K)}\right) \text{ entre } 300 \text{ et } 550 \text{ K. Cela conduit } k_4 = 6.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ à}$$

300 K qui doit donner une contribution relativement importante en raison des rapports $[\text{O}]$ et $[\text{H}]/[\text{O}_2]$. Les facteurs de branchement ne semblent pas connus. Osborn [167] indique $\alpha_{4b} < 0.10$ à 298 K et un branchement équivalent à (4a) :



qui serait supérieur à 90%. On retiendra donc la seule réaction (4e).

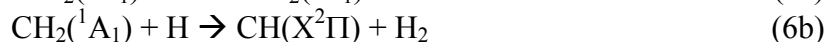
I.3-Réactions de $\text{CH}_2(^1\text{A}_1)$

La plupart des études réalisées sur les cinétiques d'oxydation de C_2H_2 l'ont été dans l'hélium. Le choix de travailler avec de l'argon peut modifier les constantes cinétiques des processus où le gaz vecteur (noté M par la suite) intervient. Ainsi, la réaction suivante (appelée Intersystem crossing ou ISC) :



pour $\text{M}=\text{Ar}$. Baulch *et al.* [163] donnent $k_5 = 3.0 \times 10^{-14} T^{0.93} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ que l'on adopte (soit une valeur de $6.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K).

Par ailleurs, les réactions de l'état singulet de CH_2 avec divers collisionneurs sont présentées ci-dessous.



Boullart *et al.* [166] estiment les constantes de vitesse de ces réactions par analogie avec d'autres. Ils proposent $k_{6a} = 2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{6b} = 1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Notons que Baulch *et al.* [163] ont choisi de ne pas retenir ce processus.

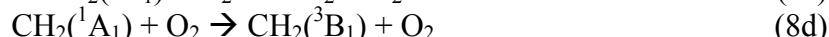
Tsang *et al.* [157] proposent de ne considérer que la seconde réaction pour laquelle $k_{6b} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



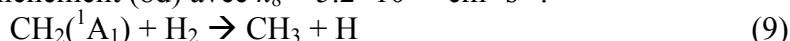
Boullart *et al.* [166] estiment la constante de la réaction globale, sans préciser les produits formés : $k_7 = 1.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Tsang *et al.* [157] proposent avec le même raisonnement $k_{7a} = k_{7b} = 2.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



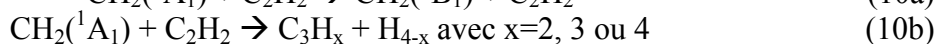
Baulch *et al.* proposent les réactions suivantes :



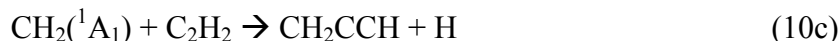
Baulch *et al.* [144] indiquent $k_8 = 5.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ entre 300 et 1000 K mais ne donnent pas les facteurs de branchement. Cette valeur vient de Tsang *et al.* [157] qui faisaient une moyenne des données de Langford *et al.* [168] et Ashfold *et al.* [169] à 298 K. Ils proposent alors $\alpha_{8a} = 0.7$ et $\alpha_{8b} = 0.3$, négligeant les réactions 8c et 8d. Baulch *et al.* [163] proposent en revanche de ne retenir que le branchement (8d) avec $k_8 = 5.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



La réaction avec H_2 est là aussi, reprise par Baulch *et al.* [144] de Tsang *et al.* [157] qui font aussi la moyenne des données de Langford *et al.* [168] et Ashfold *et al.* [169] à 298 K : $k_9 = 1.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



D'après Canosa-Mas *et al.* [170], $k_{10b} = 2.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour $x=4$. Selon la référence 33 de l'article de Boullart *et al.* qui est introuvable (voir note 1), on aurait $k_{10a} = 6.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{10b} = 2.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour $x=2, 3, 4$ (cette notation n'est d'ailleurs pas claire – est-ce la constante pour chaque valeur de x , pour les 3 ?). Baulch *et al.* [163] considèrent que $k_{10a} = 1.1 \times 10^{-8} T^{-0.9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et que



avec $k_{10c} = 4.5 \times 10^{-8} T^{-0.9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ soit $k_{10c} = 2.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K (attention les données du tableau résumé sont différentes du tableau détaillé – et fausses –).

Plus récemment, Polino *et al.* [171] ont proposé $k_{10b} = 1.1 \times 10^{-16} T^{1.475} \exp\left(\frac{831}{T(K)}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour

la formation de l'isomère CH_3CCH ($k_{10a} = 8.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K) et $k_{10b} = 1.2 \times 10^{-8} T^{-0.662} \exp\left(-\frac{19}{T(K)}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour la formation de l'isomère CHCH_2CH – c'est-

à-dire le cyclopropène et non l'allène – ($k_{10b} = 2.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K). On retiendra ces derniers processus en confondant à dessein l'allène et le cyclopropène.

Enfin, Boullart *et al.* [166] ont introduit volontairement du méthane dans leurs expériences pour regarder son effet spécifique qu'ils affectent principalement à 2 réactions : l'une avec $\text{CH}(^2\Pi)$ et l'autre avec $\text{CH}_2(^1\text{A}_1)$. Dans ce dernier cas, sur la base des travaux de Langford *et al.* [168] et Ashfold *et al.* [169] ils proposent :



avec et $k_{11a} = 1.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{11b} = 6.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Tsang *et al.* [157] considèrent la seule réaction (11b) avec $k_{11b} = 7.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Tsang *et al.* évoquent d'autres réactions que l'on fournit tableau B1.

Tableau B1 : Réactions de CH₂(¹A₁) avec différents collisionneurs.

| | | |
|--|---|-------|
| CH ₂ (¹ A ₁) + OH → H ₂ CO + H | $k_{12} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (12) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + HO ₂ → H ₂ CO + OH | $k_{13} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (13) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + H ₂ O ₂ → CH ₃ O + OH | $k_{14} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (14) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + H ₂ O → CH ₃ OH | $k_{15} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (15) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + C ₂ H ₆ → C ₃ H ₈ * → CH ₃ +C ₂ H ₅ | $k_{16} = 1.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (16) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + H ₂ CO → CH ₃ + HCO | $k_{17} = 2.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (17) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + CO ₂ → produits | $k_{18} = 5.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (18) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + CO → produits | $k_{19} = 5.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (19) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + HCO → CH ₃ + CO | $k_{20} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (20) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + CH ₃ → C ₂ H ₄ + H | $k_{21} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (21) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + C ₂ H ₅ → C ₂ H ₄ + CH ₃ | $k_{22a} = 1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (22a) |
| → C ₃ H ₆ + H | $k_{22b} = 1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (22b) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + C ₂ H ₄ → C ₃ H ₆ | $k_{23} = 1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (23) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + C ₂ H ₃ → C ₂ H ₂ + CH ₃ | $k_{24} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (24) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + C ₂ H → C ₂ H ₂ + CH | $k_{25} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (25) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + CH ₃ CO → CH ₂ CO + CH ₃ | $k_{26} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (26) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + CH ₂ O ₂ → C ₂ H ₅ + O ₂ | $k_{27} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (27) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + CH ₃ O → CH ₃ + H ₂ CO | $k_{28} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (28) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + CH ₂ (¹ A ₁) → produits | $k_{29} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (29) |

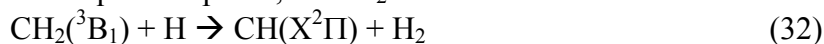
Baulch *et al.* [144] avaient proposé dans leur première revue les réactions à trois corps suivantes (tableau B2), données qui ne seront pas reprises :

Tableau B2 : Réactions de CH₂(¹A₁) à trois corps.

| | | |
|---|---|-------|
| CH ₂ (¹ A ₁) + C ₂ H ₂ + M → C ₃ H ₄ + M | $k_{30\infty} = 2.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (indépendant de P) | (30a) |
| → C ₃ H ₃ + H + M | | (30b) |
| CH ₂ (¹ A ₁) + C ₂ H ₄ + M → C ₃ H ₆ + M | $k_{31\infty} = 1.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (indépendant de P) | (31a) |
| → C ₃ H ₅ + H + M | | (31b) |

I.4-Réactions de CH₂(³B₁)

L'état triplet B serait principalement quenché par O, H et O₂ selon :



D'après Michael et Wagner [172] $k_{32} = 2.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (mesuré toutefois au-delà de 850 K). Böhlend *et al.* [173] proposent $k_{32} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K. Baulch *et al.* [144]

proposent $k_{32} = 1.0 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{900}{T(K)}\right)$ entre 300 et 3000 K, soit une valeur à 300 K de $k_{32} = 2.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



Vinckier et Debruyne [174] proposent $k_{33} = 1.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ entre 295 K et 600 K.

Le quenching par O₂ donnent des produits divers :





Baulch *et al.* [144] indiquent $k_{34} = 4.1 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{750}{T(K)}\right)$ mais ne donnent pas les facteurs

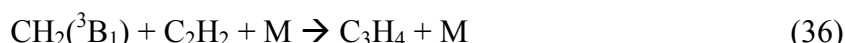
de branchement. Tsang *et al.* [157] proposent $\alpha_{34a} = 0.7$ et $\alpha_{34d} = 0.3$. Le quenching par l'argon ne semble pas avoir été étudié.

Par ailleurs, Böhlend *et al.* [173] proposent entre 296 et 700 K un quenching à deux corps de $\text{CH}_2(^3\text{B}_1)$ par C_2H_2 .



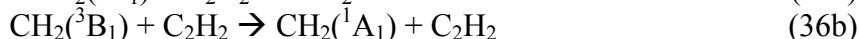
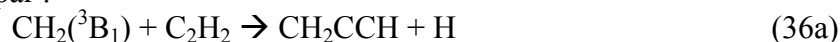
Avec $k_{35} = 2.0 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{3300}{T(K)}\right)$ soit $k_{35} = 2.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K, ce qui est

effectivement négligeable dans nos conditions. La réaction avec l'acétylène serait à trois corps selon Baulch *et al.* [144] :



avec $k_{36}^\infty = 2.0 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{3300}{T(K)}\right)$ entre 300 et 1000 K, soit $k_{36}^\infty = 3.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K,

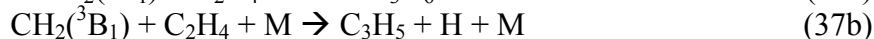
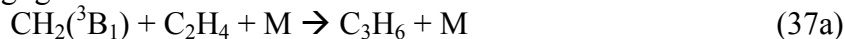
ce qui permet de négliger cette réaction dans nos conditions. Ces propositions seront corrigées dans le revue de 2005 [163] par :



avec $k_{36} = 2.0 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{3300}{T(K)}\right)$ entre 296 et 2000 K et $k_{36b} = 5.5 \times 10^{-9} T^{-0.9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Ils

doutent que les branchements (3) et (4) soient majoritaires.

