



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

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 bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

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>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

C2MP



anr

agence nationale
de la recherche



THESE

Etude de la dynamique de décharges transitoires sub-microsecondes à haute et basse pressions dans le contexte du stockage solide de l'hydrogène

Soutenue le 12 septembre 2024

par

Ronny JEAN-MARIE-DESIREE

Pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lorraine

Mention : Physique Spécialité : Physique des plasmas

Membres du jury :

<i>Président :</i>	M D. HORWAT	Professeur des universités, IJL, Université de Lorraine
<i>Rapporteurs :</i>	Mme M.-P. BESLAND	Directrice de recherche CNRS, IMN, Université de Nantes
	M J.-P. BOOTH	Directeur de recherche CNRS, LPP, Ecole Polytechnique, Institut Polytechnique de Paris
<i>Examineurs :</i>	Mme A. BOUSQUET	Maître de conférences, ICCF, Université Clermont Auvergne
	Mme A. BRISSET	Chargée de recherche CNRS, EM2C, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay
	M S. BECHU	Directeur de recherche CNRS, LPSC, Université Grenoble Alpes
<i>Directeur de thèse :</i>	M L. de POUQUES	Maître de conférences, IJL, Université de Lorraine
<i>Co-encadrant de thèse :</i>	M S. CUYNET	Chargé de recherche CNRS, IJL, Université de Lorraine
<i>Membre invité :</i>	M P.-Y. JOUAN	Professeur des universités, IMN, Université de Nantes



Au début il y avait les dinosaures...

L. de POUCQUES

Remerciements

L'ensemble des travaux de thèse qui sont présentés et discutés dans ce manuscrit ont été effectué à l'Institut Jean Lamour (IJL, Nancy) en France. Aussi, j'exprime ma reconnaissance aux deux directeurs d'institut qui se sont succédé au cours de ma thèse, *Thierry BELMONTE* puis *François MONTAIGNE*.

Je souhaite également remercier l'ensemble des collaborateurs qui se sont investis pour la genèse du projet ANR-20-CE05-0013 puis aux différents intervenants tout au long de ce projet.

Je consacre ce paragraphe à l'ensemble des membres de mon jury de thèse qui ont accepté d'évaluer mes travaux. Je vous remercie d'avoir pris le temps de lire et commenter mes travaux. Les échanges que nous avons pu avoir lors de la soutenance ont été des plus enrichissants et ont apporté des éléments de réflexions pertinents et complémentaires à mes travaux.

Je tiens tout particulièrement à adresser mes remerciements aux deux personnes qui m'ont personnellement accompagné tout au long de ma thèse. A mon directeur de thèse, *Ludovic de POUQUES* dont les connaissances scientifiques et les valeurs humaines m'ont fait grandir en tant que scientifique et en tant qu'être humain. Je te remercie sincèrement pour tous ces moments que nous avons eus et les prochains que nous aurons, à discuter de science ou encore de cuisine. Je te serai éternellement reconnaissant pour le soutien que tu m'as porté tout au long de ce parcours ainsi que ta disponibilité, malgré tes charges d'enseignement. J'emporterai avec moi l'ensemble de tes qualités humaines qui sont pour moi un modèle et que je souhaite transmettre aux futurs étudiants que je pourrai rencontrer tout au long de ma carrière. A mon encadrant de thèse, *Stéphane CUYNET* qui a été physiquement présent chaque jour et m'a apporté énormément, tant sur le plan expérimental, théorique et humain. Je partirai de l'institut en emportant avec moi les précieuses compétences expérimentales que tu as mises à ma disposition pour que je me les approprie. Pour autant, l'aventure ne s'arrête pas ici, car si je reprends ton image de la graine alors tu fais partie du terreau qui m'a aidé et m'aidera encore à me développer.

Je ne saurai suffisamment les remercier tous les deux pour la confiance qu'ils m'ont porté durant ces trois années. Je garderai longtemps en mémoire les différents moments de franche rigolade que nous avons pu avoir ensemble, comme les moments où vous noircissiez le tableau, argumentant sur les diverses hypothèses qui ont jalonné mes travaux ma thèse. Cette dernière image est pour moi la plus importante car elle traduit pour moi la définition même de la recherche que je souhaite mener : une recherche collective où chacun confronte ces idées dans un esprit de camaraderie.

J'aimerais également adresser mes plus sincères remerciements à l'ensemble des personnes qui ont balisé mon parcours. Je remercie mon premier collègue de bureau, *Olivier CARRIVAIN*, qui a été essentiel m'a aidé à découvrir Nancy et initier aux bières de petite brasserie. Je remercie également *Alexis CARLOS GARCIA WONG* qui m'a fait voyager à Cuba au travers d'initiation de danses latines. J'ai eu l'honneur d'accompagner ton retour sur un tatami, et je ne désespère pas que l'on s'y retrouve bientôt pour quelques échanges. Je remercie *Anya NOMINE* qui m'a fait voyager en Russie le temps d'une conversation. Je remercie *Corentin TOUSCH* dont les discussions à pas d'heure en salle de manip' ont été riches, peut être parfois même trop... De sacrées migraines. Je remercie *Aymane NAJAH* qui a su dégager du temps afin de m'aider à prendre en main les différents réacteurs tandis qu'il était en pleine période de rédaction. C'est un réel plaisir d'avoir pu travailler avec toi, et j'espère poursuivre cette collaboration. Je remercie *Dimitri BOIVIN* en qui j'ai trouvé un ami sincère et avec qui j'ai partagé plusieurs pauses déjeuner à regarder anime et discuter jeux vidéo. Merci de m'avoir emmené vivre ces moments fous dans ces pièces où nous avions une heure pour nous enfuir et à la montagne. Merci d'avoir échangé avec moi à propos de la physique des plasmas tandis que je n'y connaissais rien. Merci de continuer à le faire encore aujourd'hui. Je remercie *Arthur HELLE* (aka Bebou) qui a égayé ma dernière année de thèse. Ton humour déjanté et complètement délirant est très contagieux. Profite de ces années de thèse pour t'amuser scientifiquement et humainement. Je suivrai avec attention tes travaux de thèse.

Bien évidemment, mes remerciements s'adressent à l'ensemble de l'équipe permanente 201 (PPS). En particulier, je remercie *Grégory MARCOS* qui est de très bon conseil lorsqu'il s'agit d'entretenir son réseau. Je remercie également *Gérard HENRION* et *Thierry BELMONTE* qui répondent toujours présents pour discuter et partager leurs expériences avec moi. Je remercie *Thomas GRIES* qui s'est montré consciencieux quant à mon intégration dans l'équipe et sans qui je n'aurais pas fait la connaissance de *Pierre-Yves JOUAN*. Mes très sincères remerciements à *Robert HUGON* dont la gentillesse n'a pas d'égal. Merci à toi pour tous les échanges que nous avons eu, qui m'ont permis de me questionner quant à mes travaux. Merci à toi d'avoir eu la patience de m'accueillir dans ta salle de cours pour m'initier à ces équations parfois terrifiantes qui cherchent à décrire les plasmas froids. Merci d'être simplement toi.

Je n'oublie l'ensemble des membres des différents centres de compétences qui font la force de l'institut IJL. Je remercie *Christine GENDARME*, l'experte en microscopie électronique (CC3M) dont la bonne humeur est contagieuse. Je remercie *Olivier FRANZIN* et *Patricio FRANCISCO* (CC ERMIONE) qui m'ont débogué pas mal de situations informatiques. A *Jean-Georges MUSSOT* et *Cyril SCHLAUDER* (CC HERE) qui m'ont conseillé d'un point de vue conception de pièces. J'adresse mes sincères remerciements à *Emmanuel VATOUX* (CC HERE) qui m'a aidé à concevoir puis à fabriquer de multiples pièces. Avec toi, j'ai pu me former à la conception assistée par ordinateur et appris à me servir d'énormément d'outils dont je n'avais même pas soupçonné l'existence. Ces métiers sont essentiels et complètent celui des chercheurs, nous devons en avoir conscience et en prendre soin.

Je suis sûr de ne pas avoir réussi à citer l'ensemble des collègues qui se sont investis directement et indirectement à mes travaux. A toutes les personnes avec qui j'ai pu échanger et discuter sur mes travaux ou autres, à l'occasion d'événements et de rassemblements scientifiques, merci. C'est au travers de ces échanges que nous brassons les connaissances et faisons avancer nos domaines respectifs. Ces échanges ont donc pour moi une valeur inestimable, merci.

Enfin, je dédie ce paragraphe à la personne qui m'a soutenu aux travers tout au long parcours. Tu as été un réel soutien dans mes moments de doute, me poussant alors même que je pensais avoir atteint mes limites. Tu es une véritable source d'inspiration pour moi. Je ne saurais dire à quel point je suis heureux de t'avoir à mes côtés. Je m'estime très chanceux d'arpenter ce chemin de vie avec toi. Mon tendre doux, sois sûr que je te le rendrai.

Résumé

Les enjeux soulevés par le contexte du stockage solide de l'hydrogène requièrent l'élaboration de nouveaux matériaux poreux à haute valeur ajoutée au moyen de procédés plasmas économiquement et énergétiquement peu coûteux et peu chronophages. Le projet SYNERGY (ANR) dans lequel s'inscrit ma thèse s'est donc donné pour objectif à long terme d'optimiser les propriétés de sorption et de désorption d'un matériau poreux (*e.g.* MOF) en multipliant différents mécanismes de sorption (physique et chimique) dans un même matériau. Pour ce faire, deux types de procédés plasmas sont envisagés. Le premier a pour but de fonctionnaliser la surface dudit matériau. Quant au second, il a pour objectif d'imprégner dans le volume de ce même matériau des éléments métalliques réagissant positivement au stockage de l'hydrogène. Pour mettre en place de tels procédés plasmas, il est alors nécessaire de s'intéresser au milieu plasma qui représente le réservoir des espèces actives et dont l'interaction avec le matériau détermine le résultat final. Ainsi, les objectifs qui soutiennent mes travaux de thèse reposent sur le développement de régimes impulsionnels hautes tensions transitoires sub-microsecondes et la compréhension de leur impact sur la dynamique du plasma associé à ces deux procédés. Plus précisément, deux types distincts de décharge ont été développés et étudiés.

Le premier type est la décharge à barrière diélectrique qui opère en régime impulsionnel, à haute pression ($> 10^4$ Pa) et en gaz d'ammoniac pur, source d'espèces aminées pour la fonctionnalisation. La caractérisation de cette décharge iDBD en ammoniac pur montre qu'en fonction des conditions expérimentales une décharge en mode diffus est observée, alors même que la présence d'ammoniac semblait défavorable à l'observation tel mode selon la littérature. Par ailleurs, l'étude de l'établissement de la décharge par imagerie rapide a permis de mettre en évidence une relation entre la propagation d'un front lumineux et la vitesse de montée du courant surfacique. La synchronisation des mesures de tension-courant avec celles obtenues à l'aide de la nouvelle plateforme de caractérisation E-FISH développée durant ma thèse a d'ailleurs permis l'identification temporelle des différents mécanismes tout au long de l'établissement et de l'extinction de la décharge. Les différents résultats obtenus fournissent alors des pistes quant à l'obtention d'un mode diffus, mode assurant un traitement de surface homogène à moindre coût.

Le second type concerne un nouveau régime de décharge haute tension et sub-microseconde nommé FHiVP² et opérant à basse pression (1 Pa). Conçu et breveté au cours de ma thèse, l'objectif d'un tel régime est l'amélioration du taux d'ionisation lors de procédés plasmas tout en limitant les phénomènes de rétro-attraction des ions générés à la cathode, phénomène courant dans le cas de procédés de pulvérisation assistée par plasma. Dans le cadre de ma thèse, ce régime a été couplé à un régime de pulvérisation magnétron HiPIMS avec l'utilisation d'une cible de tungstène en gaz d'argon. Les tous premiers résultats indiquent que ce nouveau régime FHiVP² peut permettre d'au moins doubler le taux d'ionisation par rapport au régime HiPIMS. A terme, le contrôle de ces ions favoriserait les processus d'imprégnation dans les matériaux poreux.

La mise en commun de l'ensemble de ces connaissances et leur approfondissement permettront alors à terme de répondre aux besoins sollicités par le projet SYNERGY.

Mots clés : iDBD, FHiVP², Diagnostics plasma, E-FISH, Potentiel flottant, HiPIMS

Abstract

The challenges raised by the solid hydrogen storage context call for the development of new and advanced porous materials, using plasma processes that are economically and energetically inexpensive and not very time-consuming. The SYNERGY project (ANR), in which my thesis is involved, has therefore set the long-term objective of optimizing the sorption and desorption properties of a porous material (*e.g.* MOF) by coupling different sorption mechanisms, both physical and chemical, in a single material. To achieve this, two types of plasma processes have been considered: one to functionalize the surface of a porous material, and another to impregnate its volume with metallic elements that react positively to hydrogen storage. To implement such plasma processes, it is necessary to focus on the plasma medium, which represents the reservoir of active species, and whose interaction with the material determines the final result. Thus, the objectives underlying my thesis work are based on the development of sub-microsecond transient high-voltage pulse regimes and understanding their impact on the associated plasma dynamics with these two processes. More specifically, two distinct types of discharge have been developed and studied.

The first is a dielectric barrier discharge operating in a pulsed regime, at high pressure ($> 10^4$ Pa) and in pure ammonia gas, giving the amino species desired for functionalization. Characterization of this iDBD discharge in pure ammonia shows that, depending on the experimental conditions, a diffuse mode discharge can be observed, whereas the presence of ammonia seemed unfavorable to such a mode according to the literature. In addition, the study of discharge establishment using rapid imaging has highlighted the relationship between the propagation of a luminous front and the rising time of the surface current. The synchronization of voltage-current measurements with the new E-FISH characterization platform developed during my thesis also enabled the temporal identification of the different mechanisms throughout the discharge establishment and extinction. The various results obtained provide clues as to how to obtain such a diffuse mode which ensures homogeneous surface treatment at lower cost.

The second is a new high-voltage, sub-microsecond discharge regime called FHiVI² operating at low pressure (1 Pa). Designed and patented during my thesis, the aim of such a regime is to improve the ionization rate during plasma processes while limiting the back-attraction of ions generated at the cathode, a common phenomenon in plasma-assisted sputtering processes. During my thesis, this regime was coupled to a HiPIMS magnetron sputtering regime and applied to a tungsten target in argon gas. The very first results indicate that this brand-new FHiVI² regime can at least double the ionization rate compared with the HiPIMS regime. Ultimately, controlling these ions would enhance impregnation processes in porous materials.

Pooling all this knowledge and developing it further will enable us to meet the material requirements of the SYNERGY project.

Keywords: iDBD, FHiVI², Plasma diagnostics, E-FISH, Floating potential, HiPIMS

Table des matières

Remerciements	i
Résumé	v
Abstract.....	vii
Table des matières.....	ix
Glossaire.....	xiii
Introduction générale	1
Chapitre 1 Des procédés plasmas au service de la transition énergétique	5
1.1. Objectif H, vecteur énergétique d’avenir ?	7
1.1.1. Un enjeu socio-économique multi-échelles	7
1.1.2. Des solutions technologiques pour le stockage de l’énergie.....	8
1.2. 1^{er} stratégie : la fonctionnalisation assistée par plasma	11
1.2.1. Introduction à la décharge à barrière diélectrique (DBD).....	11
1.2.1.1. <i>Le régime filamentaire</i>	13
1.2.1.2. <i>Le régime diffus</i>	14
1.2.1.3. <i>Le régime auto-organisé</i>	18
1.2.2. Utilisation de la décharge DBD pour le traitement de surface.....	21
1.2.3. L’utilisation d’un régime impulsif : iDBD	22
1.3. 2^{ème} stratégie : l’imprégnation d’éléments métalliques par voie physique 23	
1.3.1. Les procédés de pulvérisation assistée par plasma.....	23
1.3.1.1. <i>La pulvérisation cathodique</i>	23

1.3.1.2.	<i>La pulvérisation cathodique magnétron</i>	26
1.3.2.	Ionisation des atomes pulvérisés par procédé IPVD	27
1.3.3.	Introduction du régime impulsionnelle nommé FHiVI ²	31
1.4.	Objectifs principaux de la thèse	33
Chapitre 2	Dispositifs expérimentaux et méthodologie	35
2.1.	Dispositifs pour l'étude de la décharge à barrière diélectrique impulsionnelle (iDBD)	37
2.1.1.	Mise en œuvre de la décharge iDBD	37
2.1.1.1.	<i>La cellule de décharge</i>	37
2.1.1.2.	<i>Contrôle du milieu de travail</i>	38
2.1.1.3.	<i>Le système de commutation haute tension et haute fréquence</i>	38
2.1.2.	Outils de diagnostics pour l'étude de la décharge iDBD	39
2.1.2.1.	<i>Sondes électriques</i>	40
2.1.2.2.	<i>Utilisation d'une caméra iCCD rapide</i>	40
2.1.2.3.	<i>Développement et mise en œuvre du diagnostic E-FISH</i>	41
2.2.	Dispositifs pour l'étude du régime impulsionnel FHiVI² dans le cadre d'un procédé de pulvérisation HiPIMS	47
2.2.1.	Moyens déployés pour la génération des décharges impulsionnelles HiPIMS, FHiVI ² et PP	48
2.2.1.1.	<i>Description du réacteur</i>	48
2.2.1.2.	<i>Caractéristiques de la cathode magnétron employée</i>	48
2.2.1.3.	<i>Mise en œuvre des régimes de décharge</i>	50
2.2.2.	Outils de diagnostics pour l'étude du régime FHiVI ²	52
2.2.2.1.	<i>Sondes électriques</i>	52
2.2.2.2.	<i>Mesure du potentiel flottant</i>	53
2.2.2.3.	<i>Spectroscopie d'émission optique</i>	54
2.2.2.4.	<i>Spectrométrie de masse</i>	57
2.2.2.5.	<i>Balances à quartz polarisables</i>	60
Chapitre 3	Etude spatio-temporelle d'une décharge à barrière diélectrique impulsionnelle (iDBD) en gaz d'ammoniac (NH₃) pur	63
3.1.	Etude des caractéristiques tension-courant de la décharge	65
3.1.1.	Cadre général des caractéristiques $U(t)$ et $I_e^-(t)$ du régime iDBD	65

3.1.2.	Influence de la tension appliquée U sur les caractéristiques $U(t)$ et $I_e^-(t)$	67
3.1.3.	Influence de la pression sur les caractéristiques $U(t)$ et $I_e^-(t)$	69
3.1.4.	Influence du gap sur les caractéristiques $U(t)$ et $I_e^-(t)$	70
3.2.	Etude de l'établissement de la décharge par imagerie rapide .	72
3.2.1.	Observations et descriptions générales de la décharge iDBD	72
3.2.2.	Influence de la tension appliquée sur FL.....	78
3.2.3.	Influence de la pression en ammoniac sur FL	82
3.2.4.	Influence du gap sur FL	87
3.3.	Mesure du champ électrique par diagnostic E-FISH.....	93
3.3.1.	Méthode de calibration du diagnostic E-FISH.....	93
3.3.2.	Etude comparative sans et avec plasma	97
3.3.3.	Influence de la tension appliquée sur le champ $E_y(t)$	100
3.3.4.	Influence de la pression en ammoniac sur le champ $E_y(t)$	101
3.3.5.	Influence du gap sur le champ $E_y(t)$	103
3.4.	A retenir.....	105
Chapitre 4 Conception et développement du régime FHiVI² couplé à un procédé de pulvérisation HiPIMS		109
4.1. Etude préliminaire de l'apport du régime FHiVI² sur le régime HiPIMS-PP		111
4.1.1.	Etude des caractéristiques électriques HiPIMS et PP	111
4.1.1.1.	<i>Régime HiPIMS seul.....</i>	<i>111</i>
4.1.1.2.	<i>Couplage de PP au régime HiPIMS.....</i>	<i>113</i>
4.1.2.	Introduction du régime FHiVI ² pour l'amélioration de l'ionisation	115
4.1.2.1.	<i>Caractéristiques électriques à la cathode</i>	<i>115</i>
4.1.2.2.	<i>Caractéristiques électriques au porte-substrat</i>	<i>118</i>
4.1.3.	Etude de la dominance des espèces chargées par $V_f(S, t)$	120
4.1.3.1.	<i>Cas du régime HiPIMS seul</i>	<i>120</i>
4.1.3.2.	<i>Comparaisons entre les différents cas d'application des régimes à différents temps de mesure</i>	<i>123</i>
4.1.4.	Impact du régime FHiVI ² sur l'émission radiative des espèces W et W ⁺	128
4.1.5.	Etude préliminaire des fonctions de distributions en énergie de W ⁺	131
4.2. Influence du régime FHiVI² sur l'évolution des fonctions de distributions en énergie des ions métalliques		140

4.2.1.	Etude de W^+ en fonction du délai d'application ΔT_{FHiVP}	140
4.2.1.1.	<i>Réponse des caractéristiques électriques</i>	140
4.2.1.2.	<i>Impact sur l'émission radiative de $W I$ et $W II$</i>	144
4.2.1.3.	<i>Evolution des fonctions de distributions de W^+ en face de la cathode</i>	145
4.2.1.4.	<i>Evolution des fonctions de distributions de W^+ en position radiale...</i>	149
4.2.2.	Etude de W^+ en fonction de la tension appliquée U_{FHiVP}	150
4.2.2.1.	<i>Réponse des caractéristiques électriques</i>	151
4.2.2.2.	<i>Impact sur l'émission radiative de $W I$ et $W II$</i>	153
4.2.2.3.	<i>Evolution des fonctions de distributions de W^+ en face de la cathode</i>	154
4.2.2.4.	<i>Evolution des fonctions de distributions de W^+ en position radiale...</i>	156
4.3.	Détermination de la proportion de W^+ par BQP selon U_{FHiVP}	157
4.3.1.	Mesures en face de la cathode.....	157
4.3.2.	Mesures sur le côté de la cathode.....	159
4.4.	A retenir	160
Conclusion générale et perspectives		163
Références		167
Annexe		183
Annexe 1 : Mesures de courant et de champ électrique par E-FISH durant la transition positive PT		185
Annexe 2 : Analyse par imagerie rapide de la décharge à 9 mm de gap, durant la NT		187
Annexe 3 : Mesures temporelles de l'intensité des raies d'émission $W I$ et $W II$		188
Annexe 4 : Mesures spatio-temporelles du champ électrique E_y par E-FISH et proposition d'un schéma de principe de la dynamique de la décharge iDBD		189
Annexe 5 : Photographie des réacteurs employés pour mettre en œuvre la décharge iDBD et FHiVI²		194

Glossaire

Liste des abréviations

ANR	Agence national de la recherche
BQP	Balance à quartz polarisable
CDIW	<i>Cathode-directed ion wave</i>
CNTP	Conditions normales de temperature et de pression
COP	Conférences des Parties
DBD	Décharge à barrière diélectrique
DOE	<i>Department of Energy</i>
EFE	<i>Electron focusing effect</i>
E-FISH	<i>Electric field induced second harmonic generation</i>
ER	<i>Electron retribution</i>
FL	Front lumineux
HF	Haute fréquence
HT	Haute tension
HWP	<i>Half-wave plate</i>
DM	<i>Dichroic mirror</i>
DP	<i>Dispersive prism</i>
PD	<i>Photodiode</i>
PB	<i>Polarizing beamsplitter</i>
iCCD	<i>Intensified charge-coupled device</i>
BT	<i>Beam trap</i>
FHiV ²	<i>Fast High Voltage for Ionization Improvement</i>
GBF	Générateur basse fréquence
GES	Gaz à effet de serre
GIEC	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat
HiPIMS	<i>High Power Impulse Magnetron Sputtering</i>
iDBD	Décharge à barrière diélectrique en régime impulsif
MOF	<i>Metal-organic frameworks</i>
NT	<i>Negative transition</i>
OMM	Organisation météorologique mondiale
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'environnement
PP	Polarisation Positive
PT	<i>Positive transition</i>
RPFE	Population des ions W ⁺ repoussés de faible energie
sccm	<i>Standard cubic centimeters per minute</i> 1 sccm $\approx 1.69 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
SEM	<i>Secondary electron multiplier</i>
slm	<i>Standard liters per minute</i> 1 slm $\approx 1.69 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
TOF	<i>Time of flight</i>
UE	Union Européenne

uma Unité de masse atomique $1 \text{ uma} \approx 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Liste des notations

a	Largeur de la fente SEO
B	Intensité du champ magnétique
C_i	Capacité du système i
D	Diamètre du faisceau incident sur une lentille
$\frac{dU}{dt}$	Variation de la tension appliquée au cours du temps
d_i	Epaisseur du système i
d_{ie}	Distance inter-électrodes
d_{AIN}	Epaisseur du diélectrique solide en AlN
E	Intensité du champ électrique
E_{av}	Intensité du champ électrique s'établissant entre la tête et la queue d'une avalanche électronique (champ de charge d'espace)
E_{calc}	Intensité du champ électrique calculée
E_{ext}	Intensité du champ électrique externe dû à la tension appliquée aux bornes des électrodes
E_f	Energie finale après changement d'état (ou transition)
E_i	Energie initiale avant changement d'état (ou transition) ou énergie incidente
E_I	Energie de première ionisation
E_y	Amplitude du champ électrique mesurée selon l'axe y
$E_{k,l}^{(\omega)}$	Amplitudes des champs électriques du laser incident selon k et l
$E_g^{(F)}$	Amplitude du champ électrique à caractériser
f	Distance au plan focal
g	Distance inter-diélectriques (ou <i>gap</i>)
I_C	Courant de conduction
I_D	Courant de déplacement
I_{dis}	<i>Discharge current</i>
I_{e^-}	Courant d'électrons
I_{FHiVP}	Courant mesuré lors du régime FHiV1 ²
I_{HiPIMS}	Courant mesuré lors du régime HiPIMS
I_i	Intensité du faisceau laser sonde incident, avant interaction
I_{PP}	Courant mesuré lors du régime PP
I_{SHG}	Intensité de seconde harmonique générée
I_t	Intensité du faisceau laser sonde transmis, après interaction
k_λ	Ordre du réseau de diffraction
k_B	Constante de Boltzmann
K_i	Constante de réaction d'ionisation par impact électronique
L_c	Longueur de propagation critique d'une avalanche électronique
m_0	Masse d'un corps au repos
N	Densité du gaz
n_{crit}	Densité critique de charges
n_e	Densité d'électrons
$N_{e,c}$	Nombre critique d'électrons
n_i	Densité d'ions
n_s	Densité des ions en entrée de gaine

p	Pression de travail
$P_i^{(2\omega)}$	Amplitude de la polarisation induite à 2ω selon i
p_λ	Période du réseau de diffraction
Q^{SEO}	Rapport de l'intégrale des raies W II et W I lui-même normalisé par celui mesuré pour le régime HiPIMS + PP
q	Charge élémentaire multipliée par la charge portée par l'espèce considérée
S_i	Surface du système i
T	Période
$T_{/2}$	Demi-période
T_e	Température électronique
T_i	Température ionique
T_{FHiVI^2}	Durée de l'impulsion FHiVI ²
T_{HiPIMS}	Durée de l'impulsion HiPIMS
T_{PP}	Durée de l'impulsion PP
t_0	Temps « zéro » de référence (ou initial)
$t_{FHiVI^2}^{OFF}$	Temps à la coupure du régime FHiVI ²
$t_{FHiVI^2}^{ON}$	Temps à l'allumage du régime FHiVI ²
t_{HiPIMS}^{OFF}	Temps à la coupure du régime HiPIMS
t_{HiPIMS}^{ON}	Temps à l'allumage du régime HiPIMS
t_{PP}^{OFF}	Temps à la coupure du régime PP
t_{PP}^{ON}	Temps à l'allumage du régime PP
t_m	Temps de mesure
U	Tension appliquée
U_{FHiVI^2}	Tension maximale appliquée lors du régime FHiVI ²
U_{HiPIMS}	Tension appliquée lors du régime HiPIMS en moyenne
U_{PP}	Tension appliquée lors du régime PP en moyenne
U_{DG}	Tension de la grille discriminative (<i>discriminative grid</i>) de la BQP
U_{RG}	Tension de la grille déflectrice (<i>repeller grid</i>) de la BQP
v_d	Vitesse de dérive en champs croisés $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$
v_g	Vitesse moyenne des ions en entrée de gaine
v_m	Vitesse moyenne des atomes m considérés
w_0	Rayon minimal du faisceau laser (<i>beam waist</i>)
z_r	Longueur de Rayleigh
α	Premier coefficient de Townsend
ΔT_d	Délai entre deux décharges successives
ΔT_{FHiVI^2}	Délai d'application du régime FHiVI ² par rapport au début du régime HiPIMS
ΔT_{PP}	Délai d'application du régime PP par rapport au début du régime HiPIMS
Δt_m	Temps à la prise de mesure par rapport à son déclenchement
$\Delta \lambda_{min}$	Résolution spectrale de l'appareil SEO
Γ_e	Flux moyen d'électrons
Γ_i	Flux moyen d'ions
ϵ_r^i	Permittivité relative au système i
λ	Longueur d'onde
λ_e	Libre parcours moyen des électrons
λ_D	Longueur de Debye
λ_i	Longueur d'ionisation

ν	Fréquence
ν_0	Fréquence propre du système considéré
ν_i	Fréquence d'ionisation
ρ_L	Rayon de Larmor
$\chi_{i,g,k,l}^{(3)}$	Susceptibilité non-linéaire du troisième ordre
ω_c	Pulsation cyclotronique
ω_{pe}	Pulsation plasma des électrons
ω_{pi}	Pulsation plasma de l'ion considéré

Introduction générale

Les enjeux environnementaux que soutiennent le plan de transition énergétique à l'échelle mondiale soulèvent de nombreux défis technologiques et scientifiques. C'est dans ce cadre que s'inscrit le projet ANR intitulé « Synthèse de MOFs hybrides fonctionnalisés et catalysés pour le stockage de l'hydrogène » (abr. SYNERGY) qui finance ma thèse. Plus particulièrement, le projet de recherche de ma thèse est avant tout orienté sur l'étude de la décharge et du plasma mis en œuvre dans deux types de procédés différents. Le premier concerne le procédé de décharge à barrière diélectrique qui pour notre étude fonctionnera en régime impulsionnel symétrique (abr. iDBD) en gaz d'ammoniac pur, développé à l'Institut Jean Lamour. Celui-ci a été pour la première fois utilisé et étudié par A. Najah [1] selon un point de vue majoritairement matériaux. Ici l'objectif est de caractériser la décharge iDBD en tant que telle afin de mieux comprendre sa dynamique et ses propriétés en fonction des variables opératoires (tension appliquée, pression en ammoniac et la distance inter-électrode). Le second concerne la mise en place d'un nouveau régime de décharge nommé FHiVI² (pour *fast high voltage for ionization improvement*) dont l'objectif est l'amélioration voire le contrôle du taux d'ionisation de la phase gaz. Pour cette étude, il a été implémenté à un procédé de pulvérisation assistée par plasma et plus particulièrement à un procédé HiPIMS (pour *high power impulse magnetron sputtering*). Ainsi l'interaction du régime FHiVI² avec le régime de pulvérisation préexistant constitue le cœur de cette seconde étude. Son efficacité en termes d'ionisation des espèces métalliques pulvérisées est par ailleurs évaluée en fonction de deux paramètres opératoires : la tension appliquée lors du régime FHiVI² ainsi que son délai d'application. L'influence d'une polarisation positive à la cathode appliquée suite au régime FHiVI² est également discutée.

Au-delà des aspects procédés que peut suggérer l'orientation de l'étude abordée dans ce manuscrit, la direction prise au cours de ma thèse est surtout tournée vers l'étude fondamentale de la décharge en tant que telle et notamment la compréhension de l'influence de la variation rapide et forte de la haute tension appliquée aux bornes d'un gaz. En effet, cette dernière constitue le dénominateur commun des deux régimes de décharge étudiés : iDBD et FHiVI². Par ailleurs, ces régimes couvrent chacun deux domaines de pression différents puisque l'un opère sur une gamme de pressions proche de la pression atmosphérique tandis que l'autre fonctionne préférentiellement à des pressions inférieures à 1 Pa. Ainsi, l'influence de la variation rapide et forte de la haute tension est étudiée selon deux dynamiques différentes induites par ces deux gammes de pressions. Pour la première, la pression est si importante qu'un taux de collision élevé domine la dynamique de la décharge. Cela induit un libre parcours moyen court et une thermalisation rapide des espèces issues du plasma, typiquement de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes sur quelques millimètres. Au contraire pour la seconde, la basse pression favorise un libre parcours moyen plus long et la production d'espèces énergétiques sur des échelles de temps et d'espace plus grandes, pouvant avoir typiquement une durée de vie de l'ordre de quelques centaines de microsecondes et sur quelques centimètres.

Malgré ces différences et hormis les spécificités de mise en œuvre pour chaque cas, les décharges amorcées par ce profil de tension se peuvent se développer de manière diffuse dans un volume relativement grand. Ces similitudes d'un point de vue phénoménologique en régime de décharge transitoire soulèvent de nombreuses questions, notamment concernant le rôle collectif des électrons, vis-à-vis des ions, soumis aux variations rapides et élevées du champ électrique induit dans le milieu.

En ce sens ce manuscrit se subdivise en quatre chapitres présentés ci-dessous.

Le premier chapitre introduit brièvement le contexte dans lequel le projet SYNERGY s'inscrit avant de présenter les deux procédés étudiés durant ma thèse. Mes travaux étant principalement dédiés à l'étude des régimes de décharges impulsives, ce premier chapitre détaille selon ce point de vue les deux stratégies envisagées pour le traitement des matériaux qui répondraient aux enjeux posés à moyen et long terme. Enfin, les objectifs principaux relatifs à la physique fondamentale et au diagnostic des plasmas sont présentés en fin de ce chapitre pour apporter des éléments de réponse quant à la problématique posée.

Le second chapitre est consacré à la description des différents dispositifs expérimentaux conçus et développés, ainsi qu'à la méthodologie expérimentale qui structure l'ensemble de mes travaux de thèse. Ce chapitre est scindé en deux parties. La première partie concerne l'ensemble du matériel nécessaire à la mise en œuvre de la décharge iDBD ainsi que les diagnostics conçus spécifiquement et déployés tels que les différentes sondes électriques, la caméra rapide ainsi que le banc optique propre aux mesures de champ électrique par E-FISH (pour *electric-field induced second harmonic generation*). Sur la même structure, la deuxième partie décrit l'ensemble du matériel nécessaire au procédé de pulvérisation assistée par plasma et plus particulièrement à la mise en œuvre d'un nouveau régime de décharge nommé FHiVI². Ce nouveau régime a fait l'objet du développement de divers diagnostics qui sont également présentés : sondes électriques, spectrométrie de masse (abr. SM), spectroscopie d'émission optique (abr. SEO) et balances à quartz polarisables (abr. BQP).

Le troisième chapitre est dédié uniquement aux résultats relatifs à la décharge impulsive DBD en gaz d'ammoniac pur. Dans ce chapitre les résultats obtenus en fonction des conditions opératoires sont méthodiquement analysés pour chaque diagnostic mis en place. En effet, pour essayer de comprendre la dynamique de cette décharge impulsive, les caractéristiques tension-courant sont analysées dans un premier temps. Ces analyses posent les premières bases pour une compréhension fine des mécanismes à l'échelle de la nanoseconde de cette décharge. Elles permettent entre autres de mieux appréhender les résultats résolus spatio-temporellement obtenus par imagerie rapide nanoseconde dans un second temps. Enfin, cette discussion est complétée par une étude la plus exhaustive possible de l'évolution temporelle du champ électrique mesuré par E-FISH au sein de cette décharge iDBD dans un troisième et dernier temps. Le recoupement des différents résultats obtenus a pour but de donner des informations nécessaires pour une meilleure compréhension des mécanismes physico-chimiques intervenant dans ce type de décharge.

Le quatrième et dernier chapitre aborde une étude de l'influence du nouveau régime de décharge FHiVI² appliquée conjointement à un régime de pulvérisation HiPIMS relativement bien connu. Pour mieux appréhender les différentes informations obtenues par l'ensemble des diagnostics employés, une discussion générale décrivant les caractéristiques typiques du régime FHiVI² est effectuée dans un premier temps. Ensuite, l'impact du régime FHiVI² sur la

production d'ions de la vapeur métallique issue de la pulvérisation d'une cible de tungstène en gaz d'argon pur est discuté. Cette discussion résulte d'une étude de l'influence de son délai d'application puis de la tension appliquée lors de ce régime FHiVI² en croisant différents diagnostics (sondes électriques, SM, SEO). La détermination des conditions optimales d'application du régime FHiVI² ont permis la mise en œuvre d'une étude par balances à quartz polarisables spécifiques et développées au cours de ma thèse. Le recoupement des différents résultats obtenus a pour but d'obtenir les informations nécessaires pour une meilleure compréhension des mécanismes de transport des ions produits avec ce nouveau type de procédé plasma.

Chapitre 1

Des procédés plasmas au service de la transition énergétique

Sommaire

1.1. Objectif H, vecteur énergétique d'avenir ?	7
1.1.1. Un enjeu socio-économique multi-échelles	7
1.1.2. Des solutions technologiques pour le stockage de l'énergie.....	8
1.2. 1^e stratégie : la fonctionnalisation assistée par plasma	11
1.2.1. Introduction à la décharge à barrière diélectrique (DBD).....	11
1.2.1.1. <i>Le régime filamentaire</i>	13
1.2.1.2. <i>Le régime diffus</i>	14
1.2.1.3. <i>Le régime auto-organisé</i>	18
1.2.2. Utilisation de la décharge DBD pour le traitement de surface.....	21
1.2.3. L'utilisation d'un régime impulsionnel : iDBD	22
1.3. 2^e stratégie : l'imprégnation d'éléments métalliques par voie physique 23	
1.3.1. Les procédés de pulvérisation assistée par plasma.....	23
1.3.1.1. <i>La pulvérisation cathodique</i>	23
1.3.1.2. <i>La pulvérisation cathodique magnétron</i>	26
1.3.2. Ionisation des atomes pulvérisés par procédé IPVD	27
1.3.3. Introduction du régime impulsionnelle nommé FHiVI ²	31
1.4. Objectifs principaux de la thèse	33

Ce premier chapitre pose les enjeux socio-économiques et les problématiques technologiques que soulèvent la transition énergétique, notamment dans le cadre du stockage de l'hydrogène. Afin d'y répondre, de nombreuses solutions matériaux sont proposées dont l'élaboration est parfois complexe voire lourde. Dans le cadre du projet scientifique SYNERGY qui encadre ma thèse, deux stratégies d'élaboration reposant sur des procédés de traitements de surface assistés par plasma sont envisagées à moyen et long terme. Ces deux types de plasma sont alors introduits et discutés sur la base de la littérature scientifique. Finalement, ce chapitre se clôt sur un bilan des problématiques ainsi que des objectifs scientifiques fixés durant ma thèse.

1.1. Objectif H, vecteur énergétique d'avenir ?

1.1.1. Un enjeu socio-économique multi-échelles

A l'échelle mondiale, des jalons significatifs ont été établis à travers des accords internationaux et des initiatives majeures. Le premier acte marquant une prise de conscience au niveau international fut la publication du rapport Meadows intitulé *The Limits of Growth* [2] par le Club de Rome, groupe de réflexion multidisciplinaire et international, en 1972. Cette publication scientifique est une étude socio-économique prédictive qui alerte des conséquences à long terme d'une croissance économique et démographique dans un environnement où les ressources naturelles sont épuisables. Ce n'est que bien plus tard, en 1988, qu'est formé le groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat (abr. GIEC) chargé d'étudier les causes et évaluer les conséquences du changement climatique à la demande de l'organisation météorologique mondiale (abr. OMM) et le programme des Nations Unies pour l'environnement (abr. PNUE) [3]. A la suite d'un rapport d'évaluation émis par le GIEC qui mentionne l'influence anthropologique sur le climat planétaire, les premières négociations qui aboutiront au Protocole de Kyoto sont évoquées lors de la 3^e conférence des Parties (abr. COP3) en 1997 [4]. Avec pour objectif la réduction des émissions de six gaz à effet de serre (abr. GES) identifiés (CO₂, CH₄, N₂O, HFCs, PFCs, SF₆), ce protocole instaure le début d'une coopération mondiale sur le changement climatique. Toutefois, ce n'est qu'en 2015 lors de la COP21 que sont discutées des manœuvres d'atténuation et d'adaptation face au changement climatique. Le traité international en résultant, nommé l'Accord de Paris, s'est donné pour premier objectif à moyen terme de limiter l'augmentation de la température moyenne de la planète à 1.5 °C [5]. Avec la mobilisation de financements, cet accord promeut alors l'indépendance aux énergies tarissables et la transition vers une économie à faibles émissions de carbone.

A l'échelle européenne, l'Union Européenne (UE) a également pris diverses mesures significatives, dont voici quelques exemples non exhaustifs. En réponse à la COP21, la Commission Européenne propose différents scénarios et orientations visant à réduire significativement ses émissions de GES d'ici à 2050 par rapport à celles de 1990 [6]. Il s'en est dégagé deux feuilles de route, le « paquet énergie-climat » fixant trois grands objectifs pour 2020 et le « cadre énergie-climat » établissant ceux pour 2030. Ainsi, avec ces trois grands objectifs, l'accent n'est pas seulement mis que sur l'atténuation des émissions mais également sur l'emploi des énergies renouvelables et la diminution de la consommation énergétique. Plus récemment, l'adoption du « Pacte vert pour l'Europe » engage l'UE à une refonte de son économie, tant dans le secteur industriel que dans celui du transport (aviaire et maritime) et de l'urbanisation [7].

A l'échelle nationale [France], des décisions politiques importantes ont été prises pour accélérer la transition énergétique. Depuis sa ratification à l'Accord de Paris, la législation française a promulgué la « loi de transition énergétique pour la croissance verte » qui fixe des objectifs très ambitieux, notamment la réduction de la part du nucléaire dans la production d'électricité et l'augmentation de la part des énergies renouvelables [8]. Elle s'engage également à réviser le coût d'accès à l'énergie en fonction des ressources des ménages, mettant ainsi en place le dispositif financier appelé le « chèque énergie ». Par ailleurs, les plans successifs du gouvernement français de ces dernières années, tels que le « plan climat » et la « stratégie nationale bas carbone », ont pour objectifs de renforcer son engagement en faveur de la décarbonisation de l'économie française [9, 10].

Ces événements politiques et accords internationaux reflètent la prise de conscience mondiale de l'urgence climatique et montrent la volonté des nations à collaborer pour faire face aux défis majeurs que pose la transition énergétique. Celle-ci s'inscrit au cœur d'un contexte environnemental et socio-économique complexe. Sur le plan environnemental, la nécessité de réduire les émissions de carbone et d'atténuer les impacts du changement climatique incite à l'adoption de comportements qualifiés d'éco-responsable. Sur le plan socio-économique, les besoins toutefois grandissants en énergie, couplés aux préoccupations croissantes concernant les émissions de GES, poussent les sociétés à repenser leur modèle énergétique. Cette transition implique la recherche de nouvelles sources d'énergie plus durables, la modernisation des infrastructures énergétiques. Cependant, les sources alternatives d'énergie envisagées telles que l'éolien et le solaire imposent un taux de retour énergétique (*i.e.* ratio de l'énergie dépensée sur celle produite et utilisable) faible majoritairement en raison de leur intermittence. Cette intermittence révèle de nouveaux défis notamment en termes de gestion du surplus d'énergie produit et non consommé, nécessitant des mesures de stockage par exemple. Une des solutions apportées est l'utilisation d'un intermédiaire qui permettrait le transport et le stockage de l'énergie secondaire produite précédemment, autrement appelé un vecteur énergétique.

1.1.2. Des solutions technologiques pour le stockage de l'énergie

Le choix de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique s'inscrit comme une des réponses stratégiques aux enjeux mondiaux contemporains. Outre son abondance sur Terre, son attrait résiderait notamment dans sa capacité à être un media énergétique pour le stockage et le transport de l'énergie ainsi que son potentiel d'utilisation pour la réduction des émissions de GES. Cependant, pour supplanter les carburants classiques, deux problématiques majeures se posent. La première est liée à la production d'hydrogène, qui selon la méthode employée est relativement coûteuse énergétiquement, peu rentable économiquement et qui peut être potentiellement néfaste pour l'environnement selon le procédé de production. Quant à la seconde, elle est liée à son stockage rendu complexe notamment dû à sa très faible densité, onze fois inférieure à celle de l'air lorsqu'il se présente sous forme gazeuse $H_{2(g)}$ (0.09 kg.m^{-3} , CNTP) [11]. C'est dans la quête de solutions pour contenir ce dernier dans un volume fini que ce sujet de recherche a émergé.

Les différentes technologies de stockage envisagées de nos jours peuvent se regrouper en quatre catégories, basées sur l'état physique dans lequel l'hydrogène se trouve comme l'illustre la figure 1.1.

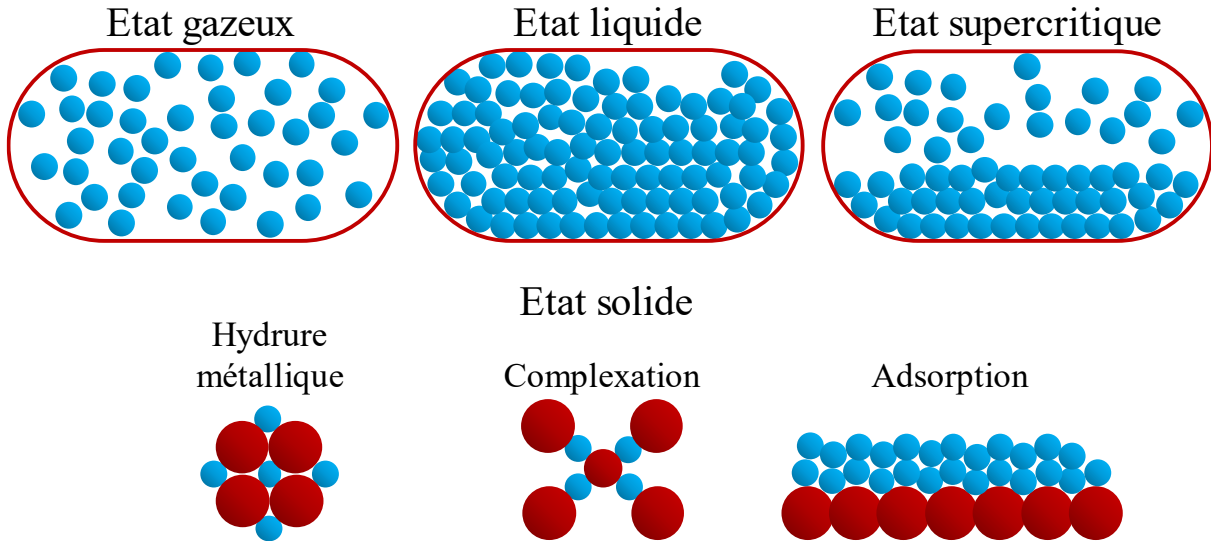


Figure 1.1 : Illustration des différentes méthodes de stockage de l'hydrogène. Sont schématisés en gris les atomes d'hydrogène et molécules en contenant tandis qu'en rouge est schématisé leur réservoir.

Le premier est le stockage de l'hydrogène sous forme gazeuse. Pour allier une quantité satisfaisante de gaz et une meilleure compacité, le dihydrogène est comprimé à de hautes pressions. Cette méthode est la plus répandue et développée parmi les types de stockage évoqués. Elle est notamment envisagée pour les applications associées à la mobilité (moyens de transports hors aéronautiques) [12]. En effet, les efforts scientifiques menés sur le réservoir en termes de matériaux utilisés et d'architectures ont permis d'atteindre des pressions de gaz stocké de l'ordre de 700 bars (700×10^5 Pa), soit une masse volumique d'environ 42 kg.m^{-3} [13, 14]. La densité massique d'énergie potentiellement disponible serait alors de l'ordre de 83.8 MJ.kg^{-1} [12] pour une quantité moyenne d'énergie consommée lors de la compression du gaz d'environ 14.4 MJ.kg^{-1} , selon un rapport du département de l'énergie (abr. DOE, pour *Department of Energy*) [15]. Cependant, ce réservoir ne représenterait qu'une densité volumique d'énergie effective d'environ $3.2 \times 10^3 \text{ MJ.m}^{-3}$ soit plus de dix fois inférieure à celle des carburants thermiques classiques [16]. De plus, le stockage de l'hydrogène à de telles pressions engendrent divers risques (e.g. détonation, explosion, ...) qui nécessitent une attention particulière lors de l'utilisation et du transport de ces réservoirs tanks [17, 18].

Le second concerne le stockage de l'hydrogène sous forme liquide. Dans ce cas, la masse volumique du dihydrogène liquide est d'environ 71 kg.m^{-3} , supérieure à la solution précédente d'un facteur de 1.6. Par conséquent, cette alternative offre une meilleure compacité et *de facto* une densité d'énergie stockée plus grande [13]. De plus, ce mode de stockage présente des risques moindres notamment en cas de fuite ou de choc, comparativement au dihydrogène comprimé [19, 20]. Toutefois, cette méthode de stockage qui repose sur la liquéfaction du dihydrogène est complexe et onéreuse sur le plan énergétique, tant lors du processus de transformation (cryogénisation par l'intermédiaire d'hélium liquide ou gazeux, détente de type Joule-Thomson, etc. [21]) qu'ultérieurement, puisque la température du milieu de stockage doit être maintenue à moins de 20 K [13, 18]. Au regard de ces dernières contraintes, les réservoirs à dihydrogène liquide sont commercialisés et utilisés actuellement uniquement pour les véhicules spatiaux.

Une troisième alternative consiste à stocker le dihydrogène à l'état supercritique, comme schématisé sur la figure 1.1. Dans cet état, les propriétés du dihydrogène gazeux comprimé et du dihydrogène cryogénique (ou liquide) sont combinées. Cette méthode de stockage par cryo-compression serait une réponse aux contraintes thermiques à laquelle les réservoirs cryogéniques sont soumis [22, 23].

Enfin, le quatrième et dernier concept présenté avec la figure 1.1 qui retiendra notre attention ici est le stockage qualifié de solide. Cette catégorie regroupe diverses méthodes de stockage reposant sur des propriétés de sorption du matériau à l'égard de l'hydrogène. C'est le cas des hydrures métalliques (de type MH_x , où M désigne un métal ou un alliage), ou encore des hydrures complexes (de type $A_y[B(H)_x]$, où A représente généralement un élément alcalin ou alcalino-terreux stabilisant le complexe anionique formé par B, qui désigne généralement le bore ou l'aluminium) [13, 18, 24–27]. Pour ces deux exemples, l'hydrogène est assimilé dans le volume du matériau formant avec celui-ci une liaison chimique métallique pour le premier et covalente pour le second. Comparée aux précédentes méthodes, la capacité de stockage pouvant être atteinte par certains matériaux est attractive. Toutefois, ils montrent des cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation (*i.e.* relargage de l'hydrogène) peu favorables, nécessitant des températures et des pressions élevées (*e.g.* excédant 473 K et 10 MPa pour l'alanate de sodium [28]) ainsi qu'une faible tenue à la fatigue. D'autres approches s'appuient sur la capacité de l'hydrogène à s'adsorber sur une surface formant alors une liaison physique de type van der Waals et/ou hydrogène. L'énergie de ces liaisons physiques étant plus faible, ce procédé par adsorption physique offre une vitesse de stockage et de relargage plus rapide aisément contrôlable ainsi qu'une excellente cyclabilité (ou taux de réutilisation) [18, 29, 30]. Pour optimiser ce stockage surfacique, les matériaux candidats doivent donc présenter une grande surface spécifique ainsi qu'une bonne affinité pour l'hydrogène (*i.e.* une faible enthalpie d'adsorption). Ainsi, les matériaux poreux généralement utilisés sont les microporeux de carbone, les zéolites ou plus récemment les réseaux métallo-organiques (abr. MOF, pour *metal-organic framework*) [31–33]. Toutefois, les performances de ces matériaux sont relativement faibles en conditions normales de température et de pression (abr. CNTP), freinant leur généralisation.

En somme, ces différentes méthodes de stockage mettent en lumière l'intérêt porté pour le stockage de l'hydrogène. Parmi elles, la solution solide serait celle avec le plus grand degré de sûreté. Cependant, les performances et les contraintes liées à l'utilisation de ce mode de stockage ne permettent pas encore leur généralisation. L'idéal serait un matériau dont les propriétés de sorption/désorption soient satisfaisantes aux CNTP. Une approche consisterait donc à favoriser la sorption de l'hydrogène, par exemple en introduisant un site métallique actif et/ou en utilisant l'effet de spillover (mécanisme de fixation de l'hydrogène diffusé depuis un site de décomposition de la molécule H_2 [34]) dans le matériau poreux. Or, cette approche requiert le développement d'un procédé capable de modifier ce matériau, de telle sorte à lui conférer ces capacités de physisorption et de chimisorption de l'hydrogène. C'est dans ce cadre d'étude que le projet SYNERGY s'inscrit, dont le synoptique scientifique est présenté en Figure 1.2. L'objectif est la mise en place et l'investigation de deux procédés pouvant servir au traitement des matériaux : la décharge à barrière diélectrique (abr. DBD) qui modifierait la chimie de surface pour l'amélioration des processus de physisorption du matériau et un procédé novateur appelé *fast high voltage for ionization improvement* (abr. FHiVI²) qui favoriserait l'insertion de site métallique actif pour l'amélioration des performances associées à la chimisorption du matériau.

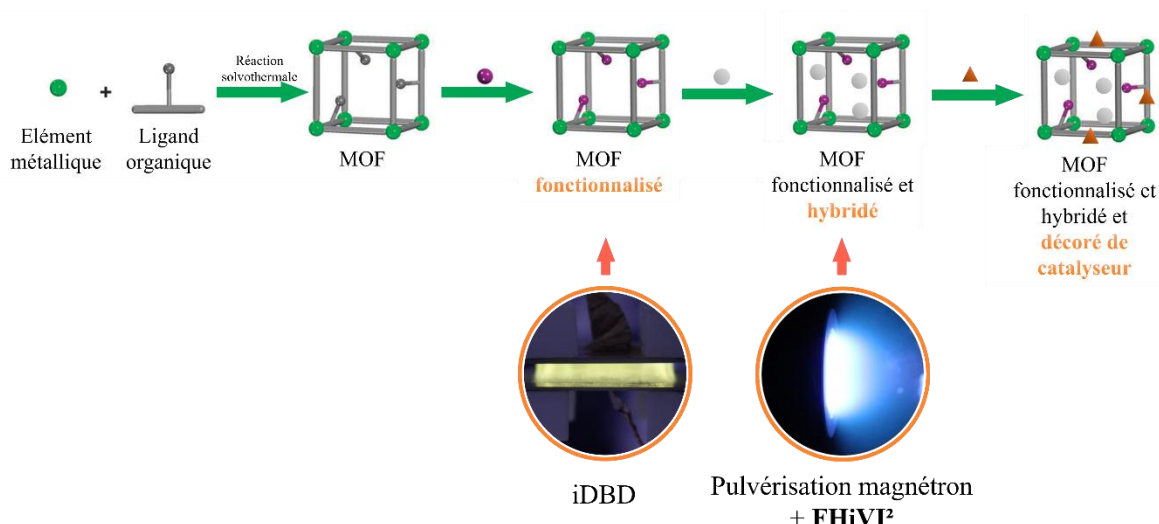


Figure 1.2 : Synoptique long-terme des objectifs du projet SYNERGY et des plasmas envisagés pour la modification des matériaux MOF.

1.2. 1^{re} stratégie : la fonctionnalisation assistée par plasma

Afin d'améliorer les performances de stockage de l'hydrogène des matériaux adsorbants poreux utilisés, une première stratégie consisterait à ajuster la chimie de surface de ces derniers avec des groupements chimiques ayant une affinité avec le dihydrogène. Certaines études ont d'ores et déjà montré que la structure chimique du matériau adsorbant est déterminante quant aux propriétés d'adsorption [35–37]. Toutefois, les processus d'une telle fonctionnalisation s'effectuent généralement par voie chimique humide, employant des effluents potentiellement nocifs nécessitant souvent de multiples étapes d'extraction et de purification lourdes. Le procédé proposé ici est réalisé par voie sèche et résulte d'une étape unique soit une exposition du matériau à un plasma de type DBD. Les travaux de thèse précédents menés par A. Najah [1, 38, 39] ont posé les premiers jalons de ce procédé assisté par plasma, démontrant sa faisabilité du point de vue du matériau. Dans la continuité, ma thèse s'intéresse principalement à la physique fondamentale de la décharge dans le but d'améliorer sa compréhension. Rappelons que l'objectif global à moyen terme est de pouvoir utiliser plus efficacement ce type de traitement par plasma.

1.2.1. Introduction à la décharge à barrière diélectrique (DBD)

Depuis l'avènement des décharges à barrière diélectrique (DBD) pour la production d'ozone dans les années 1980 [40], le champ d'application de ces décharges s'est aujourd'hui largement étendu, couvrant des problématiques de dépollution [41, 42] jusqu'aux traitements de surface [43–46]. Ces décharges se caractérisent par la présence d'un matériau diélectrique solide dans l'espace inter-électrodes. Les diélectriques couramment utilisés peuvent être en quartz, en verre, en silicone ou autres.

En conséquence de l'ajout de cet élément isolant, les DBD doivent être alimentées avec des régimes alternatifs HF, le plus employé étant le régime de type sinusoïdal. Toutefois, ils démontrent un rôle crucial dans l'obtention de conditions plasma hors équilibre (ou froid) à des pressions proches de la pression atmosphérique, faisant ainsi « barrière » à la transition à l'arc [47–49]. D'un point de vue électrique, ils sont considérés comme des limiteurs intrinsèques

de courant de décharge. En effet, l'accumulation de charges surfaciques au niveau du diélectrique durant la décharge induit la coupure de celle-ci [50]. La densité de charges est donc limitée en dessous du seuil de transition à l'arc [1, 40, 50].

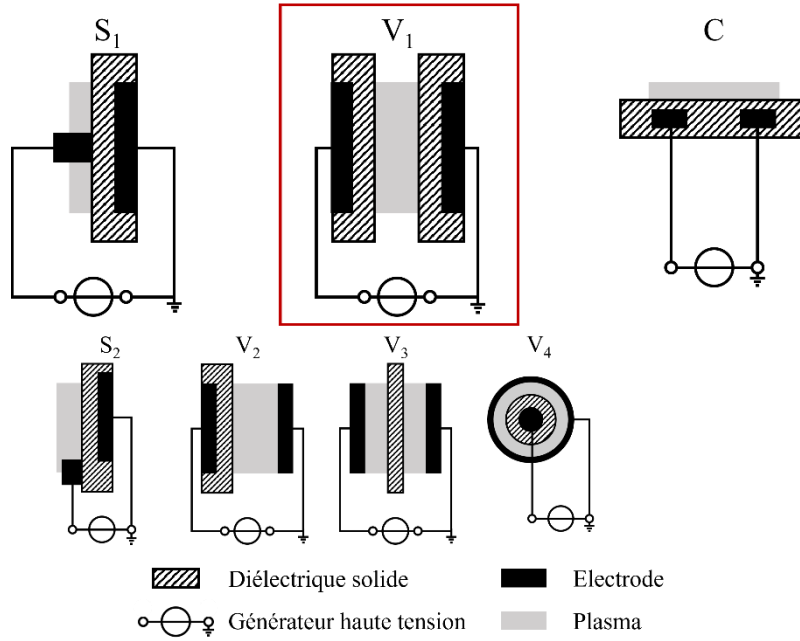


Figure 1.3 : Schématisation des configurations de cellule DBD les plus répandues, avec (S) un mode de décharge « surfacique » (1-symétrique, 2-asyétrique), (V) un mode de décharge « volumiques » (1-symétrique, 2-asyétrique, 3-diélectrique flottant, 4-coaxial) et (C) une configuration coplanaire).

Sur cette base, une multitude de configurations et de designs est dénombrée dans la littérature [51–53], dont les plus courants sont illustrés en figure 1.3. Ces différentes configurations peuvent être classées en trois catégories. Pour la première configuration ($S_{1,2}$), les électrodes métalliques sont en contact direct avec le matériau diélectrique. Dans ce cas, le plasma se forme du côté de l'électrode de haute tension exposée au gaz tandis que l'électrode à la masse (aussi appelée contre-électrode) est encapsulée dans le diélectrique. La localisation de la décharge le long de la surface du diélectrique donne son nom à cette configuration : décharge « surfacique » (ou *surface DBD*). La configuration asymétrique (S_2) est notamment utilisée et étudiée pour des applications en tant qu'actionneur plasma [54–56]. Pour la seconde configuration, une ou les deux électrodes sont protégées par un diélectrique (*resp.* V_2 et V_1) ou encore un diélectrique se positionne au milieu des deux électrodes (V_3). L'arrangement coaxial décrit par (V_4) est usuellement utilisé pour la mise en place de jet plasma [57, 58]. Dans ces cas (V_{1-4}), la décharge prend place dans l'espace gazeux borné par les électrodes. Elle est alors nommée décharge « volumique » (ou *volume DBD*). Enfin, la dernière configuration est dite coplanaire, avec les deux électrodes noyées dans le diélectrique solide et une décharge ayant lieu au-dessus de ce dernier.

Pour toutes ces configurations, trois régimes différents de décharge sont observés [45, 51, 58–64] : filamentaire (ou *streamer*), diffus (ou homogène) et auto-organisé. Un rapide aperçu de ces trois modes peut être observé dans la référence [65], figure 1. Pour les illustrer, focalisons-nous sur la configuration « volumique » symétrique (V_1), décrite par la figure 1.3 puisque ce sera celle utilisée au cours de cette thèse.

1.2.1.1. Le régime filamentaire

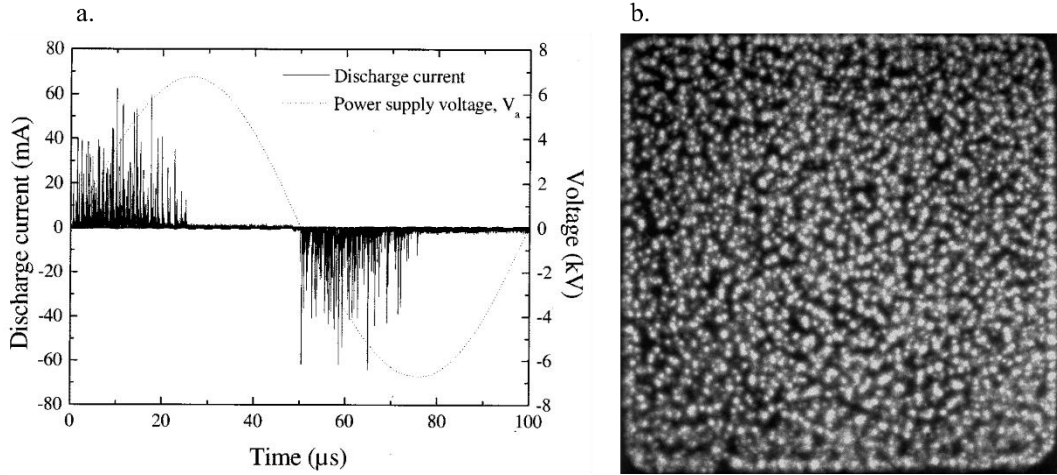


Figure 1.4 : (a) Caractéristique tension-courant en fonction du temps d'une DBD en régime filamentaire, en azote. Issue de [66]. (b) Photographie d'un régime filamentaire observé dans un ozoniseur, à travers l'ensemble diélectrique-électrode transparent, sur une période de 20 ms. Issue de [40, 60].

Le mode de décharge filamentaire peut être caractérisé d'un point de vue électrique et phénoménologique. Comme le montre la figure 1.4a, les décharges filamenteuses se manifestent par une succession d'impulsions de courant non-périodiques, dont la durée varie de 10 à 100 ns en fonction de la cellule DBD considérée, *i.e.* le système formé par les électrodes, le(s) diélectrique(s) et le gaz ou mélange gazeux. Il en résulte de nombreux canaux de conduction distribués de manière aléatoire dans le temps et l'espace, visible sur la surface du diélectrique de la figure 1.4b. La détermination des mécanismes de ces décharges filamenteuses ont fait l'objet de nombreuses études, notamment en géométrie pointe-plan [67–71]. Ces décharges se développeraient en suivant différentes phases [67, 72, 73].

L'accélération suffisante d'électrons germes, initialement présents dans le volume gazeux, peut induire une avalanche électronique par ionisation directe. Celle-ci peut être décrite par le premier coefficient de Townsend $\alpha(E/N)$, qui renseigne sur la production de paires électron-ion effective en volume, fonction du champ électrique réduit E/N [74]. La densité électronique varie selon une fonction exponentielle croissante en direction de l'anode. Par ailleurs, les électrons (germes comme générés) migrent vers l'anode plus rapidement que les ions positifs ne migrent vers la cathode, du fait de leur différence de masse. Cette différence peut être mise en évidence par la pulsation plasma ω_{pj} , donnée par la relation de Langmuir qui s'exprime comme :

$$\omega_{pj} = \sqrt{\frac{n_j q^2}{m_j \epsilon_0}} \quad \text{Équation 1.1}$$

où n_j est la densité, m_j la masse de l'espèce considérée ($j = i$ ou e , *resp.* pour les ions et les électrons), q est la charge élémentaire et ϵ_0 la permittivité du vide. Puisque la masse d'un proton m_i , qui est l'ion le plus léger, est approximativement 2×10^3 fois supérieure à celle de l'électron m_e , l'équation 1.1 permet de déduire l'inégalité suivante : $\omega_{pe} \gg \omega_{pi}$.

Ce gradient de charges forme une zone chargée d'espace, dont le barycentre des charges positives est nommé la queue de l'avalanche électronique et celui des charges négatives, sa tête

[67]. Un champ électrique E_{av} s'établit alors entre la queue et la tête de l'avalanche, écrantant plus ou moins le champ électrique externe E_{ext} dû à la tension appliquée aux bornes des électrodes. Toutefois, à l'extérieur du corps de l'avalanche, le champ électrique global est augmenté ($E_{ext} + E_{av}$), augmentant le taux d'ionisation en tête d'avalanche. Si la distorsion de E_{ext} par le champ de charge d'espace E_{av} devient suffisamment importante, un *streamer* se forme. Cette transition, d'un processus en avalanche à celui d'un *streamer* pourrait donc être caractérisée par un nombre critique d'électrons $N_{e,c}$ fonction du premier coefficient de Townsend $\alpha(E/N)$ et une longueur de propagation critique d'une avalanche L_c (cf. équation 1.2). Dans l'air, à pression atmosphérique, cette transition surviendrait pour $\alpha(E/N)L_c \approx 18$ également appelée critère de Raether-Meek [67]. Il est à noter que ce critère est déterminé en 1940 sur la base d'un modèle négligeant par exemple les processus de transports par diffusion. Divers travaux trouvés dans la littérature rapportent depuis des transitions *avalanche-to-streamer* pour un critère inférieur à 18 et tentent alors d'affiner ce dernier [75, 76].

$$\log N_{e,c} \propto \alpha(E/N)L_c \quad \text{Équation 1.2}$$

Dès lors, deux types de *streamers* sont observés et diffèrent entre autres par leur direction, leur vitesse de propagation et leur mode de ramification [70, 71]. Le *streamer* négatif se propage vers l'anode, dans la même direction que le flux d'électrons. Le *streamer* positif quant à lui se propage vers la cathode, dans la direction opposée au flux d'électrons. Alors que la propagation de la première semble la plus évidente, celle de la seconde est plutôt contre-intuitive et son interprétation est sujet à discussion. En effet, la propagation du *streamer* positif nécessiterait la présence d'une source supplémentaire d'électrons. Pour élucider l'origine de cette source, diverses études sont menées notamment sur le rôle de la photo-ionisation et de la photo-émission d'un *streamer* [67, 77] ou celui des charges résiduelles dans le cas de décharges périodiques [78]. Dans les deux cas, une fois que le *streamer* a traversé l'espace inter-diélectriques, il forme un canal de conduction. Comme évoqué précédemment, la décharge s'éteint alors due à l'accumulation de charges au niveau du diélectrique.