La réaction avec C_2H_4 est négligeable :

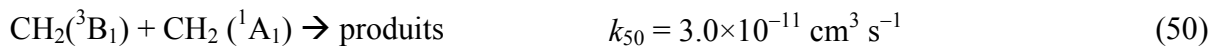


avec $k_{37}^\infty = 5.3 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{2660}{T(K)}\right)$ entre 300 et 1000 K, soit $k_{37}^\infty = 7.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K,

D'autres réactions, probablement minoritaires, sont fournies dans le tableau B3 [157]

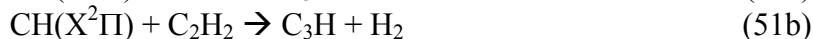
Tableau B3 : Réactions de $\text{CH}_2(^3\text{B}_1)$ avec différents collisionneurs.

| | | |
|---|--|-------|
| $\text{CH}_2(^3\text{B}_1) + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$ | $k_{38} = 7.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (38) |
| $\text{CH}_2(^3\text{B}_1) + \text{CH}_2(^3\text{B}_1) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ | $k_{39a} = 2.0 \times 10^{-11} \exp(-400/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (39a) |
| $\quad \quad \quad \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}$ | $k_{39b} = 1.8 \times 10^{-10} \exp(-400/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (39b) |
| $\text{CH}_2(^3\text{B}_1) + \text{CH}_2(^3\text{B}_1) \rightarrow \text{produits}$ | $k_{40} = 5.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (40) |
| $\text{CH}_2(^3\text{B}_1) + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ | $k_{41} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (41) |
| $\text{CH}_2(^3\text{B}_1) + \text{HO}_2 \rightarrow \text{produits}$ | $k_{42} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (42) |
| $\text{CH}_2(^3\text{B}_1) + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$ | $k_{43} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (43) |
| $\text{CH}_2(^3\text{B}_1) + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ | $k_{44} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (44) |
| $\text{CH}_2(^3\text{B}_1) + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$ | $k_{45} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (45) |
| $\text{CH}_2(^3\text{B}_1) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$ | $k_{46} = 3.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (46) |
| $\text{CH}_2(^3\text{B}_1) + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{C}_2\text{H}_2$ | $k_{47} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (47) |
| $\text{CH}_2(^3\text{B}_1) + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CO}$ | $k_{48} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (48) |
| $\text{CH}_2(^3\text{B}_1) + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$ | $k_{49} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (49) |



I.5-Réactions de CH(X²Π)

Boullart *et al.* [166] ont étudié les processus de conversion de CH par C₂H₂ :



Ils donnent $k_{51} = 2.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 600 K (2 torr) avec $\alpha_{51\text{a}} = 0.85$ et $\alpha_{51\text{b}} = 0.15$.

Théoriquement les facteurs de branchement ont été recalculés par Vereecken et Peeters [175] qui les estiment un peu inférieurs. Ils montrent notamment que ces réactions nécessitent la formation de l'état intermédiaire C₃H₃^{*}, que C₃H₃ est n'est pas stable, et que C₃H₂ est produit sous deux formes isomériques : prop-2-ynylidene et cyclopropenylidene. Berman *et al.* [176]

donnent la dépendance en température suivante : $k_{51} = 3.5 \times 10^{-10} \exp\left(\frac{61}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, soit une

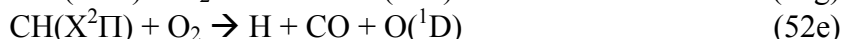
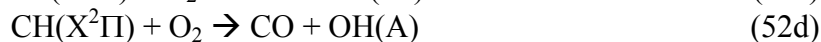
valeur de $k_{51} = 4.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K (et de $k_{51} = 3.9 \times 10^{-10}$ à 600 K). Ces travaux ont été repris en 2011 par Maksyutenko *et al.* [177]. Ils parviennent à $\alpha_{51\text{a}} = 0.91$ et $\alpha_{51\text{b}} = 0.09$ en distinguant dans 51a un troisième isomère de C₃H₂ : CH₂-C≡C (propargyl) de sorte que $\alpha_{51\text{a}}$ (c- C₃H₂) = 0.315, $\alpha_{51\text{a}}$ (autres C₃H₂) = 0.595.

Becker *et al.* [178] ont étudié les réactions de CH avec différents collisionneurs. Le plus important est bien entendu O₂. Baulch *et al.* [144] donnent les branchements suivants :



avec $k_{52} = 5.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ soit sensiblement la même valeur $k_{52} = 5.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ que

Becker *et al.* [178]. Carl *et al.* [179] proposent de multiples autres branchements :



Baulch *et al.* [163] retiennent actuellement :



$k_{52} = 4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ entre 290 et 800 K avec comme coefficients de branchement $\alpha_{52\text{a}} = 0.20$, $\alpha_{52\text{b}} = 0.20$ et $\alpha_{52\text{e}} = 0.30$ et $\alpha_{52\text{f}} = 0.30$. Carl *et al.* [179] proposent donc $\alpha_{52\text{d}} = 0.002$.

La réaction de CH avec H est bien connue :



La valeur de $k_{53} = 2.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ est fréquemment reprise (*e.g.* Boullart *et al.* [166] ou Baulch *et al.* [163]). Elle a été mesurée expérimentalement à 2000 K. Elle est confirmée

théoriquement par Harding *et al.* [180] qui proposent $k_{53} = 1.31 \times 10^{-10} \exp\left(-\frac{80}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

entre 300 et 2000 K, mais signalent toutefois que la valeur expérimentale à 298 K est dix fois plus faible ($k_{53} = 1.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ d'après Becker *et al.* [178]).

La réaction avec l'oxygène atomique est complexe. On trouve :



Baulch et al. [163] proposent de retenir entre 295 et 2000 K $k_{54a} = 6.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et

$k_{53b} = 4.2 \times 10^{-13} \exp\left(-\frac{850}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, soit une valeur à 298 K de $k_{53b} = 2.4 \times 10^{-14}$. La

production de OH est considérée comme peu probable.

D'autres réactions, probablement minoritaires, sont fournies tableau B4.

Tableau B4 : Réactions de CH(X²Π) avec différents collisionneurs.

| | | |
|---|--|-------|
| $\text{CH}(X^2\Pi) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$ | $k_{55} = 2.0 \times 10^{-10} \exp(-1670/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (55) |
| $\text{CH}(X^2\Pi) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{produits}$ | $k_{56} = 7.6 \times 10^{-8} T^{-1.42} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | (56) |
| $\text{CH}(X^2\Pi) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{CO}$ | $k_{57} = 1.06 \times 10^{-16} T^{1.51} \exp(360/T)$ | (57a) |
| $\rightarrow 2\text{CO} + \text{H}$ | | (57b) |
| $\text{CH}(X^2\Pi) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$ | $k_{58} = 2.2 \times 10^{-8} T^{-0.94} \exp(-29/T)$ | (58a) |
| $\rightarrow \text{CH}_2 + \text{CH}_3$ | (58a) est plus probable | (58b) |
| $\text{CH}(X^2\Pi) + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{produits}$ | $k_{59} = 1.6 \times 10^{-10} \exp(260/T)$ | (59) |
| $\text{CH}(X^2\Pi) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{produits}$ | $k_{60} = 2.2 \times 10^{-10} \exp(173/T)$ | (60) |
| $\text{CH}(X^2\Pi) + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{produits}$ | $k_{61} = 1.8 \times 10^{-10} \exp(132/T)$ | (61) |
| $\text{CH}(X^2\Pi) + \text{C}_3\text{H}_4 \rightarrow \text{produits}$ | $k_{62} = 4.6 \times 10^{-10}$ | (62) |

Pour les réactions à 3 corps, on a, tableau B5 :

Tableau B5 : Réactions de CH(X²Π) à trois corps.

| | | |
|---|---|------|
| $\text{CH}(X^2\Pi) + \text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{HC}_2\text{O} + \text{M}$ | $k_{63,0}(\text{Ar}) = 6.3 \times 10^{-24} T^{-2.5} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ | (63) |
| | $k_{63\infty}(\text{Ar}) = 1.7 \times 10^{-9} T^{-0.4} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | |
| | $F_c(\text{Ar}) = 0.6$ | |
| $\text{CH}(X^2\Pi) + \text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{M}$ | $k_{63,0}(\text{Ar}) = 4.7 \times 10^{-26} T^{-1.6} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ | (64) |
| | $k_{63\infty}(\text{Ar}) = 8.5 \times 10^{-11} T^{-0.15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | |
| | $F_c(\text{Ar}) = 0.48 + 0.25 \exp(-T/300)$ | |

I.6-Réactions de C₂H

Nous verrons que C₂H est formé principalement par C₃H₂. C'est donc un canal minoritaire qui doit conduire à ce que ce radical soit peu déterminant dans la cinétique globale de C₂H₂.

La réaction de C₂H avec C₂H₂ donne C₄H₂ :



$k_{65} = 1.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [163].

Pour ce qui a trait à l'oxygène moléculaire, la réaction avec C₂H donne :



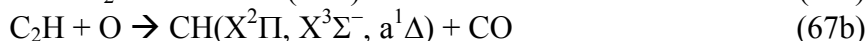
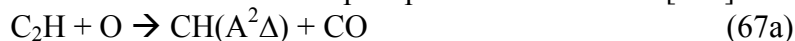
Baulch *et al.* [163] proposent comme constante cinétique du processus total entre 200 et 1500 K : $k_{66} = 2.7 \times 10^{-10} T^{-0.35} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. On a à 298 K $k_{66} = 3.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. CO serait le

branchement principal tandis que $\alpha_{66c}/\alpha_{66b} \sim 0.1$. Le branchement 66f a été étudié spécifiquement par Elsamra *et al.* [126] entre 316 et 837 K. Ces auteurs proposent

$$k_{66f} = 1.0 \times 10^{-27} T^{4.4} \exp\left(\frac{1150}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \text{ soit une valeur à 298 K de } k_{66f} = 3.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

(et $\alpha_{66f} = 8.8 \times 10^{-5}$). Ce mécanisme contribuerait modestement à la chimiluminescence de CH (voir paragraphe suivant). Avec les données de Tsang *et al.* [157], on aura alors $\alpha_{66a} \sim 0.008$, $\alpha_{66b} \sim 0.9$, $\alpha_{66c} \sim 0.09$ et $\alpha_{66e} \sim 0.002$, les branchements d et f étant beaucoup plus faibles.

C₂H réagit avec O suivant plusieurs branchements dont les plus probables sont dans [163]:



En ce qui concerne la réaction avec O, Boullart *et al.* [166] ont permis d'estimer la constante cinétique du processus total à 600 K : $k_{67} = 9.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Devriendt et Peeters [124]

donnent entre 290 et 925 K $k_{67a} = 2.4 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{230}{T}\right)$, soit $\alpha_{67a} = 0.12$. C'est la voie

principale permettant la chimiluminescence de CH(A), la réaction 66f y contribuant plus modestement – voir plus loin cet aspect en détail, notamment la correction de k_{67a} qui en résulte.

D'autres réactions moins importantes sont fournies tableau B6.

Tableau B6 : Réactions de C₂H avec différents collisionneurs.

| | | |
|--|--|------|
| $\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$ | $k_{68} = 3.6 \times 10^{-14} T^{0.94} \exp(-328/T)$ | (68) |
| $\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$ | $k_{69} = 3.5 \times 10^{-18} T^{2.32} \exp(-444/T)$ | (69) |
| $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$ | $k_{70} = 6.75 \times 10^{-12} T^{0.28} \exp(62/T)$ | (70) |

I.7-Réactions de C₂H₃ et C₂H₃O

La réaction de C₂H₂ avec H et OH produit respectivement C₂H₃ et OHC₂H₂ selon les mécanismes (S1a) et (S2).

C₂H₃ peut ensuite réagir avec H pour donner :

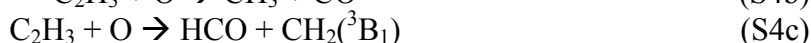


Baulch *et al.* [163] donnent pour (S3) : $k_{S3a} = 7.0 \times 10^{-11}$ à 300 K. Les travaux de Monks *et al.* [181] ont fourni les dépendances en température des facteurs de branchement en dessous de

298 K. Ainsi $k_{S3} = 1.4 \times 10^{-10} \exp\left(-\frac{71}{T}\right)$ avec $\alpha_{S3a} = \alpha_{S3a} = 0.729 \exp\left(-\frac{238}{T}\right)$ et

$$\alpha_{S3b} = 0.49 \exp\left(\frac{94}{T}\right).$$

Il peut aussi réagir avec O. Baulch *et al.* [163] préconisent de considérer les branchements suivants :



Le processus (S4) serait rapide avec $k_{S4} = 1.71 \times 10^{-11} T^{0.205} \exp\left(\frac{215}{T}\right)$ selon Harding *et al.*

[182], soit $k_{S4} = 1.13 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K. Tsang *et al.* [157] avaient proposé une constante $k_{S4} = 1.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

La réaction avec O₂ donnerait :



avec $k_{S5a} = 6.40 \times 10^{-12} T^{-0.02} \exp\left(\frac{433}{T}\right)$ selon da Silva et Bozzelli [183], soit une valeur

$k_{S5a} = 2.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Eskola et Timonen [184] donnent

$k_{S5b} = 4.62 \times 10^{-12} T^{-0.02} \exp\left(-\frac{170}{T}\right)$, soit une valeur $k_{S5b} = 2.63 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Pour (S5c), on

trouve chez Marinov *et al.* [185] $k_{S5c} = 8.62 \times 10^{-9} T^{-1.26} \exp\left(-\frac{1666}{T}\right)$, soit une valeur

$k_{S5b} = 2.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Les mêmes auteurs donnent $k_{S5d} = 5.78 \times 10^{-10} T^{-0.61} \exp\left(-\frac{2647}{T}\right)$,

soit une valeur $k_{S5d} = 2.62 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Pour C₂H₃O, il faut en principe distinguer les isomères CH₃CO (radical acyl), CH=CHOH (2-Hydroxyvinyl), le CH₂=CHO (Vinoxyl) CH₂-CHO (Vinyloxy) et le CH₂(O)CH (Oxiranyl). Notons que c'est uniquement l'isomère CH₂CHO qui serait produit via (S5d) qui n'est pas majoritaire. Il est produit aussi sous forme excité via la réaction entre C₂H₄ et O :



Toutefois, nous ne considérerons pas C₂H₄ dans un premier temps. On vérifiera a posteriori la pertinence de cette hypothèse. Par conséquent, nous ne prendrons pas en compte l'existence des composés du type C₂H₃O.

Remarque : il se trouve que les transformations isomériques recensées de C₂H₃O concernent exclusivement la transformation vers l'état CH₂CHO.

I.8-Réactions de C₃H_x

Les réactions des espèces de type C₃H_x avec d'autres collisionneurs sont assez mal connues à basse température.

D'après Boullart *et al.* [166], C₃H₂ serait la principale source de production de C₂H via la réaction :



sans que la réaction avec C₃H soit négligeable:



Xie *et al.* [186] confirment que sur les 3 possibilités suivantes :



seule la première est majoritaire. En l'absence de données sur ce processus, je choisis arbitrairement $k_{71a} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

k_{71} serait au moins deux fois plus rapide que son équivalent avec H :



En 2007, Harding *et al.* [187] établissent pour :



$$k_{74a} = 4.4 \times 10^{-10} \left(\frac{T}{298} \right)^{0.22} \exp\left(\frac{43.7}{T} \right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \quad k_{75} = 2.98 \times 10^{-10} \left(\frac{T}{298} \right)^{0.147} \exp\left(\frac{46.7}{T} \right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1},$$

$$k_{75a} = 1.9 \times 10^{-10} \left(\frac{T}{298} \right)^{0.102} \exp\left(\frac{15.7}{T} \right) \text{ ou } k_{75a} = 1.1 \times 10^{-10} \left(\frac{T}{298} \right)^{0.206} \exp\left(\frac{87.1}{T} \right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ pour}$$

CH_3CCH et CH_2CCH_2 respectivement. On a à 298 K $k_{74a} = 5.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{75} = 3.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{75a} = 2.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{75a} = 1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, soit approximativement $\alpha_{75a} \sim 1$.

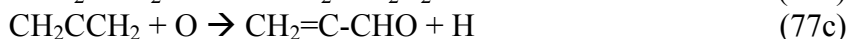
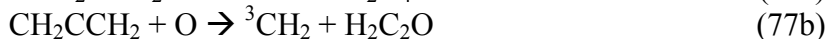
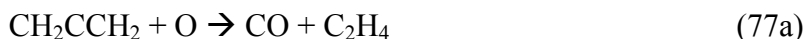
Harding *et al.* [187] fournissent également toute une série de constantes complémentaires entre H et des composés de C_3H_5 à C_7H_7 (non reproduites ici).



n'aurait lieu qu'à haute température d'après Eiteneer et Frenklach [188] avec

$$k_{76} = 2.8 \times 10^{-13} \exp\left(-\frac{502}{T} \right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ entre } 1150 \text{ et } 2130 \text{ K.}$$

Concernant le radical C_3H_4 , la plupart des études menées distinguent deux principaux isomères : le radical allene et le radical méthylacétylène. Le radical allene ne réagirait pas avec C_2H_2 ni O_2 mais il réagit avec O d'après Nguyen *et al.* [161] pour donner principalement :



Avec comme constante cinétique globale $k_{77} = 1.6 \times 10^{-17} T^{2.05} \exp\left(-\frac{90}{T} \right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ soit une

valeur à 298 K de $k_{77} = 1.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Herbrechtsmeier et Wagner [189] avaient proposé

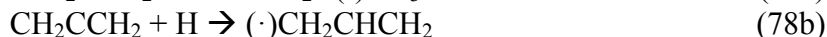
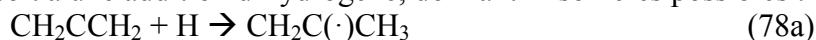
$$k_{77a} = 1.3 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{805}{T} \right), \text{ soit à } 298 \text{ K } k_{77a} = 8.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \text{ et un an plus tard,}$$

$$k_{77b} = 2.66 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{1010}{T} \right), \text{ soit à } 298 \text{ K } k_{77b} = 9.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

De leur côté, Aleksandrov *et al.* [162] mesurent $k_{77c} = 1.1 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{1540}{T} \right)$, soit à 298 K

$k_{77c} = 6.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. On aurait sensiblement $\alpha_{77a} = 0.47$, $\alpha_{77b} = 0.50$ et $\alpha_{77c} = 0.03$.

La réaction avec H conduirait soit à une addition d'hydrogène, donnant 2 isomères possibles :



d'après les travaux de Wagner et Zellner [190] qui fournissent $k_{78a} = 1.41 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{1010}{T}\right)$, soit à 298 K $k_{78a} = 4.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{78b} = 6.64 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{1360}{T}\right)$, soit à 298 K $k_{78b} = 6.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Ainsi, $\alpha_{78a} = 0.87$, $\alpha_{78b} = 0.13$. Dans l'argon, Tsang et Walker [191] proposent $k_{78b} = 1.01 \times 10^{-11} \left(\frac{T}{298}\right)^{0.69} \exp\left(-\frac{1509}{T}\right)$, soit à 298 K $k_{78b} = 6.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

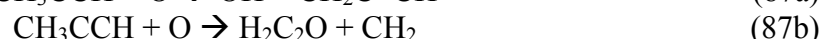
Aleksandrov *et al.* [162] fournissent pour leur part une constante globale du processus $k_{78} = 1.29 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{116}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ entre 293 et 853 K, ce qui paraît sous-estimé.

Les autres réactions recensées, sauf celles avec C_2H qui seront évoquées plus loin, sont présentées tableau B7

Tableau B7 : Réactions de CH_2CCH_2 avec différents collisionneurs sauf C_2H .

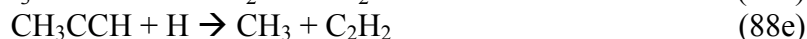
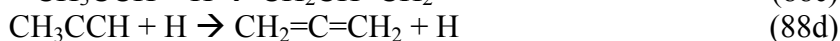
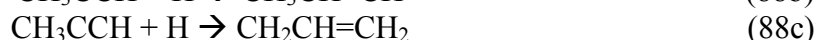
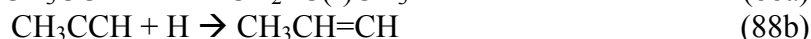
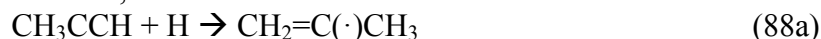
| | | |
|---|--|-------|
| $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{C}_2 \rightarrow \text{produits}$ | $k_{79} = 4.7 \times 10^{-10}$ | (79) |
| $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{produits}$ | $k_{80} = 1.53 \times 10^{-19}$ | (80) |
| $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{produits}$ | $k_{81} < 1.66 \times 10^{-13}$ | (81) |
| $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$ | Haute température | (81a) |
| $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{produits}$ | $k_{82} = 9.65 \times 10^{-12}$ | (82) |
| $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{CH} \rightarrow \text{produits}$ | Non disponible | (83) |
| $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ | $k_{84a} = 3.32 \times 10^{-13} \exp(-4080/T)$ | (84a) |
| $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ | Energie d'activation de 4823 K | (84b) |
| $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\cdot)=\text{CH}_2$ | Energie d'activation de 4053 K | (84c) |
| $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{adduits}$ | $k_{85} = 3.19 \times 10^{-16}$ à 400 K | (85) |
| $2\text{CH}_2\text{CCH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ | Haute température | (86) |

Par ailleurs, le methylacetylene ne réagit pas non plus avec C_2H_2 . Il réagit avec l'oxygène atomique selon :



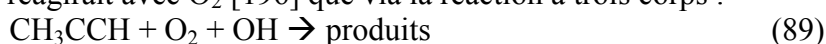
avec comme constante cinétique globale $k_{87} = 2.91 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{1130}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ entre 300 et 1350 K [192], soit une valeur à 298 K de $k_{87} = 6.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Ces mêmes auteurs proposent $k_{87a} = 1.26 \times 10^{-14} \left(\frac{T}{298}\right)^{2.16} \exp\left(-\frac{2430}{T}\right)$, soit à 298 K $k_{87a} = 3.6 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

En ce qui concerne les réactions avec H, on trouve les branchements suivants :



La constante globale de réaction, établie par Wang *et al.* [193] entre 200 et 1200 K, vaut $k_{88} = 1.2 \times 10^{-10} \exp\left(-\frac{1370}{T}\right)$, soit à 298 K $k_{88} = 1.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Ils ont aussi calculé que $k_{88e} = 9.49 \times 10^{-12} \left(\frac{T}{298}\right)^{1.74} \exp\left(-\frac{3873}{T}\right)$, soit à 298 K $k_{88e} = 2.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Wagner et Zellner [190] ont établi $k_{88a} = 1.08 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{1010}{T}\right)$, soit à 298 K $k_{88a} = 3.64 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{88b} = 9.61 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{1560}{T}\right)$, soit à 298 K $k_{88b} = 5.12 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Warnatz [194] donne $k_{88c} = 3.32 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{1200}{T}\right)$, soit à 298 K $k_{88c} = 5.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Davis *et al.* [195] ont obtenu au-delà de 600 K $k_{88d} = 5.83 \times 10^{-9} \left(\frac{T}{298}\right)^{-0.91} \exp\left(-\frac{5072}{T}\right)$, soit à 298 K $k_{88d} = 2.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. On serait alors sur des taux de branchements de $\alpha_{88a} = 0.36$, $\alpha_{88b} = 0.05$, $\alpha_{88c} = 0.59$ et $\alpha_{88d} = 2 \times 10^{-4}$ et $\alpha_{88e} = 2 \times 10^{-5}$.