1.2.1.2. Le régime diffus

C'est à partir des années soixante-dix que les DBD dites diffuses commencent à être reportées dans la littérature. Comme le montre la figure 1.4a, les décharges diffuses ne présentent qu'une impulsion de courant à chaque demi-période $T/2$ contrairement à celles filamenteuses. D'un point de vue phénoménologique, le type diffus caractérise par une décharge couvrant l'ensemble de la surface de la plus petite électrode. La première phase de développement de ces décharges est similaire à celle décrite en régime filamentaire. Autrement dit, ce type de décharge est initié par une avalanche électronique, également appelée déclenchement de type Townsend dans [79]. Cependant, la production de paires électron-ion resterait suffisamment faible de telle sorte que le nombre d'électrons produits n'excéderait pas le critère de Raether-Meek ($n_e \times dV < N_{e,c}$). Dès lors, deux catégories de décharge diffuse à pression atmosphérique sont observées, notamment en fonction du gaz ou mélange gazeux comme le montre la figure 1.5 [59, 80–82]. D'après F. Massines et al. [50], ces catégories se nomment décharge de Townsend à pression atmosphérique (abr. APTD pour atmospheric pressure townsend discharge) et décharge lumineuse à pression atmosphérique (abr. APGD pour atmospheric pressure glow discharge).

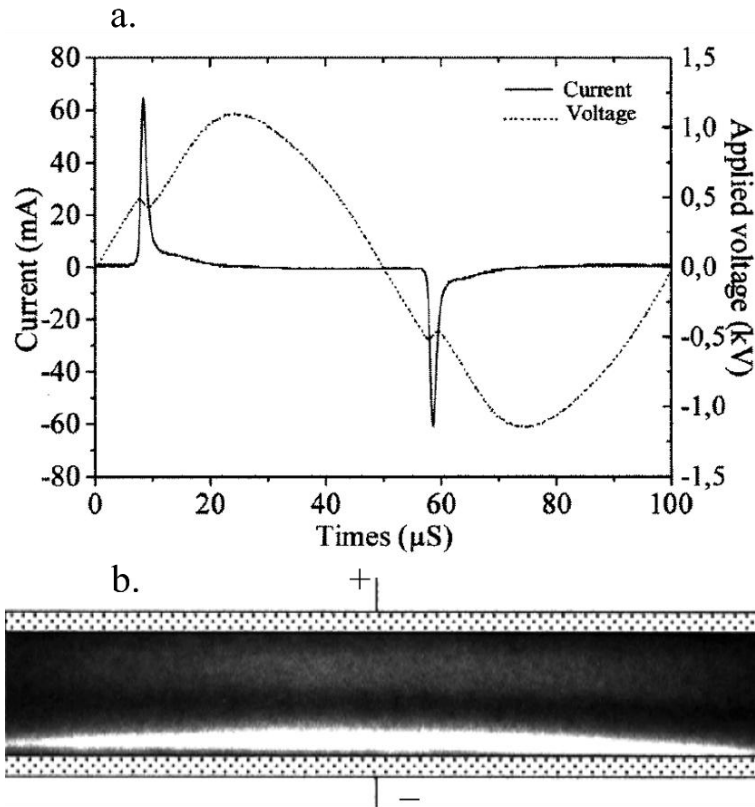


Figure 1.5 : (a) Caractéristique tension-courant en fonction du temps d'une DBD en régime diffus, en hélium, cadencée à 10 kHz. (b) Photographie de cette même décharge diffuse, sur une période de 10 ns. Issues de [45].

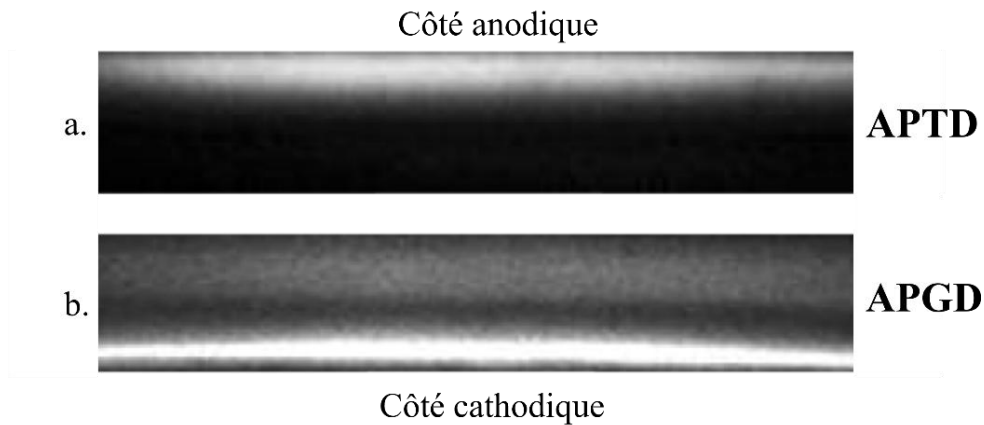


Figure 1.6 : Photographies d'une décharge diffuse dans (a) le diazote N_2 et (b) l'hélium He , prise au maximum du courant sur une période de 10 ns. Issues de [79].

Les APTD sont caractérisés par une seule zone lumineuse localisée à l'anode, comme le montre la figure 1.6a. Ces décharges sont notamment observées dans des gaz tels que N_2 , N_2O , CO_2 ou encore l'air [79–81]. Quant au mode APGD, ils présentent une distribution lumineuse typique, comme le montre la figure 1.6b. Ces décharges sont notamment obtenues avec des gaz rares (He , Ne) auxquels peuvent être ajoutés des gaz moléculaires (N_2 , NH_3) de l'ordre de 100 ppm [50, 79, 82].

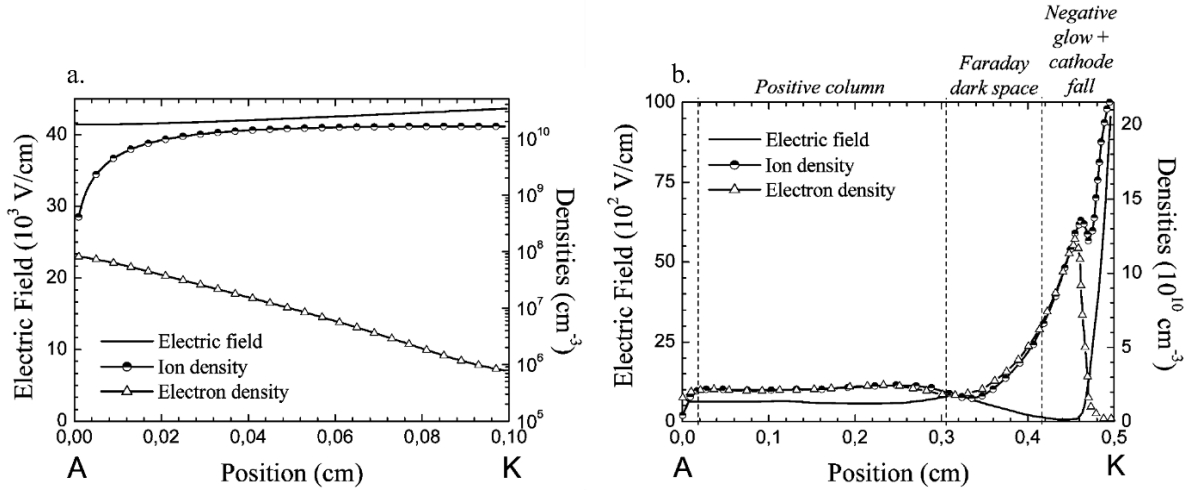


Figure 1.7 : Distribution spatiale du champ électrique, des densités d'ions et d'électrons dans (a) une décharge APTD en N₂ et (b) une décharge APGD en He calculée à l'aide d'un modèle cinétique lorsque l'intensité du courant de décharge est maximale. Issues de [79].

Sur la base de cette description phénoménologique et les données issues de l'émission de la décharge, F. Massines *et al.* [79] proposent alors de modéliser la distribution spatiale des charges dans les deux cas. D'après ces profils de densité calculés et présentés sur la figure 1.7a, la décharge APTD en N₂ montrerait une densité maximale d'électrons de l'ordre de 10⁸ cm⁻³. De plus, la fonction de distribution des électrons suivrait une fonction de type exponentielle croissante vers l'anode similairement à celle décrivant la distribution des électrons générés dans le cas de l'avalanche de Townsend. C'est d'ailleurs en s'appuyant sur ces similitudes que cette décharge diffuse à pression atmosphérique est qualifiée de décharge Townsend. Quant à la décharge APGD observée en He, la figure 1.7b montre une densité maximale d'électrons de l'ordre de 10¹⁰ cm⁻³, soit supérieure au cas APTD en N₂. Les profils de distributions calculées montrent des similitudes avec celles déterminées dans le cas de décharges luminescentes normales, observées généralement à basse pression. Également, ce sont ces diverses ressemblances qui doivent son nom à ce mode de décharge. Par ailleurs, des études spectroscopiques sembleraient confirmer la présence d'une chute cathodique de l'ordre du millimètre [83, 84]. Quelques interrogations subsistent quant aux processus physico-chimiques conduisant à la stabilisation de telles décharges.

Dans une revue de 2009 rédigée par F. Massines *et al.* qui vise à rassembler l'ensemble des connaissances établies sur les décharges de type diffuses [50], les auteurs proposent que l'ensemble des processus qui sous-tendent la stabilisation de ce type de décharge ont pour principal objectif de ralentir et de réduire l'ionisation en volume de sorte à conserver une densité électronique inférieure au critère de Raether-Meek (*cf.* sous-section 1.2.1.1, p. 13). Pour étayer son propos, F. Massines *et al.* [50] discutent des différentes hypothèses dont l'une implique des mécanismes d'ionisation multi-étapes conduisant à la possible production de paires électron-ion sous un champ électrique relativement moins élevé. L'un des processus d'ionisation multi-étapes le plus communément connu est l'ionisation Penning.



Prenons par exemple le cas d'une décharge APGD en mélange gazeux Ar:NH₃. Comme expliqué par F. Massines *et al.*, le gaz Ar est connu pour son processus d'ionisation en deux étapes, par l'intermédiaire de son métastable Ar* (e.g. équation 1.4 et équation 1.5) plus favorable d'un point de vue énergétique (cf. équation 1.3). Ainsi, ce processus est d'autant plus favorable que la densité électronique disponible est grande. L'ajout d'ammoniac en faible proportion permettrait alors d'introduire une nouvelle réaction produisant des électrons supplémentaires, c'est l'ionisation Penning (cf. équation 1.6). Cette réaction est possible dans la mesure où le seuil d'ionisation de la molécule d'ammoniac (10.2 eV) est inférieur à celui de Ar* (11.6 eV). Cette réaction d'ionisation Penning permettrait alors de produire des électrons libres supplémentaires ($n_{e,max} \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ [50]) à bas champ électrique en utilisant l'énergie portée par les atomes métastables. Le seuil d'amorçage de la décharge s'en trouverait alors diminué limitant la transition vers un régime de type filamentaire. Le rôle de ces métastables serait confirmé par des cas où l'obtention d'un mode APGD est observé avec des mélanges gazeux spécifiques (Ar:NH₃, He:N₂) [50, 59, 63, 85–88] dans lesquels l'ionisation Penning contribuerait à la stabilisation d'une décharge de type APGD. Ces mélanges gazeux sont alors qualifiés de mélange Penning. Toutefois, il est intéressant de noter que l'ajout de NH₃ en trop grande proportion conduit à un régime de décharge non diffus, comme le rapporte par exemple les travaux de C. Yao *et al.* [85].

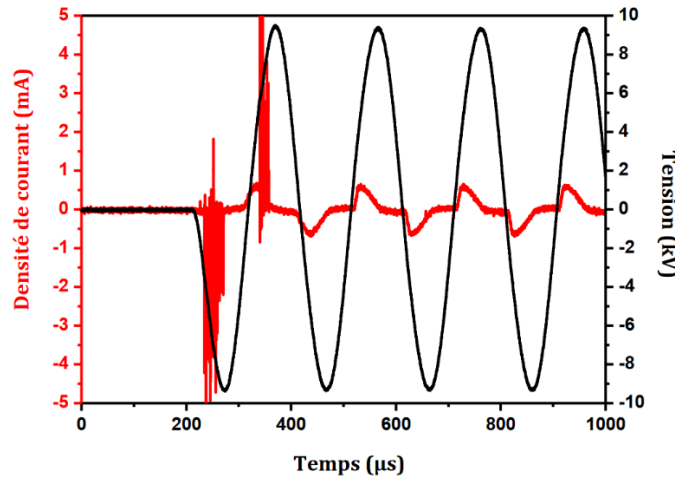


Figure 1.8 : Evolution temporelle de la tension et la densité de courant des premières oscillations mesurées, d'une APTD en N₂ pur avec $g = 1 \text{ mm}$ et $v = 5 \text{ kHz}$. Issu de [87].

Une seconde hypothèse majeure posée est la présence d'une densité d'électrons germes non négligeable qui précède le phénomène d'avalanche par ionisation directe. En d'autres termes, le volume de gaz serait pré-ionisé à la suite des décharges successives précédentes. Appelé l'« effet mémoire », celui-ci a pu être mis en évidence à l'aide de mesures électriques des premiers instants de la décharge rapportées par M. C. Bouzidi [87], reporté sur la figure

1.8. Cette figure montre que la première impulsion de courant mesurée présente les caractéristiques d'une décharge de type *streamer* (cf. figure 1.4a, p. 13). Dès la deuxième impulsion, une transition entre une décharge de type *streamer* vers APTD semble avoir lieu, avec une caractéristique de courant qui combine les deux. A la troisième inversion de tension, la décharge semble uniquement en régime APTD avec une amplitude de courant mesurée nettement plus faible et d'une durée beaucoup plus longue de l'ordre de 50 μ s. Ainsi, cette évolution observée d'une décharge à l'autre semble appuyer l'hypothèse de cet « effet mémoire » qui est ici associé à un enrichissement en charges du milieu. Par conséquent, l'influence de cet « effet mémoire » met clairement en avant le rôle crucial de l'état de charges du milieu sur les décharges successives et qui serait alors valable pour tout régime DBD de type alternatif dépendamment de la fréquence ν de travail.

Par ailleurs, certains travaux ont mis en évidence l'influence de la nature du diélectrique solide sur la dynamique de la décharge ainsi que sa chimie (la nature et la densité des espèces réactives activées) [48, 89, 90]. En effet, d'un point de vue électrique, l'insertion d'un diélectrique solide rajoute une capacité dans le système électrodes–gaz potentiellement non négligeable, provoquant l'accumulation de charges évoquée. Ces charges seraient susceptibles de participer au développement de la décharge [91], notamment celles extractibles depuis des pièges dit peu profonds, de l'ordre de quelques eV [92]. D'ailleurs, certains auteurs incluent également ce processus surfacique à un « effet mémoire » [93]. Il serait alors intéressant de mener des études supplémentaires sur l'influence du diélectrique (sa nature et sa microstructure), dans le but de comprendre au mieux la physico-chimie de ce type de décharge DBD.

1.2.1.3. Le régime auto-organisé

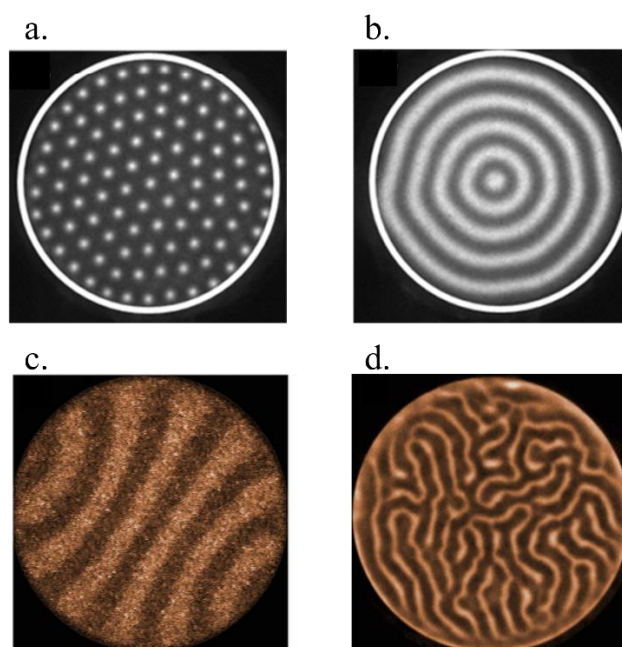


Figure 1.9 : Quelques exemples de structures auto-organisées, obtenues en DBD pour différentes conditions. (a) et (b) sont issues de [94], (c) et (d) de [95].

Pour finir, le mode de décharge auto-organisée désigne l'émergence de toute structuration spatio-temporelle observable au cours de la décharge, comme l'atteste les photographies en

pose longue groupées dans la figure 1.9. Ainsi, de nombreux motifs ont été observés, allant d'un motif à points pouvant être arrangé en carrés ou hexagones (comme dans le cas présenté sur la figure 1.9a) aux motifs à bandes tels que des anneaux concentriques (*cf.* figure 1.9b), des bandes droites (*cf.* figure 1.9c) ou encore labyrinthiques (*cf.* figure 1.9d). Pour plus de détails quant aux conditions expérimentales, voir les références [94, 95]. Il est à noter que les structures constituant le motif de la figure 1.9a sont généralement dénommées filaments dans la littérature. Ce terme ne doit pas être confondu avec le régime filamentaire. En effet, les mécanismes d'initiation et de propagation des décharges décrites ici ne correspondent pas aux mécanismes de type *streamer*, mais sont plus proches de celles des décharges homogènes. De même, les décharges auto-organisées ne présentent généralement qu'une impulsion de courant par $T/2$, similairement au régime diffus [96, 97]. Ainsi, les mesures de tension et de courant ne semblent pas être un critère différenciant entre le régime diffus et auto-organisé.

Cette structuration est un phénomène non linéaire dont la périodicité spatio-temporelle dénote une « mise en ordre » du système, diminuant ainsi son entropie. En ce sens, elle est souvent qualifiée de dissipative puisqu'elle permettrait au système de tendre vers un état de moindre énergie. Ainsi, les phénomènes d'auto-organisation sont déjà bien observés par ailleurs, dans des systèmes biologiques et chimiques. Ces phénomènes résulteraient d'un couplage compétitif entre divers processus. Une première approche phénoménologique a été proposée par le mathématicien A. Turing. Dans ses travaux, A. Turing expose que l'interaction de deux espèces ayant des vitesses de diffusion différentes induirait une structuration morphogénétique [98] (*e.g.* pelage tacheté chez les félins). Des travaux supplémentaires [99, 100] nourrissent alors cette approche en mettant en avant deux catégories de mécanismes principaux : une activation locale et une inhibition délocalisée dans un système alors qualifié de réaction-diffusion. Le premier, l'activation locale, décrit les processus d'amplification locale d'une espèce (ou d'une grandeur dans le cas d'une approche fluidique) A par rapport à un état initialement homogène. Ces processus d'amplification favorisent ainsi l'émergence d'inhomogénéités ou d'instabilités locales. La seconde, l'inhibition délocalisée, restreint la propagation de ces processus d'amplification à la suite de l'augmentation d'une espèce (ou d'une grandeur) I , elle-même induite par A . Par conséquent, avec une vitesse de diffusion de I supérieure à celle de A , la compétition entre mécanismes d'activation et d'inhibition engendre des structures spatialement stables. Dans le cas des décharges électriques, une densité locale de courant pourrait être associée à A tandis que le champ de potentiel électrique à I , puisqu'il influence et est lui-même influencé par la densité de courant A . Toutefois, les modèles basés sur les systèmes à réaction-diffusion sont encore incomplets. Pour donner un exemple, ils n'intègrent pas les équations de transport qui sont propres aux milieux ionisés (*e.g.* la diffusion ambipolaire). Avec de telles simplifications, ces modèles sont à ce jour non satisfaisants à l'égard de la physique des décharges. Des efforts sont néanmoins déployés dans le but d'affiner ce modèle [101, 102].

Une seconde approche à la compréhension des décharges auto-organisées s'appuie sur des modèles de type fluide. L'un des modèles employés consiste en la résolution des équations de transport des espèces ioniques et électroniques couplées à l'équation de Poisson. Ce faisant, il simule les variations spatiales et temporelles des densités de charges, des potentiels électriques ou encore des champs électriques. Ainsi, cette approche fluide a également mis en évidence des phénomènes d'auto-organisations proches de ceux observés dans les décharges de type DBD.

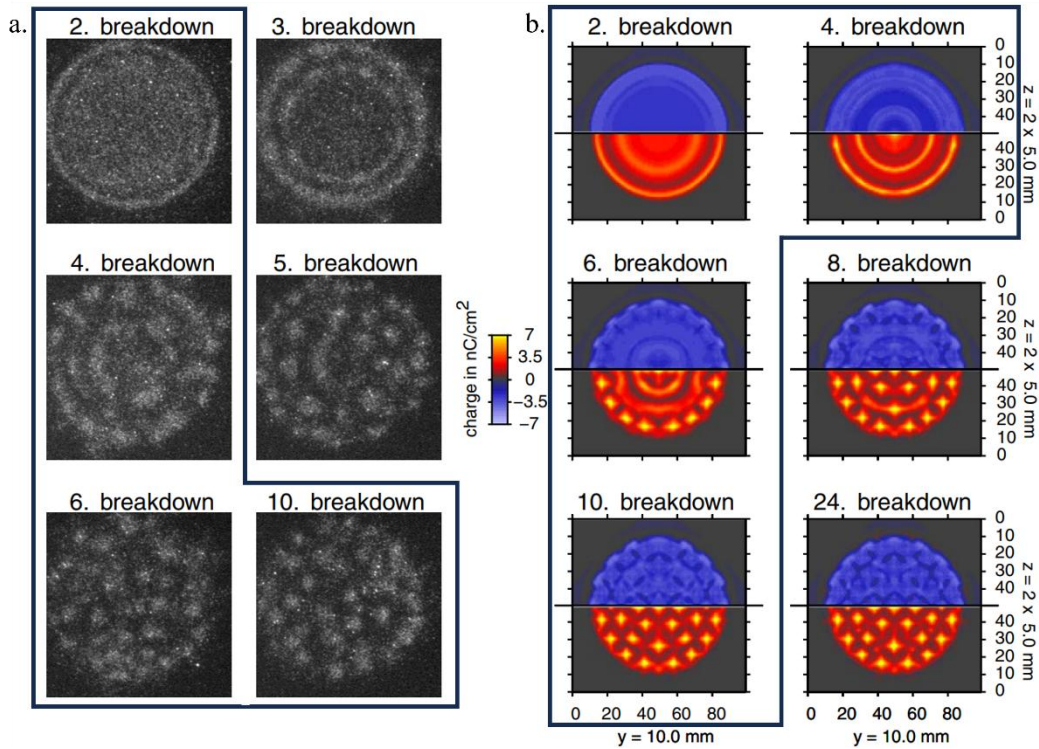


Figure 1.10 : Etude de l'influence du nombre de décharges passées, à l'aide de (a) photographies de la décharge croisées avec (b) des résultats de simulation d'un modèle fluide tri-dimensionnel. Issue de [103].

Pour exemple, la figure 1.10 issue des travaux de L. Stollenwerk *et al.* [103] illustre une comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux issus de cette approche analytique. Cette comparaison met en évidence une évolution du motif observé en fonction du nombre de décharges passées depuis la première alternance de tension, en régime sinusoïdal ($\nu = 200$ kHz). Parmi l'ensemble des résultats discutés par L. Stollenwerk *et al.* [103], deux observations sont intéressantes à relever. La première est l'effet cumulatif du nombre de décharges passées sur le développement de la prochaine décharge. Les inhomogénéités observées se propagent depuis les bords vers le centre de la cellule DBD. L'influence des décharges successives rend alors compte d'un « effet mémoire », déjà mentionné dans le cadre des décharges diffuses. La seconde concerne l'origine d'une telle organisation. A l'aide de son modèle tri-dimensionnel, L. Stollenwerk *et al.* exposent l'influence de la distribution des charges accumulées aux diélectriques d'une décharge à l'autre. Localement, cette dernière serait dépendante de la distribution surfacique du champ électrique. Or, les effets de bords induisent une augmentation locale du flux électrique qui entraîne une densité de charges déposées non uniforme. Il en résulte un champ de charges d'espace inhomogène, qui favorise le développement de la décharge en certains points de l'espace. Autrement dit, au cours de la prochaine décharge, la propagation des charges sera localisée dans l'espace où le champ de charges d'espace a été initialement plus important. Cette propagation entraîne par ailleurs une déformation du champ latéral qui inhibe la propagation des charges à son voisinage. Ce phénomène est qualifié d'auto-confinement électronique (abr. EFE pour *electron focusing effect*) et serait analogue à un mécanisme de focalisation électrostatique. Ainsi l'effet EFE serait induit par la présence de charge surfacique ayant une distribution non-uniforme qui entrainerait une organisation du flux de charges d'une décharge à l'autre. De plus, rappelons une notion élémentaire qu'est la génération d'un champ magnétique induite par la propagation d'un flux de charges. Comme l'indique l'équation de

Maxwell-Ampère, ce flux magnétique induit circule ortho-radialement par rapport à l'orientation du flux de charge. Par conséquent, en fonction des caractéristiques d'un tel champ magnétique induit, cet effet d'auto-confinement électronique pourrait être amplifié de manière analogue à l'effet magnétron discuté plus loin dans ce chapitre (*cf.* sous-section 1.3.1.2, p. 26). Par ailleurs, puisque cet effet EFE est dépendante de l'état de charge du milieu (« effet mémoire »), il est alors bien évidemment conditionné par l'intervalle de temps ΔT_d entre chaque décharge. Plus précisément, cet intervalle correspondrait à la période limite nécessaire aux charges, en particulier les ions, à se redistribuer spatialement au cours de la post-décharge.

Or dans le cas où les effets de bords sont considérés comme étant la cause de l'émergence d'une auto-organisation de la décharge, comment expliquer qu'un mode de décharge diffus puisse être observé puisque tout système présente des effets de bords ? Certains travaux se sont intéressés à la transition entre un mode diffus et auto-organisé. C'est le cas de J. Ouyang *et al.* [104–107] qui étudie cette transition en fonction de divers conditions opératoires (U , v , ΔT_d , *etc.*), expérimentalement et analytiquement. Ils mettent en évidence deux gammes de conditions distinctes pour laquelle le mode auto-organisé et le mode diffus sont observés. En plus du phénomène EFE qui a lieu durant le développement de la décharge, leur modèle fluide expose un processus similaire d'auto-confinement électronique en volume durant la post-décharge (abr. ER pour *electron retribution*). Ainsi, lorsque les conditions sont favorables au développement de EFE et ER, un mode de décharge auto-organisée peut être observé.

En somme, en fonction des conditions opératoires allant des caractéristiques du régime électrique appliqué aux électrodes jusqu'à la nature du diélectrique utilisé pour la cellule DBD, la décharge présente trois modes de fonctionnement : filamentaire, diffus ou encore auto-organisé. Or ces divers modes présentent leurs propres caractéristiques plasmas (n_e , T_e , ...) qui favorisent différents mécanismes physico-chimiques dans le plasma. La réactivité du plasma s'en trouvant modifiée, une question se pose alors quant aux effets de ces modes de fonctionnement dans le cadre de traitements de surface.

1.2.2. Utilisation de la décharge DBD pour le traitement de surface

Ce sont essentiellement les régimes filamenteux et ceux diffus qui ont été utilisés dans le cadre de traitement de surface et donc étudiés, au vu de la littérature. Cette orientation est essentiellement subséquente à la chronologie de leur découverte qui est imputée aux évolutions des alimentations électriques fonctionnant en régime alternatif. Toutefois, chacun de ces régimes (filamentaire et diffus) présente des spécificités propres conduisant à des résultats différents [45, 108, 109]. Comme discuté dans la section précédente, le régime filamentaire (*cf.* sous-section 1.2.1.1, p. 13) se caractérise par une multitude de canaux de conduction se développant dans l'espace inter-diélectriques dans lequel la densité d'électrons peut atteindre 10^{14} cm^{-3} avec des densités de courant de l'ordre de 10^3 A.cm^{-2} [60]. Ces canaux de conduction sont alors autant de microréacteurs dans lesquels se produisent les réactions nécessaires à la génération d'espèces actives utiles au traitement de surface. Toutefois, ces microréacteurs sont localisés ce qui restreint la région traitée et conduisent généralement à un rendu non-uniforme. Par ailleurs, l'importante quantité d'énergie qui est déposée dans le faible volume de ces canaux peut conduire à une dégradation non souhaitée du matériau à traiter. Une des alternatives pour compenser ces aspects d'inhomogénéité de traitement et de dégradation du matériau est d'employer un procédé en défilement. Dans ce type de procédé, la surface du matériau à traiter qui est exposée aux décharges *streamers* est balayée en continu diminuant l'inhomogénéité du traitement. De plus, le temps d'exposition de cette surface traitée par *streamers* est réduit

limitant alors sa dégradation potentielle. La seconde alternative est l'emploi d'un régime diffus (cf. sous-section 1.2.1.2, p. 14). Avec ce régime, la décharge couvre l'ensemble de la surface des électrodes impliquant nécessairement un traitement plus uniforme de la surface. Par conséquent, les analyses de surface comme la spectroscopie de photoélectrons X montrent évidemment une augmentation du taux de fonctionnalisation comparativement aux procédés filamenteux [45, 108]. Une conséquence supplémentaire est l'amélioration des performances surfaciques. Cependant dans certains cas, le gain est relativement faible en fonction des propriétés évaluées entre un matériau traité en régime filamentaire et un même matériau traité en régime diffus dans certains cas. Ce constat pourrait s'expliquer par les caractéristiques plasmas, notamment la densité d'électrons qui n'excéderait pas dans le cas du régime diffus 10^{11} cm^{-3} avec des densités de courant très inférieures à 1 A.cm^{-2} [50] comparativement aux valeurs trouvées en régime filamentaire [60]. En d'autres termes, la réactivité qui peut être observée en régime diffus est moindre par rapport aux *streamers* obtenus dans le cas filamentaire.

En somme, l'uniformisation qu'apporte le régime diffus par rapport à celui filamentaire semble être une réponse suffisante vis-à-vis du traitement de surface en procédé statique, sans défilement. Toutefois, le gain en performance semble peu significatif compte-tenu de la difficulté et l'ingéniosité déployée pour l'obtention d'un tel régime. Ce manque peut s'expliquer par une diminution de la réactivité du plasma en termes par exemple de densité d'espèces actives utiles au traitement. En effet, à même densité d'énergie, la distribution de cette densité s'effectue alors dans un volume plus grand dans le cas du régime diffus. Une piste intéressante serait alors d'augmenter la densité d'énergie à déposer dans le gaz en utilisant non plus un régime alternatif de type sinusoïdal mais de type impulsionnel [110].

1.2.3. L'utilisation d'un régime impulsionnel : iDBD

Il est bien connu que le choix du régime électrique utilisé et notamment la forme de la tension appliquée aux électrodes influencent grandement les propriétés de la décharge obtenue, quel que soit le type de décharge étudié. Ce constat a notamment été appuyé par une étude numérique menée par M. G. Kong *et al.* [111] en 2003 et expérimenté dix ans plus tard par M. Kettlitz *et al.* [112] dans le cadre de décharge à barrière diélectrique. Ces derniers rapportent une augmentation du courant mesuré ainsi qu'une vitesse d'établissement de la décharge bien plus rapide dans le cas d'une excitation électrique de type impulsionnel. Il est à noter que le mot impulsionnel fait ici référence à un signal de tension carré qui peut être symétrique (*i.e.* lorsque la période d'une alternance de tension est égale à la demi-période $T/2$) ou asymétrique (*i.e.* lorsque la période d'une alternance de tension est différente d'une demi-période $T/2$). De plus, ce régime présente l'avantage de décorréler la vitesse de montée en tension $\frac{dU}{dt}$ et la fréquence de travail ν ce qui n'est pas le cas du régime sinusoïdal où la première $\frac{dU}{dt}$ est induite par la seconde ν . Se faisant, il se dégage deux paramètres supplémentaires qui peuvent être étudiés dans la mesure où $\frac{dU}{dt}$ influe sur la vitesse de variation du champ électrique induit qui joue un rôle important dans l'amorçage d'une décharge et ν sur les processus d'accumulation, *i.e.* l'« effet mémoire » introduit précédemment.

C'est d'ailleurs en utilisant un tel régime impulsionnel symétrique que A. Najah [1] rapporte dans sa thèse en 2022 l'obtention du premier mode diffus avec une cellule iDBD en opérant en gaz d'ammoniac pur. L'observation d'un tel mode en gaz d'ammoniac pur soulève

alors de nombreuses questions quant aux mécanismes qui le sous-tendent. En effet, les travaux menés par Yao *et al.* [85] montrent qu'à mesure que le mélange gazeux Ar:NH₃ est enrichi en ammoniac, la décharge tend à devenir instable et de moins en moins diffuse. Ainsi, l'obtention d'un régime diffus en gaz d'ammoniac pur semblait compromis dans le cadre de leur étude, avec un régime alternatif de type sinusoïdal. Au-delà de cet aspect, A. Najah *et al.* [38] montrent également la possibilité d'utiliser cette décharge comme source d'espèces aminées pour le traitement de MOF.

En somme, ce nouvel objet d'étude qui a été mis au point durant la thèse de A. Najah constitue le cœur de la première partie de ma thèse qui la suit. L'objectif ici est d'essayer de mieux comprendre la dynamique de cette décharge en régime impulsionnel ainsi que les mécanismes qui régissent son initiation et son développement.

1.3. 2^e stratégie : l'imprégnation d'éléments métalliques par voie physique

La seconde stratégie, pour l'amélioration de la capacité de stockage en hydrogène des matériaux poreux, consisterait à élaborer un matériau composite à partir d'une matrice poreuse. L'idée est donc d'insérer des sites métalliques actifs vis-à-vis des processus de sorption de l'hydrogène dans cette matrice poreuse. Pour ce faire, le procédé choisi est un procédé de pulvérisation cathodique assistée par plasma appartenant à la catégorie des dépôts physiques en phase vapeur (abr. PVD pour *physical vapor deposition*). Après un historique bref et non exhaustif de ce procédé, nous discutons de la manière dont un tel procédé peut être utilisé dans le cadre de l'imprégnation d'espèces métalliques.

1.3.1. Les procédés de pulvérisation assistée par plasma

1.3.1.1. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt aujourd'hui largement déployé par les industriels dans de nombreux domaines d'applications (*e.g.* optique, nano- et micro-électronique, médecine, ...). Cette technique de pulvérisation nécessite l'amorçage d'un plasma entre le matériau-cible à déposer et le substrat sur lequel est recondensée la matière, le tout placé sous vide. Pour ce faire, le matériau-cible est placé en contact avec la cathode qui est polarisée négativement par rapport à l'anode. Lorsque le champ électrique entre ces deux électrodes est d'intensité suffisante, une avalanche électronique se produit, comme décrit précédemment (*cf.* section 1.2.1 p. 13). Cela entraîne l'ionisation du gaz employé. Deux types de procédé se distinguent alors en fonction de ce dernier : i) soit le gaz est qualifié de réactif, comme le diazote qui entraîne une nitruration de l'état de surface de la cible (*cf.* mécanisme d'empoisonnement [113–116]), ii) soit le gaz n'interagit pas chimiquement avec la cible, comme c'est le cas avec les gaz nobles (*e.g.* Ar). C'est ce dernier cas qui nous intéressera principalement puisque seul le gaz d'argon est utilisé dans le cadre de cette seconde étude. Les ions du gaz sont alors attirés et accélérés vers la cathode à travers la gaine cathodique formée, accumulant de l'énergie cinétique. Lorsqu'ils impactent la surface de la cible, une partie de cette énergie est alors transférée aux réseaux atomiques de la cible entraînant diverses collisions interatomiques qui induisent leur pulvérisation. Par ailleurs, lors de l'interaction entre les ions et la surface de la cible, des électrons sont émis. Ce phénomène est appelé l'émission secondaire d'électrons. Il est décrit par le second coefficient de Townsend γ [4] et permet l'entretien de la décharge [5].

La vitesse de dépôt est un paramètre facilement accessible et est le plus évocateur d'un point de vue industriel. Celle-ci est majoritairement conditionnée par le taux de pulvérisation et le transport des espèces pulvérisées depuis la cible vers le substrat [117]. Le premier terme est relatif au rapport entre le nombre d'atomes incidents et le nombre d'atomes pulvérisés. Il dépend de la masse et de l'énergie de l'espèce incidente ainsi que de la masse de l'espèce-cible et son énergie de liaison [118]. Quant au second terme, il rend compte de tous les processus de transport des espèces pulvérisées durant leur trajet. Ceux-ci dépendent en partie de l'énergie des espèces pulvérisées ainsi que de leur taux de collisions avec le gaz. Ainsi, pour augmenter la vitesse de dépôt, trois solutions peuvent être envisagées : i) diminuer la différence de masse entre les ions incidents et les atomes à pulvériser, ii) augmenter l'énergie des ions incidents ou iii) diminuer le taux de collision des espèces pulvérisées durant leur transport.

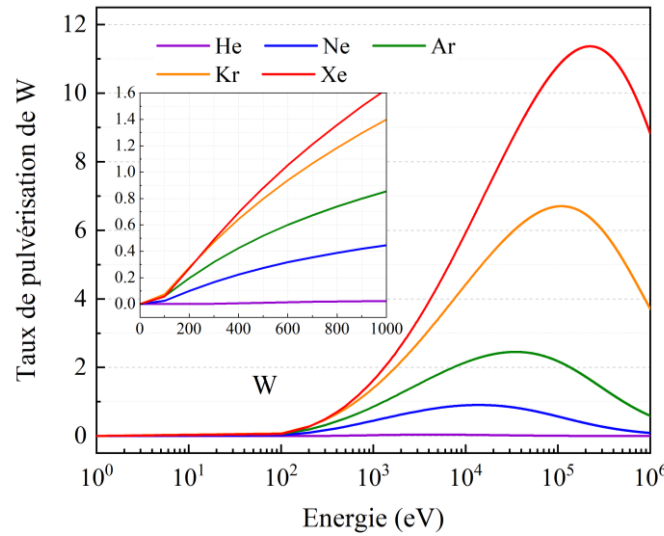


Figure 1.11 : Calcul du taux de pulvérisation d'une cible de tungstène W en fonction de l'énergie de différents projectiles (gaz plasmagène) avec le modèle TRIM [118].

La figure 1.11 présente le résultat de calcul d'un modèle semi-empirique nommé TRIM (pour *transport of ions in matter*) pour la détermination du taux de pulvérisation d'une cible de tungstène W en fonction de différents gaz plasmagènes, également appelés ion-projectiles dans le cadre du modèle [118, 119]. Il est important de noter que ce modèle ne donne qu'un aperçu approximatif de l'influence de la nature et de l'énergie des ions sur le taux de pulvérisation de la cible de tungstène. En effet, outre les approximations faites dans ce modèle avec son approche à collision binaire, la méconnaissance des sections efficaces des différentes interactions impliquées lors de la pulvérisation ne permet pas une description précise du taux de pulvérisation en fonction des conditions plasmas. Aussi, les résultats issus de ce modèle sont utilisés uniquement à titre d'information afin de discuter des différentes tendances qui en ressortent. Cela étant, la figure 1.11 montre un taux de pulvérisation d'autant plus grand que la masse de l'ion est proche de celle de W ($m_{\text{He}} < m_{\text{Ne}} < m_{\text{Ar}} < m_{\text{Kr}} < m_{\text{Xe}} < m_{\text{W}}$) et que l'énergie est importante jusqu'à 10^4 eV. En d'autres termes, le phénomène de pulvérisation est favorisé lorsque le transfert de quantité de mouvement ($p = m\mathbf{v}$) est le plus effectif. La vitesse $\mathbf{v}$ est proportionnelle à la tension appliquée à la cathode U . Cependant, lorsque cette dernière est trop élevée (ici $> 10^4$ eV) le taux de pulvérisation chute. En effet, les ions incidents pénètrent alors dans le réseau cristallin de la cible d'autant plus profondément que leur énergie cinétique est importante. L'énergie transmise est dans ce cas dissipée par amorphisation de ce réseau,

généralisant des défauts structuraux plutôt que de la pulvérisation [120]. Ce comportement est relatif au processus d'implantation ionique, surtout recherché dans le cadre de dopage de semi-conducteur par exemple [121–124]. Par ailleurs, en fonction des conditions expérimentales, une tension trop élevée peut entraîner des courants élevés qui à leur tour favorisent une transition d'un régime de décharge cathodique luminescent à un régime d'arc. De nombreux facteurs conditionnent cette transition comme l'état de surface favorisant les effets de pointe ou encore une inhomogénéité de la résistivité de la cible par exemple. Globalement, un compromis doit être trouvé pour la nature du gaz à utiliser (coût, abondance, ...) et la tension à appliquer U .

Quant au transport des espèces pulvérisées depuis la cible vers le substrat, il est fortement et majoritairement influencé par le taux de collisions de ces espèces avec les particules du gaz. Un fort taux de collisions est responsable d'une dissipation de l'énergie portée par les espèces pulvérisées. En conséquence de cette perte d'énergie cinétique, les espèces arrivant sur le substrat sont moins susceptibles de diffuser sur celle-ci pour compenser les défauts de la couche en croissance [125–127]. Par ailleurs, un fort taux de collisions favorise également la perte des espèces pulvérisées par diffusion aux parois entraînant ainsi une diminution de la vitesse de dépôt. Afin de limiter ces différentes pertes et optimiser le processus de dépôt, la diminution du taux de collisions et donc de la pression de travail (10 – 100 Pa typiquement) est l'une des solutions envisagées. Cependant, cette diminution de la pression entraîne des difficultés à amorcer le plasma puisque la probabilité d'ionisation du gaz par collision électronique diminue. De plus, cette diminution de la pression entraîne également une augmentation du libre parcours moyen des électrons λ_e de plusieurs mètres qui croît d'autant plus que la tension appliquée U est grande. Par conséquent et en considérant les dimensions du réacteur inférieures à λ_e , les électrons accélérés sont d'autant plus perdus aux parois (anode) et ne participent pas à ioniser le gaz. Pour ces différentes raisons, la tension nécessaire pour amorcer le plasma U_a augmente

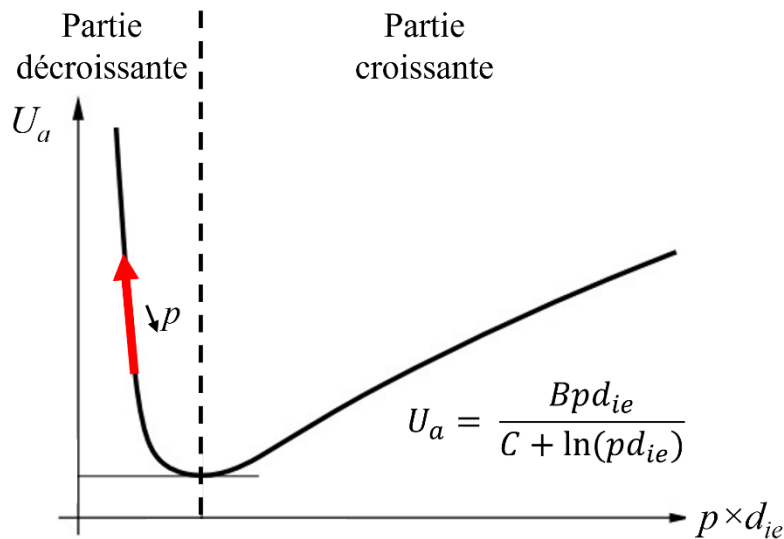


Figure 1.12 : Représentation schématique de la courbe de Paschen qui exprime l'évolution de la tension d'amorçage U_a en fonction du produit de la pression et de la distance inter-électrodes ($p \times d_{ie}$), comme écrit sur la figure.

pour des pressions visées inférieures à 1 Pa, comme le montre la partie décroissante de la courbe empirique de Paschen tracée en figure 1.12. Cette tension d'amorçage U_a peut alors atteindre plusieurs kilovolts voire plusieurs dizaines de kilovolts pour des pressions de l'ordre de 1 Pa. Pour dépasser ces limitations intrinsèques aux conditions de claquage du gaz, l'idée principale adoptée fut de confiner les électrons à proximité de la cathode avec un champ magnétique.

1.3.1.2. La pulvérisation cathodique magnétron

Pour répondre à ces enjeux liés à la diminution de la pression de travail, un procédé appelé pulvérisation cathodique magnétron a été développé à partir des années 1960. Brièvement, l'effet magnétron désigne l'utilisation d'un champ magnétique pour contrôler le flux électrique et plus précisément la trajectoire des électrons.

Techniquement, ce procédé emploie une cathode dans laquelle deux aimants permanents de polarités opposées ont été ajoutés, l'une central et l'autre annulaire. Avec le champ magnétique induit par ces aimants, le but premier est de confiner les électrons libres au plus proche de la cathode. Le mouvement cyclotronique de ces électrons autour des lignes de champ magnétique dépend alors de l'intensité de ce dernier, au travers de l'équation 1.8 :

$$\omega_c = \frac{qB}{m_0} = \frac{v_{\perp}}{\rho_L} \quad \text{Équation 1.8}$$

où ω_c est la pulsation cyclotronique décrivant la vitesse angulaire de la particule chargée, q sa charge, m_0 sa masse au repos, B l'intensité du champ magnétique, $v_{\perp}$ la vitesse orthogonale de la particule chargée et ρ_L son rayon de Larmor.

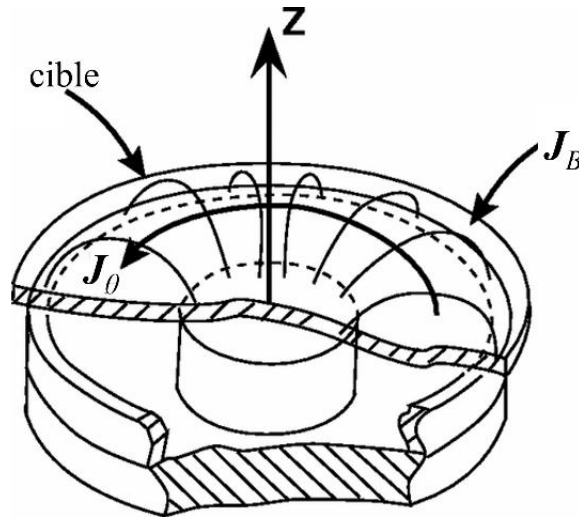


Figure 1.13 : Illustration de l'effet magnétron. Les lignes de champ magnétique bouclent de l'aimant central à l'aimant annulaire au-dessus de la surface de la cible, confinant les électrons libres. Il en résulte le courant J_B . La densité de courant azimutale J_{θ} résulte de la dérive en champs croisés $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$, avec $\mathbf{E}$ axial (le long de l'axe z). Issue de [128].

De plus et comme le montre la figure 1.13, la présence de ce champ magnétique $\mathbf{B}$ couplée avec celle du champ électrique $\mathbf{E}$, dû à la polarisation de la cathode, induit une dérive des électrons confinés dans la direction azimutale $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$. Ce phénomène de dérive en champs croisés est défini par l'équation 1.9 :

$$\mathbf{v}_d = \frac{\mathbf{E} \times \mathbf{B}}{B^2} \quad \text{Équation 1.9}$$

Ainsi, la combinaison de ces différentes trajectoires modifie la topologie de la densité électronique et la confine au voisinage de la cathode, lui donnant un aspect toroïdal. Se faisant, le grand libre parcours moyen des électrons λ_e à basse pression reste localiser tout proche de la cathode grâce aux effets décrits par ω_c et $\mathbf{v}_d$. En d'autres termes, le temps de résidence des électrons dans le plasma est plus grand, augmentant leur taux de collisions avec les espèces du gaz. Par conséquent, la tension d'amorçage du plasma diminue permettant de travailler à des pressions bien plus faibles (de l'ordre de 1 Pa). Cependant la zone d'ionisation optimale, et donc de pulvérisation, est située où $\mathbf{v}_d$ est maximale impliquant une zone d'érosion localisée de la cible. La consommation de la cible est donc moindre ce qui représente un des inconvénients de cette méthode.

Néanmoins, la pulvérisation cathodique magnétron est la méthode qui est la plus utilisée à ce jour. La possibilité de travailler à de faibles pressions permet l'obtention d'une couche déposée plus uniforme et dense aux performances (électriques, mécaniques, ...) très souvent supérieures. Toutefois, cette méthode employée en régime continu (abr. DC pour *direct current*) ou radiofréquence (abr. RF) présente des limites lorsqu'il s'agit de dépôts structurés présentant une texturation tridimensionnelle à haut rapport d'aspect (*e.g.* circuit intégré [129, 130]). De fait, les espèces pulvérisées en régime conventionnel (DC ou RF) restent très majoritairement neutres (~ 99 %) durant leur transport. Il en résulte un dépôt principalement régi par le cône de pulvérisation des neutres dont le transport n'est alors pas modifiable, sauf dans le cas d'atomes paramagnétiques. A la différence des neutres, les ions peuvent être guidés à l'aide d'un champ électrique et leur énergie cinétique peut être contrôlée. Cela offre un paramètre supplémentaire pour le contrôle du procédé de dépôt. Pour ces raisons, de nombreuses études se sont alors intéressées à l'augmentation de la proportion d'ions en volume et leur contrôle afin de les exploiter durant les procédés de dépôt.

1.3.2. Ionisation des atomes pulvérisés par procédé IPVD

Le développement de procédés permettant d'augmenter le taux d'ionisation des espèces pulvérisées remonte aux années 1990. Pour différencier ces procédés par rapport à la pulvérisation magnétron conventionnelle, l'ensemble de ces procédés est alors qualifié de IPVD (pour *ionized physical vapor deposition*). Concrètement, ces procédés se basent sur l'augmentation de la densité électronique dans le milieu au moyen de l'introduction d'une source plasma supplémentaire (*e.g.* ICP-MS pour *inductively coupled plasma-assisted magnetron sputter system*) ou encore de l'utilisation d'une forte densité de puissance à la cathode (*e.g.* HiPIMS pour *high power impulse magnetron sputtering*) [131, 132]. En parallèle de la conception des procédés IPVD, dont les deux exemples sont discutés par ailleurs, diverses méthodes ont alors été mises au point afin d'exploiter les ions produits dans ces procédés.

Pour mettre à profit l'ionisation des atomes neutres pulvérisés, certains dispositifs s'appuient sur l'emploi de configurations magnétiques et/ou sur l'application de champs électriques au niveau du porte-substrat dans les procédés IPVD. Deux exemples sont présentés avec la figure 1.14. Dans le premier cas ce sont les lignes de champ magnétique partant de la périphérie de la cathode vers le porte-substrat qui sont exploitées. Cette configuration particulière est obtenue lorsque le flux magnétique de l'aimant annulaire est supérieur à celui

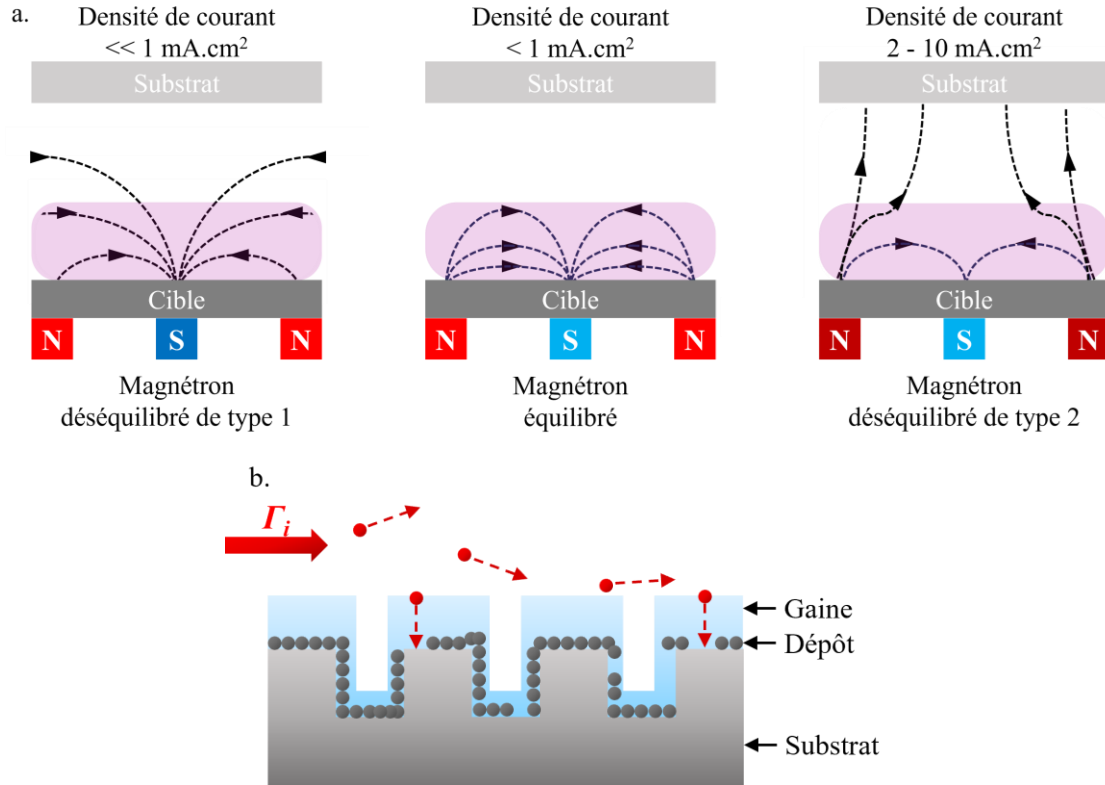


Figure 1.14 : (a) Représentation schématique des différents types de configuration magnétron. Les plages de densité de courant sont issues de [133]. (b) Schéma simplifié de l'effet de la polarisation négative du substrat sur la trajectoire des ions.

de l'aimant central (cf. figure 1.14a, magnétron déséquilibré de type 2). Par conséquent, le courant d'ions dirigé vers le porte-substrat depuis la cathode augmente [133]. Dans le second cas, l'application d'une tension négative (quelques dizaines de volts) au porte-substrat permet l'accélération des ions positifs vers le substrat. Plus précisément, cette accélération a lieu dans la gaine qui se forme autour du porte-substrat polarisé comme schématisé sur l'exemple de la figure 1.14b. Avec un substrat présentant des tranchées, il en résulte un dépôt plus uniforme et conforme aux dimensions du substrat. Cependant, ces solutions restent limitées. Pour le cas du porte-substrat polarisé par exemple, seuls les ions entrants dans la gaine peuvent être accélérés. Or, le flux d'ions Γ_i arrivant à la surface du substrat est égale à celui en entrée de gaine, dans le cadre d'une gaine non collisionnelle. Autrement dit, le flux Γ_i en entrée de gaine et au substrat doit être conservé. Par ailleurs, l'entrée des ions dans la gaine est soumise à un critère de vitesse appelé critère de Bohm, donné par l'équation 1.10 [134–136].

$$v_g \geq \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_{0,i}}} \quad \text{Équation 1.10}$$

où v_g est la vitesse des ions à l'entrée de la gaine, k_B la constante de Boltzmann, T_e la température électronique et $m_{0,i}$ la masse au repos de l'ion i considéré. Ce critère de Bohm indique que seuls les ions ayant une vitesse au moins égale à v_g peuvent rentrer dans une gaine stable et établie. Le flux Γ_i dans la gaine s'écrit alors [134, 136] :

$$\Gamma_i = n_s v_g \approx \frac{1}{2} n_i v_g \quad \text{Équation 1.11}$$

Il est important de remarquer que ce critère de Bohm dépend uniquement des paramètres plasmas au travers de la température des électrons T_e . De plus, pour parvenir à augmenter le flux Γ_i dans la gaine, l'équation 1.11 indique qu'il faut augmenter la densité initiale d'ions n_i atteignant la vitesse de Bohm à l'entrée de la gaine, donc dans le plasma qui fournit les charges. Autrement dit, il est nécessaire de s'intéresser aux conditions plasmas pour augmenter significativement le flux d'ions Γ_i au travers de n_i .

Ainsi dans le but d'augmenter la densité d'ions n_i en volume, une première idée est de favoriser les mécanismes d'ionisation par collisions électroniques. Pour ce faire l'idée serait d'accroître la probabilité de collisions en augmentant le temps de résidence des électrons par confinement magnétique en ajoutant sur leur trajet des champs magnétiques supplémentaires ou encore de produire un plasma dont la densité électronique n_e est plus grande. Pour estimer la pertinence de cette dernière stratégie, il existe une relation entre la densité électronique n_e et la fréquence d'ionisation ν_i qui définit une longueur minimale moyenne théorique λ_i à partir de laquelle débiterait les réactions d'ionisation par impact électronique, comme écrite selon l'équation 1.12 :

$$\lambda_i = \frac{v_m}{\nu_i} = \frac{v_m}{K_i n_e} \quad \text{Équation 1.12}$$

où v_m est la vitesse moyenne des atomes considérés et K_i la constante de réaction d'ionisation par impact électronique qui peut être approchée selon une loi d'Arrhenius [113].

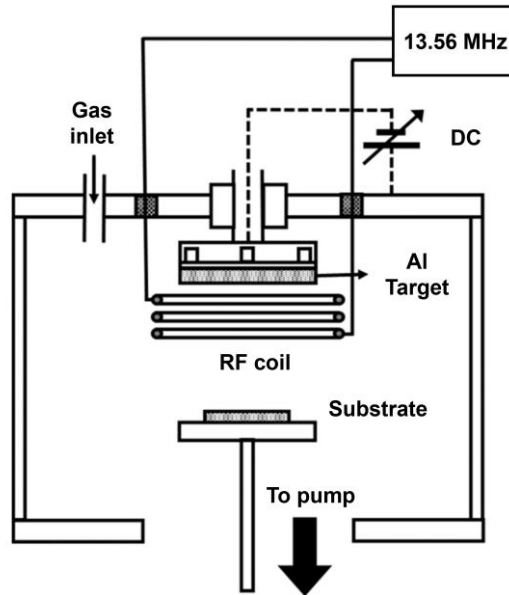


Figure 1.15 : Schéma d'un procédé de pulvérisation cathodique magnétron employant une boucle radiofréquence à couplage inductif (ICP-MS). Issue de [137].

C'est cette stratégie consistant à augmenter la quantité n_e et donc à diminuer λ_i qui a été retenue et déployée dans un procédé IPVD appelé ICP-MS (*inductively coupled plasma-assisted magnetron sputter system*) [137, 138].

Ce procédé repose sur l'introduction d'une source plasma radiofréquence supplémentaire au plasma de pulvérisation au moyen d'une bobine placée entre la cathode et le porte-substrat comme schématisé sur la figure 1.15 tirée de [137]. Le résultat de l'emploi d'une telle technologie indique une augmentation du taux d'ionisation du gaz plasmagène et notamment des atomes pulvérisés. De plus, les propriétés des dépôts obtenus semblent pouvoir être contrôlables en fonction des paramètres opératoires de cette bobine. Dans ce même ordre d'idées il est possible de trouver dans la littérature des études quant au développement d'un procédé de pulvérisation cathodique assistée par plasma micro-onde [139, 140]. Cependant ces procédés qui requièrent généralement l'introduction d'objets intermédiaires entre la cible et le substrat (bobines, aimants ou guides d'onde) sont relativement peu attractifs et adaptables. En effet, la mise en œuvre de tels procédés nécessite de modifier lourdement les réacteurs de dépôt à l'échelle industrielle. De plus, ces objets supplémentaires sont peu viables puisqu'ils sont également pulvérisés et potentiellement sources pollutions durant le processus de dépôt.

C'est pourquoi plus récemment, une amélioration notable a eu lieu avec l'introduction d'un régime de décharge spécifique nommé HiPIMS (pour *high power impulse magnetron sputtering*) [141–143].

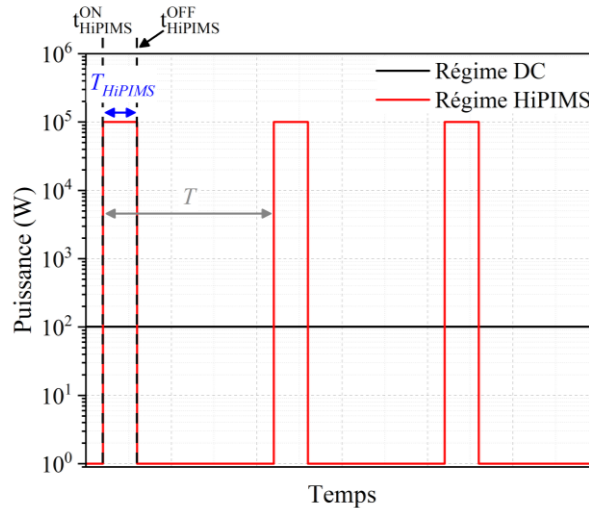


Figure 1.16 : Schéma comparatif du régime DC et HiPIMS

Ce régime impulsionnel se caractérise par une forte densité de puissance transmise au système pendant des durées T_{HiPIMS} relativement courtes (plusieurs dizaines de microsecondes) à une fréquence ν pouvant aller jusqu'à quelques kilohertz, comme schématisé sur la figure 1.16. Dans ce cas également l'objectif est d'augmenter fortement n_e et donc de diminuer λ_i durant le processus de pulvérisation sans recourir à l'insertion d'éléments supplémentaires dans le réacteur puisque sa mise en œuvre a lieu directement à la cathode. Ainsi, cette solution est plus simple à mettre en œuvre et présente des taux d'ionisation plus ou moins importants en fonction de la nature du matériau à pulvériser et du gaz employé [143–145]. Pour exemple, S. Cuynet *et al.* rapportent des taux d'ionisation d'environ 50 % pour le palladium comparativement à 15 % pour le platine, à même tension, pression et nature du gaz plasmagène employé [145]). En revanche, ce régime HiPIMS n'offre que peu de possibilité quant au contrôle du taux d'ionisation de la vapeur pulvérisée qui influent lui-même sur les propriétés du dépôt. Pour exemple, E. Lecoq *et al.* observent une modification de la structure des dépôts obtenus en fonction de la durée d'application T_{HiPIMS} qui modifierait le flux des espèces ionisées

arrivant sur le porte-substrat [146]. Toutefois ce paramètre n'influe pas uniquement sur les espèces ionisées et leur ionisation mais également sur la pulvérisation elle-même [147, 148]. De plus, le taux d'ionisation en régime de pulvérisation HiPIMS est complètement dépendant de la nature de la cible et du gaz plasmagène utilisé [145].

Afin de parvenir à mieux contrôler le taux d'ionisation lors du procédé de pulvérisation, les efforts fournis durant ma thèse ont été en partie dédiés au développement et à l'étude d'un régime impulsif spécifiquement consacré à l'amélioration du taux d'ionisation de la vapeur métallique pulvérisée nommé FHiVI² (pour *fast high voltage for ionization improvement*). Ainsi, l'idée avec ce régime est l'application d'une impulsion transitoire très courte et rapide avec des tensions de plusieurs kilovolts et dont les caractéristiques pourraient permettre de s'affranchir de la dépendance de la nature de la cible et du gaz.

1.3.3. Introduction du régime impulsif nommé FHiVI²

Afin de moduler le taux d'ionisation de la vapeur métallique voire de la phase gaz en général la stratégie employée consiste à augmenter la densité électronique n_e . Toutefois la mise en œuvre de cette stratégie est complètement différente des procédés décrits précédemment. Avec ce nouveau régime impulsif de haute tension nommé FHiVI² l'idée est de générer à la cathode de forts champs électriques de manière à accélérer uniquement les électrons libres présents en volume et limiter la rétro-attraction des ions produits. D'un point de vue électrique, ce régime correspond à une impulsion courte d'une période T_{FHiVI^2} inférieure à la microseconde avec une tension appliquée négativement allant du kilovolts à plusieurs dizaines de kilovolts. La combinaison de ces deux caractéristiques (durée et amplitude de tension) implique des variations de tension très rapides telles que la durée des transitions est nécessairement inférieure à la microseconde. Cette caractéristique est cruciale puisqu'elle permet de filtrer la nature de la charge à accélérer en fonction de leur masse. En d'autres termes ce sont ces conditions qui permettent d'accélérer majoritairement les électrons puisque le temps de réponse des ions aux variations du champ électrique est typiquement supérieur à la microseconde, comme décrit par la pulsation plasma (*cf.* équation 1.1). Ainsi et du fait de sa conception, le régime FHiVI² est principalement dédié à l'ionisation ce qui constitue une différence supplémentaire au régime HiPIMS dont le rôle est également d'induire un processus de pulvérisation de la cible. De plus, l'action temporellement courte du régime FHiVI² permet de limiter la perte des ions à la cathode par processus rétro-attraction, contrairement au régime HiPIMS où ce processus se produit. Par ailleurs, l'emploi du régime FHiVI² ne nécessite aucune modification lourde des réacteurs de dépôt puisqu'il agit directement à la cathode. Un autre avantage au régime FHiVI² réside dans son adaptabilité. Le montage des éléments de haute puissance pour la mise en œuvre de ce dernier offre la possibilité de pouvoir le coupler avec d'autres régimes de décharge de divers types (DC, impulsif ou encore RF). Pour cette étude, le régime FHiVI² est employé avec le régime HiPIMS, le procédé de pulvérisation assistée par plasma qui montre jusqu'alors les meilleurs taux d'ionisation des espèces pulvérisées. L'objectif est alors d'évaluer l'apport du régime FHiVI² pour l'ionisation de la vapeur métallique issue des processus de pulvérisation d'une cible de tungstène métallique assistée par un plasma d'argon (Ar) pur et de le comparer au régime HiPIMS.

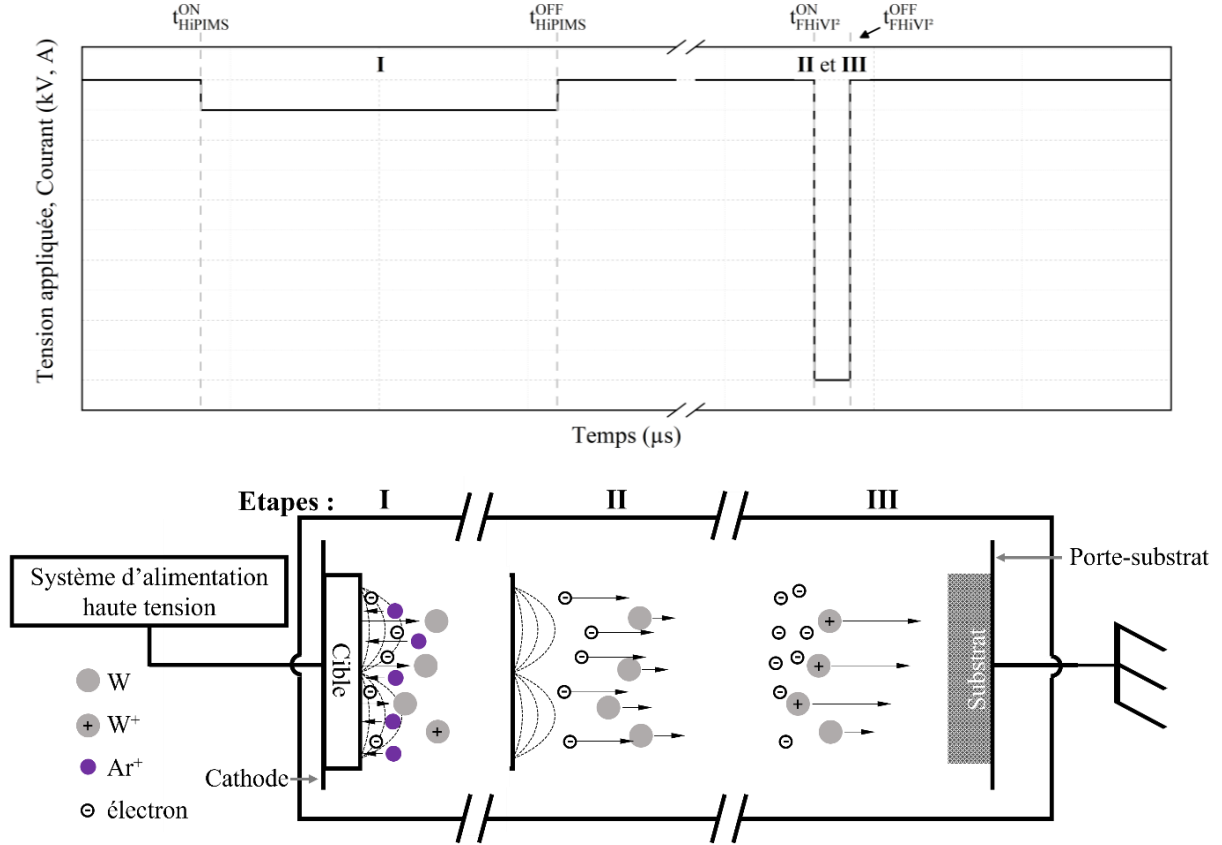


Figure 1.17 : Schéma d'un exemple des caractéristiques électriques de l'association des régimes HiPIMS et FHiVI² dans le cadre de la pulvérisation magnétron d'une cible de tungstène W. Un schéma synoptique associé décrit conceptuellement les attentes d'un tel cas d'application.

Pour ce faire, la figure 1.17 présente schématiquement les caractéristiques électriques d'une telle association de régimes HiPIMS et FHiVI² ainsi qu'une description étape par étape et simplifiée des mécanismes attendus qui en résultent. La première étape I est la pulvérisation de la cible métallique de tungstène W par l'application du régime HiPIMS. C'est lors de cette étape I que sera produit l'essentiel de la vapeur métallique suite à la pulvérisation de la cible par les ions Ar^+ . Ainsi, le milieu se retrouve enrichi en ions Ar^+ essentiellement, en espèces métalliques et en électrons. La seconde étape II correspond à l'application du régime FHiVI², survenant donc peu après la coupure du régime HiPIMS $t_{\text{HiPIMS}}^{\text{OFF}}$. L'application d'une très haute tension à la cathode durant des périodes très courtes et à des temps déterminés permettrait l'accélération brusque des électrons en volume tout en étant peu perturbatrice vis-à-vis des ions. Après cette phase d'accélération des électrons survient alors l'étape III. Les électrons ayant acquis suffisamment d'énergie cinétique participent alors à l'ionisation des neutres métalliques durant leur transport vers le porte-substrat. Par conséquent les paramètres d'application du régime FHiVI² que sont sa tension U_{FHiVI^2} , sa durée T_{FHiVI^2} et son délai d'application $\Delta T_{\text{FHiVI}^2}$, vont influencer le taux d'ionisation de la phase gaz. L'étude de ceux-ci, en particulier U_{FHiVI^2} et $\Delta T_{\text{FHiVI}^2}$, permettra une meilleure compréhension de son interaction avec le régime HiPIMS voire d'avoir un contrôle fin sur le taux d'ionisation désiré de la phase gaz pour d'autres types d'applications. Ce nouveau régime FHiVI² est valorisé par le dépôt d'un brevet d'invention à la date du 29 septembre 2023 sous le numéro EP23306644.8.

1.4. Objectifs principaux de la thèse

En somme ma thèse s'est intéressée à l'investigation de deux types de plasmas pouvant servir au traitement des matériaux dans le but de mieux les comprendre et obtenir des éléments fondamentaux quant à leur utilisation. Ainsi, seuls les résultats afférant à l'analyse du plasma qui est l'objet d'étude central sont discutés dans ce manuscrit. En d'autres termes, aucun résultat relatif au traitement et à la caractérisation des matériaux ne sont présentés. Cela étant dit ma thèse se décompose en deux parties.

La première partie est dédiée à l'étude d'un plasma de type décharge à barrière diélectrique en mode impulsif (abr. iDBD) opérant en gaz d'ammoniac. Développé au sein de l'équipe PPS de l'institut Jean Lamour sous la supervision de Stéphane Cuynet, ce procédé a déjà fait ses preuves du point de vue du matériau et notamment en termes de greffage de fonctions aminées [38, 39]. A présent il est nécessaire de compléter ces résultats avec l'étude de la dynamique de cette décharge afin de mieux l'appréhender voire de la contrôler par une régulation fine des conditions opératoires en fonction du résultat souhaité. Afin d'atteindre cet objectif, un panel de diagnostics aussi bien électrique qu'optique a été déployé autour de la cellule iDBD : sondes de mesure électrique, imagerie avec une caméra iCCD rapide et mesure de champ électrique par E-FISH (pour *electric-field induced second harmonic*). L'ensemble des résultats obtenus permet de donner les premières clés de compréhension au mécanisme de développement de ce type de décharge en gaz d'ammoniac selon différentes conditions (tension appliquée, pression et distance inter-électrode).

La seconde partie est dédiée à l'étude d'un tout nouveau type de décharge développé durant ma thèse dont l'objectif est l'amélioration du taux d'ionisation : le régime FHiVI². Afin de mettre ce nouveau procédé à l'épreuve, il est couplé et comparé à un procédé de pulvérisation assistée par plasma bien documenté dans la littérature et qui donne aujourd'hui les meilleurs résultats en termes d'ionisation de la vapeur métallique : le régime HiPIMS. Pour estimer l'impact de l'application du régime FHiVI², nombre de diagnostics ont été mis en place : sondes de mesure électrique, spectroscopie d'émission optique, spectrométrie de masse et encore balances à quartz polarisables. Les différents résultats obtenus permettent non seulement d'évaluer la performance du régime FHiVI² mais également de mieux comprendre l'interaction d'une telle source plasma avec un milieu préalablement chargé.

Globalement, mes travaux de thèse s'attachent à mieux comprendre les différents mécanismes physiques induits par des régimes transitoires haute tension et rapide afin de déterminer s'ils peuvent se produire à basse comme à haute pression. Bien entendu, un changement de pression cause nécessairement une modification des caractéristiques des espèces du plasma étudié, en particulier leur libre parcours moyen. Par conséquent, les échelles de temps associées à ces mécanismes sont obligatoirement modifiées et doivent être caractérisées. Dans l'idéal, ce type d'étude devrait mener à une meilleure compréhension des divers paramètres qui régissent ces mécanismes et la formulation d'une loi de comportement la plus générale possible qui permettrait de mieux appréhender les délimitations posées entre « basse pression » et « haute pression ».

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux et méthodologie

Sommaire

2.1. Dispositifs pour l'étude de la décharge à barrière diélectrique impulsionnelle (iDBD)	37
2.1.1. Mise en œuvre de la décharge iDBD	37
2.1.1.1. La cellule de décharge.....	37
2.1.1.2. Contrôle du milieu de travail.....	38
2.1.1.3. Le système de commutation haute tension et haute fréquence	38
2.1.2. Outils de diagnostics pour l'étude de la décharge iDBD	39
2.1.2.1. Sondes électriques	40
2.1.2.2. Utilisation d'une caméra iCCD rapide	40
2.1.2.3. Développement et mise en œuvre du diagnostic E-FISH.....	41
2.2. Dispositifs pour l'étude du régime impulsionnel FHiVI² dans le cadre d'un procédé de pulvérisation HiPIMS	47
2.2.1. Moyens déployés pour la génération des décharges impulsionnelles HiPIMS, FHiVI ² et PP.....	48
2.2.1.1. Description du réacteur	48
2.2.1.2. Caractéristiques de la cathode magnétron employée.....	48
2.2.1.3. Mise en œuvre des régimes de décharge	50
2.2.2. Outils de diagnostics pour l'étude du régime FHiVI ²	52
2.2.2.1. Sondes électriques	52
2.2.2.2. Mesure du potentiel flottant.....	53
2.2.2.3. Spectroscopie d'émission optique.....	54
2.2.2.4. Spectrométrie de masse	57
2.2.2.5. Balances à quartz polarisables.....	60

Ce chapitre décrit l'ensemble des dispositifs conçus pour la mise en œuvre des deux régimes de décharge iDBD et FHiVI² introduits avec le chapitre 1 et leur étude au moyen de divers diagnostics plasmas. Pour ce faire, cette description se structure en deux parties qui sont relatives aux régimes étudiés. De plus, quelques généralités sur les principes de base associés aux différents diagnostics y sont présentées. Ces généralités sont suivies de la description du montage de chaque diagnostic et de la méthodologie développée pour le traitement des résultats obtenus.

2.1. Dispositifs pour l'étude de la décharge à barrière diélectrique impulsionnelle (iDBD)

Cette section aborde le descriptif du réacteur pour la génération de la décharge iDBD en gaz d'ammoniac pur ainsi que tous les diagnostics déployés pour l'étudier, dans cet ordre.

2.1.1. Mise en œuvre de la décharge iDBD

2.1.1.1. La cellule de décharge

Comme évoqué dans le chapitre 1 précédent, la configuration envisagée pour l'étude de la décharge iDBD en gaz d'ammoniac est la configuration (V₁) avec un arrangement des électrodes de type plan-plan symétrique (*cf.* figure 1.3). Pour ce faire, notre cellule iDBD se compose de deux plaques carrées en nitrure d'aluminium AlN auxquelles sont connectées une électrode en cuivre sur chacune d'elles. Les diélectriques sont choisies pour leurs caractéristiques électriques et thermiques avec une grande résistivité supérieure à $10^{13} \Omega.m$, une constante diélectrique $\epsilon_r^{AlN} = 8$ et une conductivité thermique d'environ $80 W.m^{-1}.K^{-1}$ (données du fabricant Sceram Ceramics) et surtout pour leur absence de réactivité chimique vis-à-vis du gaz d'ammoniac utilisé.

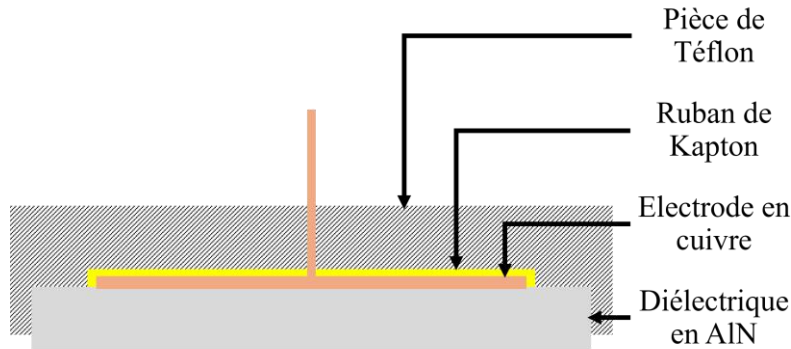


Figure 2.1 : Schéma du montage d'un ensemble diélectrique en nitrure d'aluminium et électrode en cuivre dans un coffrage isolant constitué de Kapton et Téflon, vue en coupe.

Les différents diélectriques autour de l'électrode sont conçus de sorte à limiter qu'une décharge par arc ne se produise entre les deux électrodes en cuivre. Ainsi, les dimensions des diélectriques carrées en AlN (de $25 cm^2$ pour une épaisseur $d_{AlN} = 1 mm$) sont supérieures à celles des électrodes carrées en cuivre (de $10 cm^2$ pour $50 \mu m$ d'épaisseur). De plus, ces dernières sont recouvertes de Kapton comme le montre la figure 2.1. En plus d'être un bon isolant électrique, le Kapton permet également de protéger la surface de l'électrode en cuivre de toute corrosion. L'ensemble est alors imbriqué dans une pièce de Téflon afin d'améliorer d'autant plus l'isolation électrique entre les électrodes. Cet isolant supplémentaire a notamment

été rajouté durant ma thèse après qu'un arc soit survenu entre les deux électrodes malgré les précautions précédentes. Cet arc était la conséquence de l'amplification d'une décharge de type couronne (également appelée effet corona) suite à une augmentation de la tension appliquée. Ainsi, l'ajout de cette pièce de Téflon confine cet effet corona à l'électrode et empêche définitivement la formation d'un arc entre les électrodes. Ce dispositif est alors couplé à une rotule de positionnement pour permettre d'ajuster convenablement l'angle entre les deux diélectriques qui se font face et une canne de translation linéaire pour modifier facilement la distance inter-électrode d_{ie} tout en conservant l'atmosphère de travail. En conséquence, la conception comme la mise en place de la cellule iDBD se révèle être extrêmement simple rendant le remplacement d'un des composants très facile et rapide. Cette cellule iDBD est ensuite placée au centre d'un réacteur sphérique en acier inoxydable fermé ayant un volume de 60 dm³ (diamètre interne d'environ 45 cm) et entièrement mis à la masse. Ce réacteur est doté de six voies d'insertion possible permettant de l'équiper avec différents types de passage (électrique, gazeux, optique, etc.).

2.1.1.2. *Contrôle du milieu de travail*

Pour travailler en ammoniac pur, et tout autre gaz par ailleurs, il est nécessaire de conditionner le réacteur en le purgeant avec le gaz souhaité. Pour ce faire, le réacteur est donc équipé d'une pompe turbo-moléculaire (Pfeiffer Vacuum HiPace 80 neo) en série d'une pompe à vide sèche (Adixen ACP 15G) qui assure une diminution de la pression dans l'enceinte jusqu'à atteindre un vide secondaire d'environ 10⁻³ Pa selon la jauge combinée (Pfeiffer Vacuum PKR 360). A la suite de cette étape de dégazage, le gaz d'ammoniac est alors introduit dans le réacteur à l'aide d'un débitmètre massique (Brooks Smart Mass Flow 5850S) d'une capacité maximale de 3 slm (pour *standard liters per minute*) depuis une bouteille d'une grande pureté (Air Liquide N50, 99.999% purity). Le gaz introduit est alors de nouveau pompé. Ainsi, cette opération est répétée jusqu'à trois fois de sorte à diminuer les gaz résiduels provenant de l'air (N₂, O₂, CO₂, H₂O, etc.) qui sont susceptibles de provoquer une modification des conditions de décharge. Au terme de cette opération de purge, le réacteur est isolé du système de pompage à l'aide d'une vanne à guillotine (HVA) et est alors rempli jusqu'à la pression de travail. Cette dernière est contrôlée avec une jauge capacitive (Pfeiffer Vacuum CMR 361) qui assure une mesure précise pour une gamme allant de 10² à 10⁵ Pa. Dès que la pression de travail souhaitée est atteinte, l'enceinte du réacteur est alors complètement isolée pour travailler en atmosphère statique.

2.1.1.3. *Le système de commutation haute tension et haute fréquence*

La décharge impulsionnelle à barrière diélectrique iDBD est générée à l'aide d'une alimentation électrique haute tension HT bipolaire assemblée à l'institut.

La figure 2.2 présente un schéma électrique simplifié du système d'alimentation haute tension bipolaire utilisé pour la mise en œuvre de la décharge iDBD. Ce schéma peut se décomposer globalement en deux parties. La première partie concerne le montage de la cellule iDBD avec un couple diélectrique-électrode supérieur connecté à l'alimentation HT et un second en vis-à-vis mis à la masse. La distance entre les deux électrodes de cuivre est alors notée d_{ie} tandis que celle entre les deux diélectriques est notée g . La seconde partie est relative au circuit d'alimentation lui-même. Ce dernier comprend deux générateurs de haute tension

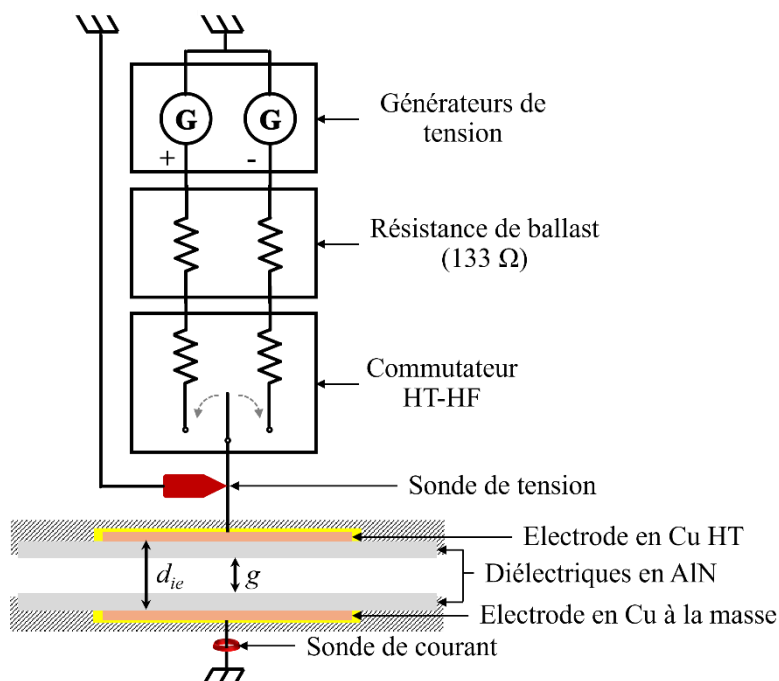


Figure 2.2 : Schématisation du circuit électrique de haute tension comprenant la cellule iDBD ainsi que le système d'alimentation de haute tension utilisé. De plus, ce schéma montre l'emplacement de la sonde de tension et de courant.

(Technix SR15-R-1200) et un commutateur haute tension et haute fréquence HT-HF (Behlke HTS 301-15-SiC-GSM) capable de gérer des tensions de ± 30 kV avec un courant de 150 A au maximum et une impédance interne relativement faible (1.2Ω). Ce dernier fonctionnera constamment à 4 kHz pour l'ensemble de notre étude. Chaque générateur peut délivrer jusqu'à 15 kV en valeur absolue pour 80 mA en continu à chacune des entrées du commutateur HT-HF, l'un polarisé positivement et l'autre négativement par rapport à la masse. Ainsi, le commutateur délivre en sortie alternativement une tension positive ou négative en fonction du signal de commande reçu d'un générateur de basse fréquence GBF. Contrairement à ce que le schéma montre le fonctionnement du commutateur est tel qu'il délivrera toujours une tension, même lorsqu'aucun signal de commande n'est envoyé. En d'autres termes et dans un tel montage, une polarisation négative est appliquée par défaut à l'électrode supérieure. Pour protéger les composants du circuit des surintensités de courant qui surviennent lors de la commutation, des résistances de ballast de 133Ω ont été sélectionnées et placées en entrée de commutateur.

Finalement, plusieurs outils pour étudier cette décharge iDBD à 4 kHz ont été mis en place autour de cette cellule avec notamment la sonde de tension placée sur l'électrode de haute-tension et la sonde de courant placée sur l'électrode à la masse, comme schématisé sur la figure 2.2. D'autres diagnostics ont également été employés comme une caméra iCCD rapide et surtout un banc optique monté spécifiquement pour la mesure du champ électrique par diagnostic E-FISH.

2.1.2. Outils de diagnostics pour l'étude de la décharge iDBD

Cette section décrit le matériel et le fonctionnement des différents diagnostics mis en place autour de la cellule iDBD. Elle se décompose alors en autant de parties que de diagnostics.

2.1.2.1. *Sondes électriques*

Dans le cadre de l'étude de la décharge iDBD, les variations des signaux électriques d'intérêts sont sur une échelle de temps de l'ordre de la nanoseconde. Il est donc crucial que les sondes électriques utilisées comme l'oscilloscope servant à lire et agréger leurs données de manière synchronisée puissent être sensibles à ces échelles de temps.

Sonde de tension

Les mesures de la tension appliquée en régime de décharge iDBD sont assurées par des sondes diviseurs haute tension CalTest Electronics CT4028. Ces sondes permettent de mesurer des tensions jusqu'à 39 kV d'amplitude sur une large gamme de bande passante couvrant jusqu'à 220 MHz. Ces caractéristiques couplées avec un temps de montée très bref d'environ 1.6 ns rendent cette sonde tout à fait adaptée à l'étude de notre décharge impulsionnelle.

Sonde de courant

Quant au courant parcourant l'ensemble du circuit, sa mesure est assurée par des transformateurs de courant MagneLab CT-D1.0. Ce type de sonde se présente sous la forme d'une boucle de courant constituée d'un tore ferromagnétique autour duquel est enroulé un fil conducteur. Cette boucle de courant est positionnée au travers du circuit de puissance. Cet instrument de mesure est donc non intrusif et repose sur le principe d'induction électromagnétique. En d'autres termes, le champ magnétique ortho-radial généré par la circulation du courant dans le circuit de puissance induit alors un flux magnétique dans le tore du transformateur qui lui-même entraîne la circulation d'un courant dans le conducteur enroulé autour de ce tore. La chute de potentiel ayant alors lieu aux bornes de la bobine est proportionnelle au courant traversant le circuit de puissance. Utilisé comme sonde de courant, cet instrument est alors sensible aux variations rapides et faibles du courant. En effet, ses caractéristiques sont un temps de montée donné pour 0.7 ns sur une bande passante allant de 200 Hz jusqu'à 500 MHz avec des courants mesurables allant de quelques micro-ampères à 1 kA. Par conséquent, cette sonde se trouve être tout à fait adaptée pour la mesure du courant de décharge iDBD. Elle est placée sur l'électrode mise à la masse.

Oscilloscope

L'oscilloscope permet l'acquisition simultanée de plusieurs signaux électriques mesurés. Ses caractéristiques sont donc tout aussi importantes que les instruments de mesure choisis. Pour cette étude, l'oscilloscope LeCroy WaveRunner 104Xi utilisé a donc une bande passante allant jusqu'à 1 GHz supérieure à celle des sondes précédemment décrites. De plus, celui-ci présente une fréquence d'échantillonnage de 5 GS.s⁻¹ qui donne une résolution temporelle minimale à 200 ps convenant à l'échelle de temps analysée pour une résolution verticale de 8 bits. Afin de diminuer toutes variations liées aux bruits de mesure, tous les signaux électriques sont moyennés sur 20 occurrences.

2.1.2.2. *Utilisation d'une caméra iCCD rapide*

L'analyse de la décharge par imagerie rapide permet dans notre cas une étude phénoménologique de la dynamique de la décharge. L'objectif avec cette analyse est d'établir et comprendre le comportement global de l'établissement de la décharge impulsionnelle iDBD. Pour ce faire, une caméra iCCD Stanford Computer Optics 4 Picos – DIG a été déployée. Elle permet l'acquisition d'images sur un temps d'intégration minimale de 200 ps qui donne la

résolution temporelle minimale. Un objectif macro Canon ayant une focale de 100 mm et une ouverture de $f/2.8$ est équipé sur cet appareil. Ainsi, la profondeur de champ de l'ensemble est calculée à environ 5 mm, largement inférieure à la dimension des électrodes. Par conséquent, toutes les images éloignées du plan focale à ± 2.5 mm paraîtront donc flou. Par ailleurs, il est à noter que le détecteur de la caméra capte une large gamme en longueurs d'onde, avec une réponse spectrale optimisée dans l'ultraviolet A et le proche infrarouge.

Synchronisation et méthode d'acquisition

Pour obtenir des mesures par caméra rapide synchronisées avec la décharge, le même GBF Tektronix AFG1062 servant à déclencher la décharge est utilisé. Ce dernier possède deux voies actives synchronisées qui permettent de déclencher de façon simultanée la porte d'intégration de la caméra rapide cadencée à 1 kHz et le système d'alimentation impulsif de la décharge cadencée à 4 kHz. En outre, cette porte d'intégration est réglée à 1 ns afin de résoudre les images obtenues à l'échelle de la nanoseconde. Toutefois ce réglage peut être relativement contraignant notamment lorsque la décharge à caractériser est peu lumineuse, ce qui est notre cas. Les réglages alors disponibles pour pallier cette faible luminosité sans dégrader la résolution temporelle sont le gain et le temps d'exposition de la caméra. Le gain sert à amplifier le signal électrique généré par la cellule CCD. Or, l'augmentation du gain entraîne également une amplification du bruit numérique, ce qui peut être contre-productif notamment dans le cas où le rapport signal sur bruit brut est faible. Ainsi, pour augmenter significativement et uniquement le signal mesuré, le temps d'exposition sur le détecteur CCD peut être augmenté. Se faisant, plusieurs acquisitions de 1 ns sont accumulées sur le détecteur. Il est important de noter que cette méthode permet des mesures fiables seulement parce que la décharge iDBD étudiée ici est stable et reproductible. C'est donc cette dernière solution qui est privilégiée avec un temps d'exposition réglé à 5 s. Ainsi, chaque image résulte de l'accumulation totale de 5000 acquisitions avec une résolution temporelle de 1 ns.

Méthodologie du traitement des données

Les dizaines de milliers d'images obtenues sont traitées à l'aide d'un algorithme Python que j'ai écrit durant ma thèse. Pour chaque image obtenue l'ensemble de l'émission lumineuse mesurée à ± 2 mm autour du centre de l'électrode est intégré. Tracé en fonction du temps, le résultat permet de suivre le développement de la décharge dans l'espace inter-diélectriques à l'aide de représentations bi-dimensionnelles. De plus et pour mettre en évidence l'établissement de la décharge, les images sont analysées selon une condition à seuil. En d'autres termes, cette condition permet d'extraire et de tracer les premières variations d'intensité lumineuse en fonction de la distance à l'électrode haute tension et du temps qui sont définies lorsque l'intensité mesurée excède 70 % du bruit de fond dont la valeur est de 500 u.a. en moyenne. Il en résulte le suivi spatio-temporel de l'évolution du front lumineux. Les résultats sont discutés dans le chapitre 3 (cf. section 3.2, p. 72).

2.1.2.3. Développement et mise en œuvre du diagnostic E-FISH

Une méthode pour la mesure du champ électrique s'établissant dans l'espace inter-diélectriques au cours de la décharge et de la post-décharge a également été développée spécifiquement au cours de ma thèse. Il s'agit d'un diagnostic laser s'appuyant sur la génération de seconde harmonique nommée E-FISH (pour *electric-field induced second harmonic generation*). Ce phénomène physique mis en évidence dans les années 60 dans les solides [149] n'a été employé que très récemment pour l'étude du milieu plasma [150].

Différents phénomènes optiques non-linéaires se produisent lors de la propagation dans le milieu d'un champ électrique intense oscillant à la pulsation ω (le laser). L'interaction de ce champ laser avec le milieu induit notamment la propagation d'un champ de polarisation du milieu traversé (gaz dans notre cas) oscillant à deux fois la fréquence ω du champ laser incident, donc 2ω , liée à la seconde harmonique comme décrit mathématiquement par l'équation 2.1 [150].

$$P_i^{(2\omega)} = \frac{3}{2} N \chi_{i,g,k,l}^{(3)}(-2\omega, 0, \omega, \omega) E_k^{(\omega)} E_l^{(\omega)} E_g^{(F)} \quad \text{Équation 2.1}$$

où $P_i^{(2\omega)}$ est l'amplitude de la polarisation induite à 2ω , N la densité du gaz, $\chi_{i,g,k,l}^{(3)}$ le terme de susceptibilité non-linéaire qui rend compte de la réponse de l'interaction du laser incident et du gaz, $E_{k,l}^{(\omega)}$ correspondant aux amplitudes des champs électriques du laser incident et $E_g^{(F)}$ est l'amplitude du champ électrique à caractériser. Ainsi cette interaction se traduit par la production de photons ($P_i^{(2\omega)}$) qui se propagent colinéairement au faisceau laser incident avec une fréquence et une énergie égale à la somme de deux photons incidents ($E_{k,l}^{(\omega)}$) cohérents [151]. Cette production de photons ($P_i^{(2\omega)}$) est par ailleurs fonction des caractéristiques du milieu, notamment du champ ($E_g^{(F)}$) à mesurer. L'intensité de seconde harmonique générée I_{SHG} est alors proportionnelle à $\left[P_i^{(2\omega)}\right]^2$, ce qui conduit à la relation de l'équation 2.2.

$$I_{SHG} \approx A \cdot [N \cdot E_g^{(F)} \cdot I_i]^2 \quad \text{Équation 2.2}$$

où A est une constante pouvant rassembler les paramètres fixent de l'interaction laser-milieu et I_i l'intensité du faisceau laser incident. Outre l'amplitude du champ électrique $E_g^{(F)}$, cette technique est également sensible à la direction de l'ensemble des champs électriques interagissant [152]. Cette dépendance indique l'importance de la notion de l'état de polarisation, notamment celle du faisceau sonde à prendre en compte. De fait, le diagnostic E-FISH ne fournit aucune information sur l'orientation du champ électrique $E_g^{(F)}$. Toutefois, ce dernier pourrait être indirectement déduit à partir d'autres paramètres (e.g. le courant de décharge [153]).

Il est important de noter que ces phénomènes diffèrent des mécanismes d'excitation par absorption d'énergie (processus d'optique linéaire) dont la cinétique de désexcitation approche des temps caractéristiques de l'ordre de la dizaine de nanosecondes. Par exemple, dans le cas où l'évolution du champ électrique serait déterminée par rapport de raies de désexcitations produites par collision avec les espèces du plasma, la dizaine de nanosecondes serait la limite basse de la résolution temporelle possible. En revanche et en théorie, celle du diagnostic E-FISH serait inhérente aux caractéristiques du faisceau laser sonde utilisé [154] voire du montage optique en lui-même. Ce diagnostic donne alors accès à la caractérisation de processus dont la cinétique est rapide, inférieure à la nanoseconde. De plus, le diagnostic E-FISH peut être réalisé sur n'importe quelle espèce en utilisant le même faisceau laser fondamental. Hormis le montage optique, la résolution spatiale et temporelle de la mesure sont conditionnées par le laser utilisé.

Montage optique et paramètres d'acquisitions

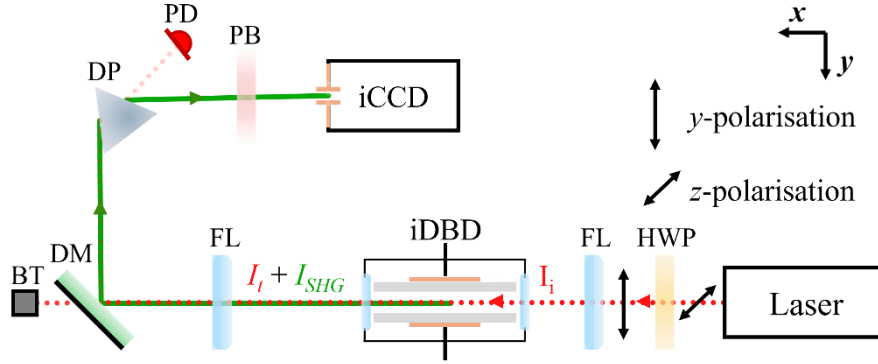


Figure 2.3 : Schéma expérimental du banc optique pour le diagnostic E-FISH.

La figure 2.3 présente un schéma expérimental du montage optique pour le diagnostic E-FISH mis en place durant ma thèse, et apparaissant d'ailleurs dans l'article [155] relatif à mes travaux. Bien évidemment, ce schéma ne rend pas compte des dimensions réelles de la plateforme mais uniquement de l'ordre de positionnement des différents objets traversés par le faisceau sonde illustré en pointillée rouge. Ce dernier provient d'un laser nanoseconde Nd:YAG Powerlite Precision II 8000 avec une longueur d'onde centrée à 1064 ns et une durée d'impulsion d'environ 20 ns. L'énergie du faisceau en sortie du laser d'environ 1.1 J est bien trop élevée et cause des décharges lorsque ce dernier est focalisé dans l'air. Pour effectuer les mesures E-FISH l'énergie déposée au point focal doit être suffisante pour favoriser le processus de génération de seconde harmonique à deux photons tout en étant inférieure aux conditions de claquage du gaz. Ainsi l'énergie nominale du laser est atténuée à 60 mJ, mesurée avant la fenêtre en quartz (Heraeus TSC-3) du réacteur iDBD. Il est à noter que la distance entre la lentille plano-convexe (FL) et la surface extérieure de la fenêtre en quartz est proche de 26 cm. Par ailleurs, le faisceau laser est polarisé à l'aide d'une lame demi-onde (HWP) le long de l'axe y , parallèle au champ appliqué comme illustré avec les doubles flèches. La lentille plano-convexe de 500 mm (FL) focalise le faisceau au centre de la cellule iDBD. La seconde harmonique générée après interaction du milieu avec le faisceau incident est colinéaire à celui-ci, comme illustré par la ligne verte continue. Ces deux faisceaux $I_t + I_{SHG}$ sont alors séparés spatialement à l'aide d'un miroir dichroïque passe-haut (DM) et d'un prisme dispersif (DP). La majorité de l'énergie du faisceau I_t est alors absorbée dans un piège (BT). Quant au résiduel d'énergie du faisceau I_t réfléchi par le miroir (DM), il est dirigé vers une photodiode Thorlabs DET10A2 (PD) qui mesure son intensité, comme illustré avec les pointillées rouges claires. Avec un temps de montée de 1 ns, le signal de la photodiode affiché sur l'oscilloscope sert à s'assurer de la stabilité du laser durant la mesure. Concernant le faisceau I_{SHG} , il est d'abord filtré par un polariseur (PB) qui assure de ne mesurer que la composante verticale du champ électrique E_y selon l'axe sondé y . Il est ensuite focalisé sur l'entrée d'une fibre optique qui est couplée à un spectromètre optique Horiba Jobin Yvon Triax 550. Ce spectromètre est équipé d'un réseau de 1800 tr.mm^{-1} qui discrimine en longueur d'onde le faisceau mesuré et d'un détecteur iCCD i-Spectrum Two de Horiba Jobin Yvon qui sert à mesurer l'intensité I_{SHG} . Pour ce faire, le temps d'intégration de cette caméra iCCD est réglé à 2 ns, centré temporellement sur le maximum de l'intensité de l'impulsion laser. Ce compromis est trouvé de sorte à avoir une résolution temporelle suffisante avec le meilleur rapport signal sur bruit pour notre configuration. Pour améliorer d'autant plus ce rapport, le signal de seconde harmonique mesuré est accumulé sur le détecteur iCCD 100 fois avant d'être lu. Enfin, les acquisitions accumulées sont moyennées 20 fois. Par conséquent, il convient de noter que chaque point mesuré des courbes E-FISH (y

compris celles d'étalonnage) résulte de 2000 acquisitions consécutives. De nouveau, ces procédures d'accumulation et de moyennage visant à améliorer le rapport signal sur bruit ne sont pertinentes uniquement pour des décharges stables et reproductibles en termes de temps, de forme et d'intensité. S'ajoute à cela une procédure de soustraction des signaux mesurés avec celui mesuré à blanc qui permet de supprimer l'ensemble des contributions de seconde harmonique provenant par exemple des optiques.

Étant donné que ces mesures prennent un temps relativement long à réaliser, une attention particulière à la stabilité des conditions de mesure (hygrométrie et température de la salle, réglages du laser et des appareils de mesure) doit être systématiquement et nécessairement prise en compte. De plus et afin de réduire l'incertitude de mesure, en particulier pour les faibles intensités mesurées, les signaux mesurés avec le détecteur iCCD sont intégrés de 531 à 533 nm.

Résolution spatiale

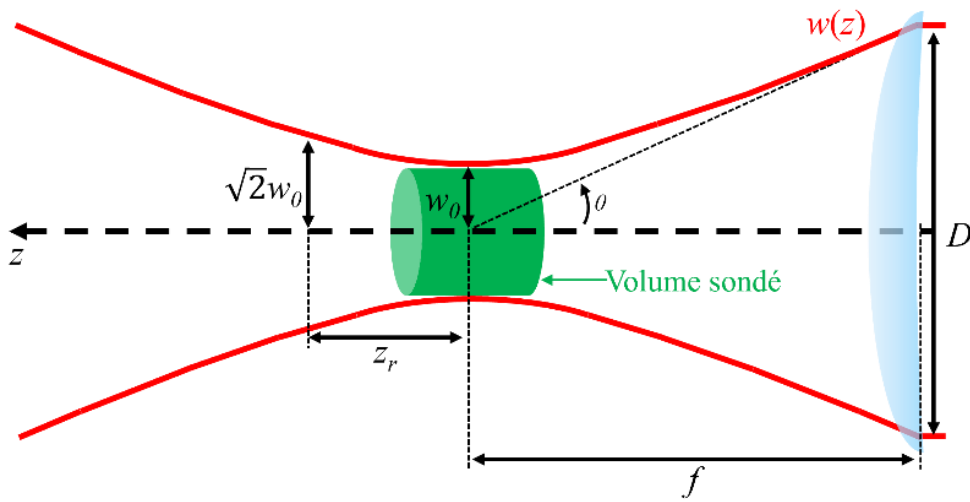


Figure 2.4 : Schéma d'un profil de faisceau gaussien avec quelques grandeurs associées. La lentille convergente est représentée en bleu et l'estimation du volume sondé lors de la mesure E-FISH en vert.

Le fabricant du laser sonde indique que le profil de faisceau laser en champ lointain correspond à un profil gaussien à 95 %. Une telle considération permet d'estimer le rayon minimal du faisceau atteint dans le plan focal w_0 ainsi que la longueur de Rayleigh z_r comme indiqué sur la figure 2.4. Ces deux grandeurs conditionnent les dimensions du volume sondé par le diagnostic E-FISH et s'expriment respectivement selon l'équation 2.3 et équation 2.4 [156].

$$w_0 = \frac{2\lambda}{\pi} \cdot \frac{f}{D} \quad \text{Équation 2.3}$$

$$z_r = \frac{\pi(w_0)^2}{\lambda} \quad \text{Équation 2.4}$$

Dans la configuration décrite précédemment, sachant que la longueur d'onde du laser $\lambda = 1064$ nm, la distance focale de la lentille $f = 500$ mm et le diamètre du faisceau incident sur la lentille $D = 10$ mm, il en résulte que w_0 est d'environ 35 μm et z_r d'environ 3.5 mm. Par

conséquent, le volume sondé est un cylindre centré autour de l'axe optique de rayon w_0 et de hauteur z_r , comme représenté sur la figure 2.4.

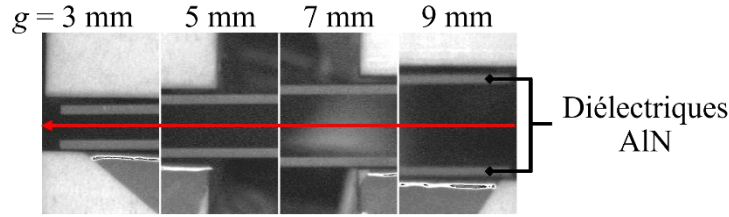


Figure 2.5 : Représentation de la direction de propagation du faisceau laser dans l'espace inter-diélectriques pour différentes distances inter-diélectriques g .

Par ailleurs, les mesures E-FISH ont constamment été réalisées au centre de la cellule iDBD, à mi-distance entre les deux diélectriques quelles que soient les conditions de gap g , comme l'indique la figure 2.5.

Synchronisation et phasage de la mesure avec la décharge

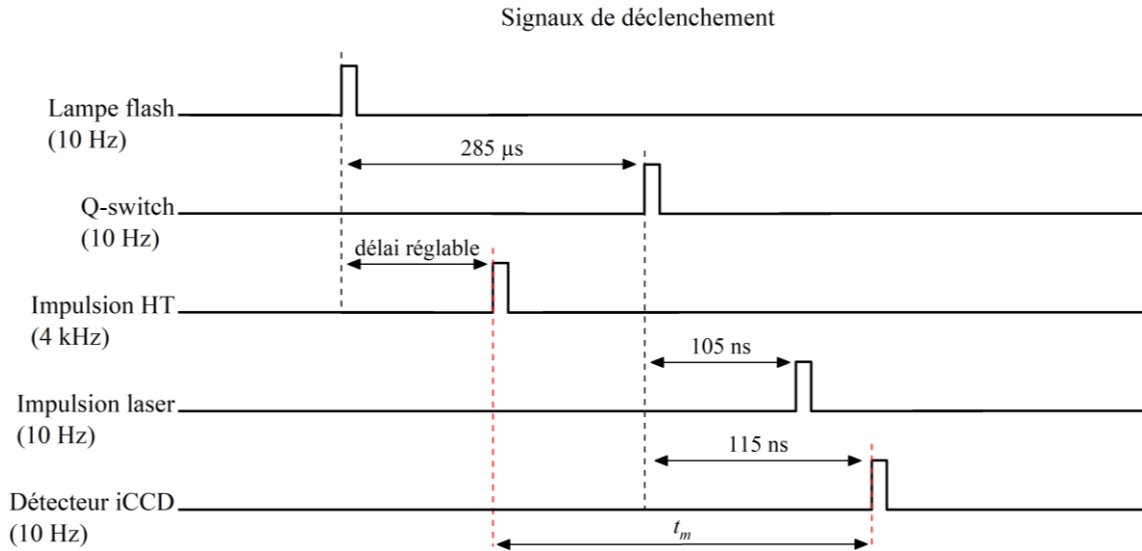


Figure 2.6 : Chronogramme des différents signaux de déclenchement pour la mise en œuvre du diagnostic E-FISH. Le temps t_m désigne le temps entre le début de la décharge impulsionnelle et l'instant où la mesure est prise.

La figure 2.6 récapitule les différents signaux de déclenchement et leur dépendance aux différents appareils pour la mesure E-FISH (laser, système d'alimentation impulsionnel haute tension, détecteur iCCD, ...). La gestion temporelle de ces appareils requiert l'utilisation de deux GBF dont l'un est dépendant de l'autre (relation de maître-esclave). Le rôle de maître est tenu par un Tektronix AFG1062 puisqu'il présente une gamme de bandes passantes jusqu'à 60 MHz et un taux d'échantillonnage de 300 MSA.s^{-1} supérieur au second. Celui-ci déclenche les systèmes de lampes flash, source du processus de génération du faisceau laser et dont le fonctionnement est limité à 10 Hz. C'est également lui qui assure la génération de signaux d'horloge et de synchronisation qui sont envoyés au dispositif esclave, un Tektronix AFG3022C. Ainsi synchronisé, ce dernier déclenche le système de Q-switch avec un délai de $285 \mu\text{s}$ et à une fréquence de 10 Hz après avoir reçu le signal du dispositif maître, comme le

montre la figure 2.6. Ce délai assure une qualité de faisceau laser optimale dans nos conditions qui est généré environ à 105 ns après activation du Q-switch. Un même signal de commande est envoyé à l'oscilloscope pour les mesures électriques et au détecteur iCCD en charge de mesurer l'intensité I_{SHG} . Le délai de la caméra iCCD est alors ajusté de telle sorte à mesurer l'intensité I_{SHG} maximale sur une fenêtre d'intégration de 2 ns. Ainsi, l'ensemble de ces délais de déclenchement est maintenu constant pendant toute la durée du diagnostic. Par ailleurs, le fonctionnement de la décharge impulsionnelle étudiée ici nécessite une fréquence de 4 kHz. Pour ce faire le GBF esclave reconstruit un signal de déclenchement cadencé à 4 kHz à partir d'un signal de commande reçu à 10 Hz. Ce signal reconstruit est alors envoyé au système d'alimentation impulsionnel haute tension avec un délai de déclenchement qui peut être déplacé temporellement avec une précision inférieure à la nanoseconde. Ainsi le délai t_m entre ce signal et celui du détecteur iCCD permet de retracer l'évolution de I_{SHG} et donc du champ E_y en fonction du temps au cours de la décharge.

Une attention particulière est alors portée sur la concordance temporelle (ou phasage) entre ces mesures optiques informant sur E_y et les mesures électriques. Pour assurer une correction temporelle précise entre ces deux mesures les relations de causalité décrites par les relations de Maxwell sont prises en compte, en particulier la loi de Maxwell-Ampère. Cette dernière implique deux notions fondamentales :

- i) Un courant de déplacement I_D ne se produit qu'en présence de variations locales du champ électrique, dans notre cas celui s'établissant dans la cellule iDBD. En d'autres termes, ce courant de déplacement est défini par une variation du champ électrique.
- ii) Un champ électrique peut exister sans courant de conduction I_C (flux de charge), comme observé par exemple aux bornes d'un condensateur chargé. En revanche un courant de décharge I_{dis} (majoritairement composé de I_C) ne peut pas exister sans induire une chute du champ électrique local, dans notre cas celui s'établissant dans la cellule iDBD.

Ces différentes considérations élémentaires ajoutées à la minutie de la méthode employée pour la synchronisation et le phasage permettent alors de corrélérer temporellement et avec le moins d'incertitude possible les mesures E-FISH et les mesures électriques.

Calibration et traitement des résultats

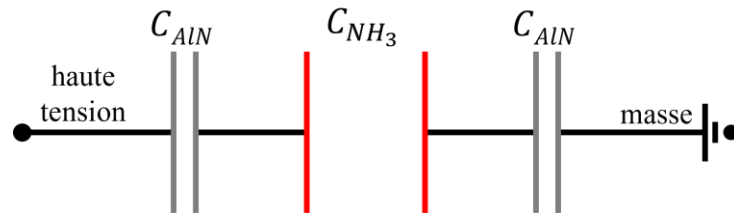


Figure 2.7 : Circuit électrique équivalent simplifié de la cellule iDBD

Comme l'indique l'équation 2.2, la valeur du champ électrique d'intérêt $E_g^{(F)}$, qui équivaut dans le cadre de notre montage optique à E_y , est déduite par l'intermédiaire de la mesure de l'intensité du faisceau de seconde harmonique généré I_{SHG} . La détermination de E_y est alors permise par la réalisation de mesures de calibration en appliquant en continu une tension U aux bornes de la cellule iDBD à condition de ne jamais amorcer une décharge. Ainsi, la

connaissance de la tension aux bornes du gaz U_g est cruciale pour la détermination du champ électrique calculé E_{calc} défini par l'équation 2.5.

$$E_{calc} = \frac{U_g}{g} \quad \text{Équation 2.5}$$

Sachant la relation entre ce champ E_{calc} et l'intensité I_{SHG} mesurée (cf. équation 2.2, p. 42), il est alors possible de déduire les facteurs de calibration à partir des courbes de calibration obtenues. Pour calculer U_g , la cellule iDBD à vide peut être considérée comme l'association en série de trois condensateurs relatifs aux deux diélectriques en AlN et au gaz NH_3 , respectivement C_{AlN} C_{NH_3} , comme schématisé avec la figure 2.7. Au vu de la géométrie du système, chacune de ces grandeurs s'exprime selon l'équation 2.6 :

$$C_i = \frac{Q_i}{U_i} = \varepsilon_0 \varepsilon_r^i \frac{S_i}{d_i} \quad \text{Équation 2.6}$$

où C_i est la capacité du système i considéré, Q_i sa quantité de charges accumulées, U_i la différence de potentiel aux bornes de i , ε_0 la permittivité diélectrique du vide, ε_r^i la permittivité diélectrique relative au système i , S_i sa surface et d_i son épaisseur.

La mise en série des capacités implique l'additivité de l'inverse de ces dernières. Il en résulte alors la capacité équivalente C_{eq} qui s'exprime selon les expressions suivantes :

$$\frac{1}{C_{eq}} = \sum_i \frac{1}{C_i} = \frac{1}{C_{AlN}} + \frac{1}{C_{NH_3}} + \frac{1}{C_{AlN}} \quad \text{Équation 2.7}$$

$$C_{eq} = \frac{C_{NH_3} \times C_{AlN}}{2C_{NH_3} + C_{AlN}} \quad \text{Équation 2.8}$$

Or dans le cadre d'une association en série, la quantité de charges accumulées Q_i aux bornes de chaque condensateur est constante puisque le courant de charges est équivalent (loi de Kirchhoff). De ce principe de conservation et en combinant les équations équation 2.6 et équation 2.8, la tension U_g peut s'écrire comme suit :

$$U_g = \frac{C_{eq}}{C_{NH_3}} U = \frac{C_{AlN}}{2C_{NH_3} + C_{AlN}} U \quad \text{Équation 2.9}$$

Cette expression de U_g permet alors de calculer le champ E_{calc} à partir de paramètres connus. Elle est mise en pratique dans la section 3.3 du chapitre 3 (p. 93) relative aux mesures par E-FISH où la pertinence et la validité de la méthode de calibration utilisée sont en outre discutées.

2.2. Dispositifs pour l'étude du régime impulsif FHiV² dans le cadre d'un procédé de pulvérisation HiPIMS

Cette section aborde le descriptif du réacteur servant au procédé de pulvérisation assistée par plasma et notamment à l'intégration du régime impulsif FHiV² qui a été développé et étudié durant ma thèse. Par la suite, l'ensemble des diagnostics employés pour étudier celui-ci est présenté.

2.2.1. Moyens déployés pour la génération des décharges impulsionnelles HiPIMS, FHiVI² et PP

2.2.1.1. Description du réacteur

Pour la mise en place du procédé de pulvérisation assistée par plasma et notamment l'étude du régime FHiVI², la base du réacteur employé est également une enceinte sphérique de 60 dm³ entièrement mise à la masse avec six grandes ouvertures sur lesquels différents types de brides peuvent être connectés. Dans ce cas, le système de pompage se compose d'une pompe turbomoléculaire (Pfeiffer Vacuum ATH500M) en série avec une pompe sèche (Adixen ACP 15) permettant de descendre à des pressions de l'ordre de 10⁻⁴ Pa selon la jauge de pression (Pfeiffer Vacuum PKR 360). Une fois ce vide secondaire atteint l'enceinte est rempli en gaz d'argon (Air Liquide ALPHAGAZ 2, pureté $\geq 99.9999\%$), gaz plasmagène utilisé tout au long de cette étude. L'approvisionnement en gaz est contrôlé à l'aide d'un débitmètre massique (Bronkhorst EL-FLOW Select) réglé à 20 sccm (pour *standard cubic centimeter per minute*) en continu. La régulation de la pression de travail s'effectue au moyen d'une vanne à guillotine qui sépare l'enceinte et le système de pompage. La gestion de son ouverture permet de maintenir une pression de 1 Pa en atmosphère dynamique. Cette dernière est à une jauge capacitive (Pfeiffer Vacuum CMR 375) qui assure une mesure précise pour une gamme allant de 10⁻³ à 11 Pa.

2.2.1.2. Caractéristiques de la cathode magnétron employée

Géométrie de la cathode magnétron



Figure 2.8 : Photographie de la face avant de la cathode magnétron sans cible installée. Avec 1 : Siège de cuivre accueillant la cible ; 2 : Cage anodique ; 3 : Le cache.

La figure 2.8 montre une photographie en face avant de la cathode magnétron (Gencoa 3G Circular) qui assure l'arrivée de haute tension. Cette cathode circulaire possède un siège (1) constitué d'un disque en cuivre de 2 mm d'épaisseur et dont la face arrière est en contact avec l'eau de refroidissement. Ainsi, les aimants permanents positionnés derrière ce siège en cuivre sont immergés dans l'eau de refroidissement assurant une régulation à une température inférieure à la température de Curie de ces aimants. La cathode est également équipée d'une cage anodique (2) et d'un cache (3) qui permet le conditionnement de la cible pour les procédés de dépôt.

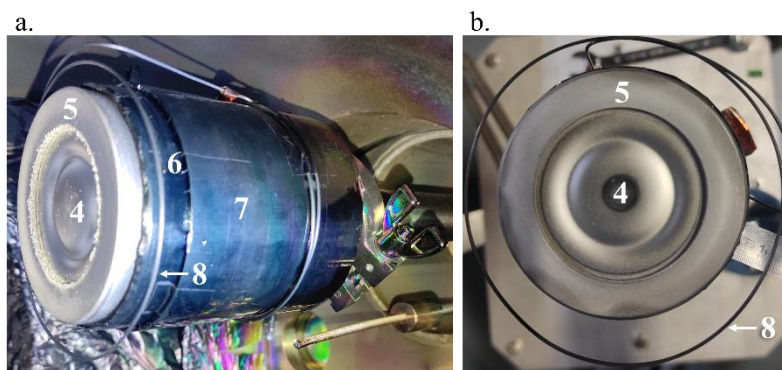


Figure 2.9 : Photographie de la cathode magnétron modifiée (a) installée dans le réacteur et (b) en face avant. Avec 4 : Cible de tungstène ; 5 : Anneau de serrage ; 6 : Bague isolante en Téflon ; 7 : Corps de la cathode mis à la masse ; 8 : Anneau anodique en tungstène.

Pour répondre aux besoins de caractériser les espèces qui se transportent dans le plan de la cible, la cathode magnétron a été modifiée comme le montre la figure 2.9. L'objectif est donc de libérer au mieux l'espace dans le plan de la cible sans rompre la symétrie du système. Pour ce faire, la cage anodique (2) et le cache (3) ont notamment été retirés découvrant l'anneau de serrage (5) maintenant la cible de tungstène (4). A leur place, un anneau (8) mis en forme avec du fil de tungstène entoure la cathode et joue le rôle d'anode. Cet anneau anodique (8) est distant de l'anneau de serrage (5) d'environ 1.5 cm et légèrement en retrait du plan de la cible. La position des éléments restants de la cathode comme la bague de Téflon (6) et le corps de la cathode mis à la masse (7) est alors ajustée de sorte que la distance inter-électrodes la plus petite corresponde à celle entre l'anneau de serrage (5) et l'anneau anodique (8).

Topologie magnétique de la cathode magnétron

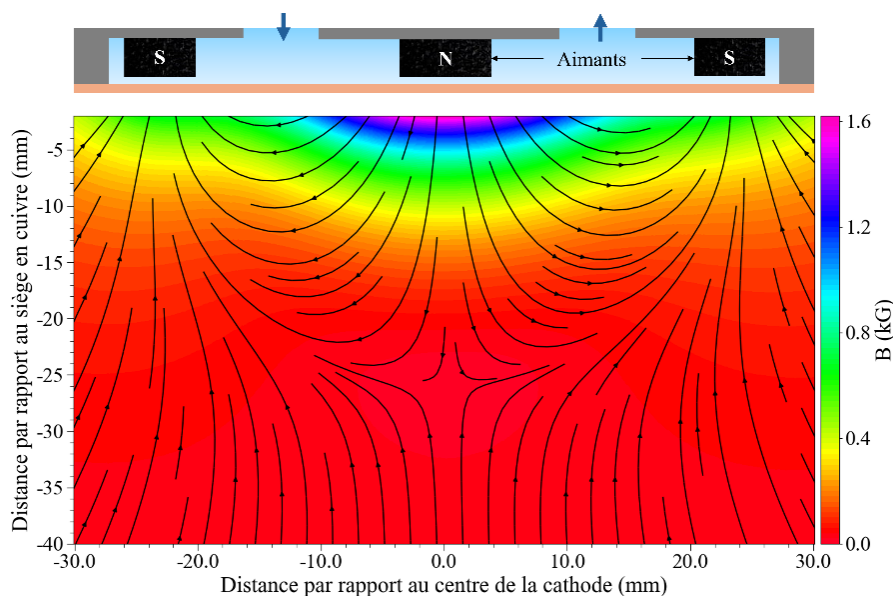


Figure 2.10 : Configuration du champ magnétique devant la cathode avec le schéma de la position du siège en cuivre ainsi que les aimants permanents.

La topologie magnétique induite par les aimants permanents conditionne la géométrie de la décharge comme mentionné dans le chapitre 1 (cf. sous-section 1.3.1.2, p. 26). Plus encore,

elle conditionne également la zone de pulvérisation préférentielle qui se traduit par une piste d'érosion, visible sur la cible ayant quelques heures de pulvérisation effective montrée sur la figure 2.9b. Pour caractériser cette topologie et donc déterminer la configuration du magnétron, des mesures spatiales du flux magnétique ont été effectuées au moyen de sondes à effet Hall (Hirst Magnetic GM08). Installées sur trois platines de translation motorisées et programmables, ces sondes mesurent successivement la composante axiale et radiale du flux magnétique devant la cathode à l'aide d'un programme que j'ai conçu sur LabVIEW. Les données sont ensuite traitées et tracées au moyen d'un code que j'ai également rédigé sur Python. La figure 2.10 qui en résulte représente la variation de l'intensité du flux magnétique en échelle de couleur ainsi que la configuration des lignes de champ magnétique devant la cathode. Ainsi, le magnétron présente une configuration avec un léger déséquilibre de type 2 (cf. figure 1.14a, p. 28). Proche de la cathode, à -2 mm de celle-ci, les lignes de champ magnétique sont fermées et une valeur de champ maximale de 1.6 kG est atteinte au centre. Par ailleurs, la position du centre de la piste d'érosion (*racetrack*) est localisée à environ 14 mm de part et d'autre du centre de la cathode lorsque les lignes de champ magnétique sont parallèles à la surface, donc que le module $\|\mathbf{E} \times \mathbf{B}\|$ est maximal selon z . Il est à noter qu'au-delà de -13 mm, l'amplitude du champ $\mathbf{B}$ varie peu et reste inférieure à 0.15 kG. C'est donc au-delà de cette ligne que les diverses mesures seront réalisées, notamment celles donnant la variation du potentiel flottant V_f décrits par la suite.

Caractéristiques de la cible

Le siège en cuivre peut accueillir des cibles à pulvériser de 50.8 mm de diamètre (2"). Dans notre cas d'étude, les cibles sont composées en tungstène pur (Neyco W2PX3MM3N5, ~99.95% de pureté) avec une épaisseur initiale de 3 mm. Etant donné son comportement paramagnétique, le tungstène modifie peu les caractéristiques magnétiques de la cathode magnétron.

2.2.1.3. *Mise en œuvre des régimes de décharge*

Le régime continu DC

Dans le cadre de cette étude, le régime DC est principalement utilisé pour conditionner la surface de la cible avant toute expérience de caractérisation. Celui-ci se traduit par l'application d'un potentiel négatif à la cathode en continu via une alimentation haute tension (Advanced Energy Pinnacle Plus+) pendant 10 min. Cette étape est nécessaire pour s'assurer que la couche d'oxide qui se forme nativement à la surface de la cible de tungstène soit nettoyée et que seule la couche métallique soit pulvérisée et analysée.

Le régime impulsionnel HiPIMS

Pour rappel, le but premier du régime HiPIMS est d'imposer à la cathode une densité de puissance suffisamment importante pour favoriser la pulvérisation de la cible et l'ionisation des éléments en phase gaz tout en limitant le passage à l'arc et les phénomènes d'échauffement pouvant conduire à la fusion de la cible (cf. sous-section 1.3.2, p. 27). Concrètement, ce régime HiPIMS est généré par l'intermédiaire d'une alimentation haute tension impulsionnelle MELEC SIPP 2000 capable de délivrer une tension maximale de 1 kV pour un courant maximal de 5 A en continu. Cette alimentation est pilotée par un GBF externe (Tektronix AFG31022) qui déclenche dans le cadre de ma thèse une impulsion de tension négative d'une durée de

$T_{HIPIMS} = 20 \mu s$ à une fréquence $\nu = 200$ Hz. Les caractéristiques de tension et de courant sont par ailleurs décrites dans le chapitre 4 (cf. sous-section 4.1.3.1, p. 120).

Le régime impulsionnel FHiV²

L'objectif du régime FHiV² est d'améliorer voire de contrôler le taux d'ionisation des espèces à l'état gazeux par une accélération forte et brève des électrons présents dans le volume tout en limitant les phénomènes de rétro-attractions des ions déjà présents en volume et ceux nouvellement formés qui seraient alors perdus à la cathode. Ce régime FHiV² est généré à l'aide d'un générateur de tension continue (Technix SR15-R-1200) dont les caractéristiques sont similaires à celui utilisé dans le cadre de la décharge iDBD et d'un commutateur HT-HF (Behlke HTS 301-03-GSM). Ce dernier est capable de gérer des tensions de ± 30 kV avec un courant de 30 A au maximum pour une résistance interne d'environ 70 Ω . Il est piloté avec un GBF externe (Tektronix AFG3022C) qui hache la tension négative envoyée par le générateur en une impulsion d'une durée de $T_{FHiV^2} = 1 \mu s$ cadencée à une fréquence $\nu = 200$ Hz. A noter que ce régime impulsionnel FHiV² fait l'objet d'un dépôt de brevet d'invention numéro EP23306644.8 au moment de l'écriture de ce manuscrit.

Le régime impulsionnel PP

L'idée majeure derrière l'application du régime PP est d'exploiter l'accélération des ions induits afin de mettre en évidence et d'évaluer l'influence du régime FHiV² qui le précède. La génération de ce régime PP est également effectuée par l'intermédiaire d'un générateur régulé en tension (Elektro-Automatik PS 5200-10 A) capable de délivrer jusqu'à 200 V pour une puissance maximale de sortie de 640 W et d'un commutateur HT-HF (Behlke HTS 301-03-GSM) dont les caractéristiques sont similaires au commutateur utilisé pour le régime FHiV². Ce dernier est piloté à l'aide d'un GBF externe (Tektronix AFG31022) supplémentaire qui déclenche pour les besoins de ma thèse une impulsion de tension positive sur une durée de $T_{PP} = 10 \mu s$ à une fréquence $\nu = 200$ Hz.

Association des régimes impulsionnels entre eux

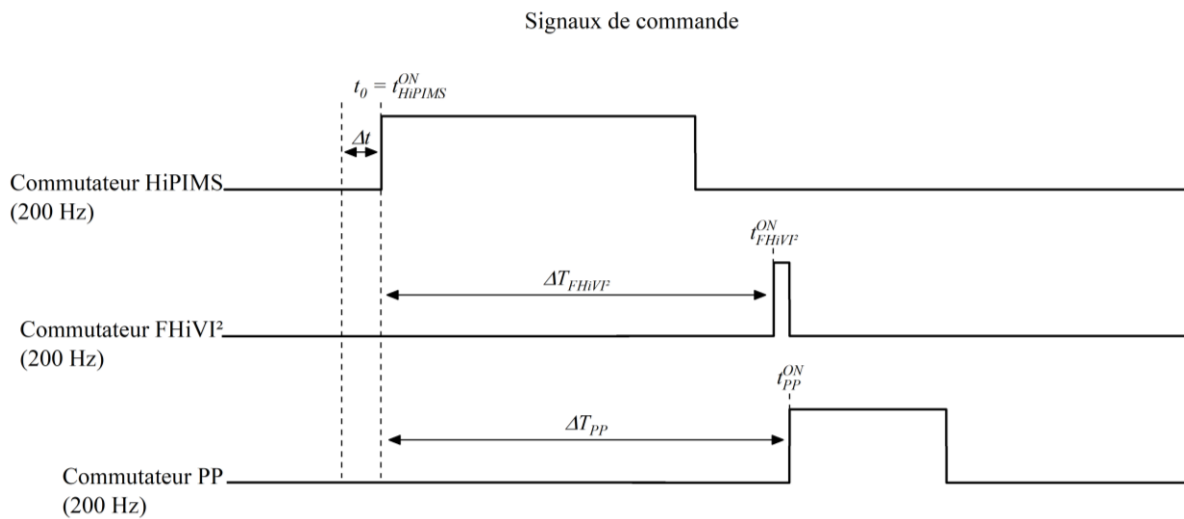


Figure 2.11 : Chronogramme des différents signaux de commande pour la mise en œuvre des différents régimes impulsionnels (HiPIMS, FHiV² et PP).

La superposition de ces différents régimes se traduit par une mise en parallèle des commutateurs relatifs aux régimes HiPIMS et FHiVI², eux-mêmes en série avec celui du régime PP et bien évidemment la cathode. Par ailleurs, la mise en série de ces commutateurs entraîne une chute du potentiel de sortie (de type pont diviseur de tension) due à leur impédance intrinsèque peu négligeable. Pour exemple et à vide (sans plasma), le pont diviseur de tension formé par les commutateurs pour les régimes FHiVI² et PP engendre une division de la tension consigne FHiVI² d'un facteur d'environ 2. Ainsi un tel agencement des différents régimes impulsionnels nécessite de multiples précautions, que ce soit du point de vue du circuit électrique que de la gestion temporelle des différentes alimentations impulsionnelles formées par les couples générateur-commutateur décrits précédemment.

Pour satisfaire une bonne gestion temporelle, l'ensemble des alimentations impulsionnelles qui sont chacune déclenchée par leur propre GBF sont synchronisées et phasées par le GBF commandant l'alimentation HiPIMS. Il est à noter que c'est ce même GBF maître qui commandera également l'oscilloscope, le spectromètre de masse et le détecteur du spectromètre optique. Se faisant, tous les régimes de décharge impulsionnelle étudiés partagent un référentiel commun t_0 à l'allumage du régime HiPIMS t_{HiPIMS}^{ON} , comme le montre la figure 2.11. Le temps Δt désigne le délai entre l'envoi du signal de déclenchement et l'application de la tension à la cathode et est d'environ 1.8 μs . Quant à ΔT_{FHiVI^2} et ΔT_{PP} , ils désignent respectivement le délai d'application des régimes FHiVI² et PP à la cathode par rapport à t_0 . Le montage des alimentations entres-elles donne un degré de liberté total sur ces délais, paramètre supplémentaire pour l'étude de l'influence du régime FHiVI² et son interaction avec les autres régimes.

2.2.2. Outils de diagnostics pour l'étude du régime FHiVI²

L'étude du régime FHiVI² a nécessité le développement et le déploiement d'un ensemble de diagnostics qui sont décrits dans cette section.

2.2.2.1. Sondes électriques

Avec un régime impulsionnel dont la durée est inférieure à la microseconde et une amplitude de quelques kilovolts, les sondes électriques servant notamment à mesurer la tension appliquée et le courant dans le circuit nécessitent d'être sensibles sur des échelles de temps au moins inférieures à cette échelle de temps.

Sonde de tension

Similairement au cas d'étude portant sur la décharge iDBD, une sonde diviseur haute tension CalTest Electronics CT4028 est utilisée pour mesurer la tension appliquée à la cathode. Connectée juste avant la cathode, cette sonde présente des caractéristiques en toutes points similaires à celle déjà décrite (cf. sous-section 2.1.2.1, p. 40). Elle est donc très largement adaptée à l'étude du régime FHiVI².

Sonde de courant

La mesure du courant est assurée par un transformateur de courant MagneLab CT-D0.1 également placé juste avant la cathode. De même, le principe de fonctionnement de ce type de sonde a été décrit précédemment (cf. sous-section 2.1.2.1, p. 40). La seule différence liée à ce modèle de sonde réside essentiellement sur l'amplitude maximale de courant mesurable de 10 kA, pour une bande passante allant de 2 Hz à 50 MHz avec un temps de montée de 7 ns.

Cette caractéristique temporelle est elle aussi largement suffisante pour résoudre temporellement les variations de courant se produisant lors du régime FHiV² dont la durée est inférieure à 1 μ s.