Le radical methylacetylene ne réagirait avec O_2 [196] que via la réaction à trois corps :



mais aucune donnée n'est disponible.

Les autres réactions possibles du radical methylacetylene sont listées dans la tableau B8.

Tableau B8 : Réactions de CH_3CCH avec différents collisionneurs sauf C_2H .

| | | |
|--|---|-------|
| $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{C}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ | $\alpha_{90a} = 5.0 \times 10^{-3}$ | (90a) |
| $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{C}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{HC}_3\text{H}$ | $\alpha_{90b} = 2.0 \times 10^{-2}$ | (90b) |
| $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{C}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{c-C}_3\text{H}_2$ | $\alpha_{90c} < 1.0 \times 10^{-2}$ | (90c) |
| $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{C}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{C}_3\text{H}$ | $\alpha_{90d} = 0.65$ | (90d) |
| $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{C}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HC}_3\text{HC}_2\text{H}$ | $\alpha_{90e} = 0.32$ | (90e) |
| $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{C}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCC-CH=C=C:}$ | $\alpha_{90a} = 7.0 \times 10^{-3}$ | (90f) |
| $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{produits}$ | $k_{91} = 1.43 \times 10^{-20}$ | (91) |
| $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$ | Haute température | (92) |
| $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{OH} \rightarrow \text{produits}$ | $k_{93} = 7.11 \times 10^{-13} \exp(-425/T)$ | (93) |
| $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{CH} \rightarrow \text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$ | $k_{94} = 4.60 \times 10^{-10}$ | (94) |
| $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{produits}$ | $k_{95} = 8.32 \times 10^{-13} \exp(-4430/T)$ | (95) |
| $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{adduits}$ | $k_{96} = 1.54 \times 10^{-16}$ à 400 K | (96) |

La réaction entre les 2 isomères de C_3H_4 donne toute une série de produits selon notamment la température considérée. Nous négligerons ici ces réactions peu probables (à 298 K, les constantes cinétiques ne dépassent pas quelques $10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

La réaction avec C_2H serait rapide avec les 2 radicaux. L'ensemble des processus recensés à partir des deux principaux isomères de C_3H_4 est fourni tableau B9.

Tableau B9 : Réactions de CH_2CCH_2 avec C_2H .

| | | |
|--|---|-------|
| $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{produits}$ | $k_{97} = 2.0 \times 10^{-10} (T/298)^{-0.4}$ | (97) |
| $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{H} + \text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ | Non disponible | (97a) |
| $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH}$ | Non disponible | (97b) |
| $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{CCHCCH}$ | Non disponible | (97c) |

| | | |
|---|--|-------|
| $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$ | $k_{97d} = 1.66 \times 10^{-11}$ Haute température | (97d) |
| $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{produits}$ | Non disponible | (97) |
| $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{CH}_3$ | Non disponible | (98a) |
| $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH}$ | Non disponible | (98b) |
| $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ | $k_{98c} = 1.66 \times 10^{-11}$ Haute température | (98c) |

Enfin, il faut considérer les réactions permettant le changement d'isomérisation de la molécule. Ces processus sont surtout activés à haute température. On trouve toutefois le processus suivant :



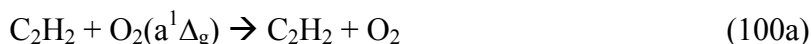
$k_{99} = 5.83 \times 10^{-9} \left(\frac{T}{298}\right)^{-0.91} \exp\left(-\frac{5072}{T}\right)$ selon Davis *et al.* [195]. Cela donne $k_{99} = 2.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K.

I.9-Réactions de $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$

L'état singulet de l'oxygène moléculaire ne réagit pas (ou très peu) avec C_2H_2 mais il est quenché par lui. Datta et Rao [197] donnent à 298 K pour la réaction :

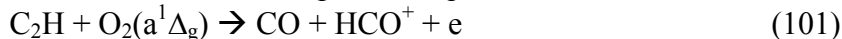


$k_{100} = 1.71 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Sinon, le quenching semble négligeable également :



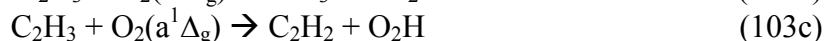
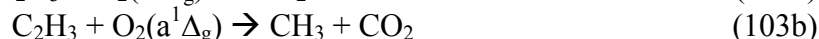
D'après Raja *et al.* [198], le quenching serait inférieur à la réaction de quenching de $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ par O_2 , à savoir $k_{100a} < 2.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Blades [199] suggère, à partir de résultats à haute température, que :



sans donner de constantes. La possibilité de ces mécanismes à basse température n'est pas établie.

Plus récemment, Li *et al.* [200] ont établi que :



La réaction 103a étant la principale.

II-Cinétique de la post-décharge Ar-O₂

La (lointaine) post-décharge Ar-O₂ contient à forte concentration possiblement les espèces suivantes à 20 mbar : $\text{O}_2(\text{X})$, $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$, O_3 , Ar et O. On propose donc la liste de réactions indiquée table 10. On y a ajouté également la cinétique de l'état $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+)$ qui présente de l'intérêt pour la détermination de la température de la post-décharge (cette partie est traitée dans le chapitre I, § I.7.2).

II.1-Processus impliquant H, C, O et leurs composés.

Nous donnons ici uniquement les expressions des constantes cinétiques des réactions entre H, C et O (voir table 11) à partir des données sélectionnées par Baulch *et al.* [163].

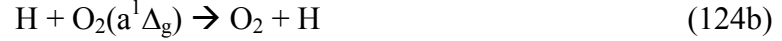
Cela concerne les espèces H, O, O_2 , H_2 , OH, CO, HCO, HO_2 , H_2O_2 , CO_2 et H_2O .

II.1.1-O₂(a) avec C₂H₂ et ses sous-produits

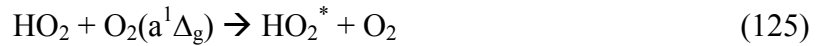
Les données sont issues du travail de Popov [201] qui donne :



avec $k_{123a} = 2.8 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{17906}{T}\right)$ et $k_{123b} = 4.5 \times 10^{-19} \left(\frac{T}{300}\right)^{0.5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



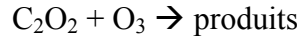
avec $k_{124} = 6.5 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{2530}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $\alpha_{124a} = 0.2$ (0.8 pour 124b).



avec $k_{125} = 2.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

II.1.2-O₃ avec C₂H₂ et ses sous-produits

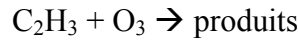
Les réactions qui ont été étudiées ont des cinétiques négligeables. Il s'agit de :



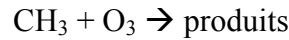
avec $k = 1.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



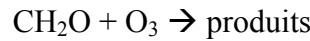
avec $k = 1.52 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



Pas de constante connue (les produits seraient OHCH=CH, CH₃CO et CH₂COH).



avec $k = 2.52 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



avec $k = 2.09 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

II.1.3-Processus complémentaires

Il est nécessaire pour traiter le schéma cinétique dans son ensemble de rajouter des réactions spécifiques aux espèces qui ne sont que produites ou consommées. Les données cinétiques sont issues de NIST.



$k_{153} = 1.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



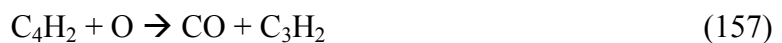
avec $k_0^{Ar} = 1.5 \times 10^{-22} T^{-3.3}$, $k_\infty^{Ar} = 1.3 \times 10^{-15} T^{1.2}$, $F_c^{Ar} = 0.466 - 1.3 \times 10^{-4} T$, les autres branchements produisant HCO, CH₃O et CH₂O étant négligeables.



$k_{155} = 2.51 \times 10^{-10} \exp\left(-\frac{13350}{T}\right)$, soit $k_{155} = 1.4 \times 10^{-29} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K.



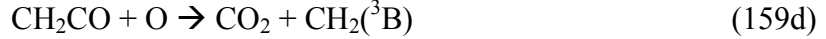
$k_{156} = 2.19 \times 10^{-16} T^{1.55} \exp\left(-\frac{215}{T}\right)$, soit $k_{156} = 7.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K.



$k_{157} = 4.48 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{866}{T}\right)$, soit $k_{157} = 2.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K.



$$k_{158} = 3.01 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{1542}{T}\right), \text{ soit } k_{158} = 1.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K.}$$



D'après Baulch *et al.* [163], $k_{159} = 3.0 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{680}{T}\right)$, soit $k_{159} = 3.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298

K. On a $\alpha_a = 0.2$, $\alpha_{b+c} = 0.2$, $\alpha_d = 0.6$. J'ai fixé arbitrairement $\alpha_b = \alpha_c$.



$k_{160} = 5.99 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ d'après Tsang *et al.* [157].



n'a pas été considérée avec une constant cinétique $k_{160} = 4.35 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K.



$k_{162} = 9.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



conduit à différents produits possibles d'après Boullart *et al.* [166] mais le branchement principal serait très largement celui-ci. En l'absence de constante cinétique, j'ai choisi arbitrairement : $k_{163} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Pas d'autres réactions (avec O_2 notamment) identifiées.

Enfin, on a ajouté arbitrairement un processus de consommation de OHC_2H_2 (mécanisme S1a') :



avec $k_{S7} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Références

- [1] M. Minier, M. Salmain, N. Yacoubi, L. Barbes, C. Methivier, S. Zanna, “Covalent Immobilization of Lysozyme on Stainless Steel. Interface Spectroscopic Characterization and Measurement of Enzymatic Activity”, *Langmuir*, vol. 21, 2005, p. 5957.
- [2] K. Schroder, B. Finke, M. Polak, F. Luthen, “Gas-Discharge Plasma-Assisted Functionalization of Titanium Implant Surfaces”, *Trans Tech Publications*, vol. 638, 2010, p. 700.
- [3] B. Nebe, B. Finke, F. Luthen, C. Bergemann, K. Schroder, J. Rychly, K. Liefeth, “Improved initial osteoblast functions on amino-functionalized titanium surfaces”, *Biomolecular Engineering*, vol. 24, 2007, p. 447.
- [4] J. N. Borges, T. Belmonte, J. Guillot, D. Duday, M. Moreno-Couranjou, P. Choquet, H. N. Migeon, “Functionalization of Copper Surfaces by Plasma Treatments to Improve Adhesion of Epoxy Resins”, *Plasma Processes and Polymers*, vol. 6, 2009, p. S490.
- [5] J. P. Matinlinna, S. Areva, L. V. Lassila, P. K. Vallittu, “Characterization of siloxane films on titanium substrate derived from three aminosilanes” *Surface and Interface Analysis*, vol. 36, 2004, p. 1314.
- [6] P.-L. Girard-Lauriault, P. Dietrich, T. Gross, Wolfgang, E. S. Unger, “Quantitative Chemical Determination of Organic Layers using CDXPS: A Valid Experimental Procedure?”, vol. 44, 2012, p. 1135.
- [7] M. Bilek, D. Bax, A. Kondyurin, Y. Yin, k. Fisher “Free radical functionalization of surfaces to prevent adverse responses to biomedical devices”, *Proceeding of the National Academy of Science*, vol. 108, 2011, p. 14405
- [8] K. S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H. J. Griesser, “Plasma Methods for the Generation of Chemically Reactive Surfaces for Biomolecule Immobilization and Cell Colonization”, *Plasma Processes and Polymers*, vol. 3, 2006, p. 392.
- [9] E. Angelini, R. d'Agostino, F. Fracassi, S. Grassini, F. Rosalbino, “Surface analysis of PECVD organosilicon films for corrosion protection of steel substrates”, *Surface Interface Analysis*, vol. 34, 2002, p. 155.
- [10] M. Simor, A. Fiala, D. Kovacik, P. Hlidek, A. Wypkema, R. Kuipers, “Corrosion protection of a thin aluminium layer deposited on polyester”, *Surface And Coatings. Technology*, vol. 201, 2007, p. 7802

-
- [11] S. H. Choi, B. M. Zhang, "Suppress polystyrene thin film dewetting by modifying substrate surface with aminopropyltriethoxysilane", *Surface Science*, vol. 600, 2006, p. 1391.
- [12] A. C. Costa, R. J. Composto, P. Vlcek, M. Geoghegan, "Block copolymer adsorption from a homopolymer melt to an amine-terminated surface", *European Physical Journal*, vol. 18, 2005, p. 159.
- [13] A. Sarkar, T. Daniel-Race, "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes on 3-aminopropyl-triethoxysilane (APTES) surface functionalized silicon substrates", *nanomaterials*, vol. 2, 2013, p. 272.
- [14] A. S. Georges-Robillard, "Couches minces organiques riches en amine primaire par photo-polymérisation", *Mémoire Maitrise ès Sciences appliquées*, 2012.
- [15] F. Arefi-Khonsari, J. Kurdi, M. Tatouliau, J. Amouroux, "On plasma processing of polymers and the stability of the surface properties for enhanced adhesion to metals" *Surface and Coatings Technology*, vol. 437, 2001, p. 142.
- [16] J. R. Hollhan, B. B. Stafford, R. D. Falb, S. T. Payne, "Attachment of amino groups to polymer surfaces by radiofrequency plasmas" *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 13, 1969, p. 807.
- [17] A. A. Meyer-Plath, K. Schroder, B. Finke, A. Ohl, "Current trends in biomaterial surface functionalization nitrogen-containing plasma assisted processes with enhanced selectivity", *Vacuum*, vol. 71, 2003, p. 391.
- [18] H. Biederman, "Plasma polymer films", *Londres: Imperial College Press*, 2004, p. 391.
- [19] P. Favia, M. Stendardo, R. d'Agostino, "Selective grafting of amine groups on polyethylene by means of $\text{NH}_3\text{-H}_2$ RF glow discharges", *Plasmas and Polymers*, vol. 1, 1996, p. 91.
- [20] T. Gross, F. Pippig, B. Merz, R. Merz, U. Vohrer, R. Mix, H. Steffen, W. Bremser, "Determination of OH groups at plasma oxidised poly(propylene) by TFAA chemical derivatisation XPS: an inter-laboratory comparison", *Plasma Processes Polymers*, vol. 7, 2010, p. 294.
- [21] A. Bousquet, A. Granier, A. goullet, "Contrôle des propriétés des couches minces déposés par plasma pulsé", *7^{ème} réseau des Plasmas Froids*, Bonascre, 2009.
- [22] C. Charles, R. W. Boswell, "Stress reduction in silicon dioxide layers by pulsing an oxygen/silane helicon diffusion plasma", *Journal of Applied Physics*, vol. 84, 1998, p. 350.

-
- [23] D. Burkey, K. Gleason, "Structure and mechanical properties of thin films deposited from 1,3,5-trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxane and water", *Journal of Applied Physics*, vol. 93, 2003, p. 5143.
- [24] M. E. Ryan, A. M. Hynes, P. S. Badyal, "Pulsed Plasma Polymerization of Maleic Anhydride", *Chemicals Materials*, vol. 8, 1996, p. 37.
- [25] A. Ricard, J. E. Oseguera-Pena, L. Falk, H. Michel, M. Gantois, "Active species in microwave post-discharge for steel-surface nitriding", *IEEE Transact Plasma Science*, vol. 18, 1990, p. 940.
- [26] C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, J. M. Soro, D. Rats, J. V Stebut, "Structural and micro-mechanical studies of CN_x films deposited on silicon substrates in a remote nitrogen plasma", *Surface and Coatings Technology*, vol. 59, 1999, p. 116.
- [27] M. Gaillard, P. Raynaud, A. Ricard, "Steel surface cleaning in Ar–O₂ flowing microwave post-discharge", *Plasmas Polymers*, vol. 4, 1999, p. 241.
- [28] S. Moreau, M. Moisan, M. Tabrizian, J. Barbeau, J. Pelletier, A. Ricard, L'H Yahia, "Using the flowing afterglow of a plasma to inactivate *Bacillus subtilis* spores : influence of the operating conditions", *Journal of Applied Physics*, vol. 88, 2000, p. 1166.
- [29] S. Villegier, J. P. Sarrette, A. Ricard, "Synergy between N and O atom action and substrate surface temperature in a sterilization process using a flowing N₂–O₂ microwave post discharge", *Plasma Processes Polymers*, vol. 2, 2005, p. 709.
- [30] P A Sà, J. Loureiro, "A time-dependent analysis of the nitrogen afterglow in N₂ and N₂–Ar microwave discharges", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 30, 1997, p. 2320.
- [31] A. Lofthus, P. Krupenie, "The spectrum of molecular nitrogen", *Physical and chemical*, vol. 6, 1977, p. 113.
- [32] J. Henriques, E Tatarova, V. Guerra, C. M Ferreira, "Wave driven N₂–Ar discharge. Self-consistent theoretical model", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 91, 2002, p. 5622.
- [33] M. da Silva, V. Guerra, J. Loureiro, P. A. Sà, "Vibrational distributions in N₂ with an improved calculation of energy levels using the RKR method", *Chemical Physics*, vol. 348, 2008, p. 187.
- [34] Données logiciel SPECAIR.
- [35] A. Lofthus, P. H. Krupenie, "The spectrum of molecular nitrogen", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 6, 1977, p. 113.

-
- [36] L. G. Piper, "The excitation of $N_2(B^3\Pi_g, v=1-12)$ in the reaction between $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ and $N_2(X, v \geq 5)$ ", *Journal of Chemical Physics*, vol. 91, 1989, p.864.
- [37] R. L. Brown, "Effects of N-Atom Concentration, Pressure, and Carrier Composition on Some First Positive Band Intensities in the Yellow Nitrogen Afterglow", *Journal of Chemical Physics*, vol. 52, 1970, p. 4604.
- [38] V. Guerra, P.A. Sà, J. Loureiro, "Role played by the $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ metastable instationary N_2 and N_2-O_2 discharges", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34, 2001, p. 1745.
- [39] L. G. Piper, "State-to-state $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ energy pooling reactions. The formation and quenching of $N_2(B^3\Pi_g, v'=1-12)$ ", *Journal of Chemical Physics*, vol. 91, 1988, p. 6911.
- [40] L. Lefèvre, T. Belmonte, "Modeling of nitrogen atom recombination on Pyrex: Influence of the vibrationally excited N_2 molecules on the loss probability of N", *Journal of Applied Physics*, vol. 87, 2000, p. 7497.
- [41] I. A. Kossyi, A. Kostinsky, A. A. Matveyev, V. P. Silakov, "Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures", *Plasma Sources Sciences and Technology*, vol. 1, 1992, p. 207.
- [42] P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand, "Spectroscopic analysis of the nitrogen short-lived afterglow induced at 433 MHz", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 28, 1995, p. 1826.
- [43] J. Levaton, J. Amorim, A.R. Souza, "Kinetics of atoms, metastable, radiative and ionic species in the nitrogen pink afterglow", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 35, 2002, p. 689.
- [44] T. Belmonte, T. Czerwiec, J. Gavillet, H. Michel, "Synthesis of zirconia thin films by RPECVD: Modeling of Ar- O_2 post-discharge and comparison between Ar- O_2 and Ar- O_2 - H_2 post-discharges processes", *Surface Coatings Technology*, vol. 97, 1997, p. 642.
- [45] A. Ricard, "Reactive plasmas", *Société Française du Vide*, Paris, vol. 240, 1996.
- [46] J. Steinfeld, "Molécules and radiation: an introduction to modern spectroscopy" MIT Press, 1985.
- [47] A Granier, S. Pasquiers, C. Boisse-Laporte, "Characterisation of low pressure oxygen discharge created by surface waves", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 22, 1989, p. 1487.