Oscilloscope

Pour cette étude, l'oscilloscope utilisé est un LeCroy WaveSurfer 4104HD avec une large bande passante allant également jusqu'à 1 GHz. La seule différence avec le modèle précédent est sa résolution verticale qui est plus élevée de 12 bits. De même, tous les signaux électriques sont moyennés sur 20 occurrences.

2.2.2.2. *Mesure du potentiel flottant*

Lorsqu'un corps plongé dans le milieu plasma est isolé électriquement de telle sorte que la somme des courants électroniques et ioniques collectés à sa surface soit nulle, une différence de potentiel s'impose entre ce corps et le plasma. L'établissement d'une telle différence de potentiel est due à la différence de température entre les charges négatives T_e très largement supérieure à celle des charges positives T_i , qui est proche de la température du gaz T_g . La valeur de ce potentiel de courant nul est définie comme étant le potentiel flottant V_f et implique l'égalité suivante :

$$\Gamma_e = \Gamma_i \quad \text{Équation 2.10}$$

Ainsi, le potentiel flottant V_f est une réponse du système qui compense et s'adapte à la variation locale des flux électroniques Γ_e et ionique Γ_i de l'équation 2.10. La variation de celui-ci renseigne donc sur l'écart à l'équilibre local qui est décrit par l'équation 2.10.

Mesure de V_f au porte-substrat

Ainsi, le potentiel flottant est également mesuré sur le porte-substrat. Ce dernier se compose d'un plateau circulaire en acier inoxydable d'un diamètre de 200 mm. Le porte-substrat est positionné sous la cathode à une distance de 170 mm par rapport à l'axe de rotation de cette dernière. Il est centré par rapport au plan de symétrie de la cathode avec une distance centre à centre de 50 mm. Afin de l'isoler électriquement, le porte-substrat est connecté à une résistance de 10 M Ω au travers d'une sonde de tension passive (Keysight N2890A). Cette sonde est capable de mesurer des tensions maximales de 400 V avec une bande passante allant jusqu'à 500 MHz pour un temps de réponse de l'ordre de 0.7 ns. Toutefois, les mesures obtenues ne sont pas résolues spatialement. Une sonde électrostatique a donc été conçue pour les résoudre.

Mesure spatio-temporelle de V_f

Pour mettre en œuvre ces mesures de potentiel flottant V_f résolues spatialement et temporellement, un fil conducteur est dimensionné et plongé dans le milieu plasmagène pour servir de sonde électrostatique. Dans le cas présent, la sonde est conçue à partir d'un câble coaxial dont l'âme conductrice se compose d'un toron d'un diamètre total d'environ 0.18 mm. Ce câble est dénudé de tel sorte que seulement 10 mm de l'âme conductrice soit exposée au plasma, soit une surface totale de 11.4 mm². Une sonde de tension passive PP026 de Lecroy est alors connectée à ce câble assurant à la fois l'isolation électrique grâce à son impédance élevée (10 M Ω) et la mesure du potentiel flottant. Avec une bande passante allant jusqu'à 500 MHz et une limite haute de mesure à 500 V en continu, les caractéristiques de cette sonde sont une fois de plus largement suffisantes pour ces mesures. De même que pour les sondes électriques

précédemment décrites (*cf.* sous-section 2.2.2.1, p. 52), les données de V_f mesuré sont collectées et enregistrées sur le même oscilloscope avec une résolution temporelle de l'ordre de 0.2 ns. Afin de sonder spatialement dans le volume du réacteur et selon le plan médian à la cathode, le câble est monté sur deux platines de translation motorisées programmables. Ces deux platines ont un débattement total de 80 et 170 mm respectivement orientées selon la direction axiale et radiale de la cathode. Les mesures spatiales de V_f sont donc réalisées sur une surface accessible de $80 \times 170 \text{ mm}^2$ par pas de 2 mm selon ces deux directions. Quant à la résolution spatiale de ces mesures, elle dépend des dimensions de la gaine qui s'établit autour du fil sonde exposé au plasma. Classiquement, la dimension de la gaine correspond à 10 voire 100 fois la longueur de Debye λ_D qui traduit la distance minimale d'écrantage de charges et s'exprime selon l'équation 2.11.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{n_e q^2}} \quad \text{Équation 2.11}$$

En considérant une densité électronique en début de post-décharge de 10^{10} cm^{-3} à 10^{11} cm^{-3} en fin de post-décharge et une température électronique moyenne de 10^3 K , la longueur λ_D est estimée entre 2 à 20 μm , soit très inférieur au pas choisit de 2 mm.

Pour acquérir l'ensemble des données de V_f aux différents points du volume sondé et en fonction du temps, l'oscilloscope ainsi que les platines de translation sont commandés par un seul et même programme que j'ai également conçu sur LabVIEW. Il en résulte près de 2650×31250 points de mesures qui sont compilés, exploités et tracés à l'aide d'un code Python que j'ai écrit. Ce code me permet de représenter l'ensemble des résultats sous forme animée dont quelques images pertinentes sont présentées et discutées dans ce manuscrit.

2.2.2.3. Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique (SEO) repose sur la caractérisation de l'émission lumineuse spontanée générée lors de processus radiatifs produits par l'interaction des espèces du plasma. Globalement, l'ensemble des processus radiatifs existant peuvent être catégorisés phénoménologiquement en deux groupes : les processus conduisant à un continuum d'émission et ceux conduisant à l'émission de raies. Le premier résultant généralement de phénomènes radiatifs du type *bremsstrahlung* ou rayonnement du corps noir est relativement négligeable dans le cas des plasmas employés en pulvérisation magnétron. Contrairement au second cas qui résulte de transitions radiatives entre niveaux d'énergie quantifiés (électroniques, vibrationnels, rotationnels, ...). Par conséquent, l'analyse de ces transitions radiatives quantifiées peut permettre l'identification des différentes espèces qui composent le plasma ainsi que leur état d'excitation initiale.

Principe de fonctionnement, caractéristiques et paramètres d'acquisition

Ce diagnostic plasma est l'un des plus développé et utilisé du fait de sa simplicité de mise en œuvre. De plus, cette méthode d'investigation n'est ni intrusive ni invasive puisqu'elle n'interagit en aucune manière avec le plasma et n'entraîne donc aucune perturbation dans le milieu.

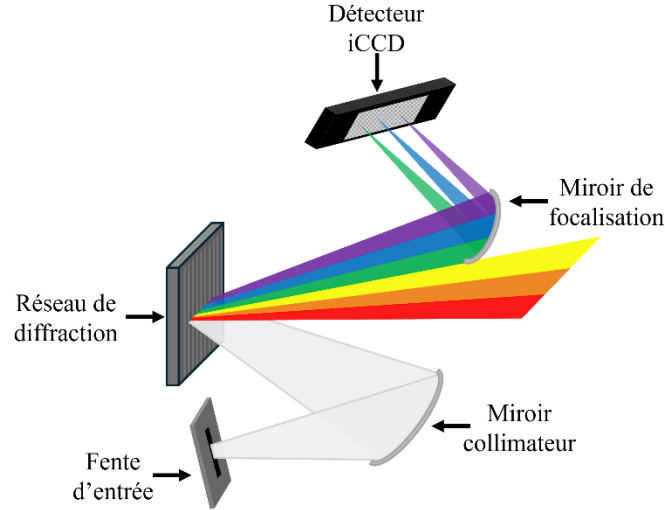


Figure 2.12 : Schéma de principe du spectromètre d'émission optique utilisé.

L'ensemble du dispositif nécessaire à la mise en place de la technique SEO est placé à l'extérieur de l'enceinte de pulvérisation, derrière un hublot en quartz (Heraeus TSC-3). Les photons émis par le plasma sont focalisés sur l'entrée d'une fibre optique à l'aide d'une lentille convergente de 150 mm de focale. Cette fibre est couplée au spectromètre optique Horiba Jobin Yvon Triax 550 dont le fonctionnement est schématisé sur la figure 2.12. Cette figure met en évidence 4 éléments principaux qui composent ce spectromètre et qui conditionnent la résolution spectrale de l'appareil $\Delta\lambda_{min}$, comme approximé avec l'équation 2.12.

$$\Delta\lambda_{min} = a \frac{p_\lambda \times f}{k_\lambda} \quad \text{Équation 2.12}$$

Pour faire court, la résolution spectrale se définit par la capacité du dispositif à séparer deux raies d'émission sans que celles-ci ne se recouvrent à plus de 5 %. Elle peut être estimée avec la largeur à mi-hauteur (abr. FWHM pour *full width at half maximum*) des raies d'émission atomique produites par une lampe de calibration (e.g. He-Ne). Le premier élément est la fente d'entrée par laquelle le faisceau lumineux rentre dans le cœur du spectromètre. La largeur de cette fente a est évidemment proportionnelle à la quantité de photons entrant dans le spectromètre. Toutefois, la résolution spectrale a diminue avec la largeur du faisceau en entrée comme le montre l'équation 2.12. Un compromis doit donc être trouvé pour ce premier élément. Le second élément est un miroir collimateur sur lequel le faisceau entrant est réfléchi et collimaté selon la vergence du miroir $\delta = 2/f$. Cette grandeur est donc inversement proportionnelle à la résolution spectrale. Le troisième élément concerne le réseau de diffraction qui diffracte les composantes en longueur d'onde du faisceau incident. De nouveau les caractéristiques de ce réseau, notamment la période p_λ du réseau et son ordre k_λ , conditionnent la résolution spectrale du spectromètre. Enfin, le plus limitant est le dernier élément qui est le détecteur iCCD installé dont la taille des pixels impose la limite basse de la résolution spectrale possible. Connaissant l'ensemble de ces paramètres avec $a = 100 \mu\text{m}$, $1/p_\lambda = 1800 \text{ tr.mm}^{-1}$, $k = 1$, $f = 550 \text{ mm}$ et notamment les caractéristiques du détecteur iCCD i-Spectrum Two de Horiba Jobin Yvon, la résolution spectrale du spectromètre est évaluée à 0.07 nm. Dans la présente étude où l'objectif est d'évaluer l'impact du régime impulsionnel FHiV² sur les espèces métalliques W pulvérisées, des mesures résolues en temps par SEO ont été effectuées pour les différentes conditions étudiées. Pour ce faire, le détecteur iCCD est piloté par la seconde voie

du GBF maître décrit précédemment (*cf.* sous-section 2.2.1.3, p. 50) assurant sa synchronisation et son phasage avec le système d'alimentation et plus précisément avec le début de la décharge HiPIMS par voie de conséquence. Ce détecteur est alors déclenché à la même fréquence ($\nu = 200$ Hz) que les différentes décharges impulsionnelles. Sachant que le régime FHiVI² dure moins de 1 μ s, le temps d'intégration du détecteur est fixé à 0.2 μ s donnant donc une résolution temporelle du même ordre. Les mesures sont ainsi effectuées sur une gamme de temps totale de 400 μ s par pas de 0.2 μ s pour toutes les conditions d'application du régime FHiVI² étudiées.

Identification et choix des raies d'émission d'intérêt

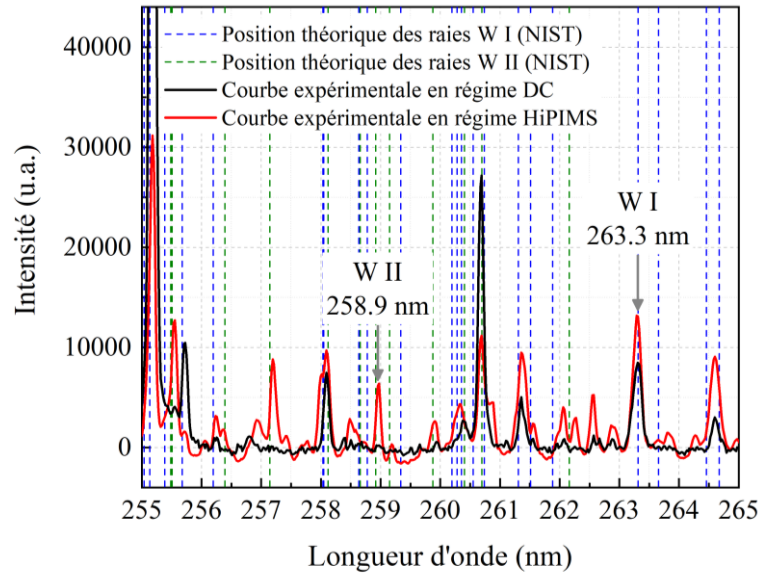


Figure 2.13 : Spectres expérimentaux obtenus en régime de pulvérisation DC et HiPIMS à puissance équivalente mettant en évidence les raies d'émissions W I et W II exploitées pour cette étude.

Pour répondre à la question de l'efficacité du régime FHiVI² (capacité du régime à ioniser), la première étape consiste à identifier deux raies d'émissions relatives aux atomes neutres W et aux atomes ionisés W⁺. La figure 2.13 présente les spectres obtenus en régime DC et HiPIMS ainsi que la position théorique des raies W I et W II selon la banque de données NIST sur une gamme de longueurs d'ondes entre 257 à 264 nm. Comme évoqué dans le chapitre 1 précédent (*cf.* sous-section 1.3.2, p. 27), le régime de pulvérisation HiPIMS montre une augmentation du taux d'ionisation par rapport au régime de pulvérisation DC [148]. Par conséquent, la comparaison de ces deux spectres expérimentaux acquis en régime DC et HiPIMS permet de mieux distinguer les raies d'émissions relatives aux espèces ionisées de celles relatives aux neutres. En couplant ce résultat avec la position théorique des raies, un meilleur degré de confiance quant à l'indexation des raies peut être obtenu. Au vu de la complexité du spectre dans cette gamme, les raies choisies doivent être évidemment bien distinctes et peu perturbées par la proximité des autres raies d'émissions mesurées. Ainsi, le choix s'est porté sur une raie W I à 263.3 nm ($E_i = 4.9$ eV, $E_f = 0.2$ eV) et une raie W II à 258.9 nm ($E_i = 9.2$ eV, $E_f = 4.4$ eV, $E_I = 7.9$ eV) dont leur évolution est suivie tout au long de cette étude.

Méthodologie du traitement des données

L'ensemble des spectres enregistrés sont traités à l'aide d'un programme écrit pour le logiciel de traitement et d'analyse de données Origin. Ce programme permet l'automatisation des différentes étapes du traitement des données qui conduit à terme au calcul du ratio de raies Q défini par la suite (cf. équation 4.2, p. 130). Ces étapes incluent une soustraction du bruit de fond mesuré expérimentalement, l'intégration des raies W I et W II d'intérêt puis le calcul du ratio de raies Q .

2.2.2.4. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse (SM) repose sur la mesure du flux d'espèces (*i.e.* ions, atomes voire molécules) à l'état gazeux en les discriminant selon leur masse et/ou leur énergie. Cette technique se révèle alors relativement intrusive puisqu'elle nécessite l'introduction du nez de prélèvement du SM (ou orifice d'entrée) dans le milieu. Ce dernier est alors forcément à l'origine de perturbations locales qui dépendent bien évidemment de son positionnement vis-à-vis du plasma et des différents éléments au sein du réacteur. Puisque cette technique permet l'étude du flux d'espèces entrant par l'orifice d'entrée, l'intérieur du spectromètre fonctionne nécessairement à basse pression ($< 10^{-4}$ Pa) de sorte que le libre parcours moyen des espèces analysées soit largement supérieur à la longueur à parcourir jusqu'au détecteur. Ce fonctionnement à basse pression permet par ailleurs de préserver les différents composants électriques du spectromètre de masse qui sont présentés par la suite. Le spectromètre est donc équipé de son propre système de pompage avec une pompe turbo-moléculaire (Edwards EXT 255DX) en série avec la pompe sèche du réacteur qui assure une pression à vide de l'ordre de 10^{-6} Pa. Lorsque la pression de l'enceinte est régulée à 1 Pa, la pression mesurée à l'intérieur du spectromètre de masse est de l'ordre de 10^{-5} Pa. Le gradient de pression induit $\Delta p \approx 10^{-5}$ Pa favorise d'autant plus l'entraînement de particules vers l'orifice d'entrée du spectromètre de masse. Le choix de la taille de cet orifice est donc un paramètre déterminant qui dépend des conditions d'analyse, comme discuté par la suite.

Principe de fonctionnement, caractéristiques et paramètres d'acquisition

Il est important de noter que l'étude par spectrométrie de masse se porte essentiellement sur les ions W^+ , espèce d'intérêt et considérée comme référence pour ces travaux de thèse dans le cadre de l'ionisation de la vapeur métallique pulvérisée. Le spectromètre de masse est alors configuré de telle sorte à être le moins perturbatif possible par rapport au faisceau d'ions W^+ entrant tout en focalisant au mieux ce faisceau vers le détecteur du SM.

La figure 2.14 présente un schéma en coupe du spectromètre de masse utilisé Hiden EQP 300 qui peut se décomposer en 4 sections R (rouge), J (jaune), V (vert) et B (bleu).

La section R désigne l'orifice d'entrée, une chambre d'ionisation pour l'étude du flux de neutres et un ensemble de lentilles électrostatiques servant à la mise en forme du flux d'ions vers les parties suivantes. Le choix de l'orifice d'entrée est un compromis à trouver en fonction de la pression du gaz devant celui-ci pour obtenir un bon rapport signal sur bruit. Dans mon cas où la pression de l'enceinte est fixée à 1 Pa, la taille de l'orifice choisi est de 0.1 mm. Cet orifice étant directement exposé à la vapeur pulvérisée, de grandes précautions sont prises pour s'assurer que la diminution inévitable et progressive de l'ouverture de l'orifice ne réduise pas significativement le signal mesuré. Ainsi, le signal mesuré est comparé à un signal de référence préalablement obtenu à chaque début et fin d'expérience. Dans le cas où ces mesures ne concordent pas, l'orifice est systématiquement nettoyé et reconditionné de sorte à retrouver son

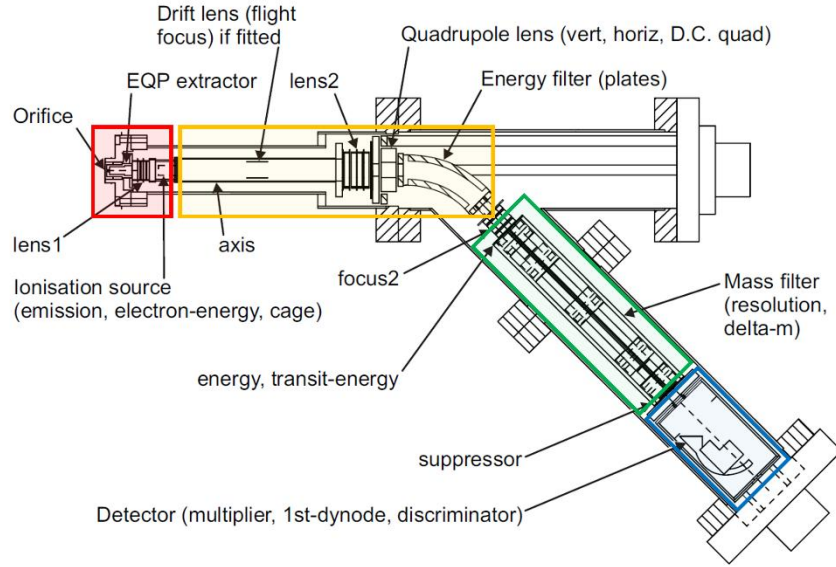


Figure 2.14 : Schéma en coupe du spectromètre de masse Hiden EQP 300. Issu de la documentation fabricant.

état initial. Par ailleurs, un cache a été mis en place afin de couvrir l'orifice d'entrée lorsque aucune mesure n'est faite. Derrière l'orifice d'entrée qui est à la masse, la première électrode rencontrée par le faisceau d'ions est appelée extracteur (EQP extractor). La polarisation de cette électrode est critique notamment pour l'étude de flux d'ions positifs, ici W^+ . En effet, toute polarisation trop importante de cette électrode modifie grandement la distribution en énergie des ions provenant du plasma. L'étude de ce paramètre montre qu'une tension de -2 V permet un bon rapport signal sur bruit sans trop perturber la distribution en énergie du faisceau d'ions W^+ .

La section J désigne l'analyseur en énergie des ions. Les ions passant la première section R avec une énergie incidente E_i subissent un champ électrostatique radial tel que seuls les ions ayant une énergie de 40 eV traversent le filtre en énergie. Ce champ électrostatique radial résulte d'une différence de potentiel ($U_A - U_B$) appliquée dans la zone « axis » montrée par la figure 2.14. Tandis que le potentiel U_A reste constant à -40 V (valeur fixée par le constructeur), le potentiel U_B est variable sur toute la gamme de mesures en énergie demandée (pouvant aller de -1000 à 1000 V). Par conséquent, la quantité qU_B reportée sur l'axe des abscisses correspond alors à l'énergie incidente E_i des ions selon l'équation 2.13.

$$E_i + q(U_A - U_B) = qU_A \quad \text{Équation 2.13}$$

Le faisceau dont les ions monochargés ont été alors accélérés et décélérés par le champ électrostatique traversent alors la lentille quadrupolaire (quadrupole lens) et le sélecteur en énergie à secteur électrostatique (plates). La lentille assure la mise en forme du faisceau tandis que le sélecteur filtre uniquement les ions ayant une valeur strictement égale à 40 eV, quelle que soit leur masse.

La section V désigne l'analyseur en masse quadrupolaire. Comme son nom l'indique, il est composé de quatre électrodes cylindriques colinéaires entre lesquelles le faisceau d'ions à 40 eV se propage. Les électrodes adjacentes sont polarisées à un potentiel strictement opposé. Ce potentiel résulte de la combinaison d'une tension continue et une tension alternative. En

appliquant le principe fondamental de la dynamique à un tel système et en considérant un corps chargé q de masse m , les équations du mouvement obtenues révèlent une relation entre ce potentiel appliqué et le rapport m/q . Seuls les ions satisfaisant ces équations peuvent traverser le filtre quadripolaire. Les autres ne respectant pas ces conditions subissent des déviations importantes et sont perdus sur les parois ou par contact avec les électrodes du quadripôle. Ainsi, la gamme de masses accessibles est comprise entre 1 à 300 uma, suffisante pour l'analyse de procédé de pulvérisation de métaux et d'alliages. Dans le cas de l'étude des ions W^+ , le filtre en masse est réglé à 184 uma ce qui correspond à l'isotope stable le plus abondant du tungstène.

Pour terminer, la section B désigne le détecteur multiplicateur d'électrons secondaires (abr. SEM pour *secondary electron multiplier*). Celui-ci repose sur la génération d'électrons secondaires par impact ionique sur une première dynode. La densité d'électrons générés est alors proportionnelle au flux d'ions incidents et à la masse de ces ions. Cette densité d'électrons secondaires est alors multipliée par effet cascade sur d'autres dynodes. La tension d'accélération appliquée dans cette section permet d'amplifier le signal mesuré.

Positionnement du diagnostic SM

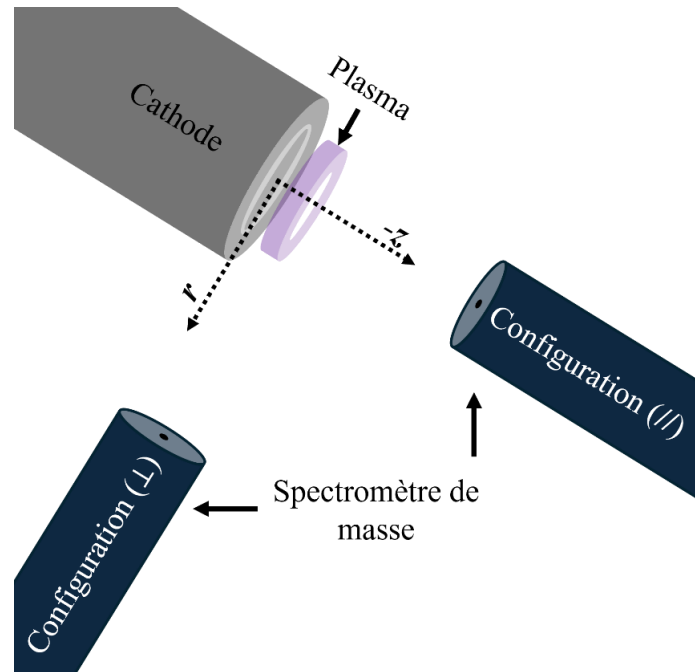


Figure 2.15 : Schéma des différents positionnements du spectromètre de masse par rapport à la cathode.

Lors de cette étude, la distribution en énergie des ions W^+ a été mesurée dans deux directions différentes par rapport à l'axe de la cathode, comme schématisé sur la figure 2.15. Tandis que la position selon l'axe r est contrainte par les dimensions du système, la position selon l'axe z est déterminée chronologiquement lors du déroulement de ma thèse suite aux résultats issus des mesures de potentiel flottant V_f faites dans le plan médian à la cathode, soit le plan $(O ; r, z)$ où l'origine O est le centre de la cathode. Dans le cas noté configuration (//), le spectromètre de masse est positionné en face de la cathode centré sur l'axe de cette dernière. Ainsi, l'orifice d'entrée du spectromètre est en regard avec le centre de la cible à une distance de 70 mm, soit aux coordonnées cylindriques $(0 ; 0 ; -70)$ selon le repère de la figure 2.15. Dans le cas noté configuration ($\perp$), le spectromètre de masse est positionné sur le côté de la cathode

soit à 90° par rapport à la normale de la cible. Ainsi, l'orifice d'entrée est positionné aux coordonnées cylindriques (80 ; 0 ; -20) par rapport au centre de la cible. Il est important de noter que pour ces deux configurations l'exposition de l'orifice d'entrée vis-à-vis du plasma est très différente du fait de la symétrie toroïdale du plasma (*cf.* sous-section 1.3.1.2, p. 26). Alors que dans la configuration (//) le spectromètre voit l'influence de l'ensemble de la piste d'érosion, dans la configuration (⊥) le spectromètre n'en voit plus qu'une partie estimée à 10 % de la surface totale de la piste d'érosion. Cette différence entraîne nécessairement une diminution du signal qui doit être considérée lors de l'analyse et la comparaison des résultats.

Synchronisation et phasage des mesures SM avec la décharge

Dans le but de caractériser l'influence des différents régimes impulsionnels mis en place (HiPIMS, FHiVI² et PP), les mesures de SM effectuées sont résolues en temps. Pour ce faire, le détecteur SEM est piloté par la seconde voie du GBF, de la même manière que l'est le détecteur ICCD du SEO (*cf.* sous-section 2.2.2.3, p. 54). Le spectromètre de masse est alors déclenché à la même fréquence ($\nu = 200$ Hz) que les différentes décharges impulsionnelles. Par ailleurs, les mesures résultent de l'accumulation de signaux après 20 occurrences qui sont alors moyennées 3 fois pour un total de 60 décharges consécutives. Pour améliorer le rapport signal sur bruit dans le cas de la configuration (⊥), le nombre d'accumulation est doublé et moyenné 5 fois pour un total de 200 décharges consécutives. En revanche, le temps d'intégration du détecteur est fixé à sa valeur minimale 1 μ s quelle que soit la configuration. Malgré une résolution temporelle résultante supérieure à la durée du régime FHiVI², elle n'en demeure pas moins suffisante. En effet et comme discuté par la suite, le flux d'espèces entrant dans le spectromètre de masse résulte d'un ensemble de processus de transport. Autrement dit les mesures réalisées sont une image déformée par le transport de ces espèces jusqu'au spectromètre.

Le détecteur SEM étant synchronisé et référencé avec le début de la décharge HiPIMS, le temps de mesure Δt_m correspond à la somme du temps auquel ces ions arrivent à l'orifice d'entrée et celui qu'ils mettent pour transiter de l'orifice d'entrée jusqu'au détecteur, appelé temps de vol par le constructeur (abr. TOF pour *time of flight*). Pour se soustraire de cette dernière composante purement instrumentale, elle est déterminée par la vitesse des ions W^+ dans chaque partie du spectromètre de masse. Il est à noter que les ions W^+ analysés présentent comme expliqué précédemment une énergie cinétique constante de 40 eV après avoir passé la section R du spectromètre (*cf.* figure 2.14). Aussi, la valeur du TOF est notamment sensible à l'énergie d'entrée du spectromètre de masse avec une différence de 5 μ s pour des énergies d'entrée comprises entre 1 et 150 eV dans le cas des ions W^+ par exemple. Toutefois, les équations permettant le calcul du TOF ne sont pas linéaires avec l'énergie initiale de l'ion considéré, qui est notée K_{ion} dans [157]. C'est pourquoi la correction temporelle de Δt_m est faite en considérant une énergie d'entrée de 25 eV caractéristique du plasma de pulvérisation comme discuté ultérieurement (*cf.* sous-section 4.1.5, p. 131), soit avec un temps TOF pour les ions W^+ de 163 μ s.

2.2.2.5. Balances à quartz polarisables

La balance à quartz (ou microbalance à cristal de quartz) est un outil de diagnostic notamment utilisé pour le suivi de procédé de dépôt *in-situ*. Cet outil repose sur l'analyse de la variation de la fréquence du quartz $\Delta \nu$ par rapport à sa fréquence de résonance ν_0 qui est induite par le dépôt de matière à sa surface [158]. Plus précisément et dans le cas de dépôt d'éléments

métalliques, la variation Δv est proportionnelle à la masse de matière déposée à la surface du quartz. Cette méthode sert de base pour la mise en place d'un diagnostic permettant d'évaluer la proportion d'atomes ionisés W^+ par rapport aux atomes neutres W qui participent au dépôt.

Montage et pilotage de l'instrument BQP

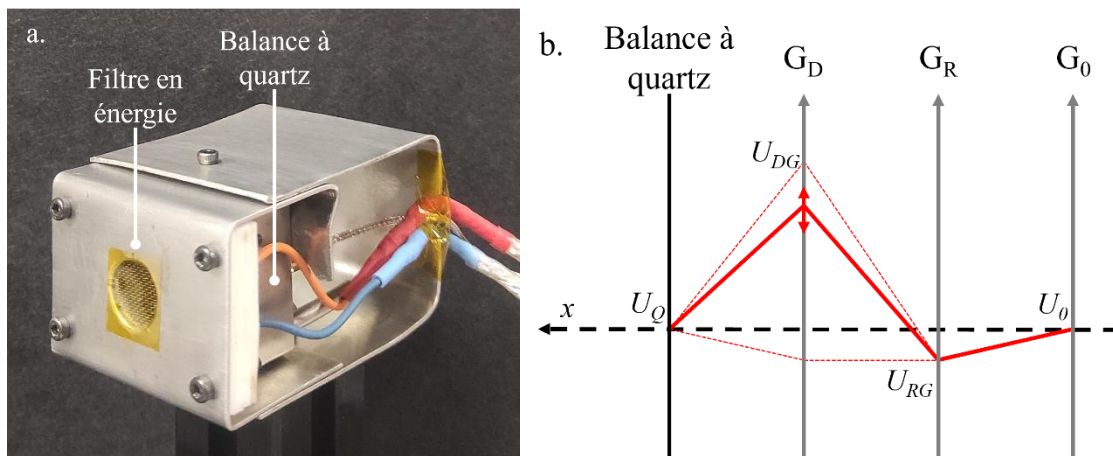


Figure 2.16 : (a) Photographie de la balance à quartz équipée du dispositif à filtre en énergie formant la balance à quartz polarisable. A noter la présence d'une bande de Kapton qui couvre le filtre lors de son stockage. (b) Diagramme des potentiels pour la mise en œuvre du filtre en énergie des ions positifs.

Pour ce faire, un filtre en énergie est monté devant la balance à quartz comme montré sur la figure 2.16a. Ce diagnostic est alors appelé balance à quartz polarisable (abr. BQP). Les caractéristiques d'un tel instrument dépendent bien entendu de la balance à quartz d'origine auxquelles s'ajoutent celles du filtre en énergie. Dans le cas présent, la balance à quartz utilisée est un Inficon SQC-310 à double voie avec une précision minimale en fréquence de 5×10^{-3} Hz pour un intervalle de mesure à 0.5 s. Un quartz de 14 mm de diamètre avec une fréquence nominale de 6 MHz est installé sur la balance. Quant au filtre en énergie, il présente une ouverture en face avant de 20 mm de diamètre. Ce filtre est constitué d'un empilement de trois grilles conductrices en acier inoxydable, chacune isolée et espacée l'une de l'autre par une plaque en téflon de 1 mm d'épaisseur. Comme l'indique la figure 2.16b, chacune de ces grilles est polarisée de telle sorte à filtrer au mieux les ions positifs W^+ tout en limitant le flux d'électrons et les phénomènes d'émissions d'électrons secondaires qui peuvent perturber l'alimentation stabilisée du quartz. La première grille (G_0) ayant en moyenne $0.9 \text{ ouvertures.mm}^{-2}$ de dimensions $0.75 \times 1.15 \text{ mm}^2$ est mise à la masse du système $U_0 = 0 \text{ V}$, faisant écran entre le reste de la BQP et la post-décharge. La seconde grille (G_R) ayant en moyenne $4 \text{ ouvertures.mm}^{-2}$ de dimensions $0.3 \times 0.5 \text{ mm}^2$ est portée à un potentiel négatif $U_{RG} = -20 \text{ V}$ et permet de limiter le courant d'électrons (*repeller grid*) passant au travers de G_0 . Placée entre la grille déflectrice G_R et le quartz, la troisième grille (G_D) ayant en moyenne $4 \text{ ouvertures.mm}^{-2}$ de dimensions $0.3 \times 0.5 \text{ mm}^2$ permet de discriminer les ions positifs de la vapeur métallique (*discriminative grid*) par l'application d'un potentiel $U_{DG} > U_{RG}$. Ainsi, lorsque la tension appliquée U_{DG} est suffisamment grande, le filtre en énergie se comporte comme un filtre de flux ions-neutres. En prenant en considération la transmission maximale de chacune des grilles pour une configuration satisfaisant les conditions Child-Langmuir, la transmission théorique représenterait 25 % de la surface totale de collection du quartz.

Deux dispositifs BQP sont installés dans le réacteur selon les configurations spatiales (//) et ($\perp$) identiques au spectromètre de masse. Ce positionnement permet une caractérisation simultanée dans la direction radiale et axiale par rapport à la cathode, qui par ailleurs peut simuler l'emplacement potentiel d'un substrat. L'ensemble des appareils nécessaires au fonctionnement des BQP est entièrement piloté avec un logiciel que j'ai conçu sur LabVIEW. Ce logiciel permet entre autres la gestion de l'acquisition de données des balances à quartz et la commande des différents potentiels U_{RG} et U_{DG} du filtre en énergie via les générateurs de tension (Aim-TTi PLH250). Pour cette étude, le temps d'acquisition totale est fixé à 100 s pour une rampe de tension U_{DG} allant de -20 à 80 V, soit 1 V.s^{-1} . Ce temps résulte d'un compromis entre un bon rapport signal sur bruit et l'obtention d'une mesure suffisamment rapide compte-tenu de la consommation de la cible. Ce dernier est d'autant plus critique dans le cas de cibles précieuses avec lesquelles chaque expérience doit être rentabilisée.

Chapitre 3

Etude spatio-temporelle d'une décharge à barrière diélectrique impulsionnelle (iDBD) en gaz d'ammoniac (NH_3) pur

Sommaire

3.1. Etude des caractéristiques tension-courant de la décharge	65
3.1.1. Cadre général des caractéristiques $U(t)$ et $I_e(t)$ du régime iDBD	65
3.1.2. Influence de la tension appliquée U sur les caractéristiques $U(t)$ et $I_e(t)$	67
3.1.3. Influence de la pression sur les caractéristiques $U(t)$ et $I_e(t)$	69
3.1.4. Influence du gap sur les caractéristiques $U(t)$ et $I_e(t)$	70
3.2. Etude de l'établissement de la décharge par imagerie rapide .	72
3.2.1. Observations et descriptions générales de la décharge iDBD	72
3.2.2. Influence de la tension appliquée sur FL	78
3.2.3. Influence de la pression en ammoniac sur FL	82
3.2.4. Influence du gap sur FL	87
3.3. Mesure du champ électrique par diagnostic E-FISH.....	93
3.3.1. Méthode de calibration du diagnostic E-FISH	93
3.3.2. Etude comparative sans et avec plasma	97
3.3.3. Influence de la tension appliquée sur le champ $E_y(t)$	100
3.3.4. Influence de la pression en ammoniac sur le champ $E_y(t)$	101
3.3.5. Influence du gap sur le champ $E_y(t)$	103
3.4. A retenir.....	105

Ce premier chapitre de résultats a pour objet d'étudier spatio-temporellement la dynamique d'une décharge à barrière diélectrique impulsionnelle (iDBD) en gaz d'ammoniac (NH_3) pur. Dans un premier temps, les caractéristiques tension-courant de la décharge iDBD sont présentées et discutées. Dans un second temps, elles sont mises en perspectives avec l'étude spatio-temporelle de l'établissement de la décharge iDBD observée par caméra iCCD rapide. Enfin, ce chapitre se clora avec les mesures de champ électrique issues du diagnostic E-FISH. L'ensemble de ces résultats a pour finalité une meilleure compréhension de la dynamique de ce type de décharge sub-atmosphérique en gaz d'ammoniac pur qui pourrait alors être employé pour un traitement de surface.

3.1. Etude des caractéristiques tension-courant de la décharge

Dans cette première partie, les caractéristiques de tension et de courant mesurées sont présentées puis discutées en fonction des différents paramètres expérimentaux : la tension appliquée (U), la pression du gaz d'ammoniac pur (p) et la distance inter-diélectriques que l'on nommera par la suite gap (g).

3.1.1. Cadre général des caractéristiques $U(t)$ et $I_e(t)$ du régime iDBD

Pour commencer, cette sous-section est consacrée aux caractéristiques générales rencontrées. Elle introduit donc le régime impulsionnel iDBD et les différentes grandeurs associées.

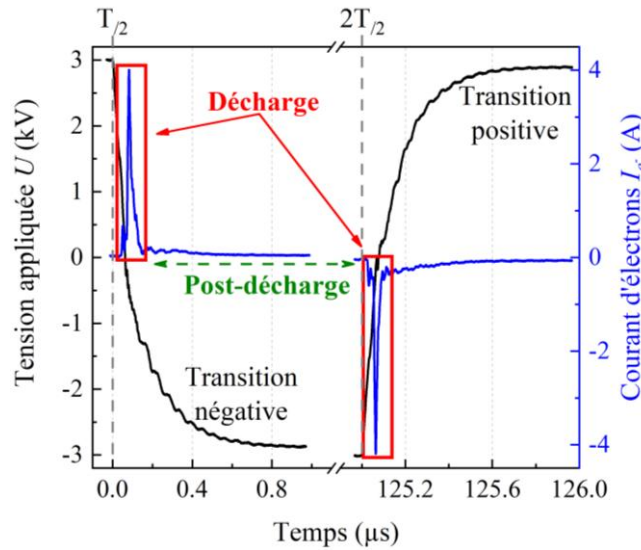


Figure 3.1 : Variations des caractéristiques électriques, la tension appliquée $U(t)$ (en noir) et le courant d'électrons $I_e(t)$ (en bleu) avec une césure entre 1 et 125 μs . Mesures faites en NH_3 pur, pression de 10^4 Pa, gap de 3 mm et une tension de 6 kV_{cc}.

La figure 3.1 présente les mesures de tension (en noir) et de courant (en bleu) dans une décharge de type iDBD en NH_3 pur, pour une pression p de 10^4 Pa et un gap de 3 mm, correspondant à une distance inter-électrodes d_{ie} de 5 mm. Ces courbes décrivent trois aspects temporels typiques que l'on observe également pour d'autres conditions paramétriques telles que la tension appliquée, la pression ou encore le gap. Le premier aspect concerne la périodicité des transitions de tension, positives comme négatives, qui surviennent à chaque demi-période ($T_{/2} = 125$ μs pour une fréquence de travail fixée à 4 kHz). Chacune de ces transitions se

caractérisent par une variation de tension qui tend asymptotiquement vers la valeur consigne associée. Afin de distinguer ces transitions, est nommée transition négative (abr. NT pour *negative transition*) la tension appliquée à l'électrode supérieure lorsque celle-ci est décroissante (sur la figure 3.1 de +3 kV à -3 kV pour NT) et transition positive (abr. PT pour *positive transition*) lorsque cette tension augmente. Une décharge survient alors toutes les demi-périodes, c'est-à-dire à chaque NT et PT. Le second aspect est relatif au temps nécessaire pour que la tension appliquée atteigne approximativement la tension consigne au cours de chaque transition. Pour les deux transitions tracées sur la figure 3.1, la tension mesurée approche plus de 95 % de sa valeur consigne en approximativement 1 μ s. Enfin, le troisième et dernier aspect concerne la durée de la décharge.

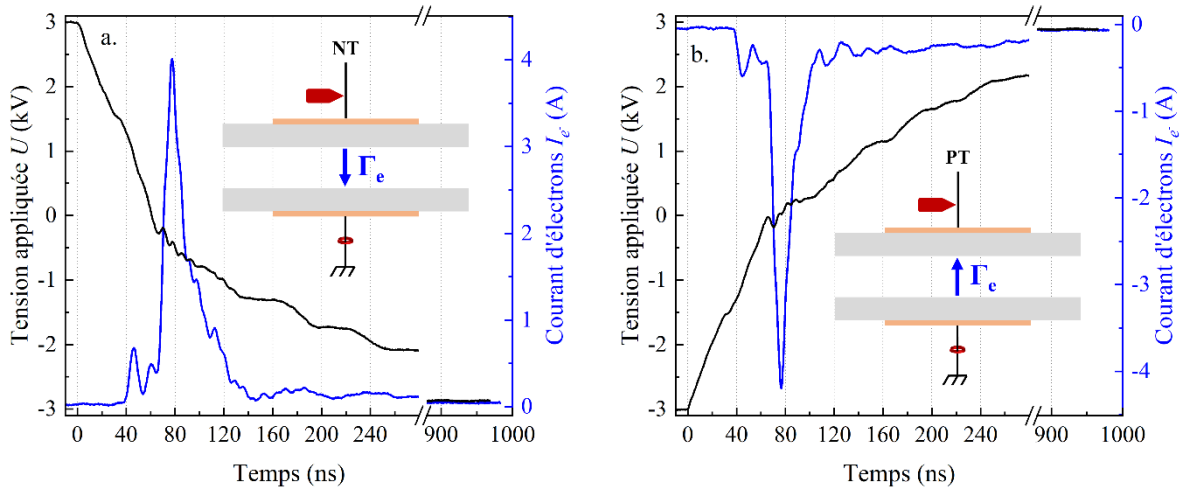


Figure 3.2 : Fenêtre temporelle sur la première microseconde autour des variations principales du courant mesuré durant chaque type de transition, (a) NT et (b) PT, avec une césure de 280 à 880 ns. Le début de toutes les variations de tension (NT et PT) est associé à un temps $t_0 = 0$ ns. Sur chacun des graphes, la flèche bleue dans le schéma de la cellule iDBD représente la direction du flux global d'électrons Γ_e dans l'espace inter-diélectriques. Mesures faites en NH_3 pur, pression de 10^4 Pa, gap de 3 mm et une tension de 6 kV_{cc} .

Pour illustrer ce troisième aspect temporel, la figure 3.2 se focalise sur le début des transitions NT et PT de la figure 3.1 avec les variations principales de courant (en bleu). On remarque que la décharge se produit sur une échelle de temps caractéristique d'environ 100 ns, avec un temps de montée inférieur à 10 ns, quelle que soit la transition considérée. Or, sur cette échelle de temps, les ions peuvent raisonnablement être considérés comme lents voire « immobiles » comparativement aux électrons dont la masse est au moins 10^3 fois plus faible, comme discuté dans le chapitre 1 à l'aide de la pulsation plasma ω_{pj} donnée par la relation de Langmuir (cf. équation 1.1, p. 13). Ainsi, le courant mesuré sur cette échelle de temps ne peut refléter que la dynamique des électrons durant la décharge. On le dénomme alors courant d'électrons, noté I_e . De plus, le signe de celui-ci informe sur le sens du flux global d'électrons Γ_e . Avec un courant I_e mesuré positivement durant NT, le flux Γ_e est donc orienté du diélectrique supérieur vers le diélectrique inférieur, comme l'indique la flèche bleue sur la figure 3.2a. Sur cette base, il est intéressant de noter alors que la partie supérieure agit comme une cathode lors de NT, de laquelle s'éloignent les électrons pendant la décharge.

Par la suite et afin de simplifier la présentation des résultats, seule la transition négative NT du régime iDBD sera commentée dans les sous-sections à venir. A noter que les résultats et interprétations concernant la transition positive PT sont similaires (*cf.* Annexe 1, p. 185).

Dans le cadre d'éventuels traitements de surface, une première approche est de favoriser la réactivité du plasma en augmentant U . La puissance déposée dans le milieu est attendue plus élevée, se traduisant par une augmentation de la densité de courant. La sous-section suivante propose alors d'étudier ce comportement de la décharge iDBD en fonction de la tension appliquée U .

3.1.2. Influence de la tension appliquée U sur les caractéristiques $U(t)$ et $I_e(t)$

L'étude en fonction de la tension appliquée U a été menée sur une gamme allant de 3 à 8 kV_{cc}. Tous les autres paramètres, notamment la pression ($p = 10^4$ Pa), la distance inter-électrodes ($d_{ie} = 5$ mm) ainsi que le gap ($g = 3$ mm), ont été maintenus constants. Pour chaque condition de tension U les mesures ont été effectuées systématiquement pour les deux transitions NT et PT. Toutefois et comme annoncé précédemment, seuls les résultats issus de NT sont présentés et discutés dans cette sous-section.

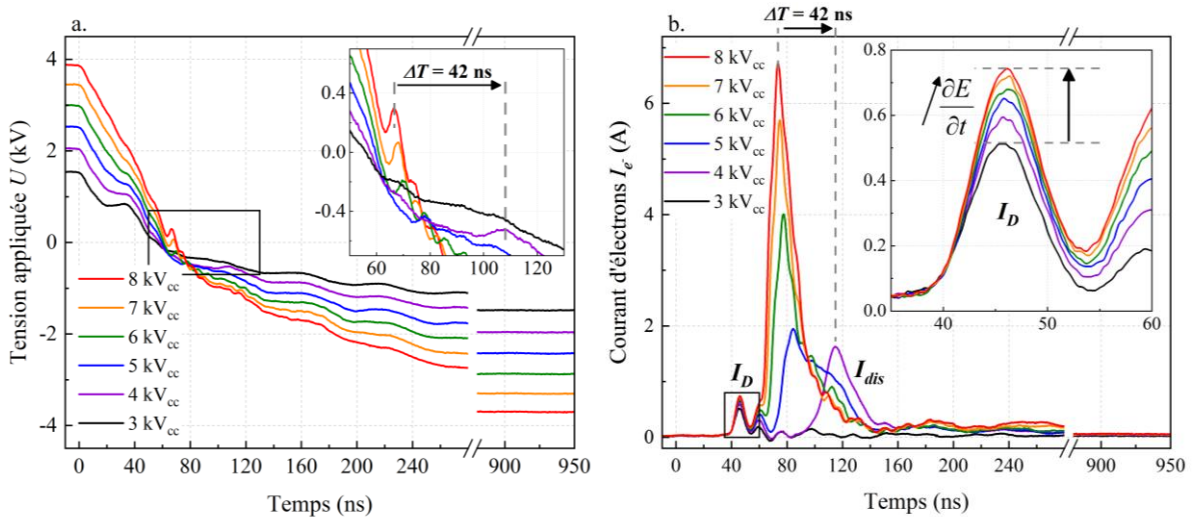


Figure 3.3 : Evolution temporelle de (a) la tension mesurée $U(t)$ et (b) le courant d'électrons correspondants $I_e(t)$ pour les six conditions étudiées, de 3 kV_{cc} (en noir) à 8 kV_{cc} (en rouge), autour de la transition négative NT avec une césure de 280 à 880 ns. Le temps $t_0 = 0$ ns est défini comme étant le début de NT, correspondant aux premières variations de tension observées. Mesures faites en NH_3 pur, à 10^4 Pa et $g = 3$ mm.

La figure 3.3 introduit les variations temporelles de la tension appliquée U et du courant I_e au cours de la transition négative NT pour chacune des six conditions étudiées : 3, 4, 5, 6, 7 et 8 kV_{cc}. Dans un premier temps, la figure 3.3a montre qu'à mesure que la tension appliquée est grande, la chute de tension ($\frac{dU}{dt}$) ayant lieu au tout début de NT (entre $t_0 = 0$ ns et $t_0 + 40$ ns) est de plus en plus rapide. En effet, la variation de tension évolue d'environ $-20 \text{ V}\cdot\text{ns}^{-1}$ à $-55 \text{ V}\cdot\text{ns}^{-1}$ pour les conditions 3 et 8 kV_{cc} respectivement. A noter que cette augmentation de $\frac{dU}{dt}$ est inhérente à notre circuit d'alimentation puisque son impédance propre est considérée comme invariante. Par ailleurs, l'insert de la figure 3.3 expose une variation significative et opposée à

l'évolution attendue de la tension appliquée durant NT pour chaque condition de tension où l'amorçage de la décharge se produit, *i.e.* pour des conditions ici strictement supérieures à 3 kV_{cc}. Ainsi, cette variation opposée semble être conséquente à l'allumage de la décharge elle-même. En effet, les générateurs de puissance utilisés pour alimenter la cellule iDBD sont intrinsèquement limités en puissance (1200 W_{max} chacun). A paramètres opératoires fixés ces derniers ont pour rôle de charger leur banc de capacités internes. Dès lors, au moment où la décharge se réamorce (écoulement de charges), le générateur impliqué à la transition (PT ou NT) subit momentanément une chute de sa tension de charge puisque ce dernier n'est pas capable sur de telles périodes courtes de compenser la perte de charges. Dans le cas présent cette limitation intrinsèque à nos générateurs qui induit cette variation opposée en tension est un bon indicateur pour déterminer le réamorçage de chaque décharge. En effet, comparativement à la figure 3.3b où sont regroupées les mesures du courant d'électrons I_e relatives aux conditions de tension étudiées, la variation de tension opposée est temporellement associée aux variations significatives de I_e pour les conditions allant de 4 à 8 kV_{cc}. Ainsi, les deux figures figure 3.3a et figure 3.3b décrivent les mêmes ΔT entre les pics de variations opposées de U et entre les maxima de I_e , avec par exemple $\Delta T = 42$ ns entre les conditions 4 et 8 kV_{cc}. En plus de cette dépendance temporelle, la figure 3.3 montre une diminution du maximum de I_e atteint à mesure que la tension appliquée U crête-à-crête est faible, passant d'environ 6.7 à 1.6 A pour 8 et 4 kV_{cc} respectivement. Concernant la condition à 3 kV_{cc}, le courant mesuré I_e demeure relativement faible puisque les conditions requises à l'amorçage de la décharge ne sont pas atteintes. Dans ce dernier cas, ce comportement va de pair avec l'absence de variation opposée de U . De plus, ces comportements électriques, autant temporellement qu'en terme d'amplitude, indiquent qu'une composante du courant notée I_D sur la figure 3.3b survient toujours au même temps $t_0 + 40$ ns, quelle que soit la tension appliquée. L'amplitude de ce courant I_D augmente légèrement de 0.5 à plus de 0.7 A pour 3 à 8 kV_{cc} respectivement, comme le montre l'insert de la figure 3.3b. Il est à noter que cette tendance inclut également la condition à 3 kV_{cc}, condition pour laquelle la décharge ne s'amorce pas. Ainsi, cette composante quasi-invariante temporellement de I_e se distingue de celle induite par la décharge qui est alors notée I_{dis} (pour *discharge current*).

Pour approfondir et mieux appréhender la source de ces composantes, I_D et I_{dis} , l'équation de Maxwell-Ampere est introduite selon la relation suivante :

$$\overrightarrow{rot} \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \mathbf{j}_C = \mu_0 (\mathbf{j}_D + \mathbf{j}_C) \quad \text{Équation 3.1}$$

où $\mathbf{B}$ est le vecteur de champ magnétique, $\mathbf{E}$ le vecteur de champ électrique, μ_0 et ϵ_0 sont respectivement la perméabilité et la permittivité du vide, $\mathbf{j}_D$ le vecteur densité de courant de déplacement induit par la variation temporelle de $\mathbf{E}$ et $\mathbf{j}_C$ le vecteur densité de courant de conduction induit par un écoulement de charge.

Puisque l'amplitude de I_D varie proportionnellement à $\frac{dU}{dt}$ et donc proportionnellement au champ électrique induit $\mathbf{E}$, alors I_D sur la figure 3.3b peut être associée au premier terme de l'équation 3.1 qui décrit un courant dit de déplacement, donc capacitif. Concernant le deuxième terme de l'équation 3.1, il correspond pour sa part à un courant de conduction que l'on note I_C . Ainsi, le courant de décharge I_{dis} sur la figure 3.3b est la somme de $I_D + I_C$, dont la composante majoritaire est le courant I_C .

Finalement, cette sous-section énonce les descriptions de base qui peuvent être faites sur le courant de déplacement I_D et le courant de décharge I_{dis} . D'un côté, elle met en évidence le caractère invariant temporellement et l'augmentation en amplitude de I_D avec la tension appliquée. De l'autre, elle expose la difficulté à amorcer la décharge pour de faibles tensions appliquées, avec un I_{dis} qui diminue en amplitude et se décale vers des temps longs.

Toutefois, il est inenvisageable de se satisfaire d'une unique étude en fonction de la tension U pour décrire la dynamique de la décharge. Parmi d'autres possibilités d'études, l'effet de la pression au sein du réacteur est bien évidemment à considérer et étudier. Cette dernière est censée conditionner fortement la physique de la décharge, notamment en raison de son influence sur le taux de collisions et le libre parcours moyen des espèces. Il en résulte des conditions d'amorçage spécifiques comme décrites par les courbes de Paschen en fonction du produit $p \times d_{ie}$, bien connues. Ainsi, la sous-section suivante aborde l'étude des caractéristiques électriques en fonction de la pression.

3.1.3. Influence de la pression sur les caractéristiques $U(t)$ et $I_e(t)$

L'étude de l'influence de la pression en gaz d'ammoniac pur p a été réalisée sur une gamme comprise entre 0.8 et 2.0×10^4 Pa. Suivant le même principe opératoire que précédemment, tous les autres paramètres ont été maintenus constants avec cette fois-ci une tension appliquée U de 6 kV_{cc} et un gap g de 3 mm .

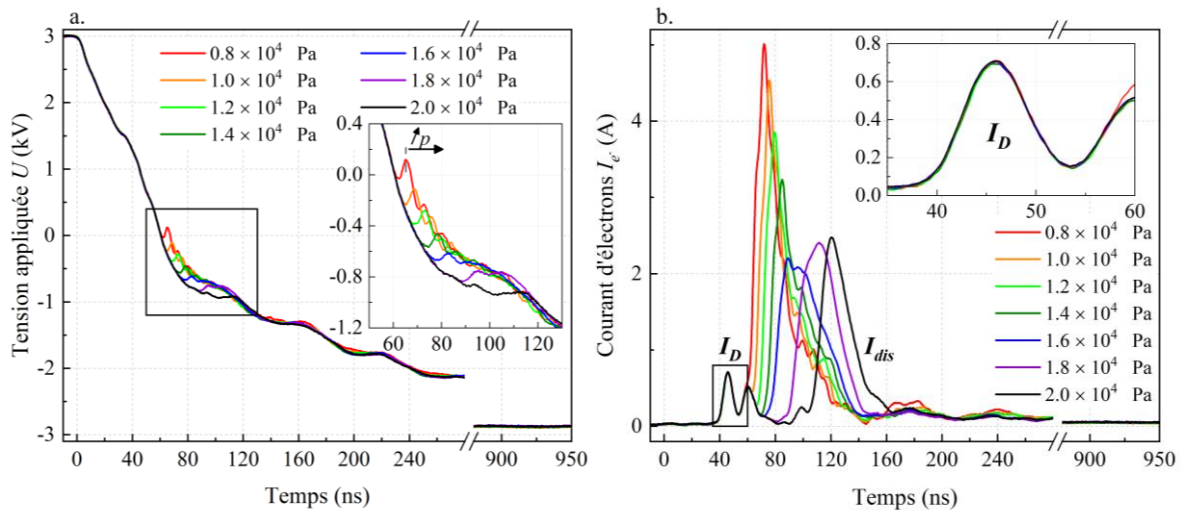


Figure 3.4 : Evolution temporelle de (a) la tension mesurée $U(t)$ et (b) du courant d'électrons $I_e(t)$ associés aux sept conditions de pression étudiées, de 0.8 (en rouge) à 2.0×10^4 Pa (en noir), autour de la transition négative NT, avec une césure de 280 à 880 ns. Pareillement, le temps $t_0 = 0$ ns est défini comme étant le début de NT correspondant aux premières variations de tension observées. Mesures faites en NH_3 pur, à 6 kV_{cc} et 3 mm de g .

Les mesures de tension au cours du temps durant NT sont présentées en figure 3.4a pour chacune des sept conditions de pression étudiées : $0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0 \times 10^4$ Pa. Comme le montre cette figure 3.4a, la variation de tension au cours du temps $\frac{dU}{dt}$ est similaire pour toutes les conditions, en début et comme en fin de transition. En revanche, entre 50 et 130 ns, une variation opposée de la tension est observée, comme mis en avant par l'insert de la figure 3.4a. Elle correspond une fois de plus à la réponse du générateur, conséquente à la

décharge qui est elle-même dépendante des conditions plasmas, en particulier ici de p au sein de la cellule iDBD. Comme observé sur l'insert de la figure 3.4a, cette variation opposée de U survient de plus en plus tard à mesure que la pression augmente. De plus et en comparaison avec la figure 3.4b, les délais entre chaque mesure du courant de décharge I_{dis} correspondent parfaitement à ceux observés sur la variation opposée de U en fonction de p . En couplant ces observations faites sur la mesure de la tension et du courant, il en ressort que le réamorçage de la décharge nécessite une différence de potentiel ΔU plus grande par rapport à la tension initiale $U(t_0)$, ici + 3 kV, à mesure que la pression p augmente. Nécessairement cette condition sur l'augmentation de ΔU est atteinte pour des temps de plus en plus longs, avec des valeurs de ΔU passant de 3.0 à 3.9 kV pour des pressions variant de 0.8 à 2.0×10^4 Pa. Ce comportement rappelle évidemment celui décrit par l'évolution des courbes de Paschen, dans ce cas sur la partie croissante du potentiel d'amorçage en fonction de $p \times d_{ie}$, relation empirique basée sur la physique des décharges lumineuses (cf. figure 1.12, p. 25). En outre, la figure 3.4b expose une diminution de I_{dis} en amplitude à mesure que la pression augmente jusqu'à 1.6×10^4 Pa. Au-delà de cette pression, une légère augmentation de l'amplitude de I_{dis} est mesurée. Ce comportement non-monotone de l'évolution de l'amplitude de I_{dis} met en évidence un changement du régime de décharge. Ce changement de régime sera identifié dans les sections suivantes, en particulier en sous-section 3.2.3 (p. 82).

Enfin, la composante du courant temporellement invariante I_D est quant à elle constante en amplitude sur l'ensemble des conditions de pression explorées. Cette constance est bien en accord avec la définition de I_D donnée précédemment par la relation de Maxwell-Ampère (cf. équation 3.1). En effet, la variation de la tension $\frac{dU}{dt}$ est strictement identique avant l'allumage de la décharge, quelle que soit la pression. Par conséquent, celle de $\frac{\partial E}{\partial t}$ induite l'est également. Comme attendu, la pression n'exerce donc aucune influence sur le courant I_D et donc sur l'état de charge de la cellule iDBD, *i.e.* sa capacité en régime quasi-stationnaire.

En somme, cet ensemble de données électriques met en avant une relation entre le courant de décharge I_{dis} et les conditions de pression étudiées (de 0.8 à 2.0×10^4 Pa.), similaire au comportement décrit par la loi de Paschen (cf. figure 1.12, p. 25). Cette dernière souligne également que le gap g est bien évidemment un paramètre prépondérant au mécanisme de claquage du gaz. La sous-section suivante concerne donc l'étude de l'influence de g sur les mesures électriques de la décharge.

3.1.4. Influence du gap sur les caractéristiques $U(t)$ et $I_e(t)$

Pour compléter notre étude, l'influence du gap g a été investiguée sur un intervalle de distance allant de 3 à 9 mm, strictement correspondant aux distances inter-électrodes d_{ie} de 5, 7, 9 et 11 mm. De nouveau, tous les autres paramètres ont été maintenus constants, avec une tension U appliquée de 6 kV_{cc} et une pression p de 10^4 Pa en NH₃ pur.

La figure 3.5a permet de comparer les variations de tension $U(t)$ mesurées à l'électrode supérieure pour chacune des conditions de gap g étudiées : 3, 5, 7 et 9 mm. Avec U fixée à 6 kV_{cc}, sa variation mesurée au cours du temps $\frac{dU}{dt}$ est strictement identique pour toutes les conditions de g avant et après la décharge, soit en dehors de l'insert de la figure 3.5a. Il est à noter qu'une fois de plus le délai correspondant au décalage temporel entre les variations opposées de U se retrouve également entre les maxima de courant d'électrons I_e . Comme

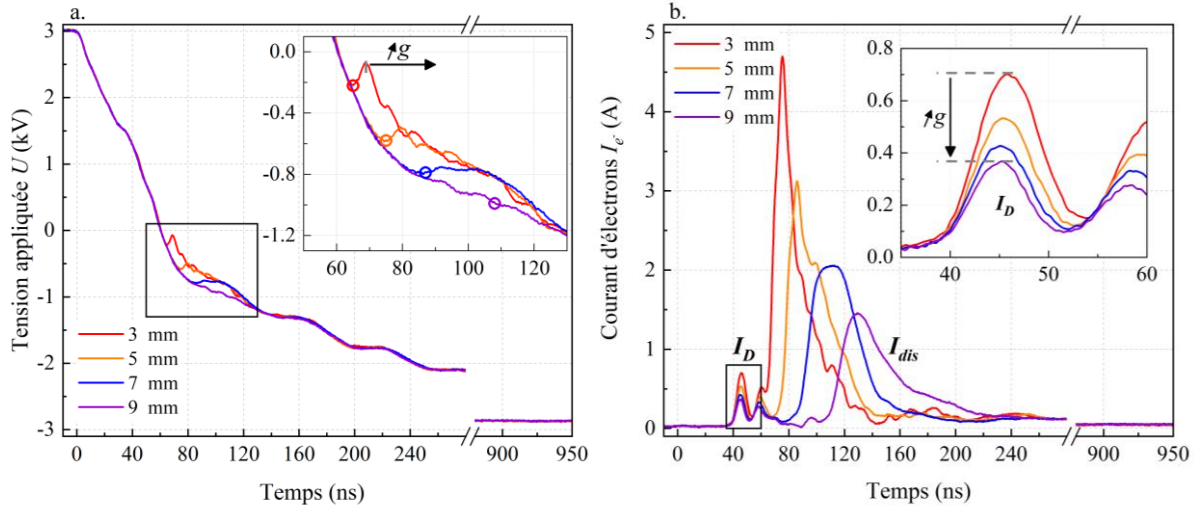


Figure 3.5 : Evolution temporelle de (a) la tension appliquée $U(t)$ et (b) du courant d'électrons $I_e(t)$ associés aux quatre conditions de gap étudiées, de 3 (en rouge) à 9 mm (en violet), autour de la transition négative NT, avec une césure de 280 à 880 ns. Pareillement, le temps $t_0 = 0$ ns est défini comme étant le début de NT, correspondant aux premières variations de tension observées. Mesures faites en NH_3 pur, à 10^4 Pa et à 6 kV_{cc}.

attendu vis-à-vis du produit $p \times d_{ie}$, l'augmentation du gap à pression fixe entraîne *de facto* les mêmes conséquences que celles présentées dans la sous-section précédente. Autrement dit l'augmentation de ce produit engendre la mise en place d'une décharge aux temps longs et nécessite obligatoirement une différence de potentiel ΔU plus importante. Plus précisément cette évolution en fonction de g , soit du produit $p \times d_{ie}$ à p fixée, varie avec des valeurs de ΔU allant de 3.2 à 4.0 kV pour g variant de 3 à 9 mm.

Pour finir, l'insert de la figure 3.5b met en avant la composante invariante temporelle qu'est le courant I_D . Ce dernier diminue en amplitude, variant d'environ 0.70 à 0.38 pour des variations de g allant de 3 à 9 mm respectivement. En augmentant le gap g (soit d_{ie}) à même $U(t)$ avant la décharge, la variation de la grandeur $\frac{\partial E}{\partial t}$ au sein de la cellule iDBD diminue nécessairement. Cette diminution implique par conséquent une diminution de I_D , ce qui est en accord avec les mesures de courant réalisées.

Ce bon accord entre I_D et l'inverse de g se confirme également avec la figure 3.6 qui représente l'évolution de I_D en fonction de l'inverse de d_{ie} . Il est à noter que la variation du tracé semble linéaire (malgré qu'il n'y ait que 4 points). En effet, l'existence d'une relation linéaire entre le courant I_D intégré et l'inverse de la distance inter-électrodes à tension fixée est cohérente au regard de la relation entre la densité de charges accumulées aux bornes d'un condensateur et l'inverse de la distance inter-électrodes (*cf.* équation 2.6, p. 47). Ce constat renforce le fait que la cellule iDBD présente également les caractéristiques d'un condensateur classique au moins durant la post-décharge temporelle, avec une capacité intrinsèque qui dépend de sa géométrie, ici d_{ie} en géométrie plane.

En somme, l'étude électrique en fonction des différents paramètres expérimentaux a permis

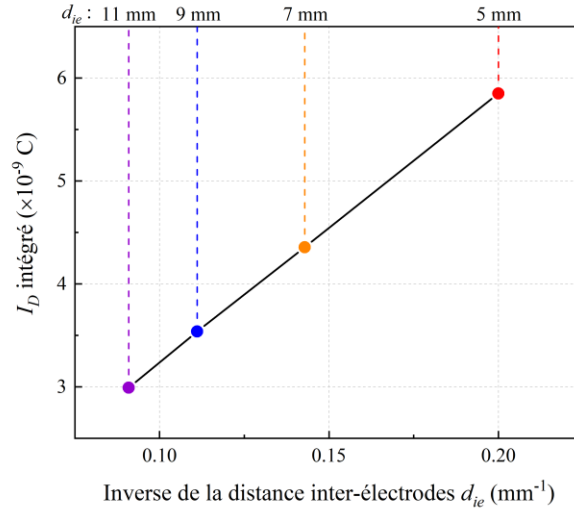


Figure 3.6. : Intégrale de la première impulsion de I_D , entre $t = 40$ et $50 \mu\text{s}$ avant la mesure de I_{dis} , comme observé sur la figure 3.5b, tracée en fonction de l'inverse de la distance inter-électrodes d_{ie} . Pour faciliter la lecture, les valeurs de d_{ie} correspondantes sont indiquées selon le même code couleur.

d'identifier les diverses variations observées avec $U(t)$ et $I_e(t)$ et de les corrélérer avec les conditions de décharge iDBD. De plus, le profil de I_{dis} permet d'ores et déjà de supposer que la décharge iDBD en NH_3 étudiée ici n'est probablement pas filamentaire [66] (cf. sous-section 1.2.1.1, p. 13). Toutefois, il ne permet pas de distinguer le régime diffus à celui auto-organisé. Pour lever cette incertitude, la décharge iDBD a également été étudiée par imagerie rapide, objet de la prochaine partie.

3.2. Etude de l'établissement de la décharge par imagerie rapide

Les données qui seront discutées pour cette partie 3.2 ont été acquises à l'aide d'une caméra rapide de type iCCD (cf. sous-section 2.1.2.2, p. 40), résolues temporellement et, *ipso facto*, spatialement. Dans un premier temps, une description générale des observations typiques de la décharge est présentée dans la première sous-section. Chacune des sous-sections suivantes, nommées d'après le paramètre opératoire étudié, traitera méthodiquement des résultats obtenus en fournissant d'abord une description spatiale de la décharge une fois établie, puis une analyse spatio-temporelle exposant son établissement.

3.2.1. Observations et descriptions générales de la décharge iDBD

Avant d'aborder l'étude comparative en fonction des différents paramètres tels que la tension appliquée U , la pression p en ammoniac et le gap g , des conditions opératoires prises comme références permettent une première description de la décharge après son établissement, ici pour NT. L'objectif est d'introduire des observations générales et de clarifier le type de régime qui décrit les décharges impulsionnelles mises en œuvre ici.

La figure 3.7a introduit la distribution spatiale de l'intensité lumineuse d'une décharge d'ammoniac pur, à une pression p de 10^4 Pa, avec une tension appliquée U de 8 kV_{cc} et $g = 3 \text{ mm}$ lors de mesures au cours de NT. Cette figure résulte de l'intégration de la lumière émise par la décharge avec une porte d'intégration de 1 ns après que cette dernière s'est établie

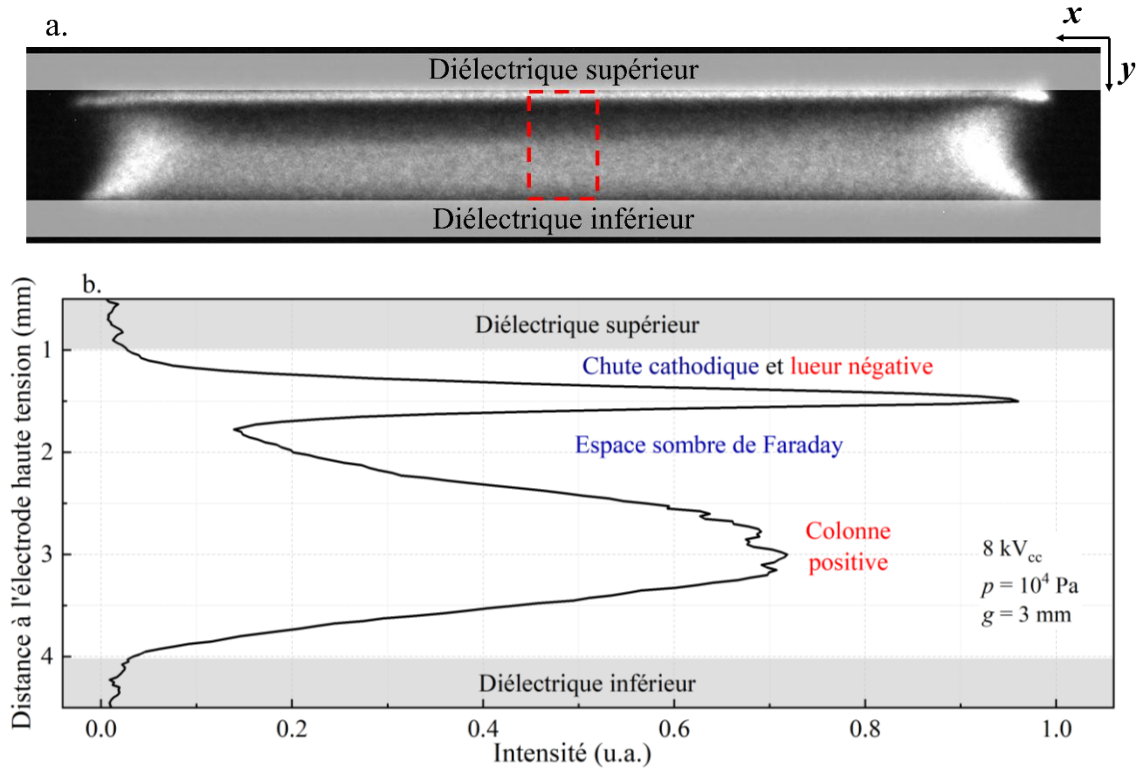


Figure 3.7 : (a) Image de la décharge iDBD en ammoniac pur, intégrant 1 ns d'émission après que celle-ci s'est établie, à $t_0 + 80 \text{ ns}$ durant la NT. (b) Distribution de l'intensité lumineuse normalisée le long de l'axe y et intégrée sur 2 mm autour du centre, comme indiqué par le rectangle rouge sur (a). Les zones grisées schématisent l'emplacement des deux diélectriques solides, dont l'épaisseur est de 1 mm. Mesures faites à 10^4 Pa , 8 kV_{cc} et 3 mm de gap g.

dans l'espace inter-diélectriques, ici pour $t_0 + 80 \text{ ns}$. Suivant l'axe x, la décharge apparaît globalement fortement homogène (ou diffuse). En plus de cet aspect diffus, l'émission lumineuse s'étend longitudinalement sur une dimension excédant celle des électrodes de cuivre carrées. En d'autres termes, compte tenu de la symétrie carrée de notre cellule iDBD, la décharge s'étend sur la totalité de la géométrie des électrodes de cuivre. Ainsi, puisque la dimension des électrodes limite le développement longitudinal de la décharge, cela conduit à l'apparition de surintensités lumineuses induites par des effets de bord.

De plus, la distribution transversale selon l'axe y de l'intensité lumineuse forme trois zones distinctes. Du diélectrique supérieur vers celui inférieur, une première zone fine et lumineuse se discerne, suivie d'un espace sombre puis d'une large région lumineuse. La figure 3.7b reporte la variation de l'intensité lumineuse centrée sur la cellule iDBD et intégrée le long de l'axe x sur une distance de 2 mm (cf. rectangle rouge de la figure 3.7a). Cette figure montre que la zone lumineuse la plus fine est plus intense en amplitude que la zone lumineuse la plus large. Ce profil d'intensité peut rappeler celui que l'on observe dans une décharge de type diode. Les différentes régions de cette dernière ont été sujettes à de nombreuses études. Par ailleurs, un même parallèle a également été réalisé pour certaines décharges de type DBD en régime sinusoïdale, plus ou moins proche de la pression atmosphérique avec des gaz comme He, Ne ou encore des mélanges gazeux qualifiés de mélange Penning (cf. sous-section 1.2.1.2, p. 14) comme Ar:NH_3 , He:N_2 [50, 59, 63, 85–88]. Ainsi, et par analogie, la plus petite et lumineuse zone serait attribuée à la chute cathodique et leur négative, suivie de l'espace sombre de

Faraday puis d'une colonne positive située au plus proche du diélectrique inférieur, l'anode dans le cas présent. Il est intéressant de noter que les mesures d'imagerie réalisées durant PT montrent une émission lumineuse dont la distribution est tout à fait symétrique par rapport à l'axe x passant par le centre de la cellule iDBD. Cette description phénoménologique conforte certaines observations faites à partir des mesures de courant, notamment celles à propos de la direction du flux global d'électrons (*cf.* section 3.1.1, p. 65). Dans le cas de NT, le flux global d'électrons est bien orienté du diélectrique supérieur vers le diélectrique inférieur (voir Γ_e sur la figure 3.2a, p. 66). Ces observations tendent à classer cette décharge impulsionnelle sub-atmosphérique d'ammoniac pur en tant que décharge diffuse. En somme, une fois la décharge impulsionnelle de type iDBD établie en gaz d'ammoniac pur, cette dernière présente des caractéristiques phénoménologiques qui sont similaires à la catégorie des décharges luminescentes normales. Avec ces considérations posées, le paragraphe suivant propose d'étudier le développement spatio-temporel de la décharge pour ces mêmes conditions de référence.

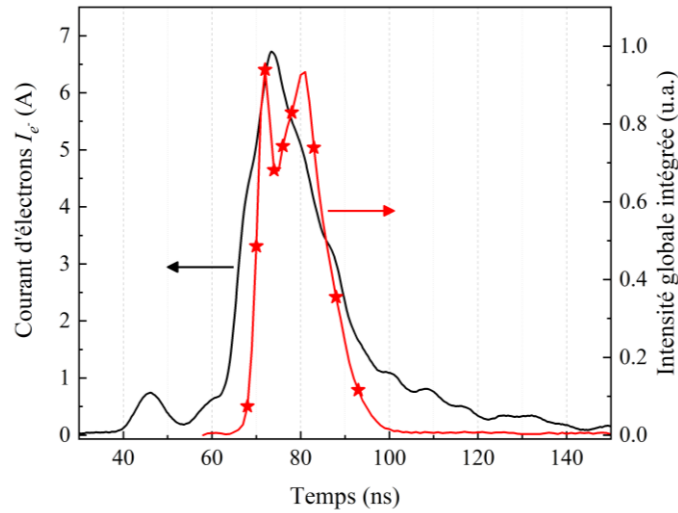


Figure 3.8 : Comparaison de l'évolution du courant d'électrons I_e (en noir) avec celle de l'intensité de la décharge (en rouge) intégrée sur l'ensemble de la zone de 2mm autour du centre de la cellule, comme indiqué par le rectangle rouge sur la figure 3.7. Les symboles en étoiles indiquent les temps sélectionnés pour illustrer la dynamique de la décharge avec la figure 3.9.

Afin d'étudier le développement de la décharge dans l'espace inter-diélectriques, plusieurs photographies ont été acquises avec la caméra rapide iCCD réglée sur une porte d'intégration de 1 ns pour différents temps de mesure. Ces images, compilées pour certaines dans la figure 3.9, ont été synchronisées avec les caractéristiques électriques (tension et courant mesurés) *a posteriori*. Pour ce faire, le maximum de courant a été associé à l'instant où de la lumière est émise d'un diélectrique à un autre qui correspond au maximum d'intensité lumineuse. En effet, la figure 3.8 qui présente la comparaison de la variation de l'intensité globale intégrée dans l'ensemble de cette zone encadrée par le rectangle rouge (*cf.* figure 3.7a) avec la variation du courant I_{dis} mesurée montre une bonne corrélation entre ces deux variables.

Compte-tenu des réglages caméra utilisés ici (*cf.* sous-section 2.1.2.2, p. 40), les premières lueurs émises par la décharge sont observées au plus proche du diélectrique

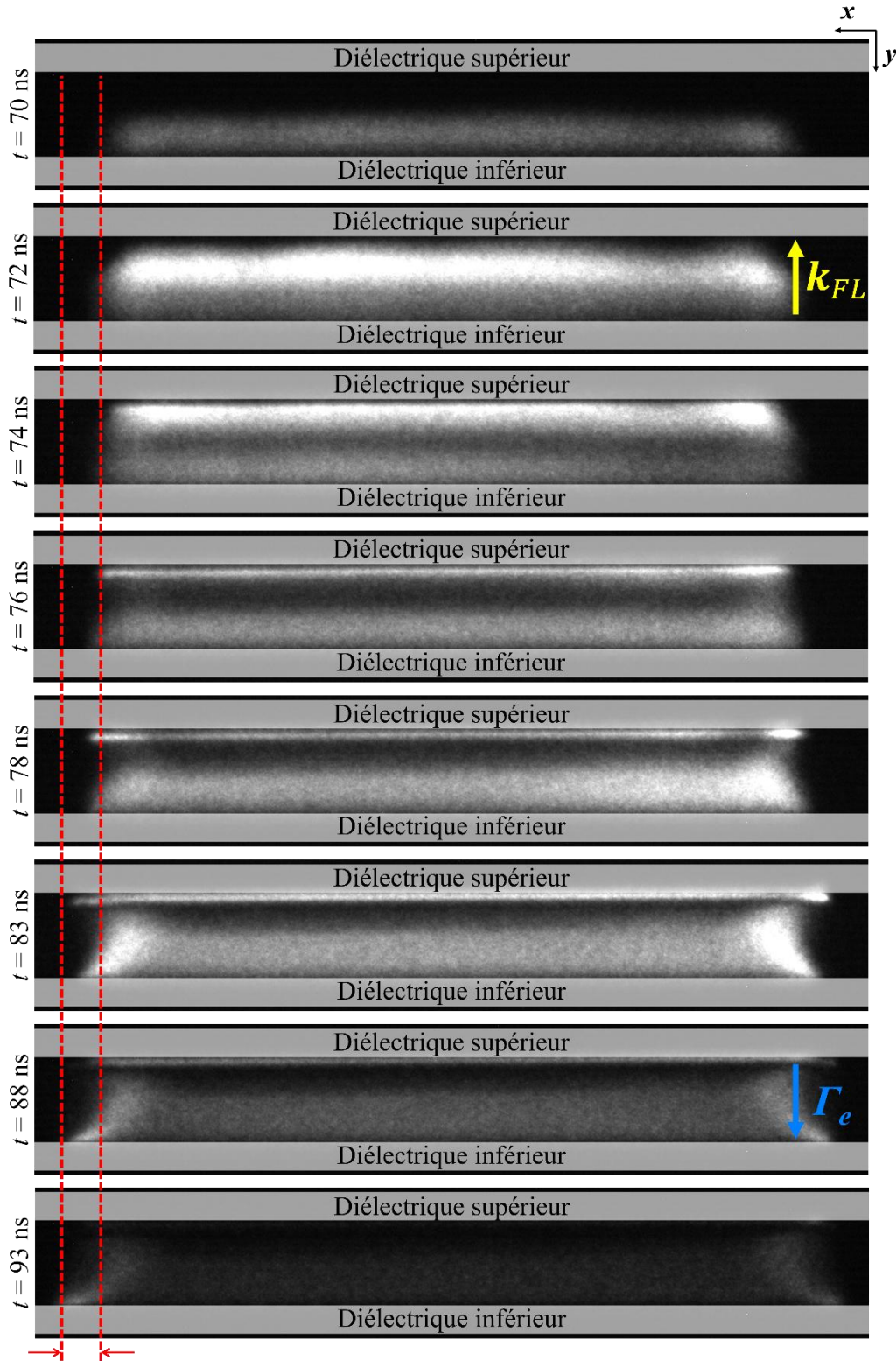


Figure 3.9. : Images de la décharge iDBD en ammoniac pur, intégrant 1 ns d'émission à différents instants de son développement durant la NT ($t_0 + 70, 72, 74, 76, 78, 80, 85$ et 90 ns, annotés à gauche). Les zones grisées schématisent l'emplacement des deux diélectriques solides, chacun épais de 1 mm. L'expansion longitudinale (le long de l'axe x) est soulignée par l'écart délimité par les traits rouges discontinus l'axe x . Des flèches de couleur indiquent, en jaune, la direction de propagation du front lumineux (FL) et en bleu celle du flux d'électrons. Mesures faites à 10^4 Pa, 8 kV_{cc} et 3 mm de g.

inférieur, correspondant au cas présent à $t_0 + 68$ ns après le début de NT à t_0 . Très peu visible sur l'image et pour éviter de saturer les prochaines, seules les images à $t_0 + 70$ ns et plus sont montrées sur la figure 3.9. Celles-ci dénotent tout de même de l'antériorité du phénomène avec de premières variations d'intensité survenant *a priori* avant $t_0 + 70$ ns, au plus proche de la surface du diélectrique inférieur qui joue un rôle anodique durant NT, comme cela a été mentionné précédemment. A $t_0 + 72$ ns, il est crucial de remarquer que la zone lumineuse observée à $t_0 + 70$ ns proche de l'anode semble subsister en intensité alors même que la zone proche de la cathode devient fortement lumineuse. Ce comportement particulier est précisé en fin de cette sous-section. En outre, ces variations spatiales d'intensité lumineuse forment un front de lumière (FL) qui est défini comme étant la frontière supérieure de la zone la plus lumineuse du côté cathodique. Ce front FL se propage sur les 3 mm de gap en moins de 6 ns en direction du diélectrique supérieur dont le rôle est celui d'une cathode, dans la direction opposée à celle de Γ_e . Avec une vitesse moyenne avoisinant 0.5 mm.ns^{-1} (équivalent à $0.5 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$), FL atteint finalement la proximité de la surface du diélectrique supérieur à environ $t_0 + 74$ ns. A partir de ce temps $t_0 + 74$ ns, on peut décomposer le gap g en 3 zones distinctes : un front de lumière FL, un espace sombre et une zone proche de l'anode de plus faible luminosité que FL. Ces 3 zones ont des dimensions spatiales similaires transversalement. Une fois ces 3 zones établies, la partie lumineuse décrite comme FL ne doit plus être considérée comme telle puisqu'un régime stationnaire spatialement selon l'axe y sera atteint. Il en résulte qu'à $t_0 + 76$ ns le profil décrit précédemment (cf. figure 3.7, p. 73) est alors formé, en cohérence avec la direction du flux d'électrons (flèche bleue). A partir de $t_0 + 76$ ns, la répartition des différentes zones lumineuses et sombres ne varie quasiment plus suivant l'axe y . Toutefois, une expansion est alors observée le long de l'axe x avec une longueur délimitée par les traits rouges discontinus sur la figure 3.9 d'un peu plus de 2.4 mm au bord. Cette expansion longitudinale met donc en évidence un processus de transport des électrons parallèlement à l'axe x . Elle s'accompagne d'une surintensité lumineuse aux extrémités, d'autant plus observable à $t_0 + 83$ ns dans la région anodique, modifiant la géométrie des extrémités pour les rendre concaves. Cette surintensité localisée indique la présence d'effets de bord dus aux limites intrinsèques des électrodes de cuivre. Ainsi, l'ensemble de ces observations selon l'axe x semble supposément s'expliquer par l'établissement d'un gradient de pression électrostatique. Il est important de noter que tous les comportements qui sont décrits ici, sont également observables pour PT. Comme mentionné précédemment, la seule différence est que lors de PT la région cathodique se trouve localiser à proximité du diélectrique inférieur et que la région anodique se situe à proximité du diélectrique supérieur. En résumé, deux phases distinctes émergent de ces analyses par caméra. La première est une phase de propagation de FL en direction de la zone cathodique avec un flux d'électrons moyen Γ_e se dirigeant vers la zone anodique, donc en direction opposée. Cette première phase débute dès les premières lueurs observées et localisées dans la région anodique. Elle dure jusqu'à ce que FL traverse l'espace inter-diélectriques et rejoigne la surface du diélectrique supérieur. Dès lors la densité lumineuse intégrée autour du centre est maximale dans la région cathodique. Cela marque la transition entre les deux phases qui est par ailleurs associée au maximum de l'intensité du courant mesuré au cours du temps (cf. figure 3.8, p. 74). La seconde phase correspond alors à une phase d'expansion longitudinale parallèlement aux plans des diélectriques. Cette dernière est alors associée à la chute du courant mesuré I_e .

Pour essayer d'apporter des explications aux prémices de la phase de propagation cathodique, il est intéressant de consulter les travaux de T. Hoder *et al.* [159] concernant l'étude de l'établissement de micro-décharges diffuses dans l'air, à pression atmosphérique, contrôlées

par barrière diélectrique à l'aide d'un diagnostic spectroscopique dénommé *cross-correlation spectroscopy* [159–161]. L'objectif de cette technique a été de résoudre temporellement une mesure optique dite principale qui est résolue spatialement et spectralement, en la comparant de manière corrélative avec une seconde mesure optique dite de synchronisation. Il en résulte des mesures résolues spectralement, spatialement et temporellement avec de bons rapports signal sur bruit. Plus d'informations théoriques et techniques sont consultables dans les références suivantes [160, 162, 163]. Avec cette technique, l'étude menée par T. Hoder *et al.* [159] propose le suivi spatio-temporel de l'évolution des raies d'émission du second système positif ($\lambda = 337.1$ nm) et du premier système négatif ($\lambda = 391.5$ nm) de la molécule de N_2 . Ces raies d'émission sont considérées ici comme des marqueurs des variations de la densité électrique, hypothèse justifiée par la prédominance des réactions de quenching à pression atmosphérique. De leur évolution, ils déduisent une phase supplémentaire précédant celle de la propagation de FL (autrement appelée CDIW pour *cathode-directed ionization wave* dans ces travaux [159]). Durant cette phase supplémentaire, de faibles variations d'intensité sont mesurées à proximité de l'anode et augmentent au cours du temps. Reflétant donc celle de la densité électronique d'après les auteurs, cette augmentation suivrait une croissance exponentielle semblable aux comportements décrits par les mécanismes d'avalanche de Townsend. Ainsi, durant ces premiers instants, l'intensité lumineuse mesurée augmente uniformément dans un volume fini au plus proche de l'anode. Ce n'est qu'au-delà d'une certaine intensité qu'un front lumineux (ou CDIW) se propage en direction de la cathode. Une des hypothèses avancées se base sur l'augmentation de la densité de charges au cours de cette pré-phase de propagation. Ainsi, lorsque la densité d'électrons initiaux produits localement serait suffisante, le champ de charges d'espace alors généré induirait une déformation du champ électrique local. Ce processus mettrait en évidence qu'une densité critique de charges est alors atteinte. Le volume d'ionisation et d'excitation initial doit alors varier pour engendrer en conséquence un déplacement. Cela se traduit par la propagation d'un front en direction de la cathode, lui-même conditionné par la variation au cours du temps de la densité électronique locale dans le gap. En d'autres termes, cette propagation de front observée résulterait d'un déplacement de type « proche en proche » dû à l'expansion de ce volume de production principale d'électrons. Ce mécanisme de production de charges est en bon accord avec l'observation faite précédemment sur les images à $t_0 + 72$ et $t_0 + 74$ ns où la zone lumineuse proche de l'anode subsiste alors que FL progresse. Par ailleurs, la variation de la densité d'électrons aurait également pour conséquence la modification de la distribution du champ électrique dans le milieu. Une autre méthode d'approcher ce phénomène est alors de l'assimiler à un front de potentiel [164]. Il en résulte dans tous les cas que la présence croissante de charges modifie la distribution des équipotentiels dans le milieu. Finalement, cette propagation vers la cathode traduirait l'évolution et l'installation d'une gaine cathodique, plus précisément d'une chute cathodique [50, 63, 87, 165], dans la mesure où notre décharge iDBD une fois établie peut être assimilée à une décharge normale lumineuse, comme proposé sur la figure 3.7, p. 73.

Ainsi, de ces observations générales, la dynamique du front lumineux FL semble refléter les mécanismes d'ionisation à faible dimensionnalité spatiale et temporelle survenant lors l'établissement de ce type de décharge en régime transitoire. Aussi, l'influence de paramètres telle que la tension doit être précisée puisque cette dernière est liée à l'ionisation dans le milieu (*cf.* figure 3.3, p. 67). La sous-section suivante a alors pour but d'éclaircir le lien entre la propagation de FL et la tension U .

3.2.2. Influence de la tension appliquée sur FL

Avant d'aborder les analyses spatio-temporelles de l'établissement et du maintien de la décharge durant NT, un premier paragraphe compare la distribution spatiale de cette dernière après son établissement pour trois conditions de tension. Pour rappel, la tension appliquée est le seul paramètre à varier sur une gamme de 4 à 8 kV_{cc} par pas de 1 kV, les autres paramètres (*i.e.* $p = 10^4$ Pa et $g = 3$ mm) restent constants.

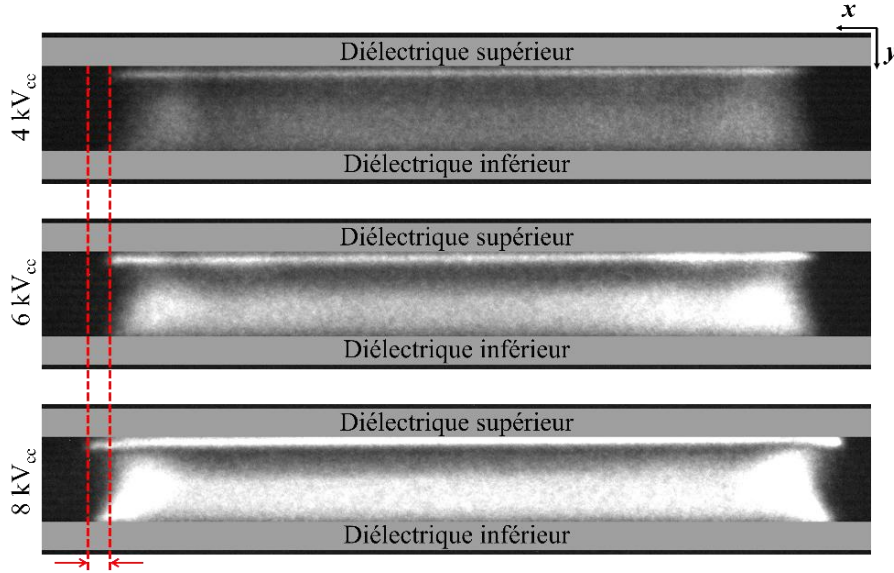


Figure 3.10 : Images de la décharge iDBD en ammoniac pur pour trois conditions de tension appliquées : 4, 6 et 8 kV_{cc}. Ces images, dont l'échelle en nuances de gris est identique, résultent de l'émission de la décharge après son établissement, intégrée pendant 1 ns et accumulée 5000 fois lors de NT. La différence d'expansion longitudinale (le long de l'axe x) est soulignée par l'écart délimité par les traits rouges discontinus. Mesures faites en NH₃ pur, à 10^4 Pa et 3 mm de gap g .

La figure 3.10 présente trois images de la décharge qui s'établit durant NT pour seulement trois conditions de tension appliquée U différentes : 4, 6 et 8 kV_{cc}. Comme précédemment, ces images illustrent l'évolution lumineuse de l'émission globale du plasma mesurée avec une porte d'intégration de 1 ns, correspondant temporellement à respectivement $t_0 + 124$, 86 et 83 ns (*cf.* figure 3.3, p. 67). Comparativement à la condition de référence (8 kV_{cc}) décrite précédemment dans la sous-section 3.2.1, les deux autres conditions à 4 et 6 kV_{cc} exposent des caractéristiques similaires, correspondant donc à des décharges lumineuses normales. Toutefois, l'expansion longitudinale de la décharge observée le long de l'axe x devient de plus en plus grande à mesure que U augmente. En effet, les traits rouges discontinus indiqués sur la figure 3.10 mettent en évidence un écart entre la condition à 4 et celle à 8 kV_{cc}, correspondant ici à environ 1.2 mm selon l'axe x . Cette expansion longitudinale en volume avec l'augmentation de U est de toute évidence liée à l'augmentation du courant I_{dis} mesuré et donc de la densité de charges en volume. Celle-ci provoquerait alors l'augmentation d'un gradient de pression électrostatique allant des bords vers le centre de la décharge dû aux répulsions coulombiennes à l'échelle de λ_D électronique. Il en résulterait alors une force de poussée électrostatique vers les bords de la décharge, entraînant alors les électrons dans cette direction. Par ailleurs, l'intensité lumineuse globale dans l'espace inter-diélectriques augmente d'un

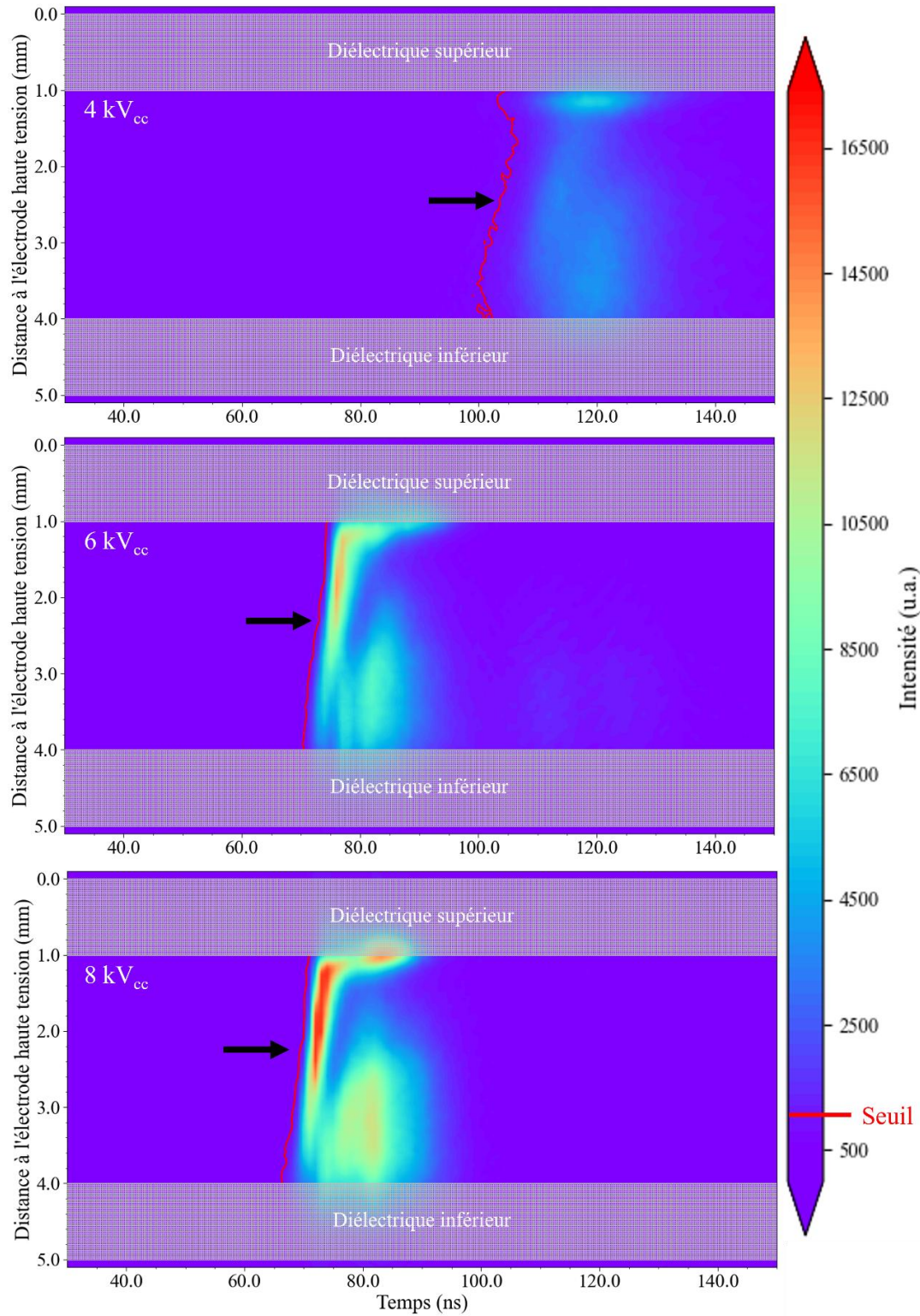


Figure 3.11 : Evolution temporelle du profil transversal de la distribution lumineuse, intégrée sur 2 mm autour du centre de la cellule iDBD à travers le gap, pour trois conditions de tension appliquée : 4, 6 et 8 kV_{cc}. L'échelle des ordonnées est référencée à la surface de l'électrode haute tension. Une échelle linéaire aux couleurs de l'arc-en-ciel croissant (de violet à rouge) est utilisée pour représenter l'évolution de l'intensité lumineuse. Sur cette échelle de couleur est indiqué le niveau seuil fixé à 1.5 du niveau le plus bas (500) pour la détermination de la position de FL. Mesures faites en NH_3 pur à 10^4 Pa et 3 mm de gap g.

facteur de 2.4 entre 4 et 8 kV_{cc}. Ces premières observations indiquent que malgré une grande similitude du profil de la décharge en fonction de la tension, l'intensité lumineuse de cette dernière est toutefois très largement conditionnée par les caractéristiques électriques (cf. figure 3.3, p. 67), donc probablement par des phénomènes spatio-temporels comme FL qu'il est nécessaire d'étudier.

Ainsi et pour les cinq conditions de tension étudiées avec la caméra iCCD rapide, l'évolution temporelle du profil transversal de la distribution spatiale de l'intensité lumineuse a été intégrée sur 2 mm autour du centre le long de l'axe x. La figure 3.11 présente les résultats pour 4, 6 et 8 kV_{cc}. L'emplacement des diélectriques est marqué par les deux zones hachurées en gris. Il est à noter que les mesures de variations d'intensité lumineuse dans ces deux zones résultent de la réflexion de la décharge sur la surface des diélectriques. Globalement, la figure 3.11 synthétise l'ensemble des comportements temporels observés le long de l'axe y qui ont été discutés dans la sous-section précédente avec cette phase de propagation de FL aboutissant au profil typique observé dans les décharges lumineuses normales. Cependant, la condition limite basse à 4 kV_{cc} montre un contraste moins prononcé impliquant un développement de l'espace sombre de Faraday moins discernable comparativement aux conditions de tension supérieures. La figure 3.11 met également en évidence un décalage temporel ΔT d'environ 40 ns entre les intensités maximales atteintes proches de la cathode pour les conditions à 4 et 8 kV_{cc}. Ce délai ΔT est du même ordre de grandeur que celui déterminé sur la figure 3.3b (p. 67) entre les maxima de courant I_{dis} mesurés pour ces deux mêmes conditions. Ce dernier résultat montre qu'une bonne corrélation entre les variations d'intensité lumineuse et celles du courant semble en partie possible du point de vue de leurs évolutions temporelles.

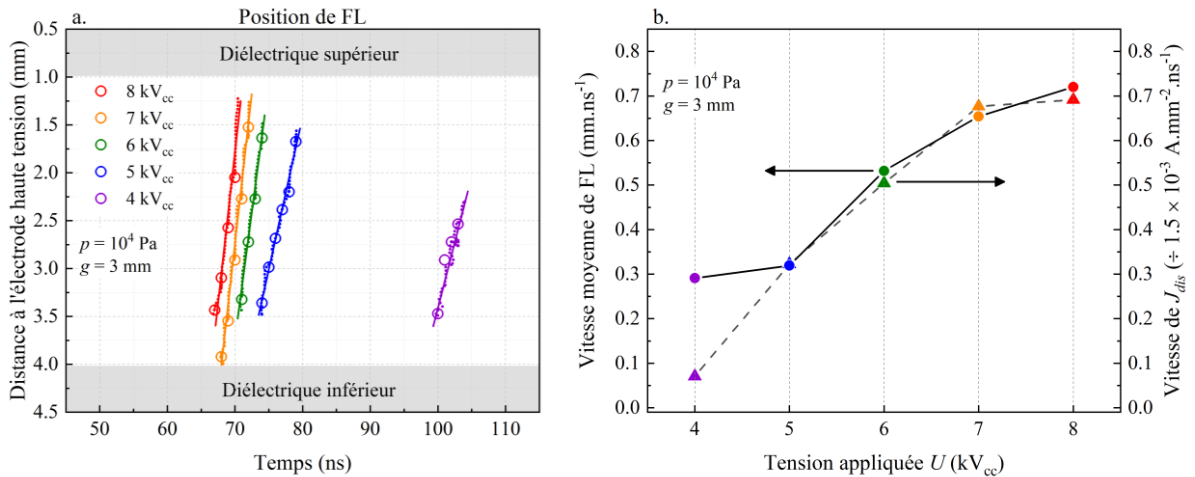


Figure 3.12 : (a) Evolution de la position de FL dans le gap, pour les cinq conditions de tension appliquée durant NT. Les données expérimentales sont tracées en symboles creux. L'interpolation de ces données issues de la figure 3.11 est représentée en nuage de points tandis que l'ajustement linéaire de celles-ci en traits pleins. Ces valeurs de pente permettent de déterminer la vitesse de propagation de FL qui est alors tracée en symboles circulaires en (b). Cette vitesse de FL est comparée avec la vitesse de montée de la densité surfacique du courant J_{dis} , en symboles triangulaires et corrigée par un facteur de proportionnalité de 1.5×10^{-3} . Mesures faites en NH_3 pur à 10^4 Pa et 3 mm de gap g.

La comparaison de l'évolution de la phase de propagation de FL en fonction de la tension peut être plus facilement mise en évidence comme montré en figure 3.12a. Il en ressort que les vitesses moyennes de FL sont différentes en fonction des conditions de tension appliquée. En effet, les valeurs du coefficient directeur pour chaque régression linéaire renseignent sur l'évolution de la vitesse moyenne de propagation de FL. Cette évolution est tracée sur la figure 3.12b. Les valeurs de vitesse moyenne calculées (symboles circulaires) indiquent comme attendu une phase de propagation de FL plus rapide à 8 kV_{cc}, avec environ 0.70 mm.ns^{-1} (équivalent à $0.7 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$), et plus lente pour la condition à 4 kV_{cc}, avec environ 0.25 mm.ns^{-1} (équivalent à $0.25 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$). Il est intéressant de noter qu'avec de telles vitesses il n'est pas nécessaire de considérer les effets relativistes. Dans l'hypothèse où la propagation de FL est la conséquence d'une densité critique de charges atteinte, ici plus rapidement à plus haute tension, alors une corrélation entre la vitesse de propagation de FL et l'établissement du courant de décharge I_{dis} devrait être identifiée. Afin d'inscrire cette corrélation dans un cadre plus général, il est nécessaire de considérer davantage la densité surfacique de courant noté J_{dis} issue du rapport de I_{dis} et de la surface apparente des électrodes de cuivre. En reportant sur la figure 3.12b le tracé de l'évolution de la dérivée de J_{dis} corrigée d'un facteur 1.5×10^{-3} , il est remarquable d'observer que les dynamiques de propagation de FL dans l'espace inter-diélectriques sont de toutes évidences corrélées aux mesures de courant qui intègrent l'ensemble des phénomènes de production et de consommation de charges se produisant dans le volume. Rappelons également que Γ_e est en sens opposé à la propagation de FL. Dès lors et sur la base de cette corrélation, il est raisonnable de supposer que la vitesse de propagation de FL soit étroitement liée à la variation temporelle de la densité de charge volumique, laquelle augmente avec la tension appliquée U . En effet, la tension U conditionne le taux d'ionisation et d'excitation des espèces du gaz. Autrement dit, une tension appliquée plus élevée, correspondant dans notre cas à un $\frac{dU}{dt}$ plus important, induit implicitement une densité de charges volumique instantanée plus élevée dès les premiers instants de la décharge. Par voie de conséquence, la densité critique de charges est atteinte localement plus rapidement, pour des tensions plus élevées. Si cette hypothèse sur l'existence de la densité critique est vérifiée, elle implique également qu'une déformation plus rapide des équipotentielles devant FL est source d'un mécanisme de déplacement très localisé de charges, lui aussi plus rapide. Le mécanisme de déplacement proposé ici est de type « proche en proche » en direction de la cathode (valable pour NT comme pour PT). Les observations issues de la figure 3.12b appuient l'hypothèse selon laquelle la variation de la densité de charges dans l'espace inter-diélectriques doit être un critère obligatoire pour la propagation de FL. Autrement dit, s'il n'y a pas de variations temporelles de la densité de charges, FL ne peut pas se propager. De plus, cette hypothèse soutient également que FL définit la région mobile de l'espace où est généré la majorité des charges qui permettent d'atteindre la densité critique en un point de l'espace donné. En d'autres termes, il s'agit donc de la définition d'un front d'ionisation, comme cela a pu être suggéré dans la littérature [159, 166]. En résumé, il semble que la propagation de FL corresponde au déplacement de la zone de production majoritaire des électrons pour l'établissement *in fine* de la décharge lumineuse normale. Puisque le mécanisme de « proche en proche » est privilégié lorsque la densité critique de charges en un point de l'espace est atteinte, la propagation de FL est dans notre cas d'autant plus rapide que la tension appliquée U augmente. De plus, cette propagation ne peut se faire qu'en sens opposé à Γ_e en direction de la cathode, comme observé.

Par ailleurs, il est intéressant de vérifier si le lien entre la vitesse de propagation de FL et la vitesse de montée du courant surfacique d'électrons est également validé en fonction de la

pression. En effet, une augmentation de la densité de particules dans le gaz entraîne généralement un refroidissement des électrons qui induirait une diminution de la vitesse de propagation de FL. C'est la question à laquelle la sous-section suivante tente de répondre.

3.2.3. Influence de la pression en ammoniac sur FL

Dans le même esprit que la sous-section précédente, celle-ci aborde dans un premier temps les différences observées sur le régime de la décharge établie puis une analyse spatio-temporelle de cette dernière en fonction de la pression en ammoniac, durant NT. Pour rappel, la pression en ammoniac varie de 0.8 à 2.0×10^4 Pa. Tous les autres paramètres opératoires (*i.e.* 6 kV_{cc} et $g = 3 \text{ mm}$) sont maintenus constants.

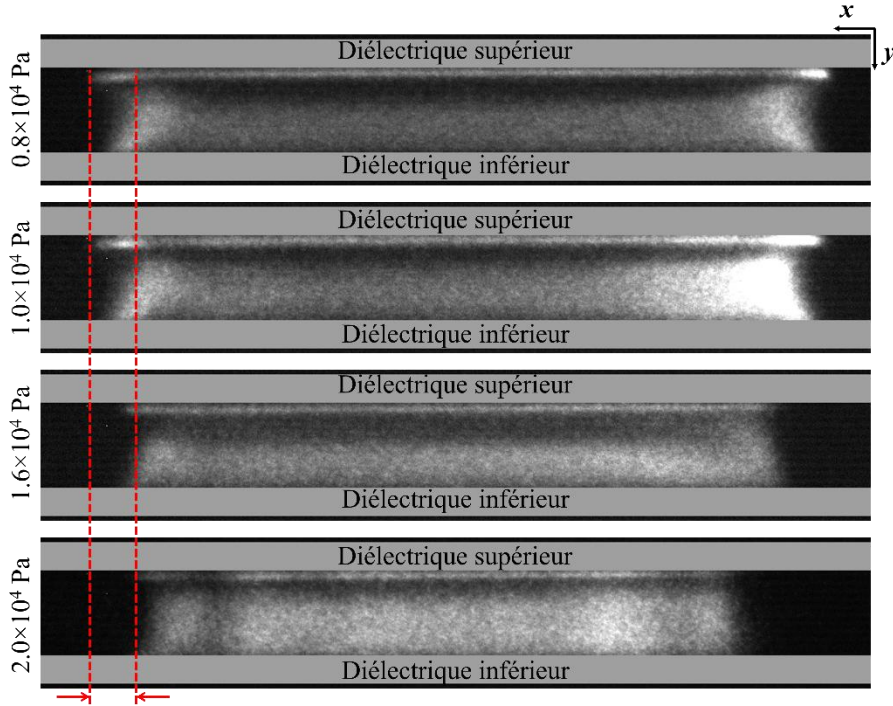


Figure 3.13 : Images de la décharge iDBD en ammoniac pur pour quatre conditions de pression : 0.8 , 1.0 , 1.6 et 2.0×10^4 Pa. Ces images, en nuances de gris, résultent de l'émission de la décharge après son établissement, intégrée pendant 1 ns et accumulée 5000 fois lors de NT. La différence d'expansion longitudinale (le long de l'axe x) est soulignée par l'écart délimité par les traits rouges discontinus. Mesures faites en NH_3 pur à 6 kV_{cc} et 3 mm de g .

La figure 3.13 présente quatre sélections d'images de la décharge représentant quatre conditions de pression différentes : 0.8 , 1.0 , 1.6 et 2.0×10^4 Pa, une fois celle-ci établie lors de NT. Ces images correspondent respectivement à $t_0 + 80$, 87 , 97 et 128 ns (*cf.* figure 3.4, p. 69). Il est important de noter que la distribution des niveaux de gris n'a pas pu être maintenue constante pour toutes les images. Elle a donc été adaptée de sorte à optimiser le contraste pour chaque cas. Cette opération est nécessaire pour pouvoir comparer l'aspect général de la décharge pour chacune des conditions. En effet, cet ajustement est nécessaire car l'intensité lumineuse globale dans l'espace inter-diélectriques baisse fortement avec la pression en ammoniac. Cette évolution de l'intensité lumineuse est bien évidemment corrélée à la variation de l'amplitude du courant I_{dis} qui diminue fortement avec la pression (*cf.* figure 3.4b, p. 69). Ainsi, à tension appliquée constante, l'augmentation de la pression sur notre gamme d'étude

est défavorable aux mécanismes d'ionisation et d'excitation conduisant ainsi à un courant et une intensité lumineuse mesurés plus faibles. Cette observation confirme une fois encore le comportement décrit par l'évolution typique de Paschen, soit la partie croissante du potentiel d'amorçage en fonction de $p \times d_{ie}$. En comparaison avec la description générale de la décharge iDBD décrite dans la sous-section 3.2.1, les images de la condition 0.8 à 1.6×10^4 Pa montrent des similitudes qui rappellent les observations d'une décharge luminescente normale caractéristique. Toutefois, l'image de la condition 2.0×10^4 Pa illustre une rupture de comportement avec la présence de surintensités de lumière, hors effets de bord, donnant un aspect colonnaire à la décharge : ce régime de décharge est appelé colonnaire [97] (*cf.* sous-section 1.2.1.3, p. 18). Par ailleurs, les dimensions longitudinales (*i.e.* le long de l'axe x) de la décharge diminuent à mesure que la pression augmente de 0.8 à 2.0×10^4 Pa, de plus de 4.5 mm au global (*cf.* traits discontinus rouges sur la figure 3.13). En effet, avec l'augmentation de la densité du gaz dans le milieu, le libre parcours moyen des particules diminue nécessairement, limitant les processus de transport selon ce même axe. A cet effet s'ajoute la diminution de la densité de courant mesuré avec la pression (*cf.* figure 3.4b, p. 69) qui contribuerait alors à minimiser le gradient de pression électrostatique évoqué dans la section précédente. Outre cette contraction longitudinale, l'aspect colonnaire atteint au-delà de 1.6×10^4 Pa indique que pour ces conditions la décharge est forcée de se réorganiser spatialement avec l'augmentation de la densité de particules de gaz dans le milieu [60, 85, 167] (*cf.* sous-section 1.2.1.3, p. 18). Par comparaison, C. Yao *et al.* [85] rapportent ce type de comportement d'auto-organisation sur leur étude en décharge DBD de type sinusoïdal, avec un mélange Ar:NH₃ à la pression atmosphérique. A l'aide d'une analyse spectroscopique couplée aux résultats de simulation, ils avancent une hypothèse sur l'émergence de ce régime colonnaire dû à une compétition entre les réactions de production, par ionisation Penning (*cf.* équation 3.2), et de consommation, par attachement électronique (*cf.* équation 3.3 et équation 3.4), des électrons libres en fonction de la fraction volumique %_v en NH₃.



L'ajout d'ammoniac réduirait alors le taux de réaction Penning et augmenterait celui de l'attachement électronique, entraînant ainsi une diminution globale de la densité électronique dans le milieu. En associant cela à une amplitude de tension appliquée relativement faible (*e.g.* entre 0.7 et 1.0 kV pour 0.5 %_v NH₃), une auto-organisation de la décharge se produit, suivant un critère qui semble similaire à notre étude : une densité et une température électronique non suffisantes pour induire un régime de décharge diffus, due à une augmentation de la densité de gaz en ammoniac pur dans notre cas. Par ailleurs, il est intéressant d'observer que cette proposition d'explication rappelle les mécanismes de type réaction-diffusion décrits dans le chapitre 1 (*cf.* sous-section 1.2.1.3, p. 18). Cependant l'aspect diffusion n'a pas été abordé par C. Yao *et al.* [85], n'étant pas l'objet principal de leur article. Aussi une étude plus approfondie sur les mécanismes d'émergence de ces colonnes serait intéressante et pourrait constituer un prolongement aux travaux amorcés durant ma thèse.

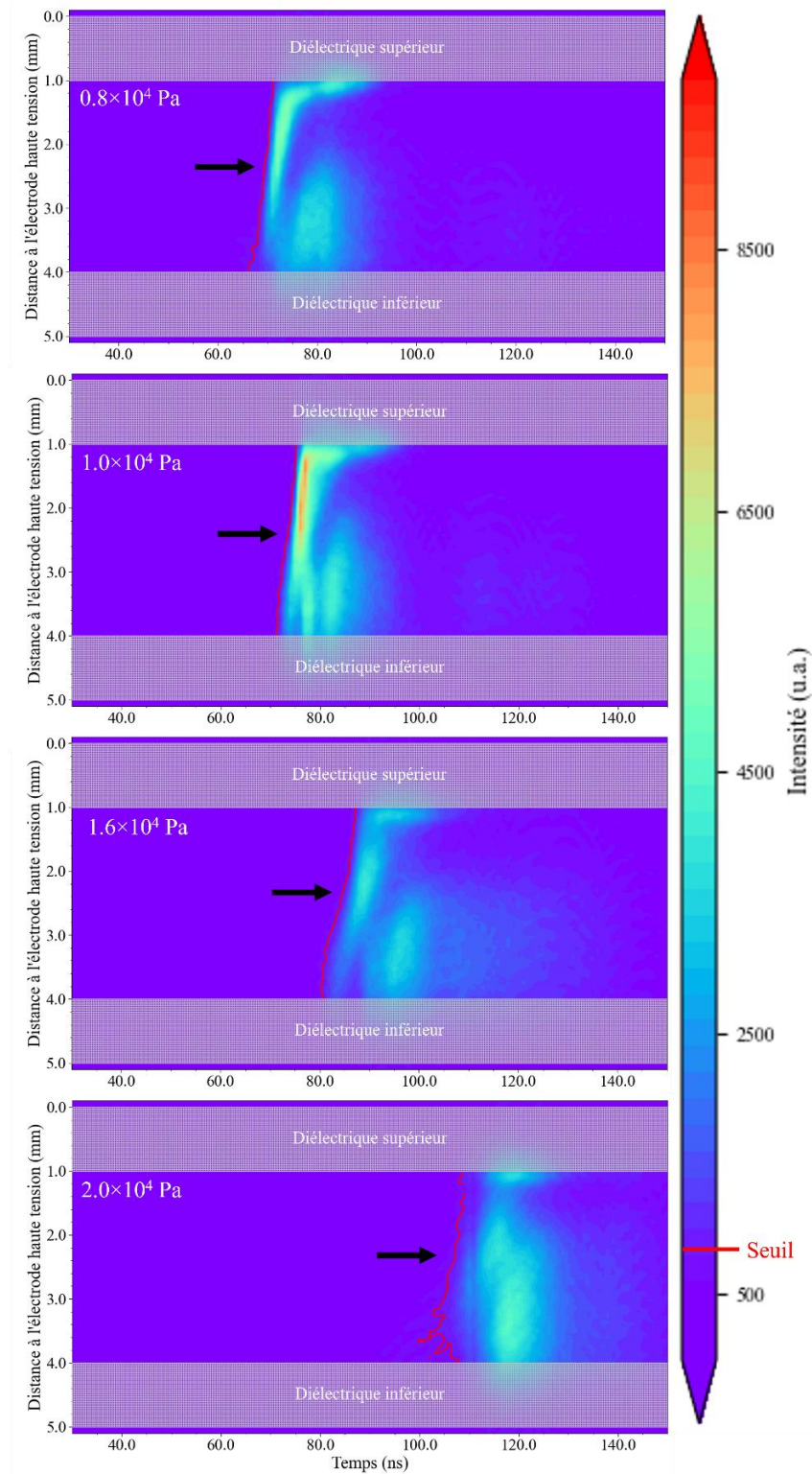


Figure 3.14 : Evolution temporelle du profil transversal de la distribution lumineuse, intégrée sur 2 mm autour du centre de la cellule iDBD à travers le gap, pour quatre conditions de pression : 0.8 , 1.0 , 1.6 et 2.0×10^4 Pa. L'échelle des ordonnées est référencée à la surface de l'électrode haute tension. Une échelle linéaire aux couleurs de l'arc-en-ciel (de violet à rouge) est utilisée pour représenter l'évolution de l'intensité lumineuse. Sur cette échelle de couleur est indiqué le niveau seuil fixé à 1.5 du niveau le plus bas (500) pour la détermination de la position de FL. Mesures faites en NH_3 pur à 6 kV_{cc} et 3 mm de g.

En somme, ces images révèlent un aspect de la décharge iDBD en ammoniac pur ressemblant à celle d'une décharge luminescente normale uniquement lorsque la pression est inférieure ou égale à 1.6×10^4 Pa. Au-delà, l'aspect de la décharge devient colonnaire, conséquence d'une augmentation de la densité de gaz, résultant d'une auto-organisation spatiale de la décharge.

Pour compléter ces observations spatiales de la décharge établie durant NT, la discussion qui suit aborde les observations spatio-temporelles dans les mêmes conditions que présentement.

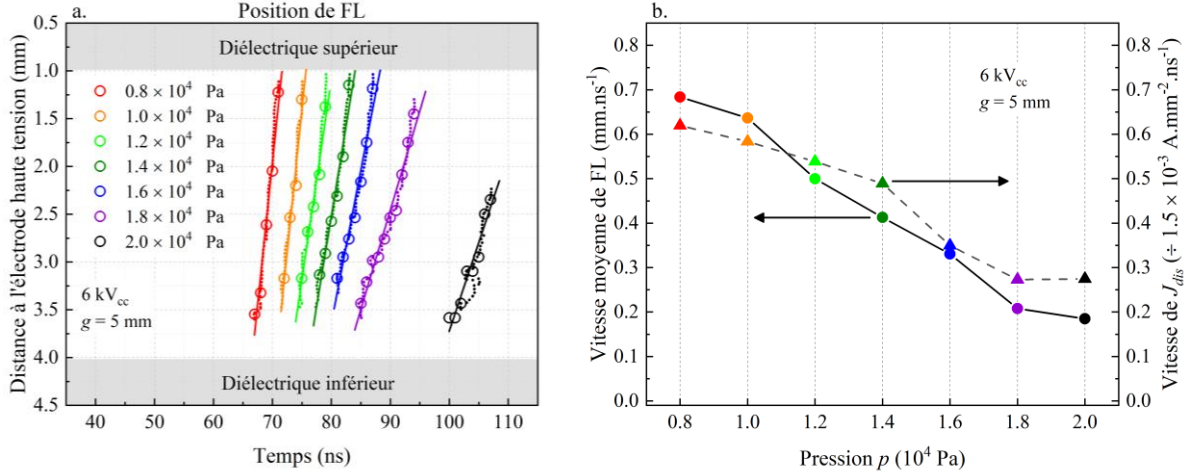


Figure 3.15 : (a) Evolution de la position de FL dans le gap, pour les sept conditions de pression durant NT. Les données expérimentales sont tracées en symboles creux.

L'interpolation de ces données issues de la figure 3.14 est représentée en nuage de points tandis que l'ajustement linéaire de celles-ci en traits pleins. Ces valeurs de pente permettent de déterminer la vitesse de propagation de FL qui est alors tracée en symboles circulaires en (b). Cette vitesse de FL est comparée avec la vitesse de montée de la densité surfacique du courant J_{dis} , en symboles triangulaires et corrigée par un facteur de proportionnalité de 1.5×10^{-3} . Mesures faites en NH_3 pur à 6 kV_{cc} et 3 mm de gap g .

Sur le même exercice que précédemment, le profil de distribution spatio-temporelle le long de l'axe y , intégré sur 2 mm autour du centre, a été représenté à l'aide de figures bi-dimensionnelles, pour les quatre sélections de pressions précédentes : 0.8 , 1.0 , 1.6 et $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$. Regroupées sur la figure 3.14, ces représentations montrent globalement un décalage temporel de l'émission lumineuse de la décharge vers les temps longs à mesure que la pression augmente. Comme précédemment, ce décalage temporel ΔT est équivalent à celui observé pour le courant I_{dis} associé (cf. figure 3.4b, p. 69). Il est à noter que jusqu'à $1.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ ces images illustrent à nouveau une phase de propagation de FL bien distincte en direction de la zone cathodique, comme précédemment mentionné dans la sous-section 3.2.1 (p. 65). La condition à $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ expose également cette même phase mais qui est en revanche moins discernable avec la formation de l'espace sombre de Faraday difficilement visible et de dimensions restreintes. Il en résulte que la dimension de la colonne positive est quant à elle plus étendue en direction de la cathode. Ce résultat est en bon accord avec l'effet de l'augmentation de la pression sur les dimensions des zones proches de la cathode à tension fixée, en particulier à champ électrique appliqué également fixé.

L'évolution de la phase de propagation de FL en fonction de la pression peut une nouvelle fois être plus facilement comparée sur la figure 3.15a. L'ensemble des conditions de pression étudiées montre une variation des pentes que décrivent les points expérimentaux. La vitesse moyenne du front de propagation de FL est alors reportée sur la figure 3.15b en fonction de la pression en ammoniac pur. D'après cette figure 3.15b, la vitesse moyenne du front de propagation cathodique diminue globalement d'un facteur 3, allant de 0.6 à 0.2 mm.ns⁻¹ (soit de 0.6 à 0.2 × 10⁶ m.s⁻¹), alors que la pression augmente respectivement de 1.0 à 1.8 × 10⁴ Pa. Toutefois, cette variation de la vitesse moyenne ne décrit pas un comportement linéaire. En effet, entre la condition à 0.8 et 1.0 × 10⁴ Pa, la faible variation de vitesse moyenne mesurée signale un comportement asymptotique (rapport de vitesses proche de 1 pour une variation de pression de 1.25). Autrement dit, diminuer davantage la pression à partir de 1.0 × 10⁴ Pa ne semble pas influencer significativement la vitesse de propagation de FL, du moins dans notre fenêtre d'étude. D'autre part, pour les pressions supérieures à 1.6 × 10⁴ Pa un régime colonnaire est identifié dans notre cas d'étude et la vitesse de propagation de FL ne diminue quasiment plus, voire réaugmente légèrement pour la condition à 2.0 × 10⁴ Pa. Ces vitesses moyennes de propagation de FL calculées sont comme précédemment en très bon accord avec la vitesse de montée de la densité de courant J_{dis} (*i.e.* la valeur de la pente calculée sur la montée du courant qui est présentée sur la figure 3.4), sur la gamme temporelle correspondant au phénomène de propagation. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que le facteur de correction est à nouveau d'environ 1.5 × 10⁻³. A partir de la figure 3.15b, il en ressort que la vitesse de montée de J_{dis} diminue d'un facteur proche de 3, tout comme la vitesse moyenne de FL. Dans notre cas, une pression plus élevée, donc une densité du gaz plus grande, conduirait à une production de charges en volume moindre au cours du temps. De fait, l'augmentation du taux de collisions entre particules, induite par cet effet de pression, mènerait à une dissipation plus importante de l'énergie du système qui est défavorable aux réactions d'ionisation, donc à la production des électrons dans le milieu. Cette production étant plus faible, la densité critique locale de charges doit nécessairement être atteinte *in fine* plus tardivement pour des pressions plus grandes. Par conséquent, le front de lumière FL, relatif à un volume d'ionisation et d'excitation comme supposé dans la sous-section précédente (*cf.* section 3.2.2, p. 78), se propage alors moins rapidement. Cette observation semble être cohérente avec l'augmentation de pression qui aurait pour conséquence de diminuer le libre parcours moyen et la vitesse moyenne des espèces. L'ensemble de ces caractéristiques conduirait alors à contraction du volume d'ionisation associé à la propagation « proche en proche » de FL. Cette contraction en volume et en particulier selon l'axe *y* impliquerait *de facto* un ajustement de la densité locale de charges pour pouvoir atteindre la densité critique. Une autre approche pour comprendre l'effet de la pression sur la vitesse de FL est celle qui porte sur l'évolution du champ électrique réduit, *i.e.* le champ électrique rapporté à la densité de particules du gaz E/N [164, 166, 168]. La diminution du champ électrique réduit, due à l'augmentation de la densité du gaz, entraîne une diminution de la fréquence d'ionisation et donc de la densité locale de charges qui peuvent être générées à même volume. Cette approche conforte alors une propagation de FL de type « proche en proche » qui dépend finalement du volume d'ionisation dans lequel la densité critique de charge peut être atteinte.

Finalement, les mesures par imagerie rapide montrent que la dépendance de FL avec la pression est de nouveau en bon accord avec la densité surfacique J_{dis} du courant de décharge mesuré I_{dis} . Cette corrélation est donc vérifiée pour deux paramètres opératoires : la tension appliquée U et la pression p . Or, il est nécessaire de le vérifier pour le gap g pour compléter

cette étude. En ce sens, la sous-section suivante traite donc de l'effet du gap sur la décharge et sur FL par imagerie.

3.2.4. Influence du gap sur FL

Cette étude de la décharge par imagerie se focalise finalement sur les résultats obtenus en fonction des variations de la distance inter-diélectriques d_{ie} et donc du gap g . Comme précédemment, elle débute avec la comparaison du profil en image lorsque la décharge est établie et est suivie d'une analyse spatio-temporelle de cette dernière. Pour rappel, le gap g évolue sur une gamme comprise entre 3 et 9 mm.

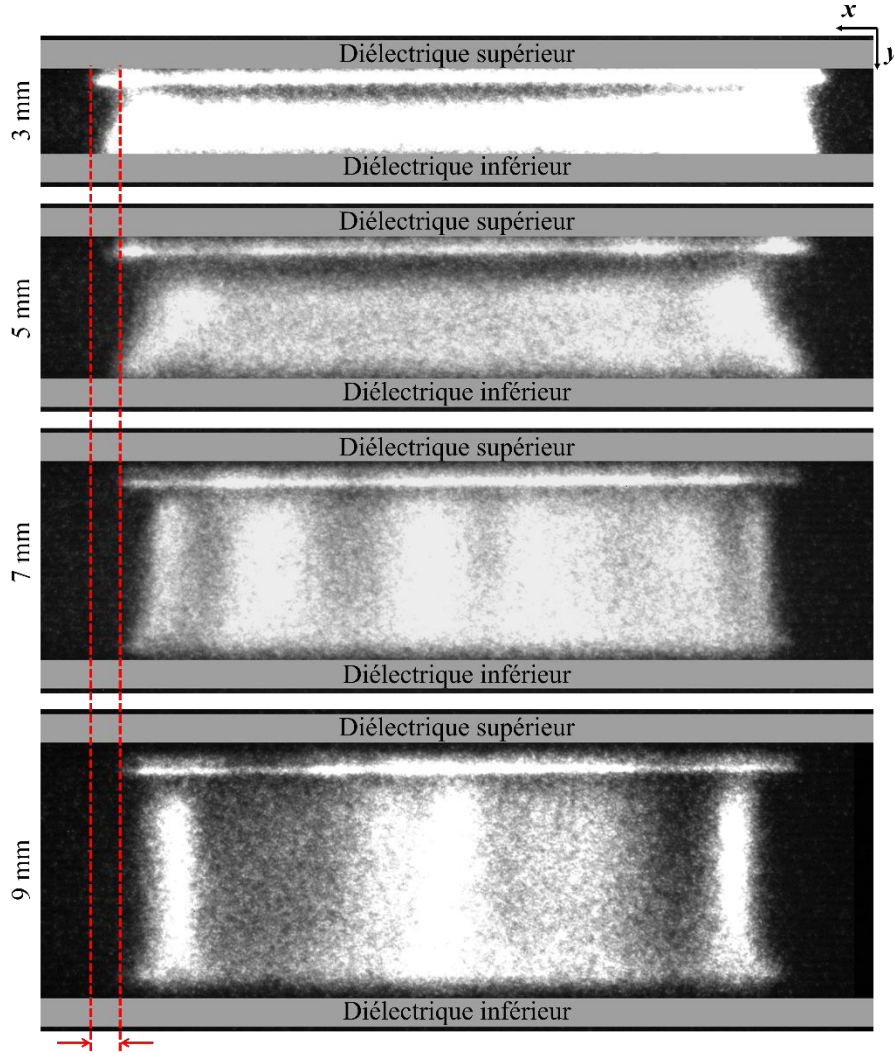


Figure 3.16 : Images de la décharge iDBD en ammoniac pur pour les quatre conditions de gap : 3, 5, 7 et 9 mm. Ces images, en nuances de gris, résultent de l'émission de la décharge après son établissement, intégrée pendant 1 ns et sur 5000 décharges NT. La différence d'expansion longitudinale (le long de l'axe x) est soulignée par l'écart délimité par les traits rouges discontinus. Mesures faites en NH_3 pur à 10^4 Pa et 6 kV_{cc}.

La figure 3.16 présente quatre images de la décharge, capturées selon la même procédure que précédemment, pour toutes les conditions de gap étudiées : 3, 5, 7 et 9 mm, de haut en bas, après que celle-ci s'est établie durant NT. Ces images représentent la lumière émise par le plasma, acquises sur une porte d'intégration de 1 ns, correspondant respectivement à $t_0 + 88$, 98, 116 et 136 ns (cf. figure 3.5, p. 71). Pour cet ensemble d'images la distribution des niveaux

de gris n'a pas pu être maintenue constante une fois de plus. L'objectif étant de comparer l'aspect de la décharge pour chaque condition, le contraste a donc été optimisé pour chacun des cas. Néanmoins, ces images sont issues d'un même réglage caméra, avec un gain suffisamment élevé pour mesurer les faibles variations lumineuses lorsque le gap augmente. Avec ces réglages et malgré le phénomène de saturation lumineuse, on peut constater que l'intensité lumineuse globale intégrée dans tout l'espace inter-diélectriques évolue avec le gap g . Cette évolution de l'intensité lumineuse induite par la décharge peut une nouvelle fois être corrélée à la variation de l'amplitude du courant I_{dis} qui diminue comme attendu avec le gap g (cf. figure 3.5b). De cette observation, deux types de descriptions en ressortent. Premièrement, les images associées aux conditions 3 et 5 mm exposent des similitudes du point de vue du comportement diffus de l'émission lumineuse, et rappellent les caractéristiques phénoménologiques observées dans une décharge luminescente normale. Deuxièmement, pour 7 et 9 mm, une structuration de l'émission lumineuse sous forme de colonnes est observée. Ainsi, la condition de gap à 7 mm marque dans notre cas une transition entre un régime qualifié de diffus et un régime dit colonnaire (pour plus de détails, cf. sous-section 1.2.1, p. 11). De plus, il est à noter que l'aspect flou de ces colonnes résulte dans notre cas de l'effet de profondeur de champs induit par l'objectif de la caméra (cf. sous-section 2.1.2.2, p. 40). En d'autres termes, cet aspect flou résulte de l'intégration spatiale des colonnes lumineuses qui se développent en dehors du plan focal de la caméra et non pas d'une apparition stochastique de ces colonnes d'une décharge à l'autre. Autrement dit, ces colonnes sont remarquablement reproductibles dans le volume d'une période à l'autre. En effet, dans le cas où le développement de ces colonnes serait stochastique, l'accumulation de 5000 décharges NT montrerait une distribution en intensité lumineuse diffuse dans le gap, ce qui n'est absolument pas le cas ici. Enfin, la figure 3.16 montre également une diminution de la dimension longitudinale de la décharge (*i.e.* le long de l'axe x), de plus de 3 mm au total, pour une augmentation du gap g d'un facteur 3. Ce dernier résultat fait écho à la discussion menée en section 3.2.2 (p 78) sur la présence d'une pression électrostatique locale au sein de la décharge. Partant de l'ensemble des observations réalisées sur les différences spatiales de la décharge développée durant NT en fonction du gap g , une étude comparative plus poussée des phénomènes spatio-temporels est ensuite présentée, comme pour les cas précédents en fonction de U et p .