-
- [48] M. Vialle, M. Touzeau., G. Gousset, “Kinetics of O(¹S) and O(¹D) metastable atoms in a DC oxygen glow discharge”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 24, 1991, p. 301.
- [49] G Gousset, C M Ferreira, M Pinheiro, P A Sa, M Touzeau M Vialle, J Loureiro, “Electron and heavy-particle kinetics in the low pressure oxygen positive column”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 24, 1991, p. 290.
- [50] V. N. Azyazov, P. Mikhyev, D. Postell, M. C. Heaven, “O₂(a¹Δ) quenching in the O/O₂/O₃ system”, *Chemical Physics Letters*, vol. 482, 2009, p. 56.
- [51] K. Tachibana, A. V. Phelps, “Excitation of the O₂(a¹Δ_g) state by low energy electrons”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 75, 1981, p. 3315.
- [52] M. Hild, R. Schmidt, “The mechanism of the collision-induced enhancement of the a¹Δ_g → X³Σ_g⁻ and b¹Σ_g⁺ → a¹Δ_g radiative transitions of O₂”, *Journal Phys. Chem. A*, vol. 103, 1999, p. 6091.
- [53] K. Knutsen, M. J. Dyer, A. Ricard, “Laser double-resonance study of the collisional removal of O₂(A³Σ_u⁺, v = 6, 7, and 9) with O₂, N₂, CO₂, Ar, and He”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 101, 1994, p. 7415.
- [54] R. J. McNeal, S. C. Durana, “Absolute chemiluminescent reaction rates for emission of the O₂ Herzberg bands in oxygen and oxygen–inert-gas afterglows”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 51, 1969, p. 2955.
- [55] S. M. Melo, H. Takahashi, B. R. Clemesha, P. Batista, D. M. Simonich, “Atomic oxygen concentrations from rocket airglow observations in the equatorial region”. *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, vol. 58, 1996, p. 1935.
- [56] K. kutasi, V. Guerra, P. Sà, “Theoretical insight into Ar–O₂ surface-wave microwave discharges”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, 2010, p. 3727.
- [57] Sharpless, R. L. Gardiner, L. E. Jusinski, T. G. Slinger, *Journal of Chemical Physics*, vol. 91, 1989, p. 7936.
- [58] E. Lecoq, D. Duday, S. Bulou, P. Choquet, “Plasma polymerization of APTES to elaborate nitrogen containing organosilicon thin films: influence of process parameters and discussion about the growing mechanisms”, *Plasma Polymers*, vol. 10, 2013, p. 250.
- [59] R. Lamendola, R. d’Agostino, F. Fracassi, “Thin film deposition from HMDSO fed glow discharges”, *Plasmas and Polymers*, vol. 2, 1997, p. 147.

-
- [60] P. Raynaud, T. Amilis, Y. Segui, "Infrared absorption analysis of organosilicon/oxygen plasmas in a microwave multipolar plasma excited by distributed electron cyclotron resonance", *Applied Surface Science*, vol. 138-139, 1999, p. 285.
- [61] M. Creatore, F. Palumbo, R. d'Agostino, "Deposition of SiO_x films from HMDSO/O₂ radiofrequency glow discharges: process optimization by plasma diagnostics", *Plasmas and Polymers*, vol. 7, 2002, p. 291.
- [62] P. Raynaud, T. Amilis, Y. Segui, "Infrared absorption analysis of organosilicon/oxygen plasmas in a microwave multipolar plasma excited by distributed electron cyclotron resonance", *Applied Surface Science*, vol. 138-139, 1999, p. 285.
- [63] A. Bousquet, A. Granier, A. Goulet, J. Landesman, "Influence of plasma pulsing on the deposition kinetics and film structure in low pressure oxygen/hexamethyldisiloxane radiofrequency plasmas", *Thin Solid Films*, vol. 514, 2006, p. 45.
- [64] A. Ricard, A. M. Pointu, S. Villeger, "Active species in N₂ and N₂-O₂ afterglows for surface treatments", *Journal of Physics*, vol. 207, 2010, p. 1747.
- [65] M. Moreno-Couranjou, N. Blondiaux, R. Pugin, V. Le Houerou, C. Gauthier, E. Kroner, P. Choquet, "Bio-inspired nanopatterned polymer adhesive: a novel elaboration method and performance study", *Plasma Processes Polymers*, vol. 11, 2014, p. 647.
- [66] M Arroyo-Hernandez, J. Pérez-Rigueiro, J. M Martinez-Duart, "Formation of amine functionalized films by chemical vapour deposition", *Materials Science and Engineering*, vol. 26, 2006, p. 938.
- [67] R. Moisan, A. Ricard, "Distribution radiale de la densité électronique et de la densité des atomes excités dans une colonne de plasma produite par une onde de surface", *Physics Applied*, vol. 15, 1980, p. 1383.
- [68] SAIREM, "www.sairem.fr/les-sources-plasmas".
- [69] A. Soum-Glaude, "Analyse expérimentales et simulation numérique d'un procédé PACVD pour le dépôt de couches minces à vocation mécanique", Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 2006.
- [70] F. Rouessac, A. Rouessac "Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes", *Cours et Exercices Résolus 4ème Ed*, Dunod, Paris, 1998.
- [71] A. Ricard, "Plasmas réactifs", Société Française du Vide, Paris, 1995.
- [72] M. Querci, "Sur les facteurs de Franck-Condon des molécules diatomiques", *Astrophysics Data System*, vol. 30, 1967, p. 677.
- [73] I. Kovacs, "Rotational structure in the spectra of diatomic molecules", LTD London, 1969.

-
- [74] R.W. Pearse, A. G. Gaydon, "The identification of molecular spectra", 4e edition. New York: Wiley, 1976.
- [75] C. Noel, "Plasma micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique: diagnostics et applications au nettoyage des surfaces", Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2009.
- [76] P. E. Vandenplas, "Electron waves and resonances in bounded plasma", Journal Wiley Interscience, 1968.
- [77] F. F. Chen, "Introduction to plasma physics", 2nd edition, Plasma Physics, Plenum Press, New York, vol. 1, 1984.
- [78] G. Henrion, "Séminaire diagnostic plasma", Institut Jean Lamour, 2008.
- [79] D. P. Bentz, P. E. Stutzman, "SEM analysis and computer modeling of hydration of portland cement particles petrography of cementitious materials", American Society for Testing and Materials, vol. 60, 1994, p. 1215.
- [80] Science et surface, Techniques d'analyse XPS, "<http://www.science-et-surface.fr>"
- [81] P. Auger, "Sur l'effet photoélectrique composé", Journal of Physical Radium, vol. 6, 1925, p. 183.
- [82] A. Ricard, M. Moisan, S. Moreau, "Determination, through titration with NO, of the concentration of oxygen atoms in the flowing afterglow of Ar-O₂ and N₂-O₂ plasmas used for sterilization purposes", Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 34, 2001, p. 1203.
- [83] A. Ricard, S. Oh, V. Guerra, "Line-ratio determination of atomic oxygen and N₂(A) metastable absolute densities in an RF nitrogen late afterglow", Plasma sources Science and Technology, vol. 22, 2013, p. 035009.
- [84] W. Hack, R. K. Sander, J. J. Valentini, N. S. Nogar, "Dynamics of ¹⁴N¹⁶O and ¹⁵N¹⁸O excited with an ArF-excimer laser at 193 nm", Molecular Physics, vol. 56, 1985, p. 977.
- [85] K. Shibuya, F. Stuhl, "Fluorescence lifetime and collisional quenching of the predissociative NO B ²Π(v' = 7) state", Chemical Physics, vol. 79, 1983, p. 367.
- [86] D F. Hakala, R R. Reeves, "Ruby laser induced emission from NO₂", Chemical Physics Letters, vol. 38, 1976, p. 510.
- [87] B. Rouffet, "Etude d'un réacteur de post-décharge d'azote en flux dédié à la décontamination de l'instrumentation médicale", Thèse de doctorat, Université de Toulouse III-Paul Sabatier, 2008.

-
- [88] F. R. Gilmore, R. R. Laher, P. J. Espy, "Franck–Condon Factors, r-Centroids, Electronic Transition Moments, and Einstein Coefficients for Many Nitrogen and Oxygen Band Systems", *Journal of Physical and Chemical*, vol. 21, 1992, p. 1005.
- [89] S. Bockel, A. M. Diamy, A. Ricard A, "Optical diagnostics of active species in N₂ microwave flowing post-discharges", *Surface and Coatings Technology*, vol. 74, 1995, p. 474.
- [90] D. W. Setser, D. H. Stedman, J. A. Coxon, "Chemical Applications of Metastable Argon Atoms. IV. Excitation and Relaxation of Triplet States of N₂" *Journal of Chemical Physics*, vol. 53, 1970, p. 1004.
- [91] S. S. Sulakshin, A. M. Rokhorov, Y. E. Krasik, "Efficient Ar–N₂ laser pumped by a high-current ion beam", *Soviet Journal of Quantum Electronics*, vol. 23, 1980, p. 991.
- [92] N. Sadeghi, C. Foissac, P. Supiot, "Kinetics of N₂(A) molecules and ionization mechanisms in the afterglow of a flowing N₂ microwave discharge" *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34, 2001, p. 1779.
- [93] A. Ricard, J. Tétreault, J. Hubert, "Nitrogen atom recombination in high pressure Ar–N₂ flowing post-discharges", *Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics*, vol. 24, 1991, p. 1115.
- [94] V. R. Rai, S. Agarwal, "Mechanism of Self-catalytic Atomic Layer Deposition of Silicon Dioxide Using 3-Aminopropyl Triethoxysilane, Water, and Ozone", *Chemical Materials*, vol. 23, 2011, p. 2312.
- [95] L. D. White, C. P. Tripp, "Reaction of (3-Aminopropyl)dimethylethoxysilane with Amine Catalysts on Silica Surfaces", *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 232, 2000, p. 400.
- [96] I. A. Rahman, M. Jafarzadeh, C.S. Sipaut, "Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES)", *Ceramics International*, vol. 35, 2009, p. 1883.
- [97] P. J. Launer, "Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations", *Silicone compounds register and review*, 1987, p. 100.
- [98] Ch. Weigel, R. Kellner, *Fresenius Z. Anal.*, "FTIR-ATR-spectroscopic investigation of the silanization of germanium surfaces with 3-aminopropyltriethoxysilane", *Chemical*, vol. 335, 1989, p. 663.
- [99] H. Okabayashi, I. Shimizu, E. Nishio, C. J. O'Connor, "Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectral study of the interaction of 3-aminopropyltriethoxysilane on

-
- silica gel. Behavior of amino groups on the surface”, *Colloid and Polymer Science*, vol. 275, 1997, p. 744.
- [100] J. Coates, "Interpretation of infrared spectra, a practical approach", *Encyclopedia of analytical chemistry*, edited by John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.
- [101] Jr J. Workman, L. Weyer, "Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy", edited by CRC press, 2007.
- [102] N. Aissaoui, L. Bergaoui, J. Landoulsi, J.-F. Lambert, S. Boujday, "Silane Layers on Silicon Surfaces: Mechanism of Interaction, Stability, and Influence on Protein Adsorption" *Langmuir*, vol. 28, 2012, p. 656.
- [103] G. Socrates, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts", *Journal Wiley and Sons*, 2004.
- [104] P. Linstrom, W.G. Mallard, "NIST Chemistry WebBook" NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, June 2005; HCN. <http://webbook.nist.gov> (accessed on Apr. 02, 2015).
- [105] Y. Hidaka, "S. Takahashi, H. Kawano, M. Suga, Shock-tube measurement of the rate constant for excited OH($A^2\Sigma^+$) formation in the hydrogen-oxygen reaction", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 55, 1982, p. 351.
- [106] R. A. Young, W. Morrow, "Formation of CN from CO and its excitation in active nitrogen", *Journal of Chemical Physics*, vol. 60, 1974, p. 1005.
- [107] H. Reisler, M. Mangir, C. Wittig, "The kinetics of free radicals generated by IR laser photolysis. II. Reactions of $C_2(X^1\Sigma_g^+)$, $C_2(a^3\Pi_u)$, $C_3(X^1\Sigma_g^+)$ and $CN(X^2\Sigma^+)$ with O_2 ", *Journal of Chemical Physics*, vol. 73, 1980, p. 2280.
- [108] G Dilecce, P F Ambrico, M Simek, S De Benedictis, "On the collision quenching of N_2^+ ($B^2\Sigma^+$, $v=0$), by N_2 and O_2 and its influence on the measurement of E/N by intensity ratio of nitrogen spectral bands", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 227, 2010, p. 012003.
- [109] R. Sims, W. M. Smith, "Gas-Phase Reactions and Energy Transfer at Very Low Temperatures", *Physical Chemistry*, vol. 149, 1995, p. 231.
- [110] J. Mathias, G. Wannemacher, "Basic characteristics and applications of aerosil: 30. The chemistry and physics of the aerosil Surface", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 125, 1988, p. 61.
- [111] M. E. Palumbo, G. Strazzulla, "The 2140 cm^{-1} band of frozen CO laboratory experiments and astrophysical applications", *Astronomy and Astrophysics*, vol. 269, 1993, p. 568.