Ainsi, la figure 3.17 présente comme pour les sections précédentes le profil de distribution spatio-temporelle transversal (*i.e.* le long de l'axe y), intégré sur 2 mm autour du centre de la cellule iDBD, pour l'ensemble des conditions de gap g étudiées : 3, 5, 7 et 9 mm. Sans surprise, la comparaison de ces représentations bi-dimensionnels indique que l'émission lumineuse issue de la décharge survient de plus en plus tard à mesure que le gap augmente. Ce résultat est une fois encore et remarquablement en bon accord avec les délais ΔT observés sur les mesures du courant I_{dis} en fonction du gap g (cf. figure 3.5b, p. 71). Malgré la saturation des images, d'autant plus prononcée pour les conditions à faible gap, ces dernières représentent à nouveau et fidèlement la phase de propagation de FL qui conduit à la mise en place des différentes zones décrites en sous-section 3.2.1 avec la figure 3.7b (p. 73). Toutefois, les conditions à 7 et 9 mm exposent une distribution spatio-temporelle différente des conditions à gaps inférieurs. Ce profil spatio-temporel semble typique dans nos conditions de décharges s'établissant en régime colonnaire. En l'occurrence, pour ces relativement grands gaps, ce profil décrit une phase de propagation de FL dont l'intensité lumineuse est faible comparativement aux variations

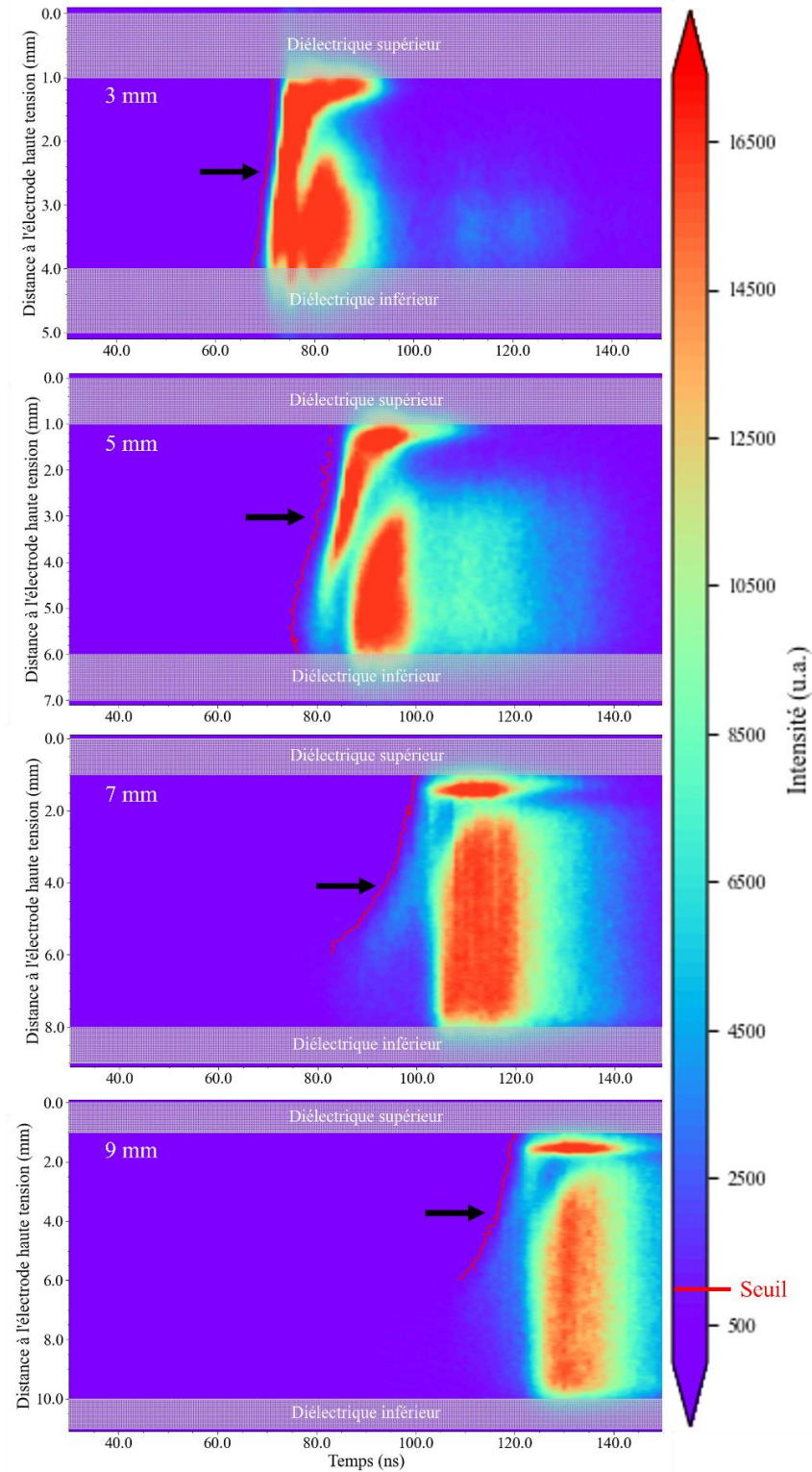


Figure 3.17 : Evolution temporelle du profil transversal de la distribution lumineuse, intégrée sur 2 mm autour du centre de la cellule iDBD à travers le gap, pour quatre conditions de pression : 0.8 , 1.0 , 1.6 et 2.0×10^4 Pa. L'échelle des ordonnées est référencée à la surface de l'électrode haute tension. Une échelle linéaire aux couleurs de l'arc-en-ciel croissant (de violet à rouge) est utilisée pour représenter l'évolution de l'intensité lumineuse. Sur cette échelle de couleur est indiqué le niveau seuil fixé à 1.5 du niveau le plus bas (500) pour la détermination de la position de FL. Mesures faites en ammoniac pur à 10^4 Pa et 6 kV_{cc} .

d'intensité mesurées en régime diffus pour les conditions 3 et 5 mm, comme le montre la figure 3.17. A la différence des cas précédemment étudiés en sous-section 3.2.2 et 3.2.3, il peut être clairement observé pour 7 et 9 mm que la propagation spatio-temporelle de FL en régime de décharge colonnaire présente une allure en forme de « virgule ». Cette forme atypique induit intrinsèquement qu'en première approche au moins deux vitesses distinctes de la propagation de FL peuvent être déduites sur la base des mesures de caméra rapide.

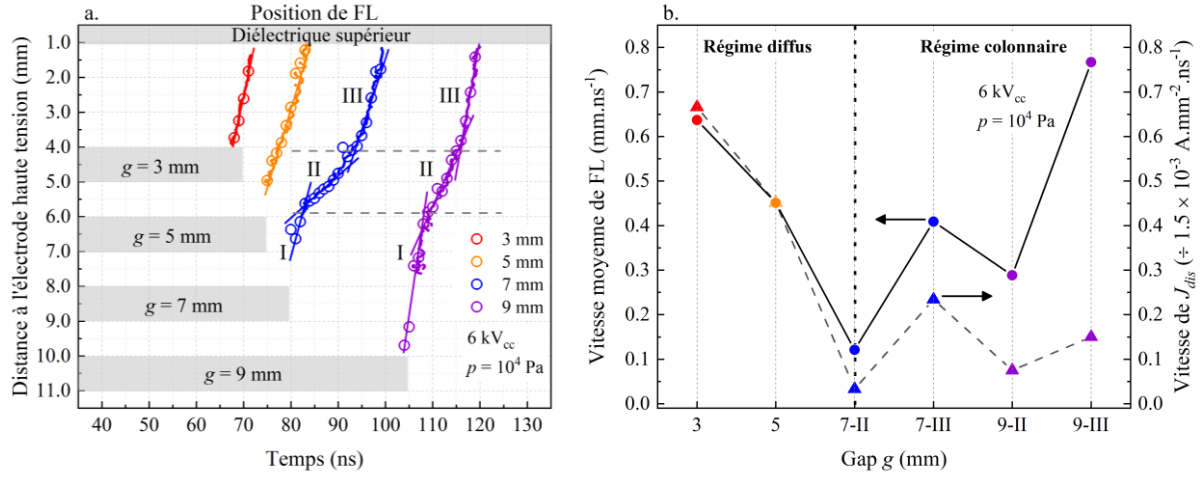


Figure 3.18 : (a) Evolution de la position de FL dans le gap, pour les quatre conditions de gap durant NT. Les données expérimentales sont tracées en symboles creux.

L'interpolation de ces données issues de la figure 3.17 est représentée en nuage de points tandis que l'ajustement linéaire de celles-ci en traits pleins. Les traits gris discontinus séparent les changements de pentes observés sur les conditions à 7 et 9 mm, permettant de distinguer 3 domaines spatio-temporels annotés ici en chiffres romains. Ces valeurs de pente permettent de déterminer la vitesse de propagation de FL qui est alors tracée en symboles circulaires en (b). Cette vitesse de FL est comparée avec la vitesse de montée de la densité surfacique du courant J_{dis} , en symboles triangulaires et corrigée par un facteur de proportionnalité de 1.5×10^{-3} . Mesures faites en NH₃ pur à 10⁴ Pa et 6 kV_{cc}.

Ainsi, la figure 3.18a présente alors plus précisément les résultats de l'évolution de la phase de propagation de FL en fonction du gap g . Alors que les points expérimentaux associés aux conditions 3 et 5 mm présentent des variations quasi-linéaires, ceux à 7 et 9 mm permettent de déterminer non pas deux mais trois pentes distinctes, notées I, II et III. Comme dans les cas d'études en fonction de la tension et de la pression, une comparaison de la valeur de ces pentes avec l'évolution de la vitesse de montée de la densité surfacique de courant J_{dis} au cours du temps peut être réalisée. Ainsi, sur la figure 3.18b, la valeur de ces pentes est comparée avec celle de la variation de J_{dis} , bien entendu sur la gamme temporelle correspondante et sur la base des points expérimentaux de la figure 3.18a. En plus des pentes obtenues dans les cas à 3 et 5 mm de gap, il est à noter que les pentes notées II et III sont les seules qui ont pu être comparées à l'évolution de J_{dis} pour les deux gap 7 et 9 mm. En effet les pentes notées I correspondent aux tous premiers moments de la décharge (quelques nanosecondes). Pour ces temps caractéristiques, les très faibles amplitudes de I_{dis} mesurées (cf. figure 3.5b, p. 71) ne permettent pas de déterminer fidèlement des valeurs de dérivée temporelle. Malgré tout, il est remarquable une fois encore que l'évolution entre FL et J_{dis} soit globalement très similaire, tant du point de

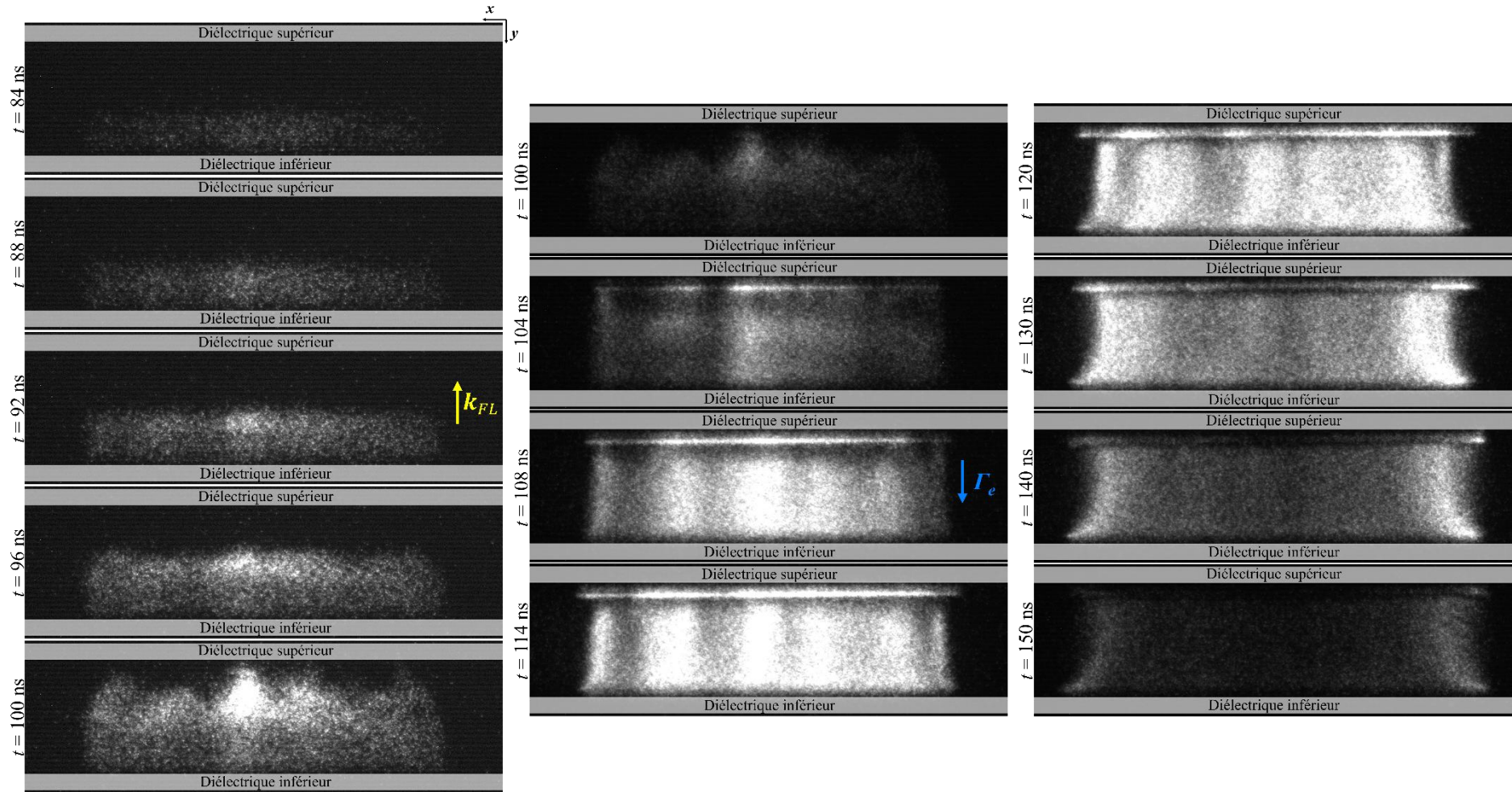


Figure 3.19 : Images de la décharge iDBD en ammoniac pur, intégrant 1 ns d'émission à différents instants de son développement durant la NT ($t_0 + 84, 88, 92, 96, 100, 104, 108, 114, 120, 130, 140$ et 150 ns). Les zones grisées schématisent l'emplacement des deux diélectriques solides, chacun épais de 1 mm. Des flèches épaisses de couleur indiquent, en jaune, la direction de propagation du front lumineux (FL) et en bleu celle du flux d'électrons. Mesures faites en NH_3 pur à 10^4 Pa, 6 kV_{cc} et 7 mm de g.

vue de leur rapport avec de nouveau un facteur de proportionnalité d'environ 1.5×10^{-3} que du point de vue de leur variation à la hausse comme à la baisse pour g de 7 ou 9 mm. Toutefois, le cas à 9 mm montre une forte divergence entre la vitesse estimée de FL et la vitesse de montée de J_{dis} que l'on peut attribuer à la mise en place d'un régime purement colonnaire comme observé sur la figure 3.16 (p. 87). A partir de ces observations, il est alors possible de proposer un processus physique associé à chaque pente. La première pente I serait relative aux tous premiers instants de la mise en place de la zone lumineuse proche de l'anode, comme mentionné précédemment (e.g. figure 3.9 à $t_0 + 70$ ns). La seconde pente II ainsi que la troisième III correspondraient quant à elles à la propagation de FL proprement dit. Plus précisément la pente II ferait référence à l'augmentation de la zone persistante proche de l'anode au cours du temps sans pour autant provoquer son déplacement global en direction de la cathode. La troisième pente III correspondrait pour sa part à la propagation du front d'ionisation le plus intense qui se démarque alors de la zone persistante proche de l'anode et qui accélère en direction de la cathode.

Afin d'appuyer ces hypothèses, une sélection d'images rassemblées sur la figure 3.19 présente l'évolution de la distribution spatiale de l'émission lumineuse de la décharge au cours du temps pour le gap fixé à 7 mm. Premièrement, la zone lumineuse proche de l'anode se déforme en direction de la cathode relativement lentement, gagnant à peine 2.5 mm selon l'axe y (soit environ un tiers du gap) en 16 ns, comme l'illustrent les images allant de $t_0 + 84$ à $t_0 + 92$ ns. Le front FL dans ce cas-là est relativement plat (rectiligne selon l'axe x). Ces trois premières images semblent bien correspondre au segment de la pente II notée sur la figure 3.18. Deuxièmement, ce n'est qu'à partir de $t_0 + 92$ ns que la propagation s'accélère, soit relatif à la pente III mesurée sur 2 mm autour du centre de la cellule iDBD, avec notamment la mise en place d'un front FL intense qui devient très accidenté comme le montre en particulier l'image à $t_0 + 100$ ns (profil en dents de scie). Ce profil particulier de FL semble intrinsèquement lié au régime colonnaire. Ce profil en dents de scie qui se propage selon l'axe y est également observé pour la condition $g = 9$ mm (cf. Annexe 2, p. 187) et rappelle l'un des résultats rapportés par C. Yao *et al.* [85]. Pour rappel, les colonnes ainsi formées sont statiques selon l'axe x dans nos conditions d'observation. Dès lors, ce profil est donc également lié à l'auto-organisation selon l'axe x (comme en z) des charges en volume : ce résultat observationnel soutient les hypothèses avancées dans le chapitre 1 (cf. sous-section 1.2.1.3, p. 18) pour décrire l'auto-organisation d'un plasma en régime colonnaire.

Ainsi l'ensemble des résultats de cette section 3.2 met en évidence que la propagation de FL et donc de la densité critique d'ionisation est dépendante du profil de la densité de charges en volume. De fait, la formation de ces zones d'ionisation et d'excitation préférentielles émerge possiblement de variations locales et temporelles des paramètres plasmas. L'étude de ce type de décharge en régime iDBD nécessite alors la mise en place de diagnostics locaux avec une résolution temporelle de l'ordre de la nanoseconde. Pour cela, nous avons choisi le diagnostic E-FISH, diagnostic permettant de caractériser le champ électrique local pour chacun des cas d'étude présentés dans cette section.

3.3. Mesure du champ électrique par diagnostic E-FISH

3.3.1. Méthode de calibration du diagnostic E-FISH

Pour rappel, le diagnostic E-FISH s'appuie sur la génération de photons résultants de l'interaction d'un faisceau laser sonde I_i avec un milieu soumis à un champ électrique E_g dans lequel il se propage, et possédant une longueur d'onde deux fois inférieure à celle du laser incident. La mesure de l'intensité de ces photons générés, appelée par la suite intensité de seconde harmonique induite I_{SHG} , est reliée au champ électrique E_g établi dans le milieu par l'équation 2.2 (p. 42). Pour se soustraire des termes connexes, tels que le tenseur de susceptibilité électrique $\chi_{i,g,k,l}^{(3)}$ ou encore l'intensité du faisceau laser incident I_i , il est nécessaire de procéder à une calibration. La méthode employée ici est la mesure brute de l'intensité I_{SHG} induite par un champ électrique E_{calc} supposé uniforme. Ce champ E_{calc} s'écrit selon équation 3.5 qui résulte de la combinaison des équation 2.5 et équation 2.9 (p. 47) valable spécifiquement pour la géométrie de notre cellule iDBD.

$$E_{calc} = \frac{U}{g + 2d_{AIN}(\epsilon_r^{AIN}/\epsilon_r^{NH_3})} \quad \text{Équation 3.5}$$

où U est la tension appliquée en continu, g la distance inter-diélectriques, d_{AIN} l'épaisseur du diélectrique en AlN, ϵ_r^{AIN} sa permittivité diélectrique et $\epsilon_r^{NH_3}$ la permittivité diélectrique du gaz NH₃

Ainsi, l'objectif de la calibration des mesures E-FISH est double. Dans un premier temps, il s'agit d'étudier s'il existe une relation entre I_{SHG} et un champ électrique supposé connu E_{calc} , comme proposé par l'équation 2.2 (p. 42). Dans un second temps, les facteurs de calibration déterminés avec les courbes de calibration sont utilisés pour calculer le champ électrique à partir des intensités I_{SHG} brutes issues des mesures E-FISH ultérieures. Il est important de noter que toutes les courbes de calibration sont bien évidemment réalisées à partir du dispositif expérimental servant aux mesures E-FISH (cf. sous-section 2.1.2.3, p. 41).

Pour exemple, la figure 3.20a présente quelques signaux bruts obtenus à la suite de l'application d'une tension continue aux bornes des électrodes, pour les tensions consignées suivantes : 0, 100, 200, 500 et 1000 V. Ces signaux mesurés avec un spectromètre optique (cf. sous-section 2.1.2.3, p. 41) sont centrés autour de 532 nm, correspondant à la moitié de la longueur d'onde du laser sonde (1064 nm), soit la seconde harmonique de ce dernier. De plus, à mesure que la tension consigne augmente, l'aire et le maximum de ces signaux augmentent. A partir des données présentées en figure 3.20a, la racine carrée de l'intégrale des signaux mesurés $\sqrt{I_{SHG}}$ est tracée en fonction du champ électrique calculé E_{calc} (cf. équation 3.5) en prenant en compte la valeur absolue de la tension appliquée mesurée aux bornes des électrodes, comme le montre la figure 3.20b. Cet exercice a été réalisé en polarisant l'électrode supérieure de la cellule iDBD, d'abord négativement (en rouge) puis positivement (en noir) en mode continu. Il est important de noter que ces courbes, comme toutes celles qui suivront, reflètent le signal I_{SHG} tel que mesuré. Autrement dit, les courbes présentées sont issues de la mesure brute et non-corrigée du signal de I_{SHG} . Bien évidemment, la stabilité temporelle et en intensité du faisceau laser sonde est contrôlée tout au long des mesures réalisées, quelques soient les conditions étudiées. Ainsi, la figure 3.20b met en évidence une

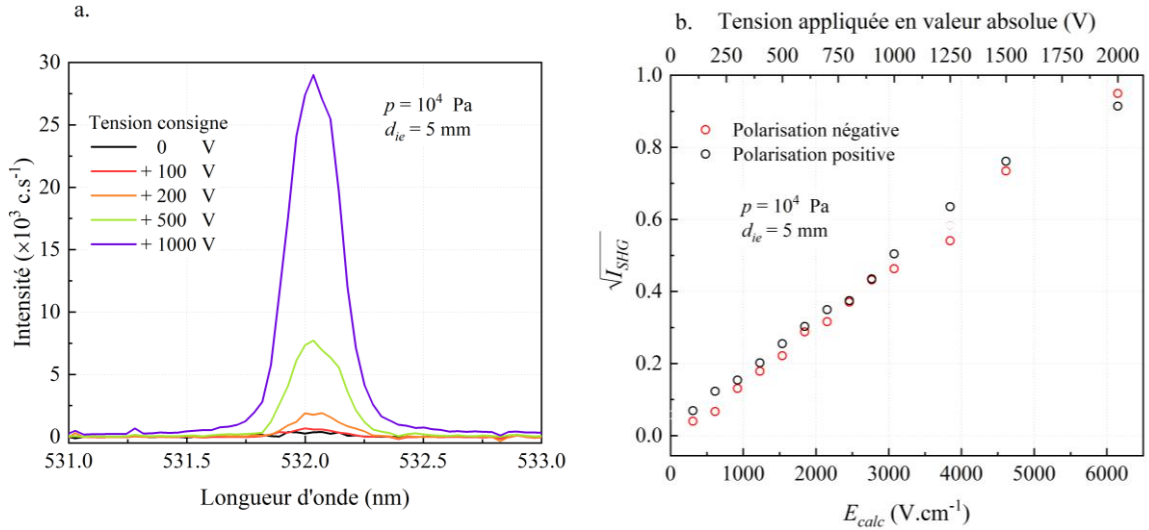


Figure 3.20 : (a) Quelques exemples de signaux mesurés sur une plage de longueurs d'onde de 531 à 533 nm, obtenue pour différentes tensions appliquées. (b) Variation normalisée de la racine carrée de l'intensité E-FISH I_{SHG} , calculée à partir de l'intégration du signal mesuré, en fonction de la valeur absolue de la tension appliquée et de E_{calc} pour deux polarisations opposées (négative et positive) en régime DC.

évolution linéaire de $\sqrt{I_{SHG}}$ avec E_{calc} , en très bon accord avec la relation décrite par équation 2.2, validant ainsi la méthode de calibration. De plus, cette évolution semble peu dépendante de la polarisation de l'électrode haute tension, *i.e.* positive ou négative. Ces mesures confirment que le diagnostic E-FISH n'est pas sensible au sens de la composante du champ électrique mesuré (ici selon l'axe y , comme défini sur la figure 2.3 (p. 43), mais uniquement sensible à son intensité et à sa direction [152]. Étant donné que les mesures sont indépendantes de l'orientation du champ, toutes les courbes de calibration relatives aux différentes conditions étudiées ont été établies pour des tensions appliquées négatives en continu. Ce choix est arbitraire. Il est à noter que les échelles pour la tension appliquée et E_{calc} sont en valeurs absolues sur les figures. Pour distinguer E_{calc} du champ mesuré, toute mention de valeur de champ électrique mesuré se réfèrera alors à l'intensité de celui-ci selon l'axe y , noté E_y .

Les courbes de calibration E-FISH ont également été établies en fonction de la pression. Initialement, les mesures ont été réalisées pour des conditions de pression de 0.8, 0.9, 1.0 et $1.2 \times 10^4 \text{ Pa}$. Par la suite, un second jeu de données a été obtenu pour des conditions de pression de 1.4, 1.6, 1.8 et $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$. Cette distinction entre les deux jeux de données est due à une modification du système de refroidissement du laser après la première série de mesures, ce qui a entraîné une légère augmentation de l'intensité du laser I_i et une plus grande stabilité de ce dernier. Cette modification consistait à passer d'un système de refroidissement général, traversant l'ensemble du bâtiment, à un système dédié au plus proche du laser. Ce faisant, les pertes de charges sont réduites et l'influence des variations de température est atténuée au cours d'une journée qui sont d'autant plus importantes en saison estivale. Essentiellement, il est nécessaire de garantir des conditions laser stables sur l'ensemble de la journée, idéalement sur toute la durée du plan d'expériences.

La figure 3.21a expose quelques points expérimentaux encadrés en pointillés. Ces points

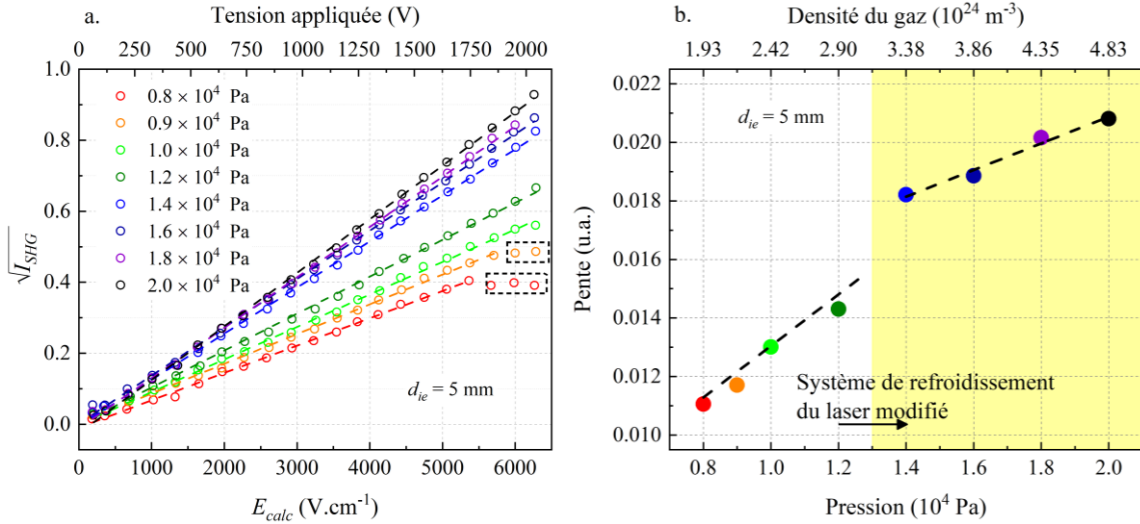


Figure 3.21 : (a) Courbes de calibration, obtenues pour différentes pressions de 0.8 à 2.0×10^4 Pa et une distance inter-électrodes d_{ie} de 5 mm. Les données expérimentales sont tracées en nuage de points tandis que l'ajustement linéaire en lignes discontinues. Les carrés en pointillés désignent des données divergentes de l'ajustement linéaire. (b) Evolution de la pente de ce dernier, calculée à partir de (a), en fonction de la pression et de la densité du gaz. L'échelle de couleur est similaire à (a).

divergent de la régression linéaire (en ligne discontinue), décrivant une évolution de $\sqrt{I_{SHG}}$ quasiment égale à une constante à partir de 1850 V pour la condition à 0.8×10^4 Pa et à partir d'une tension appliquée plus grande (1950 V) à 0.9×10^4 Pa. Ce comportement divergeant pourrait être attribué à un effet d'écrantage du champ électrique appliqué qui serait induit par la présence de charges persistantes dans l'espace inter-diélectriques voire sur la surface des diélectriques eux-mêmes. Les mécanismes à l'origine de cette accumulation de charges, qui entraîne une diminution du champ électrique global et mène à un signal de $\sqrt{I_{SHG}}$ constant, n'ont pas encore été clairement identifiés. Néanmoins, l'une des pistes privilégiées pour expliquer une telle accumulation de charges est la possibilité que la condition de claquage du gaz ait été atteinte au moins une fois induisant d'une décharge brève et unique. Une fois cette condition atteinte, toute augmentation de la tension appliquée U induirait un ajustement compensatoire de l'état de charge des diélectriques, similaire à un comportement de courant de fuite : la valeur de $\sqrt{I_{SHG}}$ devient alors quasi-constante malgré l'augmentation de la tension appliquée U . Pour avoir une idée de la tension de claquage, une courbe de Paschen rapportée par H. E. Radford dans des conditions de décharge cathodique luminescente usuelle en gaz d'ammoniac [169] est utilisée. Cette courbe de Paschen indique une tension de claquage d'environ 1.7 kV pour un produit $p \times d_{ie} \approx 18$ torr.cm dans le cas de H. E. Radford, en considérant une distance d_{ie} de 3 mm sans autre diélectrique que le gaz et une pression p de 0.8×10^4 Pa. Or, dans notre cas et pour une même condition de p et une distance g de 3 mm, la tension appliquée aux bornes du gaz calculée avec l'équation 2.9 (p. 47) est de 1.7 kV, ce qui est identique à la tension de claquage déterminée avec la courbe de Paschen rapportée par H. E. Radford [169]. Ainsi, l'apparition d'une décharge dans l'espace inter-diélectriques (*i.e.* g) générerait des charges dont la persistance, sur la durée de l'expérience nécessaire à la construction de la courbe de calibration, conduit à l'établissement d'un champ électrique opposé à celui induit par la tension appliquée. L'intensité de ce champ électrique, qui sera par la suite qualifié de contre-champ noté E_{cf} , s'ajusterait alors pour produire une résultante du

champ électrique global mesuré E_y quasiment constante alors que la tension appliquée augmente. Cette piste peut également être soutenue par les résultats de A. Brisset [68]. Dans sa thèse, A. Brisset observe également une légère diminution de $\sqrt{I_{SHG}}$ mesuré par rapport à la tension appliquée (cf. figure 45 a), p. 92 de [68]), l'expliquant par la formation possible de charges d'espace sur son dispositif. Par ailleurs, il convient également de remarquer que ce phénomène se produit à des tensions plus basses lorsque p diminue, en bon accord avec la tendance décrite par la courbe de Paschen de H. E. Radford [169].

Par ailleurs, les pentes calculées à partir des courbes de calibration compilées sur la figure 3.21a (*i.e.* le facteur de calibration), sont tracées sur la figure 3.21b en fonction de la pression p et de la densité N du gaz. La variation quasi-linéaire décrite par les points de chacun des deux jeux de données (fond blanc et jaune) vérifie la relation de l'équation 2.2 (p. 42) où la racine carrée de l'intensité de la seconde harmonique $\sqrt{I_{SHG}}$ dans un gaz supposé pur est proportionnelle à N .

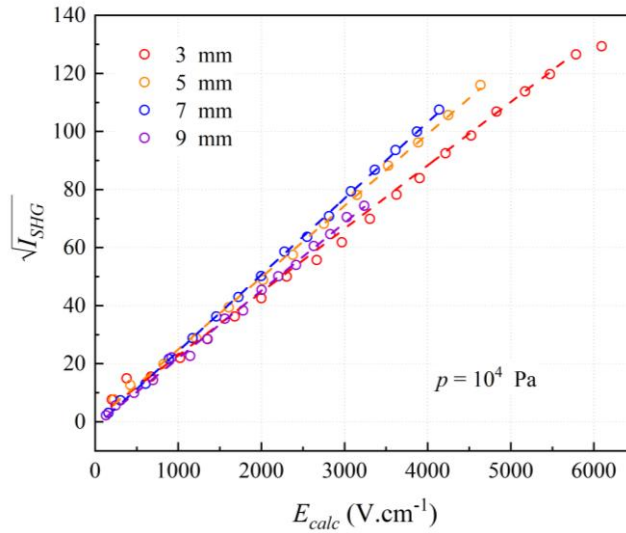


Figure 3.22 : Courbes de calibration, obtenues pour différents gap g de 3 à 9 mm, correspondant à des distances inter-électrodes de cuivre de 5 à 11 mm, et une pression p de 10^4 Pa. Les données expérimentales sont tracées en nuage de points tandis que l'ajustement linéaire est en lignes discontinues.

Pour clore cet à-propos sur les résultats issus des courbes de calibration, ces dernières ont été également établies pour différents gap $g = 3, 5, 7$ et 9 mm, comme présentées sur la figure 3.22. En variant le g de 3 à 9 mm, les données expérimentales semblent évoluer de la même façon en fonction du champ électrique E_{calc} . Ce constat conforte l'équation 2.2 (p. 42) où l'intensité de la seconde harmonique I_{SHG} ne dépend pas explicitement de la distance inter-électrodes d_{ie} mais du carré de E_{calc} . De plus, l'hypothèse posée en tout début de cette sous-section selon laquelle le champ électrique induit par une tension appliquée en continue est uniforme à travers le gap g semble ici vérifiée, tout du moins jusqu'à $g = 9$ mm. En revanche, les pentes associés à chaque condition présentent de légères différences, avec une déviation maximale de moins de 10 %. Cette déviation ne peut être attribuée qu'au système laser, puisque la densité du gaz est maintenue constante. Or, ces résultats ont été obtenus avant l'amélioration du système de refroidissement laser discutée avec la figure 3.21b. Cela montre l'importance de la stabilité de l'intensité du laser lors des mesures E-FISH, d'une condition à l'autre. Dans notre

cas d'étude, il apparaît alors nécessaire d'effectuer des courbes de calibration pour chaque condition expérimentale étudiée. Pour accroître le degré de confiance sur les mesures de E_y obtenues par diagnostic E-FISH, une courbe de calibration est alors systématiquement établie avant et après chaque condition étudiée. Ce faisant, l'influence des variations de la température ambiante et de l'humidité relative, sur l'intensité du laser sonde I_i par exemple, sont prises en compte, d'un jour à l'autre sachant que la caractérisation complète d'une transition (*i.e.* NT ou PT) pour une condition donnée dure en moyenne six heures. Ce n'est qu'après avoir pris toutes ces précautions que les résultats E-FISH peuvent être discutés.

3.3.2. Etude comparative sans et avec plasma

Les mesures du champ électrique E_y , réalisées par E-FISH avec le faisceau sonde centré par rapport aux diélectriques, sont d'abord discutées en fonction de la tension appliquée U aux bornes des électrodes de cuivre. Pour ce faire, toutes les autres conditions sont maintenues constantes, avec notamment une pression p de 10^4 Pa et un gap g de 3 mm. Dans un premier temps et afin de poser les bases de cette étude, les mesures de E_y sont comparées entre une condition pour laquelle U est inférieure à la tension seuil de claquage à 3 kV_{cc} , et bien supérieure à la tension seuil de claquage, soit à 8 kV_{cc} .

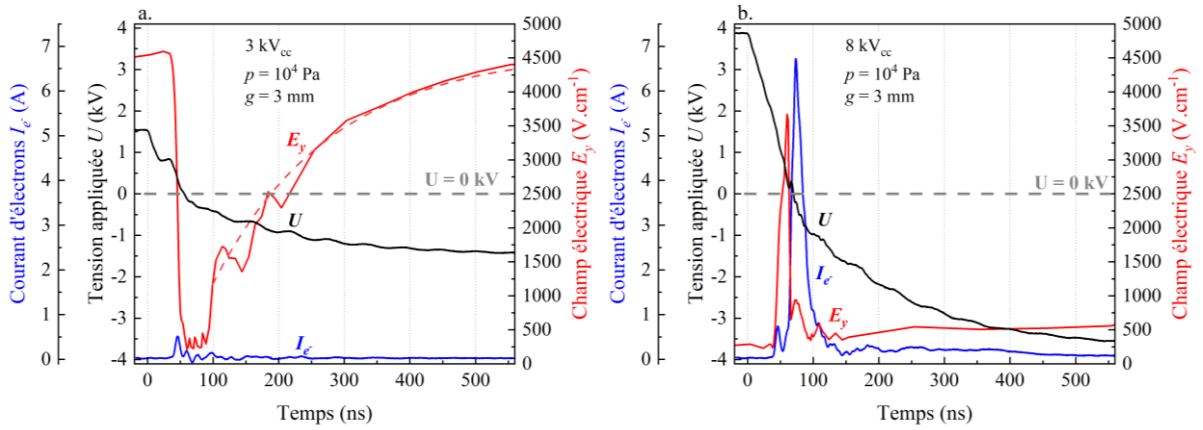


Figure 3.23 : Evolution de la tension et du courant d'électrons (courbes noire et bleue) mesurés, ainsi que celle du champ électrique E_y (courbe rouge) obtenu par E-FISH (a) sans décharge à 3 kV_{cc} et (b) avec décharge à 8 kV_{cc} . La courbe rouge discontinue en (a) est le résultat d'un ajustement de type exponentiel avec la partie croissante de E_y .

Mesures faites en ammoniac pur, à 10^4 Pa et 3 mm de g .

La figure 3.23 montre l'évolution temporelle des caractéristiques électriques (tension et courant) synchronisées avec les mesures de champ électrique E_y associées, pour une condition sans plasma à 3 kV_{cc} et une condition avec plasma à 8 kV_{cc} , durant NT sur 550 ns.

Lorsque la tension appliquée est insuffisante pour amorcer la décharge dans le gaz, la cellule iDBD peut être assimilée à une série de 3 capacités (*cf.* figure 2.7, p. 46). Ainsi, pour une tension appliquée de $\pm 1.5 \text{ kV}_{cc}$ et un gap g de 3 mm, le champ électrique mesuré de la cellule iDBD devrait être équivalent au champ théorique E_{calc} issu de l'équation 3.5 et d'environ $\pm 4613 \text{ V.cm}^{-1}$. La figure 3.23a montre des valeurs de champ électrique mesurées E_y proche de 4600 V.cm^{-1} en très bon accord avec le champ E_{calc} et pour une tension ici appliquée de $+1.5 \text{ kV}$. Cette dernière est quasi-constante depuis l'établissement de la dernière transition (*i.e.* PT), survenue à la précédente demi-période $T/2$. A partir de t_0 , la tension appliquée commence à

diminuer, répondant à l'inversion de tension imposée par le système de commutation. Le champ E_y augmente légèrement avant de chuter brutalement à une valeur minimale d'environ 200 V.cm⁻¹, proche du seuil de sensibilité de notre dispositif de détection, alors que la tension appliquée atteint 0 V. Cette chute de E_y est suivie d'une légère variation du courant d'électrons I_e , atteignant une valeur maximale de 0.5 A. Les conditions électriques utilisées ici (3 kV_{cc}) ne remplissant pas les conditions requises pour amorcer une décharge, ces variations de courant peuvent être uniquement attribuées au courant de déplacement I_D comme défini dans la section 3.1.2 (p. 67). Plus précisément, elles sont induites par la décharge forcée des électrodes métalliques de notre cellule iDBD. Au-delà de $t_0 + 100$ ns, à mesure que la tension appliquée augmente progressivement en valeur absolue, l'intensité du champ E_y augmente pour tendre de nouveau vers 4600 V.cm⁻¹, proche de la valeur théorique de l'intensité du champ électrique introduite au début de ce paragraphe. Comme l'illustre la courbe rouge discontinue sur la figure 3.23a, cette augmentation en champ E_y semble de toute évidence présenter les caractéristiques de la charge d'un condensateur équivalent, régi par une équation de type :

$$E_y(t > 100 \text{ ns}) = E_{max}(1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{Équation 3.6}$$

Avec E_{max} égale au champ maximal mesuré, correspondant à E_{calc} de 4613 V.cm⁻¹. La constante de temps τ égale à environ 180 ns décrivant la caractéristique temporelle, ici de la charge de notre système, dépendant de sa résistance et de sa capacitance électrique. Il convient de noter que cette équation 3.6 n'est valable que pour des valeurs de t supérieures à $t_0 + 100$ ns. Son domaine de validité s'étend jusqu'au début de la prochaine transition, à $t_0 + T/2$ (ici PT). En fin de compte, les variations des caractéristiques électriques observées sur la figure 3.23a semblent décrire relativement fidèlement le comportement d'un condensateur équivalent classique, soumis à des échelons de tension symétriques (signal carré).

En ce qui concerne la figure 3.23b, la tension appliquée de 8 kV_{cc} est suffisamment élevée pour amorcer une décharge à chaque transition, par exemple ici pour NT. En effet, les mesures de courant d'électrons I_e le confirment avec une augmentation rapide du courant de décharge en quelques nanosecondes jusqu'à environ 6.5 A. Dans ce cas, l'évolution temporelle du champ électrique E_y est totalement différente que celle décrite précédemment, *i.e.* le cas sans décharge (*cf.* figure 3.23a). En effet, les valeurs de E_y sont minimales, après le début de NT jusqu'à 40 ns et au-delà de 500 ns, alors que la tension appliquée est maximale en amplitude, ici 4 kV. Ces valeurs de champ E_y minimales mesurées indiquent la présence d'un contre-champ électrique E_{cf} dont les variations s'opposeraient alors au champ électrique induit par la tension appliquée sur les électrodes de cuivre. Ce contre-champ E_{cf} , qui évolue pendant le régime iDBD, est mis en évidence durant les variations fortes de E_y qui sont mesurées juste avant que la décharge n'ait lieu et synchrones avec celles du courant I_D . En effet, le champ E_y augmente rapidement jusqu'à 3845 V.cm⁻¹ avant de chuter drastiquement à 60 ns correspondant au réamorçage de la décharge. Il est nécessaire de remarquer que cette valeur maximale de E_y est inférieure au cas précédent, malgré une tension appliquée plus petite de 3 kV_{cc}, qui était alors insuffisante pour amorcer la décharge. Autrement dit, les valeurs de E_y mesurées au centre de la cellule iDBD semblent apparemment être la composition de l'ensemble des variations de champs électriques qui se répartissent dans la cellule : le champ électrique dû à la tension appliquée aux bornes des électrodes de cuivre et à minima le contre-champ E_{cf} . Cela signifie que la valeur maximale de E_y mesurée au centre de la cellule, ici de 3845 V.cm⁻¹ ne correspondrait pas directement au champ de claquage nécessaire à l'amorçage de la décharge. Somme toute, cette étude comparative révèle la présence d'un contre-champ E_{cf} , induit nécessairement par les décharges

et évoluant avec le régime iDBD. De plus, les variations du champ E_y synchronisées avec celles de la tension appliquée et du courant I_e^- peuvent être distinguées en différents domaines.

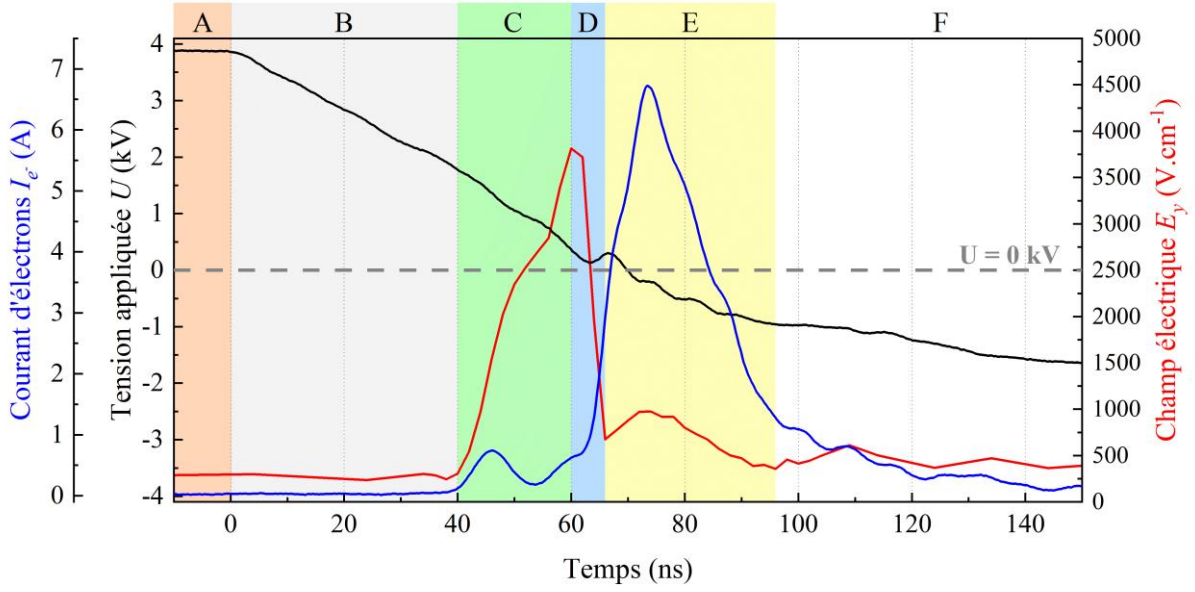


Figure 3.24 : Fenêtre temporelle autour des variations majeures de la tension appliquée, du courant d'électrons I_e^- et du champ électrique E_y de la figure 3.23, jusqu'à 150 ns. Mesures faites en ammoniac pur, à 10^4 Pa, 8 kV_{cc} et 3 mm de gap g.

A partir de la figure 3.23b, la figure 3.24 se focalise autour des fortes variations mesurées lors de NT, *i.e.* sur une fenêtre temporelle allant de $t_0 - 10$ à $t_0 + 150$ ns. Les variations du champ E_y synchronisées avec la tension appliquée et le courant d'électrons I_e^- sont discriminées en six domaines distincts, identifiés de A à F. Le domaine A décrit la période pendant laquelle la tension appliquée, ainsi que le courant I_e^- et le champ E_y sont constants. Le domaine B est borné par le début de la transition (t_0) et les premières fortes variations du champ E_y et du courant I_e^- . Alors que la tension appliquée diminue fortement, marquant le début de ce domaine, le champ E_y comme le courant I_e^- ne varie quasiment pas. Ce délai temporel, ici de $t_0 + 40$ ns, est associé à un phénomène de relaxation diélectrique, *i.e.* le temps mis par un matériau diélectrique (le nitrure d'aluminium dans le cas présent) à répondre à la variation d'un champ électrique appliquée [170–172]. Le domaine C est caractérisé par la rapide augmentation du champ E_y jusqu'à une valeur maximale, concomitante avec les premières variations du courant I_e^- qui correspondent à un courant de déplacement I_D (*cf.* section 3.1.2). Le domaine D décrit le réamorçage de la décharge qui se manifeste par l'augmentation du courant de décharge I_{dis} à mesure que le milieu devient conducteur, provoquant ainsi la chute drastique du champ E_y . Le domaine E est relatif aux évolutions du champ E_y durant la décharge. Quant au domaine F, il englobe les mesures effectuées durant la post-décharge temporelle, jusqu'à ce qu'elles redeviennent quasi-constantes au temps long. Enfin, ce domaine est suivi du domaine A jusqu'à la demi-période T_2 suivante, à la prochaine transition (ici PT).

Finalement, l'observation des différentes caractéristiques électriques (*i.e.* la tension appliquée, le courant I_e^- , le champ E_y par E-FISH) a permis de définir six domaines principaux, décrivant complètement le régime iDBD. La distinction des différents domaines constitue une base essentielle, facilitant la discussion qui suit sur les résultats observés en fonction des paramètres opératoires.

3.3.3. Influence de la tension appliquée sur le champ $E_y(t)$

Pour étudier l'influence de la tension appliquée sur les mesures du champ E_y , cinq conditions ont été choisies, allant de 4 à 8 kV_{cc} par pas de 1 kV_{cc}. Il est important de noter que, hormis la tension appliquée, toutes les autres conditions sont maintenues constantes, notamment la pression $p = 10^4$ Pa et le gap $g = 3$ mm.

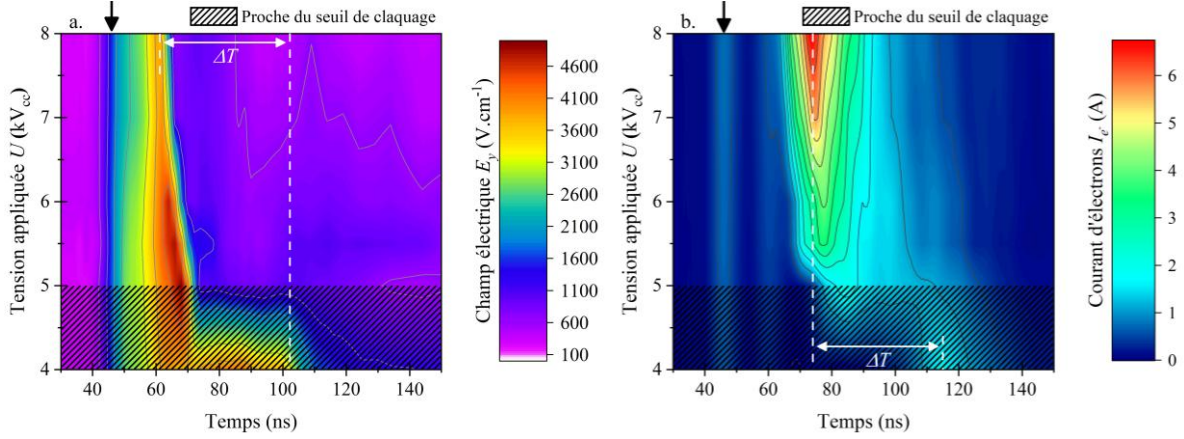


Figure 3.25 : Représentation bi-dimensionnelle, en fonction du temps et de la tension appliquée, des mesures de (a) champ électrique E_y par E-FISH et du (b) courant d'électrons I_e associées pour les cinq conditions de tension étudiées, i.e. de 4 à 8 kV_{cc}, durant la NT. Une flèche noire pointe le premier maximum du courant I_D . La zone hachurée indique les conditions proches du seuil de claquage. Mesures faites en NH₃ pur, à 10^4 Pa et 3 mm de gap g .

Les résultats obtenus pour les mesures du champ E_y par E-FISH, ainsi que les mesures du courant d'électrons I_e associées, sont compilées pour les conditions de tensions précédemment mentionnées, y compris une supplémentaire à 5.5 kV_{cc}. Ces résultats sont représentés respectivement sur les figure 3.25a et figure 3.25b.

Dans un premier temps, les mesures du champ E_y sur la figure 3.25a présentent une valeur minimale, d'environ 250 V.cm⁻¹, qui restent quasi-constantes durant les domaines A et B, correspondants au début de NT, quelle que soit la condition de tension appliquée aux électrodes de cuivre. Cette observation suggère une possible adaptation du contre-champ E_{cf} à la tension appliquée, donnant une résultante E_y quasiment égale en domaines A et B quelle que soit la tension appliquée. Par ailleurs, les premières variations rapides de E_y , qui surviennent dans le domaine C, commencent toujours au même temps comme le montre les lignes iso-valeurs quasi-verticales repérées par la flèche noire sur la figure 3.25a, soit à environ $t_0 + 40$ ns. Comme discuté dans la section 3.1.2 (p. 67), ce comportement invariant temporellement est également observé sur la figure 3.25b, pour les mesures de courant de déplacement I_D dont le premier maximum est repéré par la flèche noire. Ainsi, ces remarques sur l'invariance temporelle sont cohérentes avec le début des transitions (NT comme PT) imposées par le système de commutation qui entraîne une diminution en intensité du champ électrique induit par la tension appliquée. Cette diminution du champ induit alors une variation rapide de l'état de charges au niveau des électrodes de cuivre (cf. sous-section 3.3.2, p. 97) qui conséquemment génère le courant I_D et fait apparaître l'existence du contre-champ E_{cf} . Ce dernier est donc fortement lié à l'état de charges de la cellule iDBD induit par la décharge précédente, ici lors de PT. En outre, la pente de E_y dans le domaine C est quasiment invariante pour toutes les conditions allant de 5

à 8 kV_{cc}. Cela conforte la notion d'adaptation de E_{cf} avec la tension appliquée comme évoquée précédemment. De plus à la fin du domaine C, la valeur maximale de E_y mesurée et le début du courant de décharge I_{dis} interviennent simultanément de $t_0 + 70$ à $t_0 + 60$ ns, correspondant respectivement aux conditions de 5 à 8 kV_{cc}. Par conséquent, la transition vers le domaine D, *i.e.* la chute rapide de E_y , est observée de plus en plus tôt, à mesure que la tension appliquée augmente. Concernant la condition à 4 kV_{cc}, le comportement décrit par les figures figure 3.25a et figure 3.25b est singulier par rapport à ceux obtenus pour les tensions plus élevées. Dans ce cas, le champ E_y est maintenu autour de 3845 V.cm⁻¹ pendant environ 40 ns après avoir atteint cette valeur, avant de nettement décroître à partir de $t_0 + 100$ ns. Or, cette condition de 4 kV_{cc} correspond à une condition limite du seuil d'amorçage de la décharge. Dans ce cas, les conditions de décharge n'étant donc pas optimales, le temps nécessaire à son réamorçage et son établissement est plus long.

Concernant les valeurs maximales de E_y mesurées, un maximum est atteint pour des tensions comprises entre 5 et 6 kV_{cc}, atteignant environ 4900 V.cm⁻¹. Une diminution est ensuite observée au-delà de 6 kV_{cc}, alors que l'amplitude du courant I_{dis} augmente (*cf.* figure 3.3b, p. 67 et figure 3.25b), comme attendu avec la valeur de tension appliquée. Le comportement opposé entre ces deux grandeurs mesurées, E_y et I_{dis} , laisse alors supposer la présence de charges résiduelles dans le gaz entre chaque décharge, et donc entre chaque transition NT et PT. Ces charges résiduelles favorisent alors le réamorçage de chaque future décharge à mesure que la tension appliquée est augmentée. En effet, la diminution de la valeur maximale de E_y et sa chute drastique dans le domaine D survenant plus tôt pour les tensions appliquées supérieures à 5 kV_{cc} dénote une plus grande conductivité du gaz. Autrement dit, ces caractéristiques de E_y observées mettent en évidence une densité de charges résiduelles plus importante pendant le domaine A (voire B) sans pour autant modifier la valeur du champ E_y mesurée dans ce domaine A (voire B) en fonction de la tension. Finalement, l'hypothèse de charges résiduelles durant la post-décharge temporelle renforce celle de l'existence de E_{cf} énoncé précédemment, indiquant ainsi que ce dernier s'adapte automatiquement aux conditions de décharges successives et qu'il est également la résultante de la présence de ces charges résiduelles dans le volume du gaz, au moins en partie (*i.e.* accumulation des charges aux surfaces).

3.3.4. Influence de la pression en ammoniac sur le champ $E_y(t)$

En suivant la même méthodologie que précédemment, l'étude en fonction de la pression en ammoniac a été menée sur une gamme allant de 0.8 à 2.0×10^4 Pa, tandis que les autres paramètres sont maintenus constants. En effet, le gap g a été maintenu à 3 mm et la tension appliquée, à la fois en termes de variation et d'amplitude, à 6 kV_{cc} (*cf.* figure 3.4, p. 69).

Ainsi, la figure 3.26 montre les représentations bi-dimensionnelles en fonction du temps et de la pression des mesures de E_y par E-FISH, ainsi que les mesures de courant I_e correspondantes, pour les sept conditions de pression étudiées, de 0.8 à 2.0×10^4 Pa, par pas de 0.2×10^4 Pa pendant NT. La zone hachurée signale la présence de structures colonnaires visibles pour ces conditions de pression, ici pour une pression supérieure à 1.8×10^4 Pa. Ce phénomène est identifié et discuté dans la section 3.2. Tracées sur la figure 3.26a, les variations de E_y dépeignent quelques tendances majeures. Les deux lignes iso-valeurs quasi-verticales localisées à $t_0 + 42$ et 45 ns indiquent que le champ E_y augmente dans le domaine C de la même manière avec une pente d'environ 210 V.cm⁻¹.ns⁻¹, quelle que soit la pression étudiée. Quant à la valeur maximale de E_y mesurée à la frontière du domaine C et D, elle augmente légèrement, passant

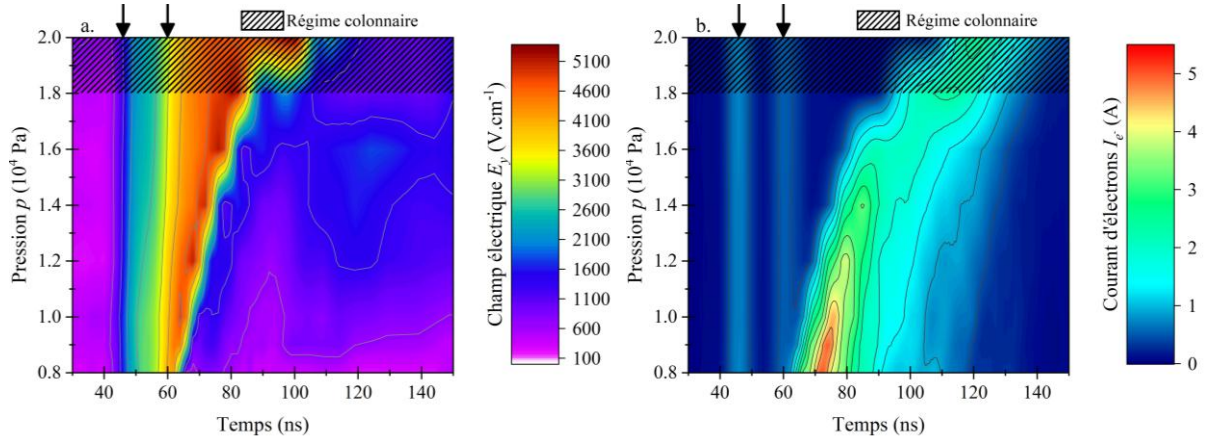


Figure 3.26 : Représentation bi-dimensionnelle, en fonction du temps et de la pression, des mesures du (a) champ électrique E_y par E-FISH et du (b) courant d'électrons I_e associés pour les sept conditions de pression étudiées, i.e. de 0.8 à 2.0×10^4 Pa, durant la NT. Deux flèches noires pointent les maxima du courant I_D . La zone hachurée indique les conditions pour lesquelles des structures colonnaires sont observées dans la décharge. Mesures faites en NH_3 pur, à 6 kV_{cc} et 3 mm de gap g .

de 0.8 à 1.6×10^4 Pa. A noter que la valeur maximale de E_y est atteinte de plus en plus tard tandis que la pression est plus élevée. Ce dernier constat reste cohérent avec le décalage temporel de I_{dis} vers les temps longs, tel qu'observé sur la figure 3.26b et déjà discuté dans la sous-section 3.1.3 (p. 69), avec la pression. Cette observation montre que l'établissement de la décharge suit un comportement spécifique. Celle-ci correspond à la partie croissante de la courbe de Paschen (cf. figure 1.12, p. 25), fonction du produit $p \times d_{ie}$, comme déjà exprimé dans les sections précédentes (cf. sous-sections 3.1.3, p. 69 et 3.2.3, p. 82). Toutefois, l'évolution de la valeur maximale de I_{dis} (domaine E) avec la pression n'est pas cohérente avec celle de la valeur maximale de E_y (domaine C). En effet, la valeur maximale de I_{dis} diminue d'un facteur d'environ 2 tandis que celle de E_y augmente d'environ 1.2, entre les conditions à 0.8 et 2.0×10^4 Pa.

Pour éclaircir ce dernier point, la figure 3.27 présente alors le champ électrique réduit, calculé à partir du rapport des mesures de E_y de la figure 3.26a et de la densité du gaz. Cette dernière est déterminée après avoir rempli l'enceinte à la pression souhaitée, en mode statique. La densité du gaz est supposée quasi-constante sur la durée d'acquisition de E_y . En première approximation, le champ électrique réduit reflète l'énergie potentielle ou le gain d'énergie possible d'une particule chargée (e.g. un électron) soumise au champ E_y sur une distance équivalente à son libre parcours moyen, soit entre deux collisions avec le gaz [74, 173]. Autrement dit, le champ électrique réduit rend compte de la variation du taux de collisions avec l'augmentation de la densité du gaz dans le milieu avec la pression. Comme le montre la figure 3.27, la valeur maximale du champ électrique réduit E/N (~ 215 Td) est alors atteinte pour la condition de pression la plus basse ($p = 0.8 \times 10^4$ Pa), similairement aux résultats rapportés par T. L. Chng *et al.* [174]. De plus, l'évolution de la valeur maximale du champ électrique réduit et l'évolution de I_{dis} sont comme attendues toutes deux décroissantes avec la pression. Ainsi, l'étude en fonction de la pression souligne l'importance de normaliser les champs électriques mesurés par la densité du gaz, prenant alors en considération le paramètre intrinsèque qu'est le

taux de collisions. Se faisant, l'évolution de la valeur maximale du champ électrique réduit avec la pression p est cohérente avec la partie croissante des courbes de Paschen, à U et g fixés. Afin de compléter cette étude, la section suivante aborde les résultats obtenus en fonction du gap g .

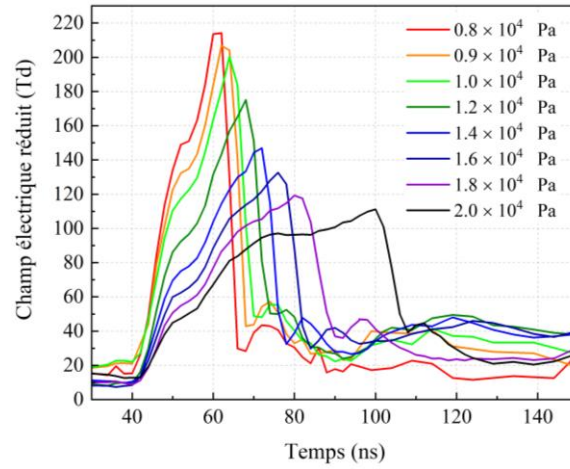


Figure 3.27 : Chronogramme du champ électrique réduit, calculé à partir du champ E_y mesuré par E-FISH de la figure 3.26a, pour les différentes conditions de pression étudiées.

3.3.5. Influence du gap sur le champ $E_y(t)$

Pour compléter cette étude paramétrique sur les mesures du champ E_y au centre de la cellule iDBD, cette section aborde ici les résultats E-FISH en fonction du gap g . La plage de cette étude est de 3 à 9 mm par pas de 2 mm, tout en conservant les autres paramètres constants (*i.e.* 6 kV_{cc} et 10^4 Pa d'ammoniac pur).

Les résultats de E_y pour les quatre conditions étudiées avec le diagnostic E-FISH, ainsi que celui du courant I_e associé, sont présentés respectivement sur les figures figure 3.28a et figure 3.28b. Comme précédemment, la zone hachurée signale les conditions de gap pour lesquelles la décharge montre des aspects colonnaires. Contrairement aux paramètres de tension et de pression, la variation du gap g modifie intrinsèquement les propriétés capacitatives de la cellule iDBD. Par conséquent, de légères variations de g peuvent entraîner de grandes modifications sur l'homogénéité de la décharge le long de l'axe x , comme le montre la figure 3.16 (p. 87). Ainsi, la figure 3.28a montre des valeurs de E_y minimales et quasi-constantes dans les domaines A et B, avoisinant les 250 V.cm⁻¹, quel que soit g . Cette remarque, observée également pour les précédentes conditions paramétriques discutées (*i.e.* la tension appliquée et la pression de gaz), soutient une nouvelle fois l'hypothèse de l'adaptation de E_{cf} en fonction des conditions de décharge. De plus, la durée de ce domaine B est similaire (40 ns) tandis que le gap g a été augmenté d'un facteur 3. Ceci confirme que le domaine temporel B est indépendant des paramètres opératoires étudiés ici mais dépend uniquement du matériau diélectrique AlN utilisé dans notre cas.

Comme prévu, en augmentant le gap g à tension appliquée constante, la valeur maximale de E_y mesurée au centre de g diminue d'environ 4600 à 9500 V.cm⁻¹ pour g allant de 3 à 9 mm, respectivement. Avec une faible valeur de E_y inférieure à 1000 V.cm⁻¹ et g de 9 mm, la décharge peut encore se réamorcer par rapport aux valeurs de E_y plus élevées atteintes dans le domaine C pour les deux études paramétriques précédentes. Evidemment, en augmentant g , les mesures E_y effectuées au centre de g s'éloignent mécaniquement des électrodes de cuivre et des

diélectriques. Ce lieu de mesure ne peut donc pas correspondre à celui où le champ électrique

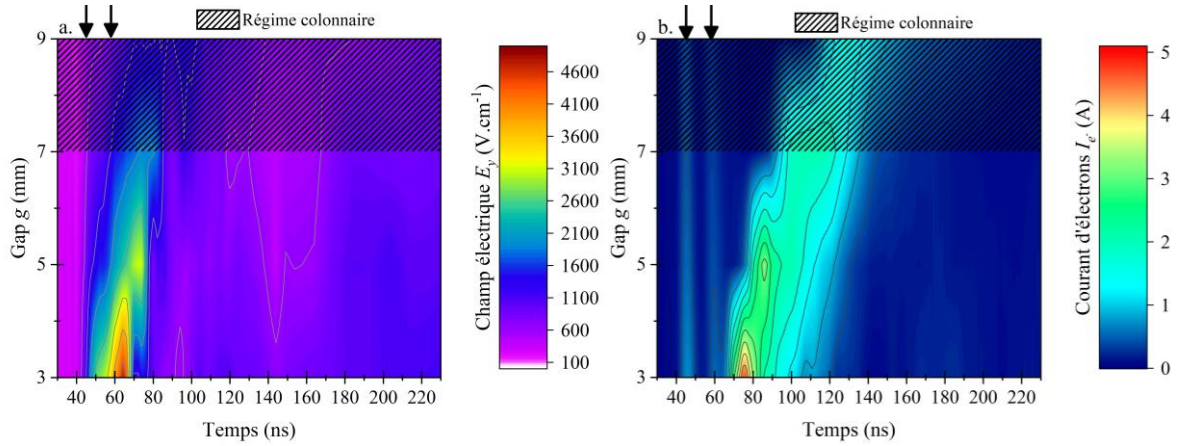


Figure 3.28 : Représentation bi-dimensionnelle, en fonction du temps et du gap, des mesures du (a) champ électrique E_y par E-FISH et du (b) courant d'électrons I_{e^-} associés pour les quatre conditions de gap étudiées, i.e. de 3 à 9 mm, durant la NT. Deux flèches noires pointent les maxima du courant I_D . La zone hachurée indique les conditions pour lesquelles des structures colonnaires sont observées dans la décharge. Mesures faites en NH_3 pur, à 10^4 Pa et 6 kV_{cc}.

est maximum, provoquant le réamorçage de la décharge. Compte tenu de la petite taille du volume sondé, la mesure de E_y est donc une mesure locale qui fait partie de la répartition du champ électrique global dans le gaz. Ce dernier résultat conforte une fois de plus l'existence de charges persistantes dans le volume d'une transition à la suivante, c'est-à-dire de PT à NT comme discuté ici.

En effet, pour une pression de gaz constante et relativement élevée (ici 1.0×10^4 Pa), la tension nécessaire pour amorcer un plasma augmente avec la distance inter-électrodes. Comme le montre la figure 3.29 (issue de la figure 3.5a, p. p. 71), le réamorçage du plasma commence à $t_0 + 65$ ns pour la condition $g = 3$ mm et pour une différence de tensions appliquées ΔU d'environ 3200 V. En augmentant le gap à 9 mm, cela entraîne comme attendu un délai d'amorçage de la décharge d'environ 40 ns. Dans ce cas, la valeur de ΔU est nécessairement plus élevée de l'ordre de 4000 V. A noter que le comportement non linéaire du délai décrit par la figure 3.29 ne peut pas être attribué, par exemple, à un mécanisme de claquage particulier puisque la variation de tension mesurée qui suit le réamorçage de la décharge semble évoluée selon le comportement d'une charge capacitive (ensemble du circuit de puissance). En effet, ces points de mesures sont trop peu nombreux (4) et donc insuffisant pour en déduire fidèlement un mécanisme en particulier.

En somme, les mesures de E_y réalisées en fonction de g présentent des cohérences temporelles avec celles de I_{e^-} qui confirme une fois de plus la détermination des domaines temporels établis avec la figure 3.24 (p. 99), comme dans le cas des études paramétriques précédentes (U et p). Par ailleurs, l'évolution particulière des valeurs de E_y mesurées au centre du gap g indiquerait une distribution inhomogène du champ électrique dans l'espace inter-diélectriques. Cette dernière ouvre la voie à de futures investigations, avec par exemple des mesures à effectuer en différentes positions selon l'axe y pour déterminer l'évolution du profil de distribution du champ E_y dans tout l'espace inter-diélectriques de ce type de cellule iDBD.

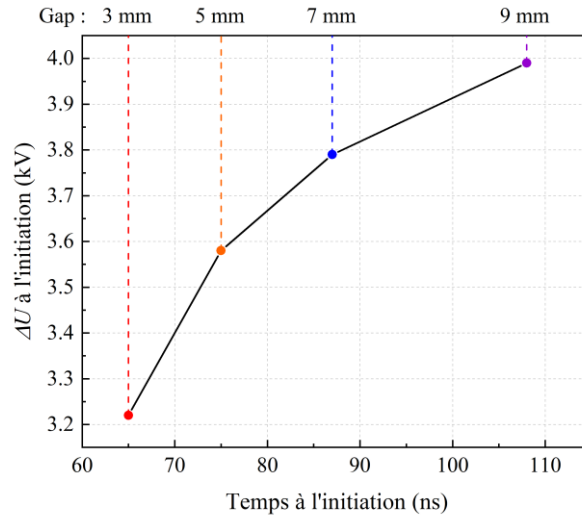


Figure 3.29 : Différence de tensions appliquées ΔU entre la tension appliquée dans le domaine A (+3 kV) et la tension appliquée avant la variation de tension liée à la décharge

(cf. symboles circulaires de l'insert de la figure 3.5a, p. 71) tracée pour les quatre conditions de gap étudiées. Mesures faites en NH_3 pur, à 10^4 Pa et 6 kV_{cc} .

3.4. A retenir

Ce chapitre présente la décharge de type iDBD en ammoniac pur sub-atmosphérique pour différentes conditions. Ce type de décharge en régime transitoire sub-microseconde à haute pression a fait l'objet d'une étude afin de caractériser et de mieux comprendre sa dynamique. Pour ce faire, différents diagnostics électriques, optiques et laser ont été développés et déployés. Ces diagnostics fournissent diverses informations complémentaires sur les caractéristiques de cette décharge en fonction des conditions opératoires : la tension appliquée U aux électrodes, la pression p en ammoniac pur et le gap g entre les diélectriques.

L'étude des caractéristiques en tension et en courant a pu mettre en évidence quelques comportements généraux, quelles que soient les conditions opératoires investiguées. En effet, les phases de transition de tension (NT et PT) se produisant sur des échelles temporelles de l'ordre de la microseconde engendrent un réamorçage systématique d'une décharge qui quant à elle se développe sur une échelle temporelle de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes. Du point de vue du courant, cette décharge se traduit par une impulsion de courant qui peut être complètement décrite par la loi de Maxwell-Ampère. Quelques tendances ont pu être extraites en fonction des conditions étudiées. Les variations observées sur le courant de déplacement I_D mettent en évidence un comportement temporel stationnaire remarquable et en lien avec les propriétés capacitatives intrinsèques de la cellule iDBD. Concernant le courant de décharge I_{dis} , son évolution temporelle en fonction des conditions a permis d'expliquer les variations particulières observées sur les courbes de tension au cours de la transition. Ces particularités sont principalement dues à la puissance moyenne disponible du générateur qui reste limitée pour compenser l'écoulement de charges induites par le réamorçage de la décharge à chaque demi-période $T/2$. Par ailleurs, cette étude initiale des caractéristiques tension-courant en fonction des conditions opératoires a permis de poser les deux bases suivantes : i) Une augmentation de la tension appliquée U favorise le réamorçage de la décharge qui se traduit par une augmentation du courant I_{dis} dont la mesure se décale au temps court. ii) L'évolution des

variations du courant I_{dis} en fonction de la pression et du gap est en excellent accord avec la loi de Paschen, comme attendu. Ces résultats électriques préliminaires ont permis une compréhension globale et cependant incomplète de ce type de décharge en régime iDBD. Ces résultats ont pu être complétés et corrélés par la suite avec d'autres diagnostics, notamment optiques.

Ainsi, l'étude de l'émission lumineuse de la décharge met en évidence deux types de régimes aujourd'hui largement observés dans la littérature, l'un diffus et l'autre colonnaire. Dans notre cas d'étude, le suivi temporel de l'émission lumineuse présente deux phases. La toute première est une phase de propagation cathodique d'un front lié à l'ionisation et l'excitation, donc lumineux et nommé FL. Ce front FL se forme à proximité de l'anode et se déplace vers la cathode selon notre axe y . Quant à la seconde, il s'agit d'une phase d'expansion supplémentaire du plasma selon l'axe x parallèle aux électrodes qui intervient dès que FL atteint la cathode. Cette phase d'expansion lumineuse est potentiellement à l'image de l'établissement d'un gradient de pression électrostatique dû à la distribution des charges en volume, notamment gouverner par les électrons. Par ailleurs, la distribution spatio-temporelle de l'intensité lumineuse de FL est remarquablement corrélée avec l'évolution temporelle de la densité surfacique du courant mesurée J_{dis} . En effet, les résultats indiquent un facteur de proportionnalité de 1.5×10^{-3} entre la vitesse moyenne de FL et la vitesse de montée de J_{dis} quels que soient les paramètres dans nos conditions d'étude (U , p et g). Cette corrélation est observée uniquement dans le cas où le régime de décharge est diffus. La correspondance systématique par cette valeur de facteur de proportionnalité de 1.5×10^{-3} n'est pas encore justifiée. Ce travail doit donc se poursuivre au-delà de ma thèse. Par ailleurs, l'absence de corrélation entre les vitesses de FL et J_{dis} dans les cas où la décharge est de type colonnaire est très probablement liée à la diminution de la surface (et du volume) avec laquelle la décharge interagit. Dans ce cas particulier, la densité de courant J_{dis} est possiblement sous-estimée puisque le calcul effectué repose sur la totalité de la surface de l'électrode en cuivre et qu'une estimation fiable de la surface d'interaction dans le cas du régime colonnaire est complexe. Quoiqu'il en soit, dans le cas de décharges diffuses la corrélation entre les vitesses de FL et J_{dis} appuie l'hypothèse de l'existence d'une densité de charges critique. Cela entraîne *de facto* une propagation de FL dont la vitesse résulte alors d'un mécanisme de déplacement de type « proche en proche » du front de production des électrons qui induit donc la montée du courant de décharge I_{dis} mesuré. Sur la base de ces constatations, une étude exploratoire sur la mesure du champ électrique local a été réalisée au moyen du diagnostic E-FISH.

Premièrement, la variation du champ électrique E_y sans plasma met en évidence un comportement classique de condensateur, comme attendu. Deuxièmement, la variation du champ E_y obtenue en condition plasma est radicalement différente. En effet, la faible valeur de E_y mesurée avant la première variation de I_D et après I_{dis} révèle la présence d'un contre-champ E_{cf} qui s'oppose à celui résultant de la tension appliquée aux électrodes. De plus, ce contre-champ E_{cf} semble systématiquement s'adapter dans tous les cas, quelles que soient les conditions de décharge (U , p et g). Par ailleurs, les mesures synchronisées avec la tension appliquée, le courant mesuré I_e et E_y ont permis une description complète de la décharge et de la post-décharge iDBD, dégagant 6 domaines temporels notés de A à F. En particulier et sur la base de cette description complète de la décharge, le champ électrique E_y atteint systématiquement une valeur maximale lors de la variation de I_D puis chute drastiquement lorsque le courant de décharge I_{dis} commence à augmenter. Par ailleurs, l'étude de l'influence de la tension U met en

évidence une condition de tension seuil au-delà de laquelle la valeur maximale mesurée de E_y diminue alors que la valeur maximale de I_{dis} continue d'augmenter. Cette évolution compétitive entre les deux quantités E_y et I_{dis} met en évidence l'augmentation de charges persistantes en volume. De plus, comme attendu et confirmé par les mesures E-FISH, le champ électrique réduit E/N et I_{dis} augmentent lorsque la pression p diminue, conformément à la loi de Paschen. En fin de compte, l'évolution particulière des mesures de champ E_y effectuées au centre de la cellule iDBD pour différents gap g indiquerait une distribution inhomogène du champ électrique dans l'espace inter-diélectriques : observation qui ouvre la voie à de futures investigations.

Finalement, l'ensemble des mécanismes sous-jacent aux régimes transitoires sub-microsecondes mis en évidence dans ce chapitre expose le rôle crucial de la dynamique des électrons et son influence sur le développement d'une décharge à haute pression sub-atmosphérique de type iDBD. Or, l'influence des ions chargées positivement lors de la post-décharge n'a que très peu été abordé. De fait, la mesure spatio-temporelle relative aux ions est difficilement exploitable et fiable (*e.g.* par SM) en raison de leur plus faible libre parcours moyen par rapport aux électrons, à des pressions supérieures à 0.8×10^4 Pa, comme dans notre cas. De plus, la cinétique des ions n'intervient qu'à partir d'une échelle de temps supérieure à la microseconde, comme cela est abordé dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Conception et développement du régime FHiVI² couplé à un procédé de pulvérisation HiPIMS

Sommaire

4.1. Etude préliminaire de l'apport du régime FHiVI² sur le régime HiPIMS-PP	111
4.1.1. Etude des caractéristiques électriques HiPIMS et PP	111
4.1.1.1. Régime HiPIMS seul.....	111
4.1.1.2. Couplage de PP au régime HiPIMS.....	113
4.1.2. Introduction du régime FHiVI ² pour l'amélioration de l'ionisation	115
4.1.2.1. Caractéristiques électriques à la cathode	115
4.1.2.2. Caractéristiques électriques au porte-substrat	118
4.1.3. Etude de la dominance des espèces chargées par $V_f(S, t)$	120
4.1.3.1. Cas du régime HiPIMS seul	120
4.1.3.2. Comparaisons entre les différents cas d'application des régimes à différents temps de mesure	123
4.1.4. Impact du régime FHiVI ² sur l'émission radiative des espèces W et W ⁺ 128	
4.1.5. Etude préliminaire des fonctions de distributions en énergie de W ⁺	131
4.2. Influence du régime FHiVI² sur l'évolution des fonctions de distributions en énergie des ions métalliques	140
4.2.1. Etude de W ⁺ en fonction du délai d'application ΔT_{FHiVI^2}	140
4.2.1.1. Réponse des caractéristiques électriques	140
4.2.1.2. Impact sur l'émission radiative de W I et W II.....	144
4.2.1.3. Evolution des fonctions de distributions de W ⁺ en face de la cathode	145
4.2.1.4. Evolution des fonctions de distributions de W ⁺ en position radiale...	149
4.2.2. Etude de W ⁺ en fonction de la tension appliquée U_{FHiVI^2}	150

4.2.2.1.	<i>Réponse des caractéristiques électriques</i>	151
4.2.2.2.	<i>Impact sur l'émission radiative de W I et W II.....</i>	153
4.2.2.3.	<i>Evolution des fonctions de distributions de W^+ en face de la cathode</i>	154
4.2.2.4.	<i>Evolution des fonctions de distributions de W^+ en position radiale...</i>	156
4.3.	Détermination de la proportion de W^+ par BQP selon U_{FHV}	157
4.3.1.	Mesures en face de la cathode.....	157
4.3.2.	Mesures sur le côté de la cathode.....	159
4.4.	A retenir	160

Ce chapitre s'attache à présenter l'étude des caractéristiques des différents régimes utilisés dans le cadre d'un procédé plasma de pulvérisation. Il est en particulier question d'un nouveau régime de décharge conçu et développé durant ma thèse nommé FHiVI² (pour *fast high voltage for ionization improvement*). Ce nouveau régime de décharge a par ailleurs fait l'objet d'un dépôt de brevet d'invention¹. Il a été mis en œuvre et couplé au régime HiPIMS (pour *high power impulse magnetron sputtering*) suivi d'une impulsion de polarisation positive (PP). La pertinence de l'ajout du régime FHiVI² est alors discuté, mis en perspective à l'aide de mesures de potentiel flottant V_f , de spectrométrie de masse (SM), de spectroscopie optique d'émission (SOE) et enfin de mesures de la proportion des ions sur celle des neutres par microbalance à quartz polarisable (BQP).

4.1. Etude préliminaire de l'apport du régime FHiVI² sur le régime HiPIMS-PP

Le régime FHiVI² est un régime de décharge impulsif transitoire et de très courte durée, soit sub-microseconde. De ce fait, le régime FHiVI² a pour objectif de s'adresser uniquement à la dynamique des électrons dans le but de limiter les pertes par rétro-attraction des ions métalliques à la surface de la cathode, notamment dans le cas d'éléments lourds comme le tungstène W (*cf.* sous-section 1.3.3, p. 31). Dans le cadre de cette étude, il est typiquement établi en une centaine de nanosecondes, voire moins, pour une durée active inférieure à la microseconde. Il est à noter que ce régime innovant est totalement indépendant et qu'il peut être superposé à tous types de régimes préexistants. Par exemple et pour le cas d'étude présenté dans ce chapitre, il est principalement couplé à deux autres régimes impulsifs : HiPIMS et PP. Ces deux derniers peuvent être considérés dans notre cas d'étude comme des régimes de référence. Afin de poser les bases de l'étude, celle-ci commence donc par la caractérisation électrique du régime HiPIMS seul puis couplé au régime PP. Le régime FHiVI² est ensuite couplé aux deux précédents. Une attention particulière est portée aux mesures du potentiel flottant V_f afin de rendre compte des flux de charges positives et négatives en volume. Les diagnostics tels que SOE et SM sont par ailleurs employés pour mettre en évidence l'ionisation des espèces pulvérisées, ici de tungstène W.

4.1.1. Etude des caractéristiques électriques HiPIMS et PP

4.1.1.1. Régime HiPIMS seul

Comme mentionné dans le chapitre 1 (*cf.* sous-section 1.3.2, p. 27), le régime HiPIMS est à ce jour le régime qui donne les meilleurs résultats en termes d'ionisation des espèces pulvérisées [143–145, 175] sans modification du réacteur (*e.g.* bobines inductives, aimants, ...) [137, 138, 140]. A ce titre, il est de plus en plus employé dans les secteurs industriels et nous sert de référence dans le cadre de cette étude. Pour rappel, les conditions expérimentales de l'étude sont fixées avec une tension $U_{\text{HiPIMS}} = -0.4$ kV, une durée d'impulsion consigne $T_{\text{HiPIMS}} = 20$ μ s et une fréquence $\nu = 200$ Hz, soit une période $T = 5$ ms. La cible utilisée pour les besoins de toute l'étude est en tungstène W pur et sa pulvérisation s'effectue en gaz Ar pur à une pression de 1 Pa. Le paragraphe qui suit s'attache donc à présenter ce régime, à l'aide de courbes de tension et de courant mesurées à la cathode magnétron.

¹ n° EP23306644.8., le 29 septembre 2023

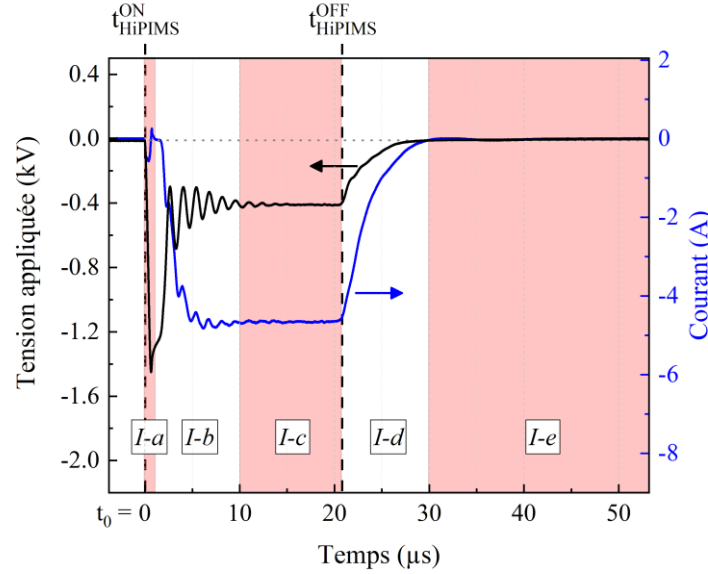


Figure 4.1 : Evolution temporelle des mesures de tension (en noir) et de courant (en bleu) de notre régime HiPIMS. Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $\nu = 200$ Hz, $T_{HiPIMS} = 20 \mu s$, $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV.

La figure 4.1 présente l'évolution temporelle de la tension (en noir) et du courant résultant (en bleu) à la cathode dans le cas de notre régime HiPIMS seul. A partir de $t_0 = 0 \mu s$, ces évolutions peuvent se décomposer en cinq sous-domaines temporels. Ainsi, les premières variations de tension sont mesurées à partir de t_0 , soit le sous-domaine *I-a* indiqué sur la figure 4.1 qui correspond donc au début de l'impulsion HiPIMS t_{HiPIMS}^{ON} . Comme discuté avec l'équation 3.1 (p. 68) concernant la description des courants lors des régimes transitoires, le sous-domaine *I-a* fait référence à une évolution relativement intense et brève de la tension appliquée. Dans notre cas et au regard de notre circuit de puissance, cela correspond à une variation de tension d'environ -1.3 kV délivrée par le générateur à l'amorçage sur une durée d'environ 1 μs . Cette variation de tension conduit à la mesure d'un faible courant de déplacement I_D au temps court. Dans le sous-domaine suivant *I-b* la décharge proprement dite s'établit avec une augmentation en valeur absolue du courant de conduction I_C . Cette augmentation du courant est concomitante avec une diminution de la tension d'amorçage de -1.3 kV dont la valeur tend alors vers -0.4 kV par amortissement périodique. Ces amortissements révèlent un comportement légèrement inductif du circuit de puissance [176]. De plus, ce courant de décharge tend également vers une valeur plateau de -4.7 A au bout de $t_0 + 10 \mu s$, correspondant au début du prochain sous-domaine temporel *I-c*. Ce sous-domaine d'une durée d'environ 11 μs présente des valeurs de tension et de courant stabilisées à -0.4 kV et -4.7 A respectivement. Il est à noter que la tension appliquée reste extrêmement stable durant *I-c*, quelques soient les cas d'études. Le sous-domaine temporel *I-d* commence à partir de $t_0 + 21 \mu s$, correspondant à la coupure du régime HiPIMS t_{HiPIMS}^{OFF} . A la suite de cette coupure, la tension et le courant diminuent progressivement en valeur absolue, pour tendre vers des valeurs nulles. Le profil typique de cette décroissance est analogue à une décharge de type capacitive qui correspond ici à la décharge du générateur HiPIMS. Ce profil s'exprime selon :

$$U(t > t_{HiPIMS}^{OFF}) = U_{plateau} e^{-(t-t_{HiPIMS}^{OFF})/\tau} \quad \text{Équation 4.1}$$

avec $U_{plateau}$ égale à la tension mesurée au plateau, autrement dit à -0.4 kV. Similairement au chapitre précédent avec l'équation 3.6 (p. 98), la constante de temps τ décrit la caractéristique temporelle, ici de la décharge du système de haute puissance, dépendant de sa résistance et de sa capacitance électrique. Enfin, le sous-domaine temporel $I-e$ est relatif à la période durant laquelle la tension et le courant mesurés à la cathode sont quasiment nuls et invariants. Ainsi, ce sous-domaine s'étend jusqu'à la prochaine impulsion HiPIMS, soit à $t_{HiPIMS}^{ON} + T$ qui marque de nouveau, le début du sous-domaine $I-a$.

Finalement, en régime HiPIMS l'ensemble des variations observées dans les différents sous-domaines $I-(a-e)$ sur la figure 4.1 restent valable pour toutes les conditions étudiées et présentées par la suite. Il est à noter que le régime HiPIMS est remarquablement stable dans les conditions d'étude présentées ici. Il est donc nécessaire de veiller à ce qu'il en soit de même lors de la mise en œuvre de la polarisation positive PP couplé au régime HiPIMS pour une caractérisation optimale de l'apport du régime FHiVI². L'ajout de cette polarisation positive à la suite du régime HiPIMS est décrite dans la sous-section suivante.

4.1.1.2. Couplage de PP au régime HiPIMS

L'ajout de la polarisation positive PP à la suite du régime HiPIMS est similaire dans son application au régime appelé HiPIMS bipolaire. L'objectif de ce couplage est de mettre davantage en évidence la production des ions dans le plasma en les repoussant par rapport à la surface de la cathode. Comme énoncé dans la précédente sous-section, les conditions expérimentales du régime HiPIMS restent inchangées.

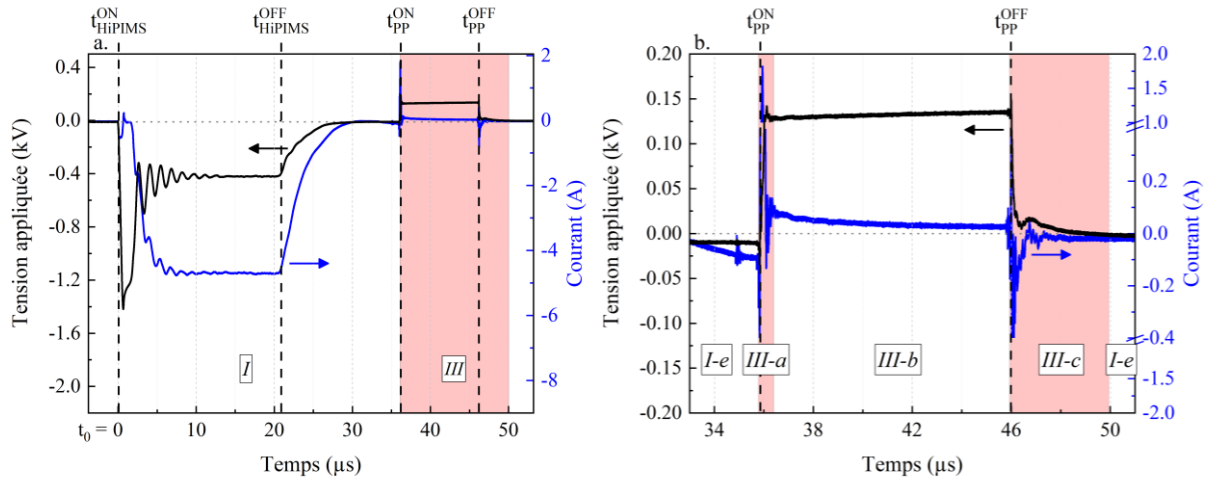


Figure 4.2 : Evolution temporelle des mesures de tension (en noir) et de courant (en bleu) du régime HiPIMS couplé à PP, tels qu'étiquetés. Afin de mieux discerner les variations liées au régime FHiVI², un agrandissement autour de celui-ci est présenté en (b), avec deux césures sur l'axe du courant. Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $\nu = 200$ Hz, $T_{HiPIMS} = 20$ μ s, $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV, $T_{PP} = 10$ μ s, $\Delta T_{PP} = t_{HiPIMS}^{ON} + 36$ μ s.

La figure 4.2a présente les différentes variations de tension (en noir) et de courant (en bleu) associées aux régimes HiPIMS et PP. Le positionnement dans le temps du régime PP a été choisi afin de permettre de le distinguer des sous-domaines temporels $I-(a-d)$ associés à la période de fonctionnement du régime HiPIMS. Le domaine temporel de PP est arbitrairement noté III . Dans notre cas d'étude, le positionnement de PP par rapport à l'impulsion du régime HiPIMS peut être totalement arbitraire. Néanmoins et pour les besoins de l'étude, le régime PP

est placé à $\Delta T_{PP} = t_{HiPIMS}^{ON} + 36 \mu s$, équivalent à $t_{PP}^{ON} = t_0 + 36 \mu s$ comme le montre la figure 4.2a. Sa durée T_{PP} est de $10 \mu s$ avec une tension consigne de $+150 V$. Outre son intérêt applicatif déjà utilisé en procédés de dépôt, le régime PP devrait également pour cette étude renseigner sur les charges en volume. Le régime PP est ainsi mis en œuvre dans le sous-domaine *I-e* précédemment décrit (cf. figure 4.1, p. 112). En l'occurrence, à la suite de la pulvérisation de la cible W en régime HiPIMS et en première approximation, les mesures obtenues en régime PP devraient représenter principalement la composition en charges de la post-décharge HiPIMS proche de la surface de la cible W. En effet, l'idée est de positionner temporellement cette polarisation positive PP hors du régime HiPIMS pour mieux distinguer leurs effets respectifs mais en restant suffisamment proche de ce dernier afin de rendre bénéfique son effet sur le transport des charges.

La figure 4.2b permet quant à elle de discerner davantage les différents sous-domaines notés de *III-a* à *III-c*. Le sous-domaine *III-a* commence à t_{PP}^{ON} , avec une brusque augmentation de la valeur de tension en quelques dizaines de nanosecondes, pour atteindre une valeur mesurée d'environ $+125 V$. Cette brusque augmentation est concomitante avec de relativement fortes variations de courant (de $-0.4 A$ à $+2 A$) jusqu'à environ $t_0 + 36.5 \mu s$. Ainsi, le sous-domaine *III-a* décrit à nouveau un régime transitoire avec la mesure d'un courant intense et bref lié majoritairement à un courant de déplacement I_D (cf. équation 3.1, p. 68). On peut également remarquer que ce courant I_D est bien supérieur à celui précédemment évoqué pour la transition au début du régime HiPIMS en domaine *I-a* : la variation temporelle $\frac{dU}{dt}$, donc celle du champ électrique $\frac{dE}{dt}$, est bien plus importante dans le domaine *III-a*. Le sous-domaine *III-b* durant lequel est mesuré le courant de polarisation positive rend en partie compte de la composition en charges de la post-décharge plasma proche de la surface de la cible [177]. Ce courant mesuré en régime PP est un courant de conduction I_C qui diminue de $+0.07$ à $+0.02 A$ alors que la tension mesurée à la cathode augmente très légèrement pour tendre vers une valeur de $+135 V$. Il est possible de remarquer que la tension consigne de $+150 V$ n'est pas atteinte sur la durée du sous-domaine *III-b* ($\sim 10 \mu s$) en raison du montage du circuit électrique (cf. sous-section 2.2.1.3, p. 50). Le sous-domaine *III-c* commence à partir de $t_0 + 46 \mu s$, correspondant à la coupure du régime PP, i.e. t_{PP}^{OFF} . A la suite de cette coupure, la tension appliquée chute rapidement pour tendre ensuite vers une valeur nulle à environ $t_0 + 50 \mu s$. Dans le même temps, le courant mesuré augmente brusquement en valeur absolue et est à nouveau associé majoritairement à un courant de déplacement. Enfin, lorsque la tension et le courant sont quasiment nuls, leurs caractéristiques aboutissent de nouveau sur le sous-domaine *I-e*. Ainsi, il est important de remarquer que le rajout de ce régime PP n'a pas d'influence notable sur les caractéristiques de la tension et du courant de la décharge HiPIMS. En effet, avant chaque $t_0 = t_{HiPIMS}^{ON}$, comme la tension et le courant mesurés à la fin du domaine *I-e* sont bien nuls, la décharge HiPIMS consécutive ne semble pas être perturbée comme on peut l'observer en comparant les figure 4.1 et figure 4.2a.

Pour résumer, les caractéristiques électriques décrites avec la figure 4.2 posent les bases du régime HiPIMS de type bipolaire employé au cours de cette étude. L'ensemble des variations observées dans les différents sous-domaines *III-(a-c)* sur cette figure restent valable pour toutes les conditions étudiées et présentées par la suite. Une fois de plus, il est à noter que le couplage entre les régimes PP et HiPIMS ne modifie pas la stabilité de leurs caractéristiques électriques

dans nos conditions d'étude. Cette remarquable stabilité malgré le couplage de ces deux régimes permet d'aborder maintenant dans les meilleures conditions l'étude du régime FHiVI².

4.1.2. Introduction du régime FHiVI² pour l'amélioration de l'ionisation

L'un des critères d'application du régime FHiVI² est que les variations induites par l'impulsion de très haute tension (plusieurs kilovolts) soient temporellement courtes, de l'ordre de la microseconde, et des vitesses de transitions rapides, de l'ordre de quelques dizaines à la centaine de mégahertz. L'objectif derrière ces caractéristiques temporelles du régime FHiVI² est de mettre en mouvement uniquement les particules chargées les plus légères. Dans notre cas en pulvérisation cathodique, le but est donc d'améliorer la production d'ions tungstène produits dans un plasma de pulvérisation magnétron et de limiter leur perte à la cathode. Pour ces raisons, les impulsions du régime FHiVI² présentent des similitudes avec le domaine radiofréquence, s'étendant typiquement de 1 jusqu'à 200 MHz [178, 179], ce qui se situe entre les deux fréquences/pulsations plasma des ions ω_{pi} et des électrons ω_{pe} , en accord avec la relation de Langmuir (*cf.* équation 1.1, p. 13). Sachant que $\omega_{pi} \ll \omega_{pe}$, la réponse des électrons aux variations du champ électrique induit par l'impulsion FHiVI² est largement supérieure à celle des ions. Typiquement la réponse des électrons est de l'ordre de la dizaine de nanosecondes tandis que celle des ions est supérieure à la microseconde.

Le régime FHiVI² a donc été développé de telle sorte à limiter, par exemple, les phénomènes de rétro-attraction des espèces pulvérisées et ionisées vers la cathode [180]. Les attentes de ce régime à très haute tension visent également à s'affranchir autant que possible de la nature du gaz et/ou de la cible en termes d'ionisation (*cf.* sous-section 1.3.3, p. 31).

4.1.2.1. Caractéristiques électriques à la cathode

Dans un premier temps, le régime FHiVI² est couplé aux régimes HiPIMS et PP décrits précédemment. Cette sous-section a pour but de décrire comme précédemment les caractéristiques de tension et de courant résolues en temps et mesurées à la cathode en régime FHiVI².

La figure 4.3a présente les différentes variations de tension (en noir) et de courant (en bleu) associées aux régimes HiPIMS et PP auxquels a été ajouté le régime FHiVI². Le positionnement dans le temps du régime FHiVI² est constamment situé juste avant le régime PP, décrit par le domaine temporel *III*. Le domaine temporel du régime FHiVI² est alors noté *II*. Dans l'absolu, le régime FHiVI² est un régime indépendant et peut donc être placé temporellement de façon totalement arbitraire. Toutefois, puisque l'objectif de cette étude est d'étudier sa capacité à ioniser le produit de pulvérisation du régime HiPIMS, le régime FHiVI² est ici toujours placé après le sous-domaine *I-c*, afin de pouvoir ioniser un maximum d'atomes pulvérisés. Dans le cas présenté sur la figure 4.3, le délai d'application du régime FHiVI² ΔT_{FHiVI^2} par rapport à t_0 est de 35 μ s, soit $t_{FHiVI^2}^{ON} = t_0 + 35 \mu$ s équivalent à 14 μ s de la fin du régime HiPIMS t_{HiPIMS}^{OFF} .

Pour mieux observer les différentes variations de tension et de courant lors du régime FHiVI², la figure 4.3b présente un agrandissement autour de celui-ci. Ces variations peuvent être discrétisées en trois sous-domaines temporels, notés *II-(a-c)*. Pour commencer, le sous-domaine *II-a* marque le début du régime FHiVI² à $t_{FHiVI^2}^{ON}$ avec une augmentation rapide de la tension appliquée en valeur absolue (2 kV en 400 ns) pour atteindre la valeur maximale de

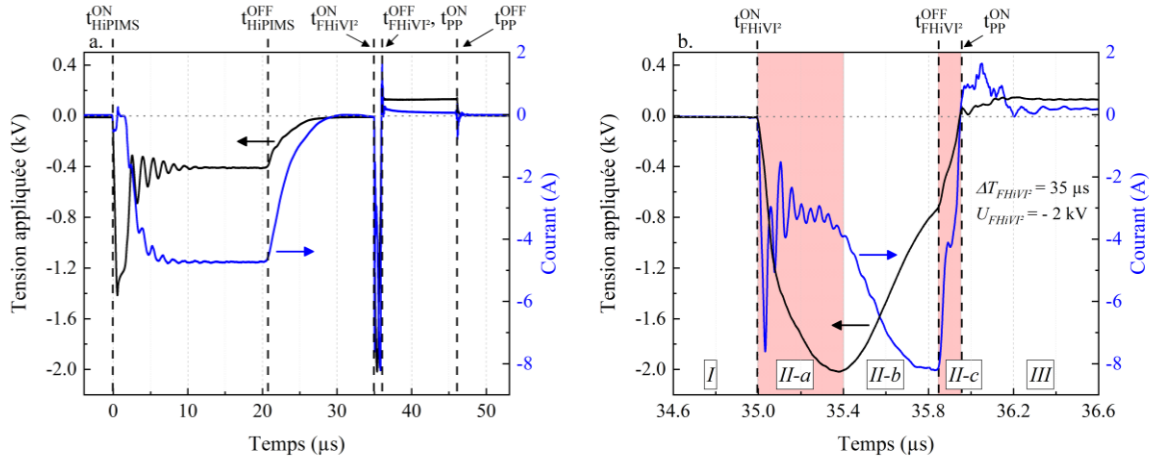


Figure 4.3 : (a) Evolution temporelle des mesures de tension (en noir) et de courant (en bleu) centrées autour des variations principales dues aux trois régimes, HiPIMS, FHiVI² et PP tels qu'annotés. Afin de mieux discerner les variations liées au régime FHiVI², un agrandissement autour de celui-ci est présenté en (b). Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec

$\Delta T_{FHiVI^2} = 35 \mu s$ et $U_{FHiVI^2} = -2 kV$ pour $\nu = 200 Hz$. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20 \mu s$, $U_{HiPIMS} = -0.4 kV$, $T_{PP} = 10 \mu s$, $\Delta T_{PP} = t_{FHiVI^2}^{ON} + 1 \mu s$ et $U_{PP} = +150 V$.

tension U_{FHiVI^2} désirée -2 kV. Il en résulte que de fortes oscillations de courant sont mesurées à la cathode, correspondant en majorité aux rebonds de courants de déplacement I_D . L'amortissement de la variation de courant se fait très rapidement en 400 ns pour tendre à une valeur de courant de -3 A à la fin du sous-domaine II-a. Il est à noter que les fortes variations de courants de déplacement que l'on vient de décrire semblent également osciller durant ces 400 ns autour de cette dernière valeur. Comme mentionné dans le cas du courant de conduction I_C mesuré à +0.07 A en tout début du régime PP (III-b), cette valeur de -3 A pourrait donc être attribuée à un courant I_C dû aux électrons thermalisés précédemment produits par le régime HiPIMS et que l'on accélère de nouveau fortement.

Le début du sous-domaine II-b est placé à $t_0 + 35.4 \mu s$, correspondant approximativement au maximum de tension FHiVI² et à la fin de l'amortissement de I_D . En début du sous-domaine II-b on remarque très nettement la variation du courant I_C . En effet, on observe clairement une forte et très rapide augmentation du courant jusqu'à environ 8.2 A en valeur absolue en 500 ns. Cette forte augmentation de courant est accompagnée par une chute tout aussi rapide de la tension mesurée à la cathode, à savoir une chute d'environ 1.3 kV depuis le maximum de tension, pour atteindre une valeur de -0.73 kV à la fin du sous-domaine. A nouveau, cette chute de tension peut être attribuée au montage du circuit électrique spécifique au régime FHiVI² (cf. sous-section 2.2.1.3, p. 50). De plus, contrairement au régime PP qui ne semble pas produire de charges lors du sous-domaine III-b, la forte augmentation de la valeur du courant en régime FHiVI² indique que ce dernier est très rapide et très efficace en termes de production de charges en instantanée. Enfin, le sous-domaine II-c commence à environ $t_0 + 35.9 \mu s$, correspondant à la coupure du régime FHiVI² $t_{FHiVI^2}^{OFF}$. A partir de $t_{FHiVI^2}^{OFF}$, la tension et le courant diminuent rapidement en valeur absolue pour tendre vers zéro en plus d'une centaine de nanosecondes. La fin du sous-domaine II-c marque alors le début du régime PP.

En somme, les caractéristiques de tension et de courant décrites lors du régime FHiVI² (domaine II) sont conformes aux caractéristiques de fonctionnement souhaitées: dans cet exemple d'application de la figure 4.3b, la vitesse de montée et de descente de la tension sont de l'ordre de la centaine de nanosecondes sur une durée d'application totale de l'ordre de la microseconde, avec la génération rapide d'un fort courant I_C sur une cible ici de seulement 5 cm de diamètre. Rappelons que sur des temps si courts, la mesure de I_C réalisée correspond nécessairement au flux des électrons puisque les ions sont supposés immobiles ($\omega_{pi} \ll \omega_{pe}$). Pour évaluer l'effet du régime FHiVI² sur le régime PP, il est intéressant d'observer la modification du courant de polarisation positif I_{PP} qui reflète la quantité de charges en post-décharge et notamment proche de la cathode.

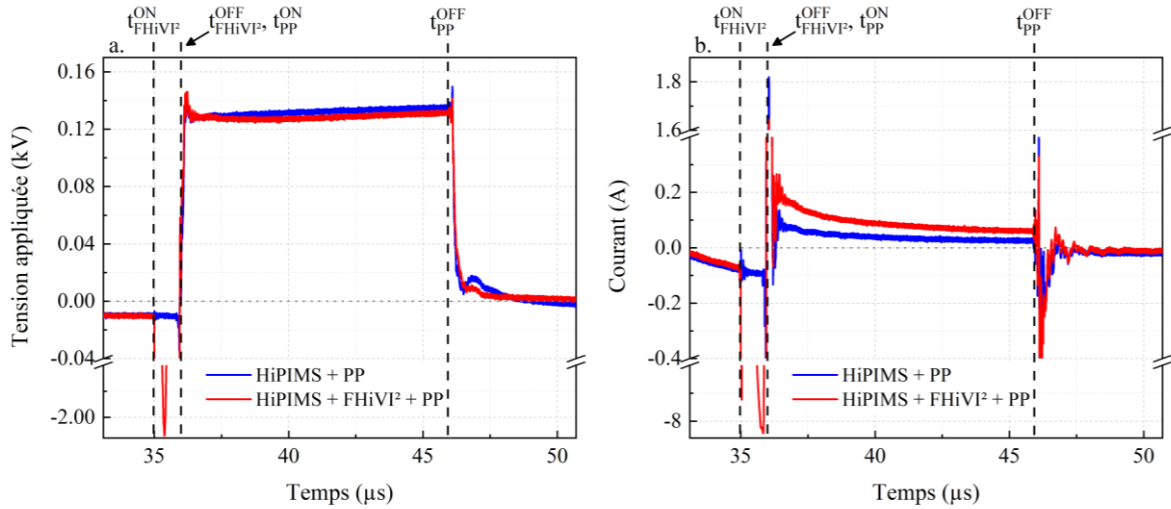


Figure 4.4 : Comparaison de l'évolution temporelle de (a) la tension et (b) le courant, sans (en noir) et avec (en rouge) l'application du régime FHiVI², centrée autour des régimes FHiVI² et PP, qui succèdent au régime HiPIMS. La césure faite sur l'axe des ordonnées de (a) et (b) permet de mettre mieux en évidence les variations ayant lieu lors du régime PP, sans omettre les valeurs maximales atteintes lors du régime FHiVI². Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $\Delta T_{FHiVI^2} = 35 \mu s$ et $U_{FHiVI^2} = -2 \text{ kV}$ pour $\nu = 200 \text{ Hz}$. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20 \mu s$, $U_{HiPIMS} = -0.4 \text{ kV}$, $T_{PP} = 10 \mu s$,

$$\Delta T_{PP} = t_{FHiVI^2}^{ON} + 1 \mu s \text{ et } U_{PP} = +150 \text{ V.}$$

Ainsi, dans un deuxième temps les figure 4.4a et figure 4.4b comparent respectivement l'évolution temporelle de la tension appliquée et du courant avec et sans régime FHiVI² lors du régime PP. Suite à l'application du régime FHiVI², la figure 4.4a montre un très faible écart sur la valeur de la tension appliquée (environ 3 V seulement à la fin de III-b). La figure 4.4b montre en revanche une très nette augmentation du courant mesuré durant le sous-domaine III-b avec un facteur d'environ 2.3 au global. A nouveau cette mesure en régime PP confirme le précédent résultat sur la production de charges induites par le régime FHiVI² à proximité de la cathode.

Ces informations sont toutes issues de mesures faites à la cathode, loin du lieu d'intérêt pour un dépôt en pulvérisation magnétron qui est typiquement au niveau d'un porte-substrat. Pour répondre aux demandes d'un point de vue applicatif, elles doivent donc être complétées avec des mesures au niveau du porte-substrat. Ce point est abordé dans la sous-section qui suit.

4.1.2.2. Caractéristiques électriques au porte-substrat

Dans l'optique d'évaluer l'influence du régime FHiVI² au niveau du porte-substrat, celui-ci a été utilisé pour mesurer le potentiel flottant au cours du temps. Ainsi, son état de polarisation au cours du procédé de pulvérisation informera alors sur la dominance globale des flux d'électrons ou d'ions au regard de la grande surface de collection du porte-substrat ($\sim 8 \times 10^3 \text{ mm}^2$). Pour rappel ce dernier est placé parallèlement et décalé de 170 mm par rapport à l'axe de révolution du magnétron circulaire avec une distance de centre à centre de 50 mm (*cf.* sous-section 2.2.2.2, p. 53). Dès lors, les mesures de V_f effectuées en particulier avec ce porte-substrat ne permettent bien évidemment pas de les résoudre spatialement. Malgré tout, celles-ci peuvent renseigner en première approche sur une évolution très globale des réponses temporelles des flux d'ions et d'électrons lors des différents régimes.

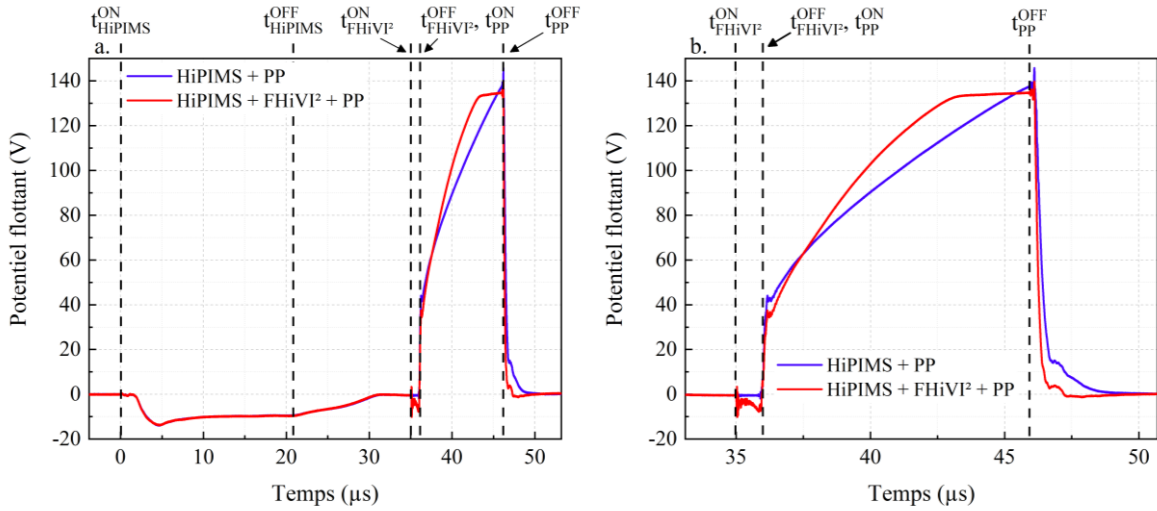


Figure 4.5 : (a) Evolution temporelle du potentiel flottant mesuré au porte-substrat pour les cas sans (en bleu) et avec (en rouge) l'application du régime FHiVI². Pour faciliter la localisation temporelle des différents régimes utilisés, ils sont indiquées par leur étiquette correspondante. Afin de mieux discerner les variations liées aux régimes FHiVI² et PP, un agrandissement temporel autour de ceux-ci est présenté en (b).

Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $\Delta T_{\text{FHiVI}^2} = 35 \mu\text{s}$ et $U_{\text{FHiVI}^2} = -2 \text{ kV}$ pour $\nu = 200 \text{ Hz}$. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{\text{HiPIMS}} = 20 \mu\text{s}$, $U_{\text{HiPIMS}} = -0.4 \text{ kV}$, $T_{\text{PP}} = 10 \mu\text{s}$, $\Delta T_{\text{PP}} = t_{\text{FHiVI}^2}^{\text{ON}} + 1 \mu\text{s}$ et $U_{\text{PP}} = +150 \text{ V}$.

Ainsi, la figure 4.5a compare l'évolution temporelle du potentiel flottant au porte-substrat sans (en bleu) et avec (en rouge) l'ajout du régime FHiVI². Il est possible d'observer trois zones de variations correspondant temporellement à chaque régime appliqué : HiPIMS (domaine I), FHiVI² (domaine II) et PP (domaine III).

Concernant les variations induites par le régime HiPIMS, elles sont notables à partir d'environ $t_0 + 1.6 \mu\text{s}$. Ce marqueur temporel correspond au début de l'augmentation du courant de conduction en valeur absolue, relatif donc au sous-domaine I-b. Le potentiel flottant évolue alors similairement avec et sans l'ajout du régime FHiVI², pour une valeur maximale négative du V_f atteinte à environ -13.7 V à $t_0 + 4 \mu\text{s}$. Comme le plateau de courant mesuré durant le sous-domaine I-c, le potentiel flottant tend lui aussi vers une valeur stabilisée, ici d'environ -10.0 V avant $t_{\text{HiPIMS}}^{\text{OFF}}$. Après le temps $t_{\text{HiPIMS}}^{\text{OFF}}$ le potentiel V_f tend progressivement vers une valeur nulle atteinte à $t_0 + 30 \mu\text{s}$, temps pour lequel le courant mesuré est également nul (*cf.* figure 4.3a,

p. 116). Une mesure de V_f à 0 V invariante au cours du temps implique que les flux d'électrons $\Gamma_e(t)$ et d'ions $\Gamma_i(t)$ s'ajustent et varient exactement de la même manière au cours du temps (cf. équation 2.10, p. 53). Tout comme constaté pour le courant, chaque décharge HiPIMS avec ou sans le régime FHiVI² semble finalement totalement indépendante du point de vue de la mesure de V_f .

Par ailleurs, ces variations en valeurs négatives indiquent une dominance du flux des électrons dans l'espace proche de la surface du porte-substrat durant la décharge et le début de la post-décharge HiPIMS. Toutefois, les valeurs observées sont bien plus faibles comparées à celles trouvées dans la littérature, typiquement de l'ordre de 100 V [181–183]. Outre les conditions expérimentales qui diffèrent (nature de la cible, pression, densité de puissance, ...), il s'agit également de la manière dont les mesures de potentiel flottant sont réalisées qui est différente. En effet, dans notre cas le porte-substrat est placé à 90 ° par rapport au plan de la cathode et présente une surface de collection qui est de plus bien plus grande que la surface de la sonde de Langmuir cylindrique utilisée dans [181] et positionnée à 10 cm face au centre de la cathode. Les premières mesures de V_f de mon étude sont donc avant tout présentées à titre indicatif.

Après les variations de V_f relatives au régime HiPIMS, sur la figure 4.5b sont présentées les variations du potentiel V_f qui se produisent à partir de $t_{FHiVI^2}^{ON}$. Ainsi dans le domaine II, le profil de ces variations semble relativement similaire à celui observé pour le courant FHiVI² (voir figure 4.3b, p. 116). En effet, la mesure de V_f lors du régime FHiVI² rend compte globalement des variations des courants de déplacement (II-a) et de conduction (II-b). En fin de régime FHiVI², le V_f atteint alors une valeur maximale de -7.9 V, proche de la valeur de -10 V juste avant t_{HiPIMS}^{OFF} . Vue du porte-substrat, ces variations indiquent une action du régime FHiVI² non négligeable sur les charges en volume aux regards des échelles temporelles engagées, ici de l'ordre de la microseconde.

Concernant le régime PP, les valeurs de V_f sont comme attendues positives suite à t_{pp}^{ON} et jusqu'à $t_{pp}^{OFF} + 1 \mu s$. Ces mesures indiquent une prédominance marquée du flux d'ions sur celui des électrons. A $t_{pp}^{ON} + 200 ns$, la valeur de V_f est de +42.0 V et +34.8 V pour respectivement sans et avec le régime FHiVI² appliqué avant le régime PP. Cette différence de $\Delta V_f = 7.2 V$ est très similaire à la valeur de $\Delta V_f = -7.9 V$ calculée à partir des mesures de V_f avec et sans application du régime FHiVI² juste avant t_{pp}^{ON} . En effet, pour des transitions au tout début du régime PP qui ne durent toutes les deux qu'environ 200 ns, seul le flux d'électrons Γ_e est capable de répondre à la modification du champ électrique au porte-substrat, lui-même induit par la polarisation positive à la cathode : il ne peut donc pas y avoir de modification notable au niveau du flux d'ions Γ_i durant ces 200 ns. La différence ΔV_f ne peut alors être que la conséquence de l'autopolarisation du porte-substrat avant t_{pp}^{ON} qui se répercute par voie de conséquence et dans tous les cas sur la mesure de V_f en tout début du régime PP, ici avec ou sans l'application du régime FHiVI². Autrement dit, le $\Delta \Gamma_e$ est le même durant la transition avec ou sans FHiVI². Au-delà de $t_{pp}^{ON} + 200 ns$, le potentiel flottant V_f augmente avec une vitesse qui diffère en fonction que l'on applique ou non le régime FHiVI², comme le montre plus précisément la figure 4.5b. En effet, on peut remarquer que l'augmentation de la valeur de V_f suite à l'application du régime FHiVI² est bien plus rapide que sans l'application de ce dernier. Ainsi, à $t_{pp}^{ON} + 7.2 \mu s$ le potentiel V_f est de +133.0 V dans le cas où le régime FHiVI² est appliqué alors qu'il n'est que de +118.0 V sans régime FHiVI². Ce résultat tend à montrer que suite à l'application du régime

FHiVI² le milieu répond plus rapidement à la polarisation positive de la cathode du point de vue des mesures de V_f réalisées au porte-substrat et donc que le milieu soit devenu plus conducteur jusqu'à la position du porte-substrat. Au-delà de $t_{pp}^{ON} + 7.2 \mu s$ et suite à l'application du régime FHiVI², les variations de V_f sont toujours croissantes mais fortement atténuées avec une valeur de +134.7 V atteinte juste avant t_{pp}^{OFF} , soit une augmentation de V_f de seulement 1.7 V en 2.8 μs . En revanche, dans le cas où le régime FHiVI² n'est pas appliqué l'augmentation de V_f ne présente pas une telle inflexion sur son évolution jusqu'à t_{pp}^{OFF} . Ce dernier résultat reflète que les flux d'électrons Γ_e et d'ions Γ_i varient quasiment de la même façon temporellement dans le cas où le régime FHiVI² est appliqué, soit $\Delta\Gamma_e(t) \approx \Delta\Gamma_i(t)$ à partir de $t_{pp}^{ON} + 7.2 \mu s$. A la coupure de la polarisation positive t_{pp}^{OFF} , soit dans le domaine III-c, la variation de V_f dans les deux cas diffère également. En effet, dans le cas où le régime FHiVI² est appliqué, la décroissance de V_f à 0 V est bien plus rapide que dans celui sans l'application de ce dernier. Cette observation semble conforter l'interprétation selon laquelle le milieu est devenu plus conducteur comme évoqué précédemment. Davantage de précisions sur ce comportement sont données dans la sous-section 4.2.1.1 (p. 140) discutant des résultats obtenus en fonction du délai d'application du régime FHiVI² ΔT_{FHiVI^2} .

Toutefois, ces premiers résultats qui apportent en soit des informations très importantes sont obtenus seulement avec le porte-substrat, dont la surface de collection et la géométrie ne permettent aucune résolution spatiale. Dans le but de résoudre spatialement ces mesures de potentiel flottant, une sonde électrostatique montée sur des platines de translation a été introduite dans la chambre, comme décrit dans le chapitre 2 (*cf.* sous-section 2.2.2.2, p. 53). L'objectif est donc d'atteindre une résolution spatiale millimétrique donnant une vue d'ensemble sur l'évolution du potentiel flottant V_f au cours du temps.

4.1.3. Etude de la dominance des espèces chargées par $V_f(S, t)$

Les mesures de potentiel flottant V_f ont été faites pour quatre cas différents notés de (a) à (d) : le cas (a) correspond au régime HiPIMS seul, le cas (b) au régime HiPIMS couplé au régime PP, le cas (c) au régime HiPIMS couplé au régime FHiVI² et le cas (d) aux trois régimes appliqués HiPIMS, FHiVI² et PP. Dans un but pédagogique, l'ensemble des cartographies issu des mesures de V_f dans le cas (a) est d'abord entièrement discuté. Puis, les différents cas sont comparés entre eux pour différents temps. Pour rappel, les conditions de pression (1 Pa en Ar) et de cible (W) sont invariantes. La résolution spatiale pour ces mesures est de 2 mm, soit inférieure à celles rapportées dans la littérature [181, 184–186].

4.1.3.1. Cas du régime HiPIMS seul

Les conditions d'application du régime HiPIMS sont similaires à celles présentées dans la sous-section 4.1.1.1 (p. 111). Ainsi, les résultats des courbes de tension et de courant sont quasiment identiques et ne sont par conséquent pas présentés ici.

La figure 4.6 montre une sélection des résultats des mesures du potentiel flottant dans le volume du réacteur selon le plan médian à la cathode pour différents temps typiques pour notre régime de référence HiPIMS. Ces derniers sont repérés et notés de t_a à t_g sur le chronogramme de tension par les traits rouges verticaux. A noter que seule la moitié du plan médian à la cathode est présentée ici.

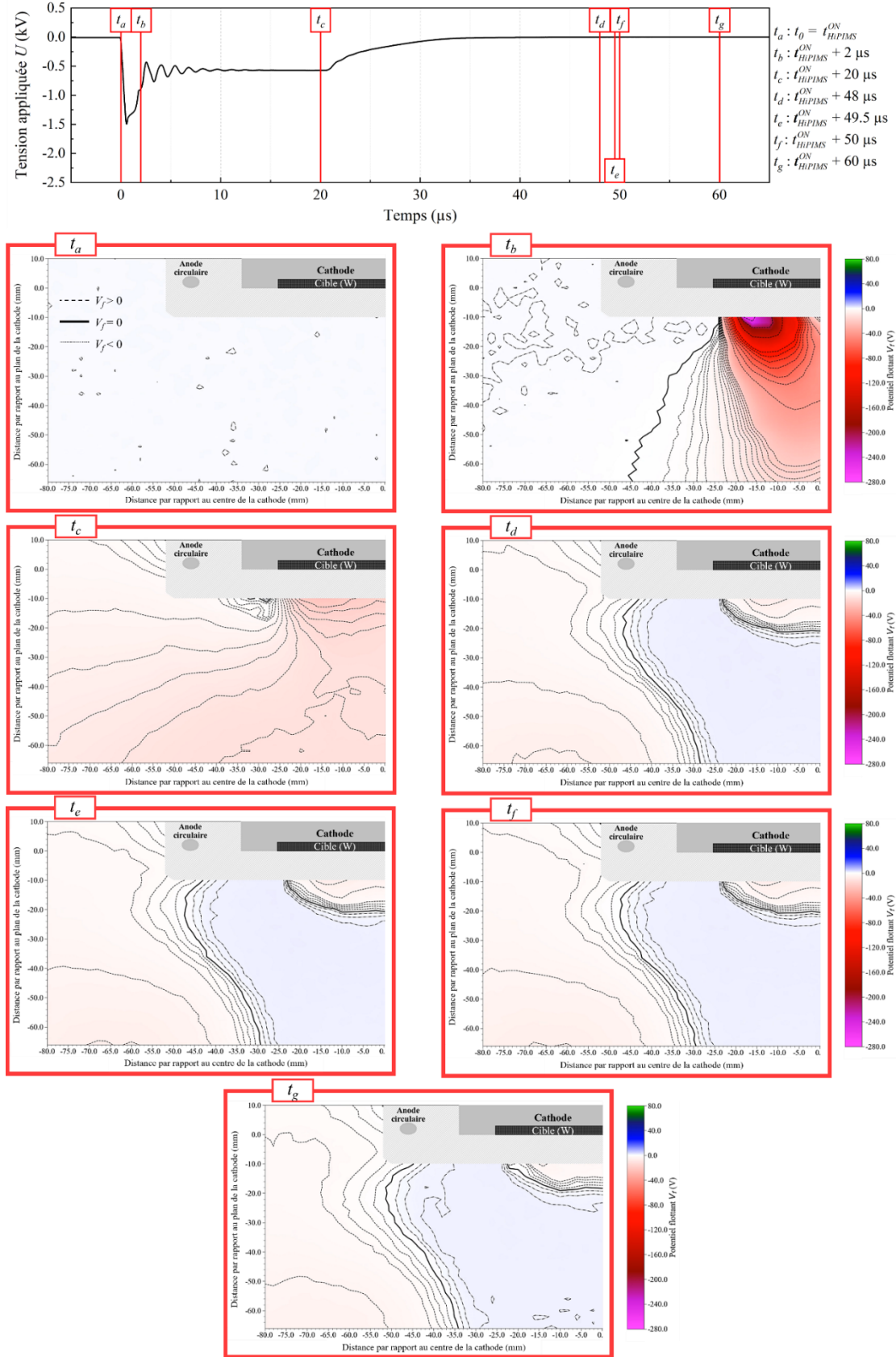


Figure 4.6 : Cartographies du potentiel flottant V_f en régime HiPIMS seul mesurées différents temps, comme référencé sur le chronogramme de tension par les traits rouges verticaux de t_a à t_g . L'emplacement de la cathode, de la cible de tungstène (W) et de l'anode circulaire est schématisé sur chacune des cartographies

Au temps $t_a = t_{HiPIMS}^{ON}$, les mesures montrent un environnement dans lequel les valeurs de V_f sont quasiment nulles dans tout l'espace considéré. Ces mesures laissent à supposer que la post-décharge temporelle est suffisamment grande ($T = 5$ ms) pour que l'état de charge en chaque point de l'espace et avant chaque décharge soit fortement similaire au précédent.

Une fois la cathode polarisée, le potentiel flottant mesuré à $t_b = t_{HiPIMS}^{ON} + 2 \mu s$ varie très fortement devant la cathode (jusqu'à -280 V aux coordonnées (-15 ; -10)) mais encore relativement peu sur les côtés de celle-ci (environ -0.5 V). Des valeurs de potentiel flottant aussi grandes ont déjà été reportées dans la littérature, notamment dans [181] avec une valeur de V_f proche de -400 V. La justification avancée par Poolcharuansin *et al.* [181] pour expliquer ces valeurs très négatives de V_f repose sur la formation d'une population d'électrons très énergétiques durant les périodes transitoires en tension, avec une température T_e avoisinant 100 eV mais en faible quantité (< 0.1 % en proportion). La conséquence de la présence de cette population nommée *beam-like* ou *super-thermal* a également été étudiée par techniques spectroscopiques [187]. Traversant rapidement la gaine cathodique, cette population serait responsable d'une augmentation de T_e et n_e en volume via des collisions inélastiques, conduisant à des ions dont le flux d'énergie moyen *a posteriori* est globalement augmenté. La formation d'une telle population et son effet est dès lors des plus intéressantes, notamment dans le cadre d'application du régime FHiVI² dont les caractéristiques favoriseraient ce mécanisme de « chauffage électronique ». Par ailleurs, il est intéressant de noter que les iso-valeurs des potentiels mesurées à proximité de la cathode au temps t_b prennent la forme de la configuration magnétique de la cathode magnétron avec $\Gamma_e \gg \Gamma_i$.

Au temps $t_c = t_{HiPIMS}^{ON} + 20 \mu s$, *i.e.* juste avant t_{HiPIMS}^{OFF} , le régime HiPIMS atteint son état stationnaire. Il en ressort que les équipotentiels de V_f restent toutes en valeurs négatives et s'étendent cette fois-ci dans tout le volume sondé à mesure que les électrons générés durant le régime HiPIMS tendent à se thermaliser par collisions tout en diffusant vers les parois du réacteur. Il en résulte que $\Gamma_e(t_c) \ll \Gamma_e(t_b)$ tandis que la production et le transport des ions sont établis dans le volume à ce temps t_c .

Au-delà de la coupure du régime HiPIMS au temps $t_d = t_{HiPIMS}^{ON} + 48 \mu s$, la cartographie de V_f montre soit une dominance du flux d'électrons Γ_e soit une dominance du flux d'ions Γ_i en fonction de la position de la mesure réalisée dans le plan médian. En effet, on retrouve ces deux dominances spatiales des flux qui s'organisent selon trois zones, allant de la cathode vers les parois. La première zone à la cathode et en particulier en face de la piste d'érosion (*racetrack*) montre une dominance du flux d'électrons Γ_e avec une valeur de V_f d'environ -5 V aux coordonnées (-15 ; -10). Arbitrairement, cette zone est délimitée par une forme d'équipotentielle de type quart d'ellipse à la valeur $V_f = 0$ V, comme observé aux coordonnées limites (0 ; -20) et (20 ; -10). Au-delà de cette délimitation fixée à l'équipotentielle $V_f = 0$ V, le flux Γ_i domine avec une valeur V_f d'environ +1.5 V. Cette deuxième zone s'étend comme précédemment jusqu'à ce qu'une nouvelle valeur d'équipotentielle V_f atteigne 0 V, ici aux coordonnées (-28 ; -70) et (-43 ; -10) à t_d . Il est intéressant d'observer que l'équipotentielle $V_f = 0$ V dans ce cas forme un lobe en direction radiale vis-à-vis de la cible dont le sommet se situe aux environs des coordonnées (-48 ; -20). La troisième zone présente à nouveau une dominance spatiale de Γ_e au-delà de cette dernière équipotentielle $V_f = 0$ V. Au-delà du temps t_d , la topologie globale formée par les équipotentiels ne présentent pas de déformation notable. En revanche, les valeurs de V_f dans l'espace sondé tendent bien évidemment toutes

progressivement vers 0 V aux temps longs pour finalement correspondre à la cartographie présentée au temps $t_a = t_{HiPIMS}^{ON}$ de la figure 4.6.

Ces deux derniers résultats justifient une fois de plus l'idée du positionnement dans le temps de l'ajout du régime FHiVI² et du régime PP à partir de $t_d = t_{HiPIMS}^{ON} + 48 \mu s$ afin de mieux distinguer leurs effets respectifs, en l'occurrence pour $t_{FHiVI^2}^{ON} = t_{HiPIMS}^{ON} + 49 \mu s$ et $t_{PP}^{ON} = t_{FHiVI^2}^{ON} + 1 \mu s$. Les résultats issus des mesures de V_f sont alors systématiquement comparés entres eux en fonction des quatre différents cas suivants : (a) HiPIMS, (b) HiPIMS + PP, (c) HiPIMS + FHiVI² et (d) HiPIMS + FHiVI² + PP.

4.1.3.2. Comparaisons entre les différents cas d'application des régimes à différents temps de mesure

Pour chaque temps de mesure considéré, ici à $t_e = t_{HiPIMS}^{ON} + 49.5 \mu s$, $t_f = t_{HiPIMS}^{ON} + 50 \mu s$ et $t_g = t_{HiPIMS}^{ON} + 60 \mu s$, une comparaison entre les quatre différents cas (a) HiPIMS, (b) HiPIMS + PP, (c) HiPIMS + FHiVI² et (d) HiPIMS + FHiVI² + PP est systématiquement réalisée du point de vue de la mesure de V_f . Chaque cas d'étude est introduit par un chronogramme de tension qui précise le temps considéré.

Ainsi, la figure 4.7 présente une comparaison des cartographies des mesures de V_f réalisées dans le volume du réacteur selon le plan médian à la cathode au temps t_e , *i.e.* correspondant au temps où le maximum de tension est mesuré dans le cas où le régime FHiVI² est appliqué. Bien évidemment, sachant que t_e intervient avant l'application du régime PP, les cartographies de V_f dans les cas (a) et (b) sont quasiment similaires. En effet, ces dernières montrent deux dominances spatiales des flux qui s'organisent en trois zones comme déjà décrites précédemment. Toutefois les cartographies de V_f dans ces deux cas présentent malgré tout une légère expansion radiale et axiale vis-à-vis de la cathode des équipotentielles, notamment celle à $V_f = 0$ V. Cette expansion pourrait être attribuée à l'application du régime PP à la précédente période (5 ms avant) qui accélère la perte de charges en volume au voisinage de la cathode pendant sa courte durée d'application de 10 μs [186, 188]. Or, cette perte de charges au temps longs, soit à la fin de la post-décharge temporelle (5 ms), ne semble plus significative sur les charges résiduelles avant la prochaine décharge à t_a . Ainsi, ce phénomène est assimilable à un « effet mémoire » visible sur les mesures de V_f mais qui n'a pour autant pas de conséquence notable sur les caractéristiques courant-tension comme vu précédemment (*cf.* sous-section 4.1.2.2, p. 118). En revanche, avec l'application du régime FHiVI² de fortes valeurs négatives de V_f sont de nouveau mesurées à proximité de la cathode, jusqu'à -190 V aux coordonnées (-15 ; -10) dans les deux cas (c) et (d). En effet, tout comme en régime HiPIMS au temps t_b ces fortes valeurs négatives pourraient être attribuées à la présence de la population électronique de type *beam-like* ou *super-thermal*, comme cela a été avancé par Poolcharuansin *et al.* [181]. Toutefois, cette valeur d'environ -190 V est inférieure d'environ 90 V par rapport à celle obtenue au temps t_b au début du régime précédent HiPIMS. Cette différence est probablement due à la présence de charges notamment positives générées lors du régime HiPIMS, globalement entre t_a et t_c et transportées dans la post-décharge spatio-temporelle. Il en résulte que malgré une tension appliquée bien plus grande (-2 kV) qu'en régime HiPIMS (-0.5 kV), les valeurs de V_f mesurées sont inférieures puisque Γ_i ne peut plus être négligé juste avant $t_{FHiVI^2}^{ON}$. Par ailleurs, il est à nouveau intéressant d'observer qu'entre le cas (c) et (d) les équipotentielles prenant la forme de lobes latéraux, notamment celle à $V_f = 0$ V, s'étendent légèrement radialement et axialement vis-à-vis de la cathode. Comme précédemment, cette expansion dans

le plan sondé peut être attribuée à l'application du régime PP qui introduit l'« effet mémoire » mentionné.