-
- [112] X. Jia, Q. Zhang, M.-Q. Zhao, G.-H. Xu, J.-Q. Huang, W. Qian, Y. Lu, F. Wei, “Dramatic enhancements in toughness of polyimide nanocomposite via long-CNT-induced long-range creep”, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, 2012, p. 7050.
- [113] T. Lamara, “Etude des plasmas pulsés micro-ondes CH₄-H₂ pour la croissance des films de diamant”, Thèse de doctorat, Université de lorraine, 2004.
- [114] A. Bousquet, A. Granier, A. Goullet, J. Landesman, “Influence of plasma pulsing on the deposition kinetics and film structure in low pressure oxygen/hexamethyldisiloxane radiofrequency plasmas”, *Thin Solid Films*, vol. 514, 2006, p. 45.
- [115] F. Siffer, “Fonctionnalisation de surfaces par polymérisation plasma pulsé: une nouvelle stratégie d’élaboration de matériaux à pouvoir adhésif réversible”, Thèse de doctorat, Université de haute alsace, 2006.
- [116] K. Kutasi, V. Guerra, P. Sà, “O₂ dissociation in Ar-O₂ surface-wave microwave discharges”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, 2012, p. 195205.
- [117] N. Bauduin, , “Elaboration de couches minces d’oxyde d’étain pur ou dopé par procédé plasma CVD basse pression”, Thèse de doctorat, Université de paris VI, 2001.
- [118] V. N. Azyazov, P. Mikhyev, D. Postell, M. C. Heaven, “O₂(a¹Δ) quenching in the O/O₂/O₃ system”, *Chemical Physics Letters*, vol. 482, 2009, p. 56.
- [119] R. J. McNeal, S. C. Durana, “Absolute chemiluminescent reaction rates for emission of the O₂ Herzberg bands in oxygen and oxygen-inert-gas afterglows”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 51, 1969, p. 2955.
- [120] M. Hild, R. Schmidt, “The mechanism of the collision-induced enhancement of the a¹Δ_g → X³Σ_g⁻ and b¹Σ_g⁺ → a¹Δ_g radiative transitions of O₂⁺”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 103, 1999, p. 6091.
- [121] D. P. Murtagh, I. C. McDade, R. G. Greer, J. Stengman, “Quenching parameters for the proposed precursors of O₂(b¹Σ_g⁺) and O(¹S) in the terrestrial nightglow”, *Planetary and Space Science*, vol. 34, 1986, p. 811.
- [122] M. L. Melo, H. Takahashi, B. R. Clemesha, P. P. Batista, D. M. Simonich, “Atomic oxygen concentrations from rocket airglow observations in the equatorial region”, *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, vol. 58, 1996, p. 1935.
- [123] J. Levaton, J. Amorim, A. R. Souza, “Kinetics of atoms, metastable, radiative and ionic species in the nitrogen pink afterglow”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 35, 2002, p. 689.

-
- [124] K. Devriendt, J. Peeters, "Direct identification of the $C_2H(X^2\Sigma^+) + O(^3P) \rightarrow CH(A^2\Delta) + CO$ Reaction as the Source of the $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$ chemiluminescence in $C_2H_2/O/H$ ", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, 1997, p. 2546.
- [125] J. Grebe, K. H. Homann, "Blue-green Chemiluminescence in the System $C_2H_2/O/H$. Formation of the Emitters $CH(A^2\Delta)$, $C_2(d^3\Pi_g)$ and C_2H^* " *Berichte Bunsenges Physical Chemistry*, vol. 86, 1982, p. 581.
- [126] R. M. Elsamra, S. Vranckx, S. A. Carl, " $CH(A^2\Delta)$ Formation in Hydrocarbon Combustion: The Temperature Dependence of the Rate Constant of the Reaction $C_2H + O_2 \rightarrow CH(A^2\Delta) + CO_2$ " *Journal of Physical Chemistry A*, vol 109, 2005, p. 10287.
- [127] C. Chen, Y. Sheng, S. Yu, X. Ma, "Investigation of the collisional quenching of $CH(A^2\Delta)$ and $B^2\Sigma^-$ by Ar, O_2 , CS_2 , alcohol, and halomethane molecules", *Journal Chemical Physics*, vol. 101, 1994, p. 5727.
- [128] D. W. Setsez, B. A. Thrush, "Kinetics of reactions involving CN emission. I. general features of reactions with active nitrogen and atomic oxygen", *Proceedings A Royal Society*, vol. 288, 1965, p. 275.
- [129] P. J. Knowles, H. J. Werner, P. J. Hay and D. C. Cartwright, "The $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ red and $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ violet systems of the CN radical: Accurate multireference configuration interaction calculations of the radiative transition probabilities", *Journal of Chemical Physics*, vol. 89, 1988, p. 7334.
- [130] E. N. Tereshchenko, N. I. Dodonova, "Photoprocesses in the gas phase", Leningrad, Gosudarstvennyi Universitet in Russian, vol.1, 1983, p. 112.
- [131] S. A. Carl, M. Van Poppel, J. Peeters, "Identification of the $CH + O_2 \rightarrow OH(A) + CO$ reaction as the source of $OH(A-X)$ chemiluminescence in $C_2H_2/O/H/O_2$ atomic flames and determination of its absolute rate constant over the range $T = 296$ to 511 K", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, 2003, p. 11001.
- [132] J. B. Leblond, F. Collier, P. Cottin, F. Hoffbeck, "Kinetic study of high-pressure Ar- H_2O mixtures excited by relativistic electrons", *Journal of Chemical Physics*, vol. 74, 1981, p. 6242.
- [133] P. W. Fairchild, G. P. Smith, D. R. Crosley, "Collisional quenching of $A^2\Sigma^+$ OH at elevated temperatures" *Journal of Chemical Physics*, vol. 79, 1983, p. 1795.
- [134] C. Roth, G. Oberbossel, E. Buitrago, R. Heuberger, "Nanoparticle synthesis and growth in a continuous plasma reactor from organosilicon precursors", *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, 2012, p. 119.
- [135] B. H. Stuart, "Infrared spectroscopy: fundamentals and applications", analytical techniques in the science, edited by John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2004.

-
- [136] A. M. Wrobel, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, "Oligomerization and polymerization steps in remote plasma chemical vapor deposition of silicon-carbon and silica films from organosilicon sources", *Chemical Materials*, vol. 13, 2001, p. 1884.
- [137] A. Georg, J. Engemann, A. Brockhaus, "Investigation of a pulsed oxygen microwave plasma by time-resolved two-photon allowed laser-induced fluorescence" *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 35, 2002, p. 875.
- [138] D. A. Levedakis, G. B. Raupp, "Oxygen atom induced deposition of silicon dioxide", *MRS Proceedings*, vol. 282, 1992, p. 537.
- [139] M. Goujon, T. Belmonte, G. Henrion, "OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O₂ gas mixtures for SiO_x deposition assisted by RF plasma" *Surface Coatings and Technology*, vol. 188, 2004, p. 765.
- [140] J. Janča, A. Tálský, V. Zvoníček, "Kinetics of O₂ + TEOS gas-phase chemical reactions in a remote RF plasma reactor with electron spin resonance", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 16, 1996, p. 187.
- [141] T. Kawahara, A. Yuuki, Y. Matsui, "Reaction mechanism of chemical vapor deposition using tetraethylorthosilicate and ozone at atmospheric pressure", *Japanese Journal Applied of Physics*, vol. 31, 1992, p. 2925.
- [142] O. Sanogo, M. R. Zachariah, "Kinetic studies of the reaction of tetraethoxysilane with oxygen atoms", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, 1997, p. 2919.
- [143] W. Tsang, R. F. Hampson, "Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 15, 1986, p. 1087.
- [144] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, P. Frank, G. Hayman, T. Just, J. Warnatz, "evaluated kinetic data for combustion modeling. Supplement I", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 23, 1994, p. 847.
- [145] S. A. Carl, M. Van Poppel, J. Peeters, "Identification of the CH + O₂ → OH(A) + CO reaction as the source of OH(A-X) chemiluminescence in C₂H₂/O/H/O₂ atomic flames and determination of its absolute rate constant over the range T = 296 to 511 K", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, 2003, p. 11001.
- [146] J. B. Leblond, F. Collier, P. Cottin, F. Hoffbeck, "Kinetic study of high-pressure Ar-H₂O mixtures excited by relativistic electrons", *Journal of Chemical Physics*, vol. 74, 1981, p. 6242.
- [147] P. W. Fairchild, G. P. Smith, D. R. Crosley, "Collisional quenching of A 2Σ⁺ OH at elevated temperatures" *Journal of Chemical Physics*, vol. 79, 1983, p. 1795.

-
- [148] G. P. Smith, C. Park, J. Schneiderman, J. Luque, "C₂ Swan band laser-induced fluorescence and chemiluminescence in low-pressure hydrocarbon flame", *Combustion and Flame*, vol. 141, 2005, p. 66.
- [149] B. A. Williams, L. Pasternack, "The effect of nitric oxide on premixed flames of CH₄, C₂H₆, C₂H₄, and C₂H₂" *Combustion and Flame*, vol. 111, 1997, p. 87.
- [150] M. I. Savadatti, H. P. Broida, "Spectral Study of Flames of Carbon Vapor at Low Pressure" *Journal of Chemical Physics*, vol. 45, 1966, p. 2390.
- [151] C. S. Marques, L. H. Benvenuti, C. A. Bertran, "Kinetic modeling for chemiluminescent radicals in acetylene combustion" *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 17, 2006, p. 302.
- [152] P. Nau, J. Krüger, A. Lackner, M. Letzgus, A. Brockhinke, "On the quantification of OH*, CH*, and C₂* chemiluminescence in flames" *Applied Physics B*, vol. 107, 2012, p. 551.
- [153] S. Couris S, N. Anastasopoulou, C. Fotakis, "Rotational dependence of the quenching of electronically excited CH(A ²Δ) and CH (B ²Σ⁻) produced by laser photolysis of acetone at 193 nm", *Chemical Physical Letters*, vol. 223, 1994, p. 561.
- [154] G. Richmond, M. L. Costen, K. G. McKendrick, "Collision-Partner Dependence of Energy Transfer between the CH A²Δ and B²Σ⁻ States", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, 2005, p. 542.
- [155] J. Luque, D. R. Crosley, "Absolute CH concentrations in low-pressure flames measured with laser-induced fluorescence", *Journal of Chemical Physics*, vol. 104, 1996, p. 3907.
- [156] NIST Webook Chimie "<http://webbook.nist.gov>".
- [157] W. Tsang, R. F. Hampson, "Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 15, 1986, p. 1087.
- [158] K. W. McKee, M. A., Blitz, P. A. Cleary, D. R. Glowacki, M. J. Pilling, P. W. Seakins, L. Wang, "Experimental and Master Equation Study of the Kinetics of OH + C₂H₂: Temperature Dependence of the Limiting High Pressure and Pressure Dependent Rate Coefficients", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, 2007, p. 4043.
- [159] J. Peeters, H. Van Look, B. Ceursters, "Absolute Rate Coefficients of the Reactions of C₂H with NO and H₂ between 295 and 440 K", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, p. 1996, p. 15124.

-
- [160] V. D. Knyazev, I. R. Slagle, "Experimental and Theoretical Study of the $C_2H_3 \rightleftharpoons H + C_2H_2$ Reaction. Tunneling and the Shape of Falloff Curves", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, 1996, p. 16899.
- [161] T. L. Nguyen, L. Vereecken, J. Peeters, "Quantum Chemical and Theoretical Kinetics Study of the $O(3P) + C_2H_2$ Reaction: A Multistate Process", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, 2006, p. 6696.
- [162] E. N. Aleksandrov, V. S Arutyunov, S. N Kozlov, "Investigation of the Reaction of Atomic Oxygen with Acetylene", *Kinetics Catalys*, vol. 22, 1981, p. 391.
- [163] D. L Baulch, C. T Bowman, C. J Cobos, R. A. Cox, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R. W. Walker, J. Warnatz, "Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 34, 2005, p. 757.
- [164] J. Peeters, W. Boullart, K. Devriendt, "Identification of the Sequence $CH(2\Pi) + C_2H_2 \rightarrow C_3H_2 + H$ (and $C_3H + H_2$) Followed by $C_3H_2 + O \rightarrow C_2H + HCO$ (or $H + CO$) as C_2H Source in $C_2H_2/O/H$ Atomic Flames", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, 1995, p. 3583.
- [165] C. Vinckier, W. Debruyne "Temperature dependence of the reactions of methylene with oxygen atoms, oxygen, and nitric oxide", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 83, 1979, p. 2057.
- [166] W. Boullart, K. Devriendt, R. Borms, J. Peeters, "Identification of the Sequence $CH(2\Pi) + C_2H_2 \rightarrow C_3H_2 + H$ (and $C_3H + H_2$) Followed by $C_3H_2 + O \rightarrow C_2H + HCO$ (or $H + CO$) as C_2H Source in $C_2H_2/O/H$ Atomic Flames", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100; 1996, p. 998.
- [167] D. L. Osborn,, "The Reaction of $HCCO + O_2$: Experimental Evidence of Prompt CO_2 by Time-Resolved Fourier Transform Spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, 2003, p. 3728.
- [168] A. O. Langford, H. Petek, C. B. Moore, "Collisional removal of $CH_2(^1A_1)$: Absolute rate constants for atomic and molecular collisional partners at 295 K" *Journal of Physical Chemistry*, vol. 78, 1983, p. 6650.
- [169] M. N Ashfold, M. A. Fullstone, G. Hancock, G. W. Ketley, "Singlet methylene kinetics: Direct measurements of removal rates of 1A_1 and b^1B_1 CH_2 and CD_2 ", *Chemical Physics*, vol. 55, 1981, p. 245.
- [170] C. E. Canosa-Mas, H. M. Frey,, R. J. Walsh, "Studies of methylene chemistry by pulsed laser-induced decomposition of ketene. Part 2.—Ketene in the presence of ethylene and acetylene", *Chemical Society*, vol. 81, 1985, p. 283.

-
- [171] D. Polino, S. J. Klippenstein, L. B. Harding, Y. Georgievskii, "Predictive Theory for the Addition and Insertion Kinetics of CH_2 Reacting with Unsaturated Hydrocarbons", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 117, 2013, p. 12677.
- [172] J. V Michael, A. F Wagner "Rate constants for the reactions $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$ and $\text{O} + \text{C}_2\text{D}_2$ products, over the temperature range .apprx.850-1950 K, by the flash photolysis-shock tube technique. Determination of the branching ratio and a further theoretical analysis", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, 1990, p. 2453.
- [173] T. Böhland, F. Temps, H. Wagner, "A direct study of the reactions of methylene($\sim\text{X}3\text{B}_1$) radicals with hydrogen and deuterium atoms", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, 1987, p. 1205.
- [174] C. Vinckier, W. Debruyne, "Temperature dependence of the reactions of methylene with oxygen atoms, oxygen, and nitric oxide", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 83, 1979, p. 2057.
- [175] L. Vereecken, J. Peeters, "Decomposition of β -Hydroxypropoxy Radicals in the OH-Initiated Oxidation of Propene. A Theoretical and Experimental Study" *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, 1999, p. 5523.
- [176] M. R. Berman, J. W. Fleming, A. B. Harvey, M. C. Lin, "Temperature dependence of the reactions of CH radicals with unsaturated hydrocarbons", *Chemical physics*, vol. 73, 1982, p. 1982.
- [177] P. Maksyutenko, F. Zhang, X. Gu, R. I Kaiser, "A crossed molecular beam study on the reaction of methylidyne radicals [$\text{CH}(\text{X}^2\Pi)$] with acetylene [$\text{C}_2\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$]—competing $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}$ and $\text{C}_3\text{H} + \text{H}_2$ channels", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, 2011, p. 240.
- [178] K. H. Becker, B. Engelhardt, P. Wiesen, K. D. Bayes, "Rate constants for $\text{CH}(\text{X}^2\Pi)$ reactions at low total pressures", *Chemical Physics Letters*, vol. 154, 1989, p. 342.
- [179] S. A. Carl, M. Van Poppel, J. Peeters, "Identification of the $\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}(\text{A}) + \text{CO}$ Reaction as the Source of $\text{OH}(\text{A}-\text{X})$ Chemiluminescence in $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}/\text{H}/\text{O}_2$ Atomic Flames and Determination of Its Absolute Rate Constant over the Range $T = 296$ to 511 K ", *Journal of Physical Chemistry, A*, vol. 107, 2003, p. 11001.
- [180] L. B. Harding, R. Guadagnini, G. C. Schatz, "Theoretical studies of the reactions $\text{H} + \text{CH} \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$ and $\text{C} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2$ using an ab initio global ground-state potential surface for CH_2 ", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, 1993, p. 5472.
- [181] P. S. Monks, F. L Nesbitt, W. A. Payne, M Scanlon, L. J. Stief, D. E Shallcross, "Absolute Rate Constant and Product Branching Ratios for the Reaction between H

-
- and C₂H₃ at T = 213 and 298 K”, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, 1995, p. 17151.
- [182] L. B. Harding, S. J. Klippenstein, Y. Georgievskii, “Reactions of oxygen atoms with hydrocarbon radicals: a priori kinetic predictions for the CH₃ + O, C₂H₅ + O, and C₂H₃ + O reactions”, *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 30, 2005, p. 985.
- [183] G. da Silva, J. W. Bozzelli, “Variational Analysis of the Phenyl + O₂ and Phenoxy + O Reactions”, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, 2008, p. 3566.
- [184] A. J. Eskola, R. S. Timonen, “Kinetics of the reactions of vinyl radicals with molecular oxygen and chlorine at temperatures 200–362 K”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, 2003, p. 2557.
- [185] N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, A. M. Vincitore, M. J. Castaldi, S. M. Senkan, “Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed n-Butane Flame”, *Combustion and Flame*, vol. 114, 1998, p. 192.
- [186] X. Xie, W. Shen, R. He, J. Zhang, M. Li, “Theoretical Studies on the Reaction Mechanisms of C₃H₂ (cyclopropenylidene) and O(3P) Radicals”, *Chinese Journal of Chemistry*, vol. 27, 2009, p. 49.
- [187] L. B. Harding, S. J. Klippenstein, Y. Georgievskii, “On the Combination Reactions of Hydrogen Atoms with Resonance-Stabilized Hydrocarbon Radicals”, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, 2007, p. 3789.
- [188] B. Eiteneer, M. Frenklach, “Experimental and modeling study of shock-tube oxidation of acetylene”, *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 35, 2003, p. 391.
- [189] P. Herbrechtsmeier, H. G. Wagner, “Reaktion von O(3P)-atomen mit Allen”, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 76, 1972, p. 517.
- [190] H. G. Wagner, R. Zellner, “Reaktionen von Wasserstoffatomen mit ungesättigten C₃-Kohlenwasserstoffen. II. Die Reaktion von H-Atomen mit Methylacetylen”, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 76, 1972, p. 667.
- [191] W. Tsang, J. A. Walker, “Pyrolysis of 1,7-octadiene and the kinetic and thermodynamic stability of allyl and 4-pentenyl radicals”, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, 1992, p. 8378.
- [192] G. Y. Adusei, A. S. Blue, A. Fontijn, “The O(3P) Methylacetylene Reaction over Wide Temperature and Pressure Ranges”, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, 1996, p. 16921.
- [193] B. Wang, H. Hou, Y. Gu, “New Mechanism for the Catalyzed Thermal Decomposition of Formic Acid”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 112, 2000, p. 8458.

-
- [194] J. Warnatz, "Rate coefficients in the C/H/O system", Combustion Chemistry,, Springer-Verlag, NY (1984)
- [195] S. G Davis, C K Law, H. Wang, "Propene pyrolysis and oxidation kinetics in a flow reactor and laminar flames", Journal of Physical Chemistry A, vol. 103, 1999, p. 5889.
- [196] L. Y. Yeung , M. J Pennino, A. M Miller, M. J Elrod, "Kinetics and Mechanistic Studies of the Atmospheric Oxidation of Alkynes", Journal of Physical Chemistry A, vol. 109, 2005, p. 1879.
- [197] R. K Datta, K. N Rao, "Kinetics of Reactions of Singlet Molecular Oxygen(1g) with Organic Compounds", Indian Journal Chemistry, vol. 18A, 1979, p. 102.
- [198] N. Raja, P. K Arora, J. P Chatha, "Rate constants of O₂(1Δg) " International Journal of Chemical Kinetics, vol 18, 1986, p. 505.
- [199] A. T Blades, "Ion formation in hydrocarbon flames", Canadian Journal of Chemistry, vol. 54, 1976, p. 2919.
- [200] L. Li, P. Deng, X. Wang, A. Tian, "Quantum chemical study on the reaction mechanism for the C₂H₃ radical with O₂(a1Δg)", Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, vol. 588, 2002, p. 211.
- [201] N. A Popov, "Effect of singlet oxygen O₂(a 1Δg) molecules produced in a gas discharge plasma on the ignition of hydrogen–oxygen mixtures", Plasma Sources Sciences and Technology, vol. 20, 2011, p. 045002.