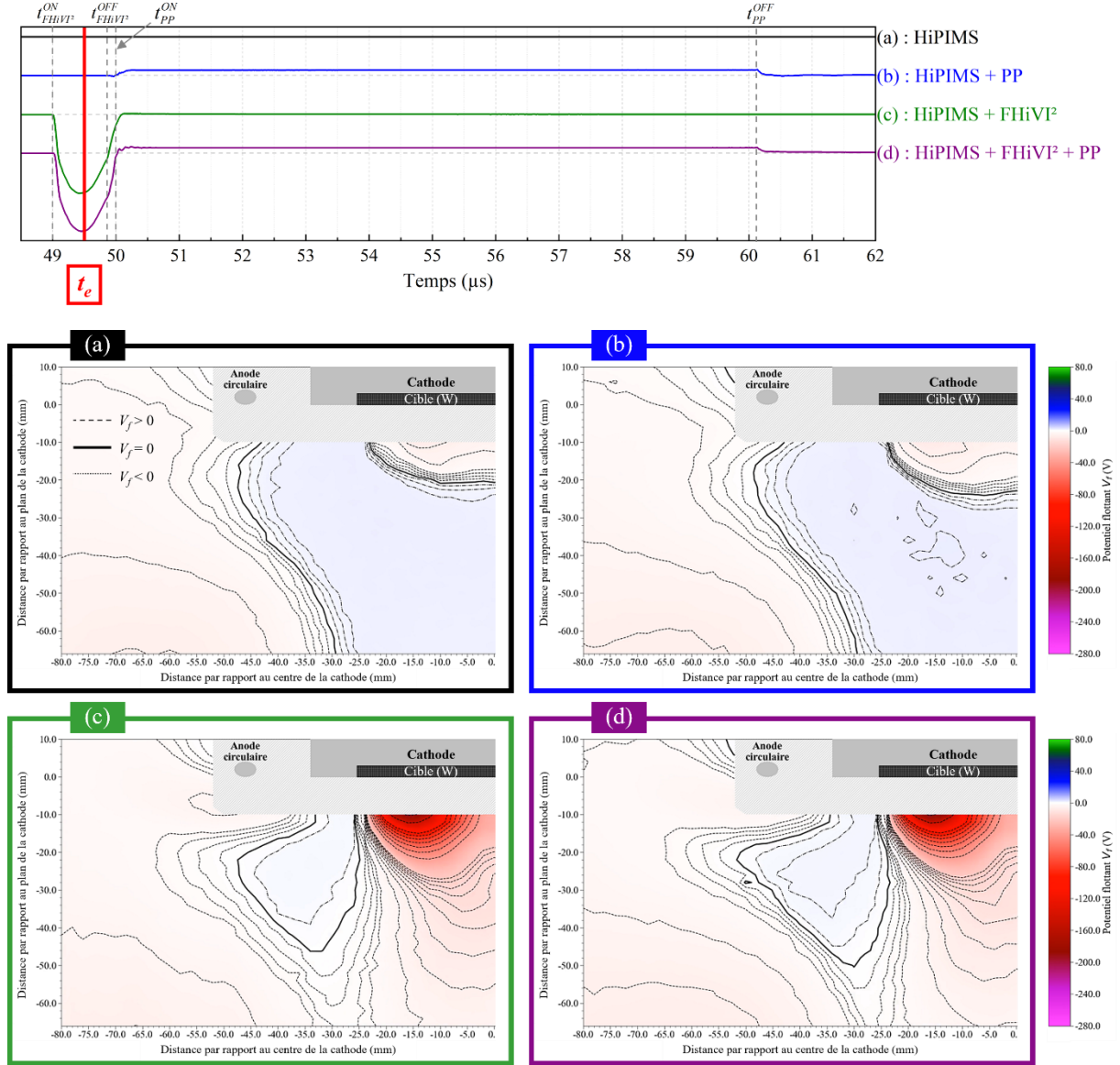


Figure 4.7 : Cartographies du potentiel flottant V_f mesurées dans le plan médian à la cathode au temps $t_e = t_{\text{HiPIMS}}^{\text{ON}} + 49.5 \mu\text{s}$ repéré sur le chronogramme de tension par un trait rouge vertical. Ces cartographies sont comparées pour les quatre différents cas (a) : HiPIMS, (b) : HiPIMS + PP, (c) : HiPIMS + FHiVI² et (d) : HiPIMS + FHiVI² + PP.

Au temps t_f , les cartographies des mesures de V_f montrées par la figure 4.8 pour les cas (a) et (b) sont très similaires à celles correspondantes au temps t_e puisque $t_f = t_e + 0.5 \mu\text{s}$ et que les phénomènes de transport diffusif ont des échelles de temps caractéristiques bien supérieures à la microseconde. Avec l'application du régime FHiVI², les cas (c) et (d) présentent tous les deux une valeur de V_f mesurée d'environ -100 V au temps t_f et à proximité de la cathode aux coordonnées (-15 ; -10), soit plus faible de 90 V par rapport à la valeur de V_f mesurée au temps t_e . En effet, après ce temps t_e , la tension appliquée tend rapidement vers 0 V en moins de 0.5 μs. Les électrons présents dans le milieu sont alors rapidement transportés vers la cathode laissant derrière eux les ions positifs. Ainsi, pour ces deux cas (c) et (d) et à proximité de la

cathode, $\Gamma_e(t_f)$ est inférieur à $\Gamma_e(t_e)$ suivant la thermalisation par collisions des électrons comme cela a pu être mentionné également dans le cas du régime HiPIMS entre les temps t_b et t_c . En effet, la valeur de V_f au temps t_f est d'environ -14.5 V, supérieure en valeur absolue à celle au temps t_e d'environ 4 V aux coordonnées (-15 ; -66). Il en résulte que dans les deux cas (c) et (d) les équipotentiels négatives s'étendent en s'éloignant de la cathode. En conséquence, les équipotentiels positives sous forme de lobes latéraux se contractent dans les directions radiale et axiale vers la cathode, notamment celle à $V_f = 0$ V.

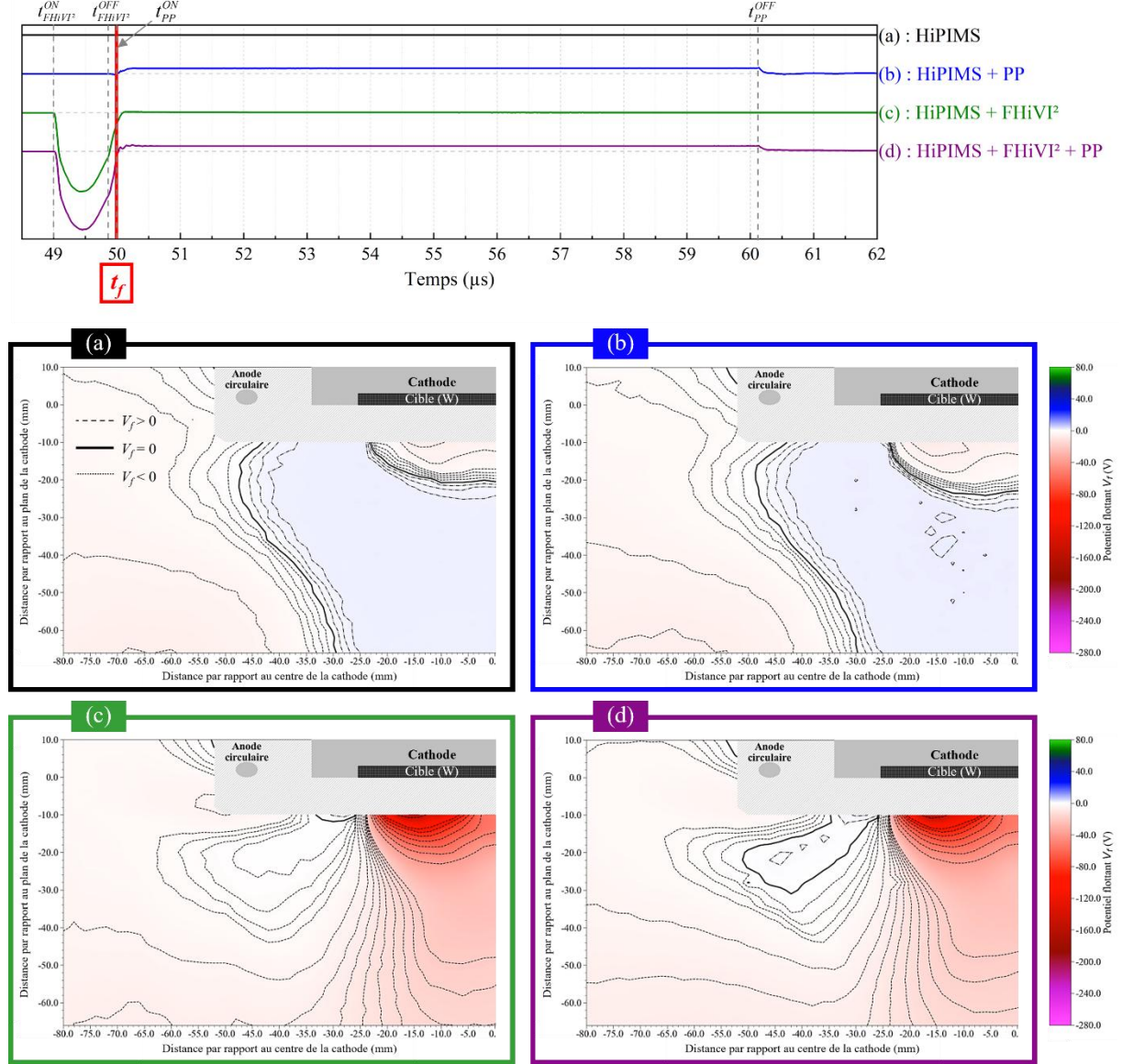


Figure 4.8 : Cartographies du potentiel flottant V_f mesurées dans le plan médian à la cathode au temps $t_f = t_{HiPIMS}^{ON} + 50 \mu s$ repéré sur le chronogramme de tension par un trait rouge vertical. Ces cartographies sont comparées pour les quatre différents cas (a) : HiPIMS, (b) : HiPIMS + PP, (c) : HiPIMS + FHiVI² et (d) : HiPIMS + FHiVI² + PP.

La figure 4.9 présente quant à elle les cartographies du potentiel flottant V_f mesurées au temps $t_g = t_{HiPIMS}^{ON} + 60 \mu s$ pour les quatre cas. A ce temps t_g , les cartographies sont cette fois-ci toutes totalement différentes. La cartographie du cas (a) considérée ici comme référence montre encore une fois deux dominances spatiales des flux qui s'organisent en trois zones

arbitrairement délimitées par l'équipotentielle nulle comme décrites précédemment (*cf.* sous-section 4.1.3.1, p. 120).

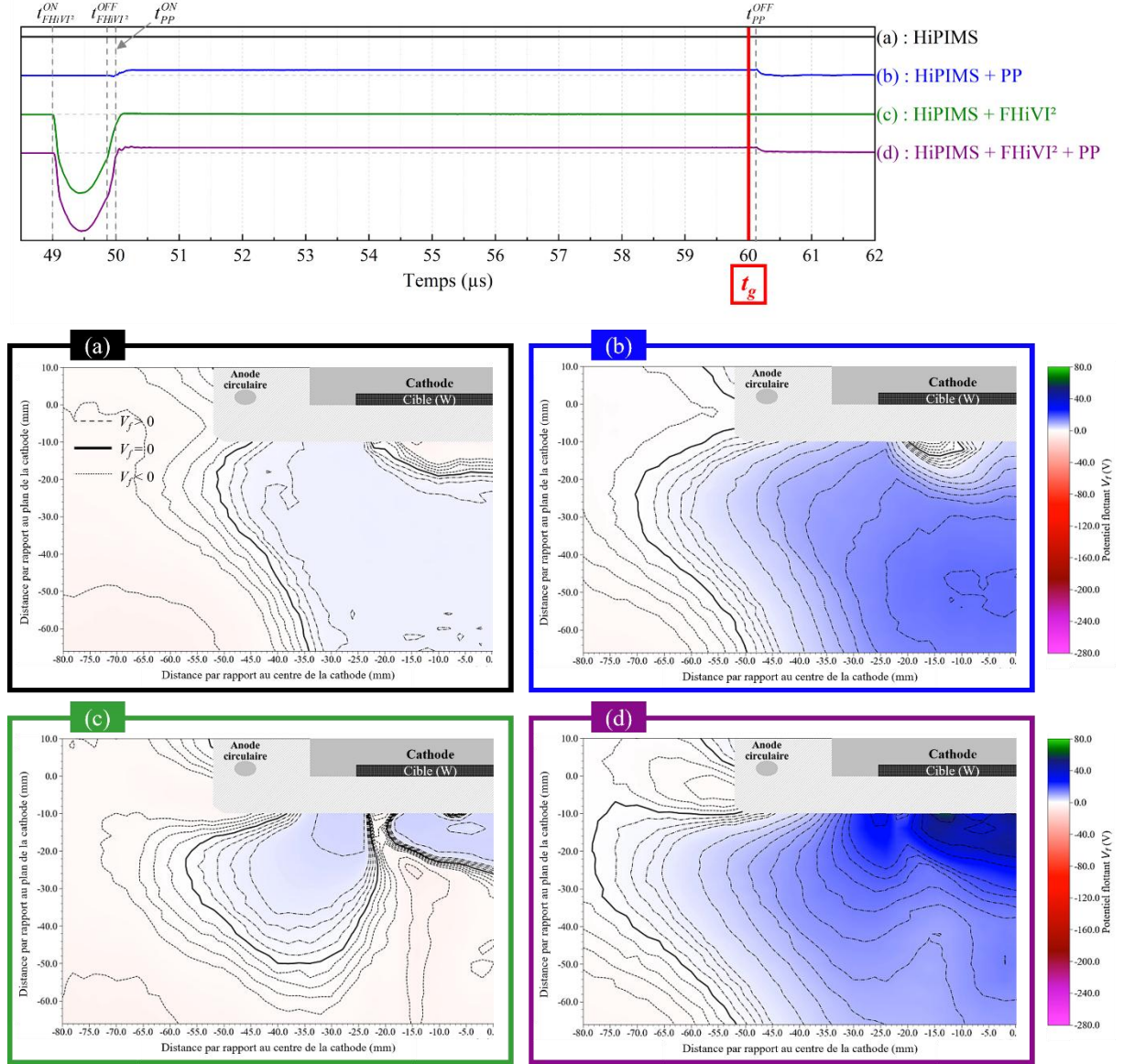


Figure 4.9 : Cartographies du potentiel flottant V_f mesurées dans le plan médian à la cathode au temps $t_g = t_{HiPIMS}^{ON} + 60 \mu s$ repéré sur le chronogramme de tension par un trait rouge vertical. Ces cartographies sont comparées pour les quatre différents cas (a) : HiPIMS, (b) : HiPIMS + PP, (c) : HiPIMS + FHiVI² et (d) : HiPIMS + FHiVI² + PP.

L'ajout du régime PP à la suite du régime HiPIMS, cas (b), modifie grandement la topologie de l'ensemble de ces trois zones. La première zone à la cathode dont l'équipotentielle à $V_f = 0$ V formait un quart d'ellipse face à la cible dans le cas (a) n'est plus qu'un arc de cercle centré à -15 mm par rapport au centre de la cathode et aux coordonnées limites (-20 ; -10) et (-15 ; -14). Cette première zone dans le cas (b) montre également une dominance du flux d'électrons Γ_e avec une valeur de V_f d'environ -2 V aux coordonnées (-15 ; -10), équivalente au cas (a). La diminution en taille de cette zone est induite par la polarisation positive qui a pour effet de consommer les électrons à la cathode et de repousser les ions. Il en résulte une diminution du flux Γ_e plus proche de la surface de la cathode dans le cas (b) en comparaison au

cas (a) et donc une augmentation de V_f . De plus, il est intéressant de noter que cette première zone est localisée approximativement dans la région où la composante radiale du champ magnétique $\mathbf{B}$ est maximale (cf. figure 2.10, p. 49) soit le lieu où les électrons sont facilement piégés par les lignes de champ magnétique. Dans la deuxième zone le flux Γ_i domine avec une valeur maximale de V_f d'environ +17 V mesurée aux coordonnées (0 ; -50) supérieure à la valeur maximale de V_f d'environ +1.5 V mesurée dans le cas (a). Dès lors, la mesure d'une valeur maximale de V_f à ces coordonnées résulte forcément d'une compétition entre le flux Γ_e et le flux Γ_i sous l'effet de la polarisation positive de la cathode. Par ailleurs, les équipotentielles positives dans le cas (b), notamment celle à $V_f = 0$ V, montrent une expansion radiale significative d'environ 20 mm aux coordonnées (-70 ; -25). Cette expansion ne peut être que le résultat d'une augmentation de Γ_i par rapport au Γ_e sous l'effet de la polarisation positive, comme déjà mentionné. La troisième zone au-delà de l'équipotentielle $V_f = 0$ V présente à nouveau une dominance spatiale de Γ_e .

Dans le cas (c), *i.e.* avec l'application du régime FHiVI² à la suite du régime HiPIMS, l'organisation de la dominance spatiale des flux Γ_e et Γ_i en fonction de la position de la mesure de V_f dans le plan sondé est tout à fait différente. La cartographie au temps t_g montre deux régions de dominance spatiale de Γ_i qui peuvent être arbitrairement délimitées par les deux équipotentielles à $V_f = 0$ V. La première région prend quasiment une forme en quart d'ellipse voire d'un lobe central qui se s'étend aux coordonnées limites (-20 ; -12) et (0 ; -26) avec une valeur maximale de V_f mesurée d'environ +5 V. Ainsi, la diminution rapide du flux Γ_e à proximité de la cathode lors du régime FHiVI² induirait la présence de ce lobe central où $\Gamma_i > \Gamma_e$, comme discuté au temps t_f . Par ailleurs, la seconde région pour laquelle le flux Γ_i domine se localise au niveau du lobe latéral délimité arbitrairement par la deuxième équipotentielle à $V_f = 0$ V et qui a déjà été observé au temps t_e et t_f . Au temps $t_g = t_{FHiVI^2}^{OFF} + 10 \mu s$, ce lobe latéral s'étend radialement jusqu'aux coordonnées limites (-57 ; -22) et axialement jusqu'aux coordonnées limites (-37 ; -50) avec une valeur maximale de V_f mesurée encore à environ +5 V. En dehors de ces deux lobes qui ont été nommés central et latéral, les mesures de V_f montrent une dominance du flux Γ_e .

Concernant le cas (d) où le régime FHiVI² et le régime PP sont appliqués à la suite du régime HiPIMS, la cartographie des mesures de V_f semble résulter d'une combinaison des effets décrits pour les cartographies (b) et (c) avec évidemment une amplification des valeurs mesurées. Premièrement, la valeur maximale de V_f atteinte est d'environ +60 V mesurée à proximité de la cathode aux coordonnées (-15 ; -10), soit augmenté par rapport au cas (c) d'un facteur supérieur à 3.5. Cette forte augmentation reflète très significativement l'effet du régime FHiVI² sur l'efficacité d'ionisation par rapport à notre régime HiPIMS à proximité de la cathode. Deuxièmement, le volume sondé semble majoritairement dominé par le flux Γ_i avec un lobe qui s'étend radialement jusqu'aux coordonnées (-78 ; -20), comme le montre par exemple l'équipotentielle à $V_f = 0$ V. Ainsi, le cas (d) favorise très clairement une dominance spatiale du flux d'ions Γ_i en face de la cathode mais également et très remarquablement sur les côtés de celle-ci.

En somme, l'ajout du régime FHiVI² à un régime de type HiPIMS bipolaire modifie grandement la répartition des flux d'électrons Γ_e et d'ions Γ_i . Toutefois, les mesures de V_f sont non sélectives et ne permettent pas de distinguer la nature des ions impliqués (gaz, cible) notamment ceux issus de la pulvérisation de la cible, ici en tungstène. De plus, la connaissance de la proportion des espèces neutres par rapport aux espèces ionisées est primordiale pour le

contrôle de la microstructure des dépôts obtenus par procédés de pulvérisation assistée par plasma. Ainsi, un premier diagnostic de spectroscopie d'émission optique (SEO) a donc été en plus déployé dans le but d'estimer l'impact du régime FHiVI² sur l'émission radiative des espèces W et W⁺.

4.1.4. Impact du régime FHiVI² sur l'émission radiative des espèces W et W⁺

Pour évaluer l'ajout du régime FHiVI², la spectroscopie optique d'émission résolue temporellement a été mise en œuvre pour suivre l'évolution de deux raies d'émission distinctes à 263.3 et 258.9 nm correspondant respectivement à la désexcitation des espèces W et W⁺ excitées comme décrit dans le chapitre 2 (cf. sous-section 2.2.2.3, p. 54). Pour ce faire, la tension appliquée lors du régime FHiVI² U_{FHiVI^2} est maintenue constante à -2 kV avec un délai d'application $\Delta T_{FHiVI^2} = t_{HiPIMS}^{ON} + 35 \mu s$, similaire aux caractéristiques électriques présentées dans la sous-section 4.1.2 (p. 115). Bien évidemment, les conditions d'application des régimes HiPIMS et PP restent similaires avec $U_{HiPIMS} = -0.4 \text{ kV}$ et $U_{PP} = 150 \text{ V}$ avec $\Delta T_{PP} = t_{FHiVI^2}^{ON} + 1 \mu s$.

La figure 4.10 montre l'évolution temporelle de l'intensité de la raie d'émission de W⁺ dans deux cas, sans (en bleu) et avec (en rouge) l'application du régime FHiVI². Il est à noter que le régime sans FHiVI² correspond à l'application des régimes HiPIMS et PP seuls. Dans le premier cas, une seule variation temporelle de l'intensité de la raie d'émission de W II est due uniquement au régime HiPIMS et est mesurée de $t_{HiPIMS}^{ON} + 4 \mu s$ à $t_{HiPIMS}^{ON} + 30 \mu s$. Le délai observé entre le temps t_{HiPIMS}^{ON} et le signal lié à W II peut s'expliquer par le temps nécessaire à l'augmentation des espèces requises à l'excitation de l'ions W⁺. En effet, l'excitation de ces ions est la conséquence de plusieurs étapes : la pulvérisation de la cible W suite à l'allumage du plasma, l'ionisation des neutres W pulvérisés puis l'excitation des ions obtenus. Quant à la décroissance du signal survenant à partir de t_{HiPIMS}^{OFF} , elle reflète notamment la diminution de la densité de neutres W ionisable tandis que le plasma s'éteint comme le suggère la diminution des caractéristiques de tension-courant du régime HiPIMS (cf. figure 4.1, p. 112). L'ajout du régime FHiVI² pour le deuxième cas induit une variation temporelle supplémentaire de l'intensité de la raie d'émission de W⁺ se produisant après $t_{FHiVI^2}^{ON}$ et dont la durée est d'environ 5 μs . Cette durée qui excède celle du régime FHiVI² semble indiquer que les conditions menant à l'ionisation puis à l'excitation des neutres W pulvérisés restent favorables au-delà de $t_{FHiVI^2}^{OFF}$. Par ailleurs, il est intéressant d'observer que la variation d'intensité induite par le régime FHiVI² ne commence qu'après $t_{FHiVI^2}^{ON} + 0.4 \mu s$ correspondant au début du sous-domaine II-b. Cette variation est alors concomitante avec la forte augmentation du courant de conduction FHiVI² tandis que le début de la variation induite par le régime HiPIMS est plus tardive par rapport au courant de conduction HiPIMS, i.e. à $t_{HiPIMS}^{ON} + 4 \mu s$. Cette différence en temps de réponse est attribuée à la présence préliminaire en volume des espèces nécessaires au processus d'excitation de l'ion W⁺ (électrons, neutres W pulvérisés et ionisés W⁺) durant l'impulsion FHiVI² qui ont été produites précédemment lors de la décharge HiPIMS.

Pour corroborer cette observation, la figure 4.11 montre une comparaison des raies d'émission de l'atome W (W I en noir) et ionisé W⁺ (W II en rouge) dans la condition où les trois régimes HiPIMS, FHiVI² et PP sont appliqués comme précédemment illustrée par les

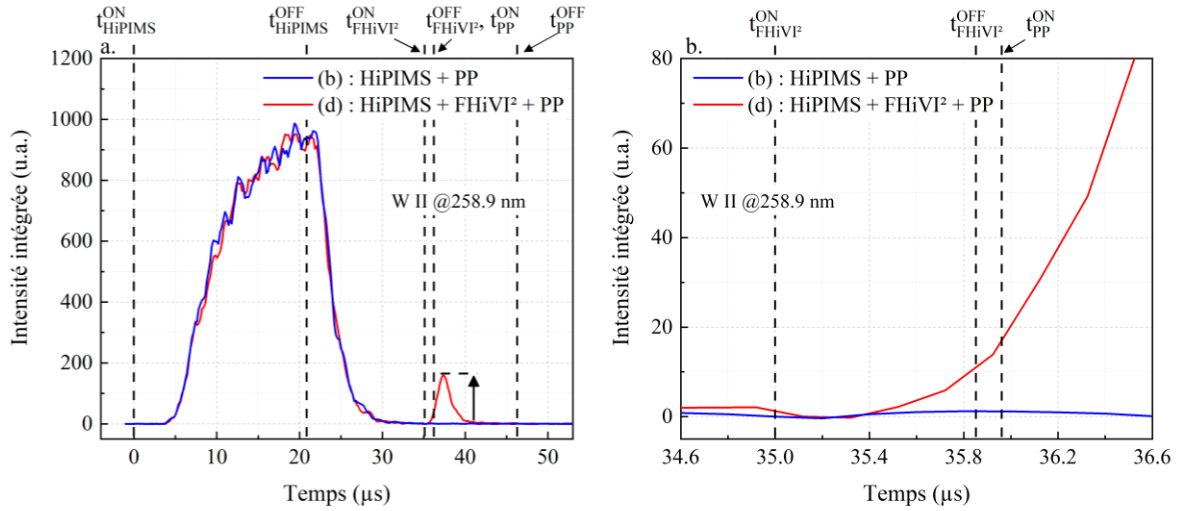


Figure 4.10 : (a) Evolution temporelle de l'intensité de la raie d'émission de W II à 258.9 nm, mesurée lorsque dans le cas sans (en bleu) et avec (en rouge) l'application du régime FHiVI². Des lignes noires discontinues verticales aident à repérer temporellement l'application des différents régimes : HiPIMS, FHiVI² et PP. Afin de mieux discerner les variations se produisant durant le régime FHiVI², un zoom autour de celui-ci est présenté en (b). Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $\Delta T_{\text{FHiVI}^2} = t_{\text{HiPIMS}}^{\text{ON}} + 35 \mu\text{s}$ et $U_{\text{FHiVI}^2} = -2 \text{ kV}$ pour $\nu = 200 \text{ Hz}$. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{\text{HiPIMS}} = 20 \mu\text{s}$, $U_{\text{HiPIMS}} = -0.4 \text{ kV}$, $T_{\text{PP}} = 10 \mu\text{s}$, $\Delta T_{\text{PP}} = t_{\text{FHiVI}^2}^{\text{ON}} + 1 \mu\text{s}$ et $U_{\text{PP}} = +150 \text{ V}$.

courbes de tension-courant en figure 4.3 (p. 116). Les intensités des raies d'émission W I et W II mesurées sont ici normalisées sur le régime HiPIMS. On remarque que les variations d'intensité se produisant lors du régime HiPIMS ne démarrent bien évidemment pas au même instant selon les deux raies W I et W II. Ainsi, le délai mesuré est d'environ $0.5 \mu\text{s}$ et est principalement dû à la durée nécessaire pour produire une quantité suffisante d'ions excitable à partir des atomes neutres W pulvérisés, comme déjà mentionné [182]. De plus, une diminution quasi simultanée en intensité des raies W I et W II est observée lors de la coupure à partir de $t_{\text{HiPIMS}}^{\text{OFF}}$. Cette simultanéité démontre bien que les mécanismes radiatifs pour les deux espèces W et W⁺ aux longueurs d'onde considérées (respectivement 263.3 et 258.9 nm) répondent bien de la même manière lors de la coupure.

En revanche, l'application du régime FHiVI² semble induire de profondes modifications sur le profil des raies d'émission W I et W II mesurées. Tout d'abord et contrairement au régime HiPIMS, le début de la montée des intensités relatives à W I et W II est mesuré au même instant à partir de $t_{\text{FHiVI}^2}^{\text{ON}} + 0.4 \mu\text{s}$ comme observé sur la figure 4.11b. Cela montre comme mentionné précédemment que les espèces W comme W⁺ sont déjà présentes dans le volume suite à la pulvérisation en régime HiPIMS et au moins jusqu'à $t_{\text{HiPIMS}}^{\text{ON}} + 35 \mu\text{s}$. En d'autres termes cela signifie qu'une proportion de neutres W et d'ions W⁺ persistent dans la post-décharge HiPIMS et participent au moins sur ces premiers instants à l'émission radiative induite par l'application du régime FHiVI². En revanche, il est notable d'observer que la valeur maximale en intensité de la raie W II au regard de W I est supérieure d'un facteur d'environ 1.2. Pour expliquer cette augmentation, deux hypothèses peuvent être avancées : i) soit les mécanismes d'excitation et de désexcitation des ions W⁺ en présence dans le volume sont favorisés, ii) soit la densité des

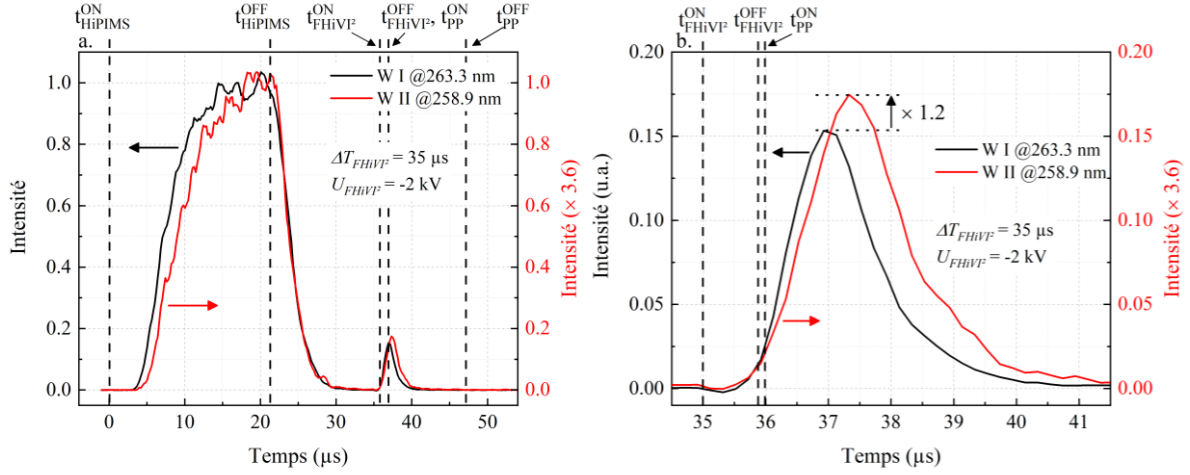


Figure 4.11 : (a) Evolutions temporelles de l'intensité des raies d'émission de W I (en noir) et W II (en rouge) à respectivement 263.3 nm et 258.9 nm mesurées lorsque les trois régimes sont appliqués selon les conditions de tension-courant de la figure 4.3 (p. 116). Pour comparer les raies entre elles, l'intensité de la raie d'émission de W II est normalisée par rapport à celle de W I mesurée durant la décharge HiPIMS. Des lignes noires discontinues verticales aident à repérer temporellement l'application des différents régimes : HiPIMS, FHiVI² et PP. Afin de mieux discerner les variations se produisant durant le régime FHiVI², un agrandissement autour de celui-ci est présenté en (b). Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $\Delta T_{FHiVI^2} = t_{HiPIMS}^{ON} + 35 \mu s$ et $U_{FHiVI^2} = -2$ kV pour $\nu = 200$ Hz. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20 \mu s$, $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV, $T_{PP} = 10 \mu s$, $\Delta T_{PP} = t_{FHiVI^2}^{ON} + 1 \mu s$ et $U_{PP} = +150$ V.

ions W⁺ en volume augmente par ionisation des neutres déjà présents dans le volume, entraînant également une diminution relative de la densité des neutres W. Cette deuxième hypothèse est privilégiée au regard des informations précédemment énoncées, à savoir la réponse quasi-simultanée des raies W I et W II observée à la coupure HiPIMS et l'augmentation en intensité des raies W I et W II concomitante avec l'augmentation du courant de conduction FHiVI² à $t_{FHiVI^2}^{ON} + 0.4 \mu s$ (cf. sous-domaine II-(b) sur la figure 4.3b, p. 116). Dès lors et par conséquent, on peut légitimement supposer que les conditions d'excitation pour ces deux raies d'émission sont très proches. Par ailleurs, l'hypothèse ii) privilégiée est étayée par le délai entre le maximum des raies W II et W I qui est de 0.4 μs . Ce délai se retrouve également sur la décroissance des raies de W II par rapport à W I comme observé sur la figure 4.11b. Ce dernier résultat associé à la durée globale d'environ 5 μs sur l'émission de W II semble montrer d'une part que l'ionisation se poursuit bien au-delà de $t_{FHiVI^2}^{OFF}$ comparativement au cas t_{HiPIMS}^{OFF} et montre d'autre part le temps nécessaire au refroidissement collisionnel des électrons après $t_{FHiVI^2}^{OFF}$.

Les différences dues à l'application du régime FHiVI² par rapport au régime HiPIMS semblent de toute évidence impliquer de grande modification de la proportion des espèces W et W⁺. Pour évaluer cette modification l'intégrale sous les courbes de W I et W II de la figure 4.11 en régime FHiVI² permet de calculer le rapport Q^{SEO} comme exprimé selon l'équation 4.2 :

$$Q^{SEO} = \frac{[W II / W I]_{\text{Régime}}}{[W II / W I]_{HiPIMS + PP}} \quad \text{Équation 4.2}$$

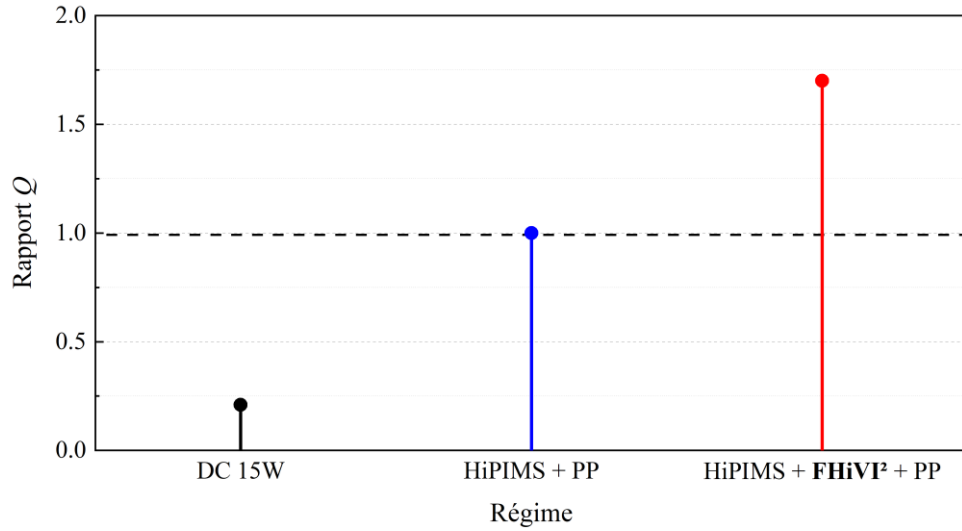


Figure 4.12 : Comparaison des rapports de l'intégrale des raies W II et W I normalisées par rapport à celui calculé en régime HiPIMS + PP pour différents cas de régimes de décharge : DC à puissance moyenne dans la même gamme que celle du régime HiPIMS, HiPIMS + PP sans FHiVI² et HiPIMS + FHiVI² + PP.

Le rapport Q^{SEO} est le ratio de l'intégrale des raies W II et W I lui-même normalisé par rapport à celui obtenu pour le régime HiPIMS + PP. Celui-ci est ainsi comparé à deux autres régimes de décharge ici, DC à 15 W et HiPIMS + PP sans application du FHiVI², comme le montre la figure 4.12. Dans un premier temps, la figure 4.12 montre un rapport Q^{SEO} associé au régime de décharge DC bien inférieur à celui obtenu avec le régime HiPIMS + PP seul. Ce résultat est bien évidemment attendu en rapport avec les travaux antérieurs montrant que l'emploi d'un régime HiPIMS améliore le taux d'ionisation des espèces pulvérisées. Ainsi, l'ajout du régime FHiVI² aux régimes HiPIMS + PP induit une augmentation du rapport Q^{SEO} d'un facteur d'environ 1.7 vis-à-vis du régime HiPIMS.

En somme, les divers résultats issus de l'émission radiative des espèces W et W⁺ montrent de nombreuses modifications suite à l'application du régime FHiVI² avec en particulier une augmentation du ratio des raies W II/W I. Cependant les méthodes de spectroscopie d'émission optique sont des diagnostics qui ne renseignent que partiellement et qualitativement sur la variation réelle de la densité des ions W⁺ puisque les processus d'excitation et de désexcitation dépendent également de la densité des électrons, de coefficients de réaction, etc. Pour compléter les analyses par SEO un diagnostic par spectrométrie de masse SM a donc été déployé, informant sur la variation des flux et des fonctions de distribution en énergie des ions W⁺ au cours du temps.

4.1.5. Etude préliminaire des fonctions de distributions en énergie de W⁺

Pour suivre l'évolution temporelle et en énergie des espèces W⁺ issues de l'ionisation des atomes de tungstène pulvérisés, un spectromètre de masse SM a été installé sur le réacteur. Ainsi, cette sous-section aborde les résultats obtenus à l'aide de ce SM en configuration (//) dans un premier temps puis en configuration (⊥) dans un second temps, comme décrit dans le chapitre 2 (cf. sous-section 2.2.2.4, p. 57).

Ainsi, la figure 4.13 reporte la distribution des ions W⁺ résolue en énergie et en temps issue

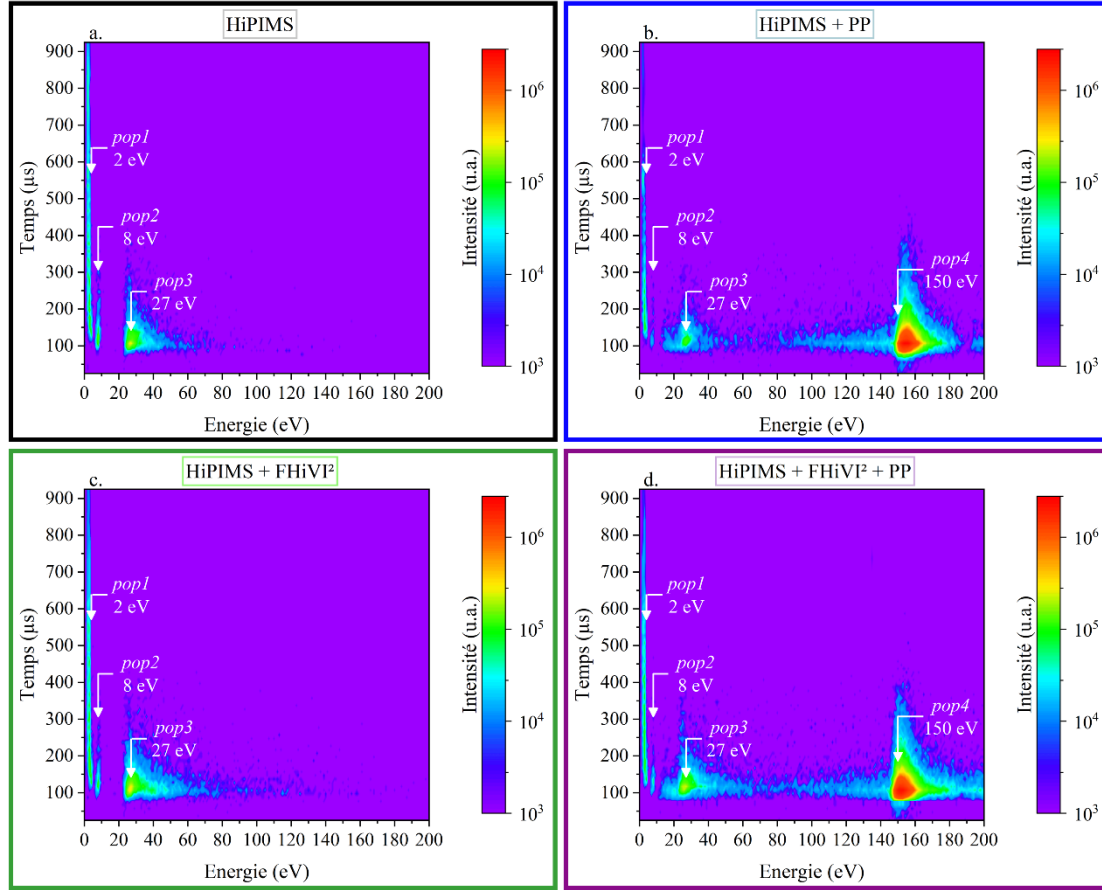


Figure 4.13 : Représentations bi-dimensionnelles des distributions en énergie des ions W^+ résolues en temps pour les quatre cas d'étude (a) : HiPIMS, (b) : HiPIMS + PP, (c) : HiPIMS + FHiVI² et (d) : HiPIMS + FHiVI² + PP. Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $\Delta T_{FHiVI^2} = t_{HiPIMS}^{ON} + 22 \mu s$ et $U_{FHiVI^2} = -2 kV$ pour $\nu = 200 Hz$. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20 \mu s$, $U_{HiPIMS} = -0.4 kV$, $T_{PP} = 10 \mu s$, $\Delta T_{PP} = t_{FHiVI^2}^{ON} + 1 \mu s$ et $U_{PP} = +150 V$.

des mesures de SM avec un temps d'intégration de 1 µs pour chacun des cas étudiés notés de (a) à (d), respectivement : HiPIMS, HiPIMS + PP, HiPIMS + FHiVI² et HiPIMS + FHiVI² + PP. Pour l'ensemble des cas (a)-(d) il est possible d'observer au moins trois variations principales qui sont mesurées entre 0 et 50 eV avec des valeurs maximales en intensité mesurées autour de 2, 8 et 27 eV. Seuls les cas (b) et (d) où le régime PP est appliqué exposent une quatrième variation supplémentaire mesurée sur une gamme en énergie allant de 100 à 200 eV avec une valeur maximale en intensité mesurée autour de 150 eV. Pour essayer de mieux comprendre l'origine de ces différentes variations associées à l'évolution des populations d'ions en termes d'énergie, intéressons-nous aux travaux de thèse effectués par A. El Farsy qui les observe également et les étudie dans le cadre de la pulvérisation d'une cible de titane en régime HiPIMS [189, 190]. Avant d'aborder la description de ces différentes populations d'ions W^+ , il est nécessaire de souligner que les mesures obtenues par SM sont le résultat de l'ensemble des processus conduisant à la génération et au transport des espèces considérées jusqu'au détecteur du spectromètre. En d'autres termes, le temps à partir duquel les espèces ici W^+ sont mesurées représente simplement le temps d'arrivée de celles-ci sur le détecteur qui dépend bien entendu du moment et du lieu où elles sont produites ainsi que de l'énergie cinétique qu'elles acquièrent durant leur transport. Il est alors à noter que l'axe temporel affiché sur la figure 4.13 et tous les

axes temporels des prochaines figures relatives aux mesures de SM sont corrigés par le temps de vol de l'ion W⁺ dans le SM (*cf.* sous-section 2.2.2.4, p. 57) de tel sorte que le temps $t_0 = 0$ μ s corresponde au temps t_{HiPIMS}^{ON} .

Le premier pic de variation est mesuré entre 0 et 5 eV et est détecté à partir de $t_{HiPIMS}^{ON} + 110$ μ s et au-delà de $t_{HiPIMS}^{ON} + 900$ μ s. Cette première population énergétique rendrait compte d'une population d'ions W⁺ thermalisés notée *pop1* dont la distribution en vitesse est quasi-isotrope avec un transport diffusif. Cette population pourrait être issue à la fois de l'ionisation des atomes neutres W thermalisés produits lors du régime de pulvérisation HiPIMS et de la thermalisation des populations d'ions W⁺ d'énergie plus élevée suite aux collisions avec les atomes du gaz.

La seconde population mesurée entre 5 et 10 eV est détectée à partir d'environ $t_{HiPIMS}^{ON} + 90$ μ s et dure de quelques dizaines à une centaine de microsecondes suivant les cas. Celle-ci rendrait compte d'une population d'ions W⁺ qualifiés de quasi-thermalisés notée *pop2* dont la distribution serait cette fois-ci anisotrope avec un transport quasi-diffusif. Cette population a également été observée par A. El Farsy durant ces travaux de thèse sur les atomes et ions de titane. Celle-ci serait issue d'un processus incomplet de thermalisation par collisions des populations d'ions W⁺ d'énergies plus élevées avec les atomes du gaz. Il en résulte des ions dont l'énergie moyenne reste encore supérieure à celle de *pop1*. En d'autres termes *pop2* se compose d'ions qui ne sont pas totalement thermalisés et pour lesquels quelques collisions supplémentaires sont nécessaires. Cette hypothèse est d'autant plus plausible puisque la thermalisation complète des atomes de tungstène requiert un taux de collision plus élevé que le titane à distance équivalente (ici à 7 cm par rapport à la cathode). De fait vis-à-vis du titane étudié par A. El Farsy dont le rapport de masse atomique avec celle du gaz d'argon est d'environ 1.2, le rapport dans le cas du tungstène est d'environ 4.6 impliquant une dissipation d'énergie moins efficace par processus collisionnels, comme le suggère l'équation 4.3 valable dans le cas d'une collision unidimensionnelle à deux corps.

$$\Delta E_c = \frac{4m_i m_g}{(m_i + m_g)^2} E_{c,0} = 4f_m E_{c,0} \quad \text{Équation 4.3}$$

avec m_i la masse de l'ion considéré, m_g la masse de l'atome d'argon et $E_{c,0}$ l'énergie cinétique initiale de l'espèce i avant collision. Ainsi, l'application numérique montre bien que dans le cas du tungstène le facteur de masses $f_m(W) \approx 0.12$ est inférieur à celui dans le cas du titane $f_m(Ti) \approx 0.25$.

Par ailleurs, un autre mécanisme induisant la génération de cette seconde population a été avancé par A. Hecimovic *et al.* [191]. Ce mécanisme impliquerait la réduction des ions W²⁺ d'énergie moyenne équivalente (*i.e.* environ 8 eV) soit par recombinaison électronique ou par échange de charge avec les atomes du gaz Ar enrichissant alors la population d'ions W⁺ quasi-thermalisés. Cependant dans notre cas, cette hypothèse n'est pas satisfaisante puisque les ions de tungstène détectés sont quasi-exclusivement des ions W⁺.

La troisième population en énergie mesurée entre 10 et 50 eV est détectée à partir de $t_{HiPIMS}^{ON} + 70$ μ s et dure plus d'une centaine de microsecondes suivant les cas. Celle-ci décrit l'évolution temporelle d'une population d'ions W⁺ dites non-thermalisés notée *pop3* dont la distribution en vitesse est anisotrope avec un transport essentiellement de type balistique. De nombreuses hypothèses ont été énoncées pour essayer de comprendre les mécanismes à

l'origine de cette population. L'une d'elles propose que cette population soit due à l'ionisation des atomes pulvérisés rapides lors de leur transport dans le plasma [191]. Une autre hypothèse rencontrée dans la littérature serait liée à la présence d'une structuration du plasma mise en évidence par l'observation de surdensités en rotation azimutale nommées *spokes* [192, 193]. Ces derniers joueraient un rôle dans l'enrichissement de cette populations d'ions W^+ non-thermalisés [194–197]. Toutes ces hypothèses s'accordent tout de même à supposer que cette population est représentative des ions générés dans le plasma faisant suite directement à la pulvérisation de la cible. Par conséquent, cette *pop3* serait d'un point de vue chronologique la première à être présente en volume et constituerait alors la source de *pop1* et *pop2* précédemment discutées. Ainsi, c'est cette *pop3* qui semble renseigner au mieux sur l'ionisation des espèces neutres pulvérisées.

Enfin la quatrième population est observée uniquement dans les cas où la polarisation positive PP est appliquée à la cathode (*i.e.* cas (b) et (d)). Mesurée entre 100 et 200 eV, cette population est détectée à partir d'environ $t_{HiPIMS}^{ON} + 30 \mu s$ et dure quelques centaines de microsecondes. Elle rend donc compte d'une population des ions W^+ fortement liée au régime de polarisation positive. C'est pourquoi nous avons qualifié celle-ci de populations d'ions repoussés notée *pop4*. Ainsi la source de *pop4* semble évidemment être l'ensemble des populations de plus faibles énergies *pop1*, *pop2* et *pop3* accélérées dans la gaine cathodique, *i.e.* repoussées de la cathode sous l'effet de sa polarisation positive. Une hypothèse étudiée quant aux mécanismes d'accélération de ces ions est la mise en place d'un gradient de charges en double couche ayant une structure elliptique de la cathode vers les parois [177, 186, 198]. Cette théorie a notamment été avancée par V. Tiron *et al.* [186] en s'appuyant sur des résultats issus de mesures de potentiel plasma V_p résolue temporellement et spatialement. Toutefois, ce modèle en double couche ne semble pas suffisamment robuste pour expliquer par exemple la diminution de la densité du flux d'ions avec la tension appliquée en régime PP observée par F. Walk *et al.* [199].

En somme, la figure 4.13 donne un aperçu global des différentes distributions en énergie des ions W^+ mesurées en fonction du temps et permettant ainsi de bien les identifier. Afin de comparer plus aisément l'évolution de ces différentes populations en fonction des différents cas d'étude (a)-(d), ces distributions sont alors intégrées en temps.

Ainsi la figure 4.14 regroupe l'ensemble des distributions en énergie des ions W^+ intégrées en temps pour chaque cas d'étude.

Dans le cas (a) où seul le régime HiPIMS est appliqué, la distribution globale présente des profils en énergie typiques observés dans le cadre de régime de pulvérisation [190, 200]. Les populations des ions W^+ thermalisés *pop1* et quasi-thermalisés *pop2* ont toutes deux un profil de distribution globale très fin en énergie allant respectivement de 1 à 5 eV avec un maximum mesuré à 2 eV et de 6 à 10 eV avec un maximum mesuré à 8 eV. Ces deux populations semblent pouvoir être décrites par une distribution de type gaussienne à l'image de la vitesse des atomes neutres thermalisés et quasi-thermalisés comme mis en évidence avec des mesures de fluorescence induite par laser [189, 190, 201, 202]. De plus, le calcul de l'intégrale sous la courbe de *pop1* et *pop2* montre que la densité globale des ions thermalisés est supérieure à celle des ions quasi-thermalisés, ici avec un facteur d'environ 5. Cette constatation semble appuyer les hypothèses concernant les mécanismes de génération de ces populations *pop1* et *pop2*

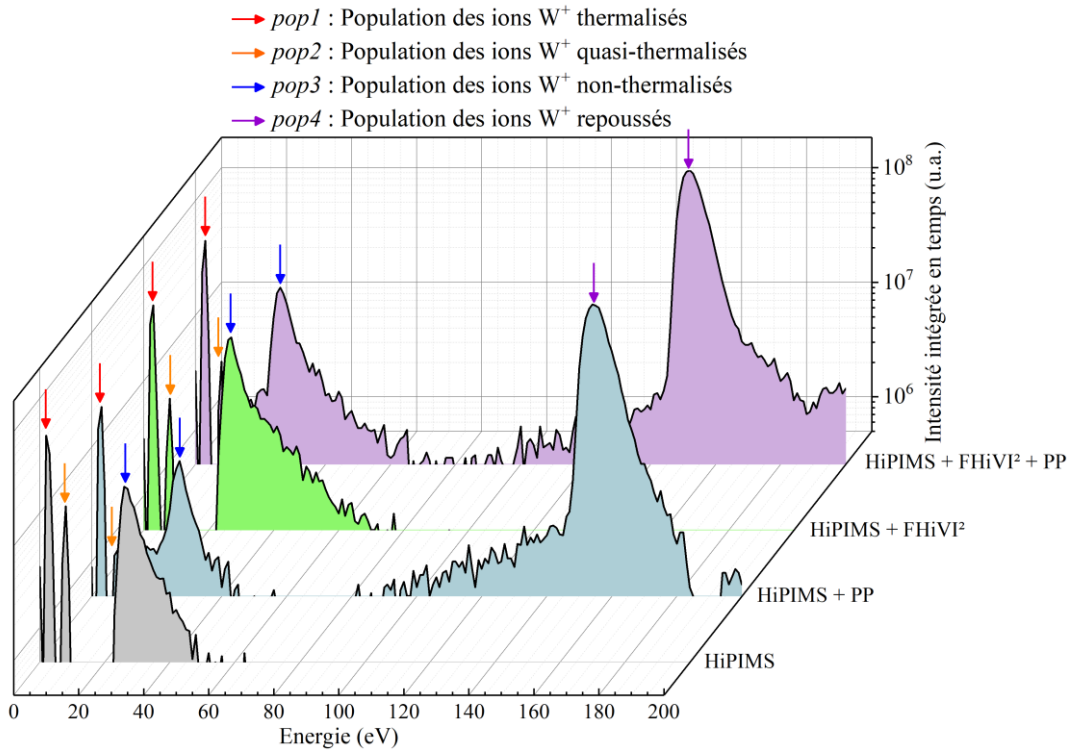


Figure 4.14 : Comparaison des distributions en énergie des ions W^+ intégrées en temps à partir des résultats de la figure 4.13 pour les quatre cas d'étude (a) : HiPIMS, (b) : HiPIMS + PP, (c) : HiPIMS + FHiVI² et (d) : HiPIMS + FHiVI² + PP. Pour aider à la lecture de la figure, les différentes distributions en énergie sont indexées à l'aide d'une flèche de couleur associée à chaque population des ions W^+ .

Dans le cas (a) où seul le régime HiPIMS est appliqué, la distribution globale présente des profils en énergie typiques observés dans le cadre de régime de pulvérisation [190, 200]. Les populations des ions W^+ thermalisés $pop1$ et quasi-thermalisés $pop2$ ont toutes deux un profil de distribution globale très fin en énergie allant respectivement de 1 à 5 eV avec un maximum mesuré à 2 eV et de 6 à 10 eV avec un maximum mesuré à 8 eV. Ces deux populations semblent pouvoir être décrites par une distribution de type gaussienne à l'image de la vitesse des atomes neutres thermalisés et quasi-thermalisés comme mis en évidence avec des mesures de fluorescence induite par laser [189, 190, 201, 202]. De plus, le calcul de l'intégrale sous la courbe de $pop1$ et $pop2$ montre que la densité globale des ions thermalisés est supérieure à celle des ions quasi-thermalisés, ici avec un facteur d'environ 5. Cette constatation semble appuyer les hypothèses concernant les mécanismes de génération de ces populations $pop1$ et $pop2$ mentionnées précédemment. Contrairement à $pop1$ et $pop2$, la population $pop3$ présente un profil de distribution globale relativement large en énergie et non-gaussien allant d'environ 20 à 50 eV avec un maximum mesuré autour de 27 eV. Ce profil semble analogue à une distribution mise en équation par M. W. Thompson [203] et affinée par M. Stepanova *et al.* [204] pour décrire la vitesse des atomes neutres pulvérisés de la cible et ayant une trajectoire balistique. Cette observation appuie alors l'hypothèse de l'origine de $pop3$ qui serait issue de l'ionisation des atomes neutres pulvérisés. Cette hypothèse reste toutefois insuffisante notamment lorsque que l'on s'intéresse à la distribution angulaire des ions [194], distribution d'intérêt dans le cadre de dépôt perpendiculaire à l'axe de la cible par exemple. Par ailleurs, l'intégrale sous la courbe de $pop3$ indique que les ions non-thermalisés arrivant au SM sont majoritaires avec un facteur d'environ 1.5 par rapport à $pop1$.

Lors de l'ajout du régime PP (*i.e.* cas (b)), la figure 4.14 montre une diminution globale de l'ensemble des populations *pop1*, *pop2* et *pop3* accompagnée par l'apparition de *pop4*. Cette diminution est particulièrement marquée pour *pop2* qui décroît d'un facteur d'environ 7, mieux illustrée avec la représentation de la figure 4.15. De plus, la variation de *pop3* présente un épaulement significatif dans le cas où la cathode est polarisée positivement, comme indiqué par la flèche verte sur la figure 4.15.

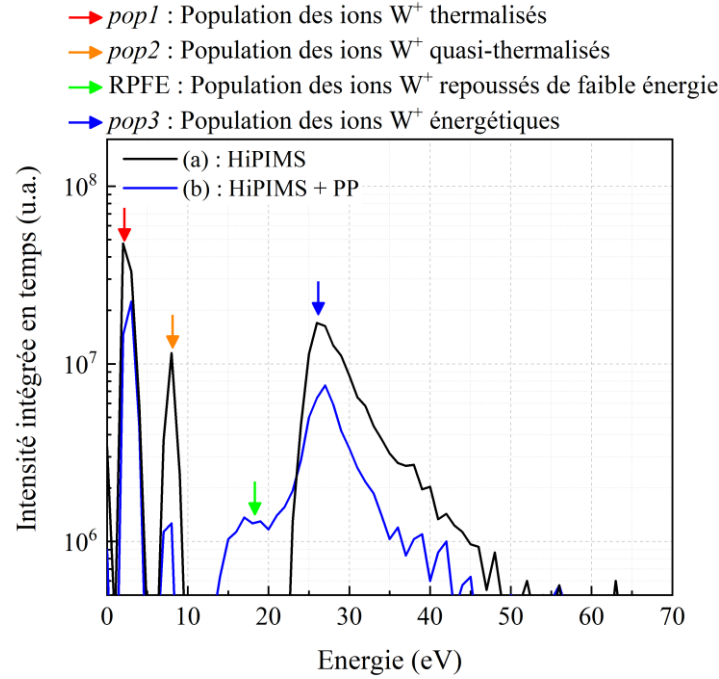


Figure 4.15 : Comparaison des distributions en énergie des ions W^+ intégrées en temps à partir des résultats de la figure 4.13 pour deux cas d'étude (a) : HiPIMS et (b) : HiPIMS + PP.

Cet épaulement est la conséquence d'une population en énergie supplémentaire qui survient à partir de 10 eV et se chevauche avec la distribution de *pop3* rendant sa description difficile. Puisque qu'elle résulte de l'application du régime PP, nous la dénommerons RPFE comme étant une population des ions W^+ repoussés de faible énergie. Pour essayer d'expliquer et de comprendre l'origine de cette population RPFE une première hypothèse s'appuierait sur l'accélération de populations de plus faible énergie *pop1* et *pop2* lors de l'application du régime PP. Or, la tension appliquée lors du régime PP est d'environ +135 V donnant évidemment une tension d'accélération théorique de +135 eV bien inférieure à la gamme d'énergie sur laquelle la RPFE est mesurée. Une explication potentielle serait alors associée à une distance insuffisante sur laquelle l'énergie cinétique transmise par le champ d'accélération n'est que partielle. En d'autres termes, seuls les ions de faible énergie constituant *pop1* et *pop2* qui se trouvent au plus proche du volume sondé n'ont été accélérés que partiellement, acquérant une énergie cinétique au moins supérieur à 10 eV et strictement inférieur à 40 eV. Cependant cette première hypothèse ne semble pas suffire puisqu'après l'application du régime PP, le facteur de diminution de *pop2* n'est que de 0.14 et celui de *pop1* est bien moindre. Par ailleurs, cette hypothèse suppose qu'un continuum en énergie devrait être mesuré et chevaucherait au moins l'ensemble des populations et non uniquement *pop3*. Une seconde hypothèse pourrait être associée à la thermalisation de la population constituant la seconde variation induite par le régime PP (> 100 eV). Cette dernière hypothèse est bien évidemment rapidement écartée tant

la thermalisation des ions W^+ ayant 165 eV en moyenne est difficile avec une pression de travail ici de 1 Pa et sur une distance maximale d'environ 7 cm. Une troisième hypothèse impliquerait alors une compétition entre les processus de thermalisation de *pop3* qui génèrent *pop2* puis une partie de *pop1* après quelques collisions supplémentaires et une réaccélération des ions quasi-thermalisés *pop2* en majorité tandis qu'ils se thermalisent par collisions avec les atomes du gaz Ar. Aussi une étude plus approfondie pour mieux comprendre le comportement de cette nouvelle population RPFE et son origine serait intéressante et pourrait constituer un prolongement aux travaux amorcés durant ma thèse. Il n'empêche que l'étude en fonction du délai d'application ΔT_{FHiVP} abordée dans une prochaine sous-section (cf. sous-section 4.2.1, p. 140) fournit quelques éléments de réponse qui semblent abonder vers la seconde hypothèse.

La seconde variation supplémentaire observée sur la figure 4.14 est relative à la population des ions W^+ repoussés *pop4* définit précédemment. Cette population présente un profil de distribution globale très large en énergie et dissymétrique allant d'environ 100 à 185 eV avec un maximum mesuré à 154 eV. De plus, le calcul de l'intégrale sous la courbe de *pop4* indique que la densité globale de ces ions repoussés est très supérieure à celle de toutes les autres populations cumulées d'un facteur d'environ 14. Ce résultat semble confirmer que la source de la population des ions W^+ repoussés *pop4* serait en partie issue de l'accélération de toutes les populations précédentes *pop1*, *pop2* et *pop3*. Par ailleurs, l'intégrale sous la courbe de l'ensemble des populations mesurées dans le cas (b) est environ 7.4 fois supérieur à celle calculée dans le cas (a) du régime HiPIMS seul. Par conséquent, cette population serait en outre enrichi par l'accélération de l'ensemble des ions proches de la cathode, en l'occurrence ceux initialement présents dans la gaine cathodique, qui sans le régime PP auraient été perdus suite à leur thermalisation et neutralisation par mécanisme collisionnel avec les atomes du gaz. Ainsi, la différence de densité globale observée entre *pop4* et les autres populations serait due à une limitation des processus de neutralisation et de perte à la cathode des ions W^+ qui sont accélérés par le champ électrique induit par la polarisation positive, acquérant alors une trajectoire fortement anisotrope et peu diffusive. En outre dans le cas présenté sur la figure 4.14, il semble que *pop4* prend majoritairement sa source dans *pop3* puisque le profil de distribution en énergie de ces deux populations sont extrêmement similaires et que la valeur en énergie pour laquelle un maximum en intensité est mesurée pour *pop4* (153 eV) est relativement proche de celle concernant *pop3* (27 eV) à laquelle est ajoutée la tension de polarisation positive d'environ +130 V. Cette observation justifie alors le rôle du régime PP dont l'objectif est d'accélérer les ions proches de la cible vers un substrat potentiel sans avoir à polariser le porte-substrat.

Dans le cas (c) où seul le régime FHiVI² est ajouté au régime HiPIMS, la figure 4.16a montre une augmentation de *pop3* d'un facteur 1.5 par rapport au régime HiPIMS seul cas (a). De plus, une augmentation de la gamme en énergie pour laquelle *pop3* est mesurée est également notable, s'étendant alors jusqu'à 70 eV. Ainsi, l'accroissement en intensité et en énergie de cette *pop3* relative aux atomes neutres pulvérisés qui ont été ionisés sont des preuves supplémentaires quant aux modifications induites par le régime FHiVI².

Le couplage de l'ensemble des régimes HiPIMS, FHiVI² et PP résulte d'une combinaison des différents effets précédemment observés et décrits, comme le montre la figure 4.14 pour le cas (d). Ainsi, la figure 4.16b montre une augmentation de *pop3* d'un facteur 2.4 par rapport au régime HiPIMS + PP correspondant au cas (b). Finalement, les variations observées surtout avec *pop3* sont de bons indicateurs pour rendre compte du potentiel ionisant du régime FHiVI² sur le milieu.

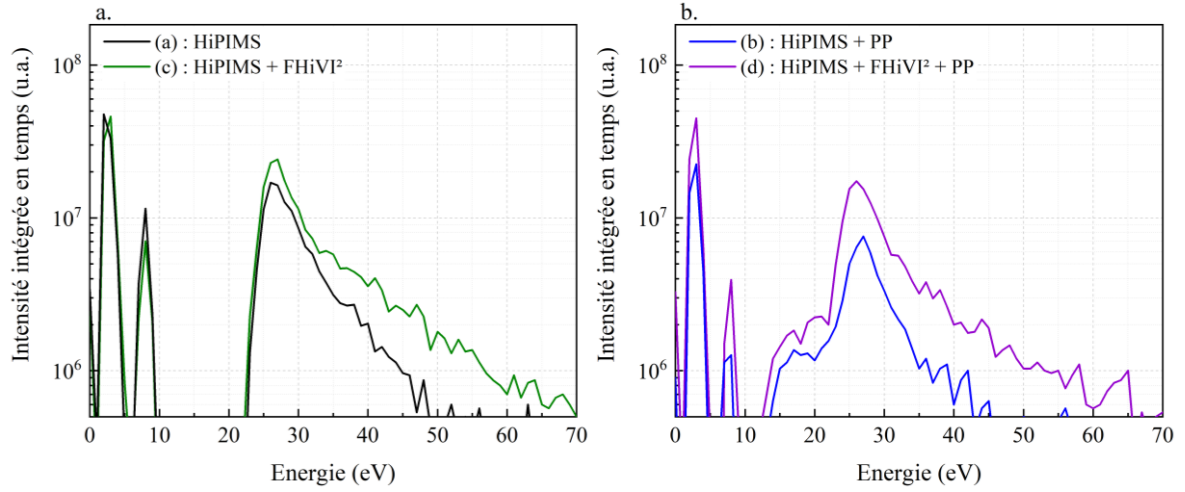


Figure 4.16 : Comparaison des distributions en énergie relatives des ions W^+ intégrées en temps relatives à *pop1*, *pop2* et *pop3* (a) entre le régime HiPIMS (en noir) et HiPIMS + FHiVI² (en vert) et (b) entre le régime HiPIMS + PP (en bleu) et HiPIMS + FHiVI² + PP (en violet), à partir des résultats de la figure 4.13.

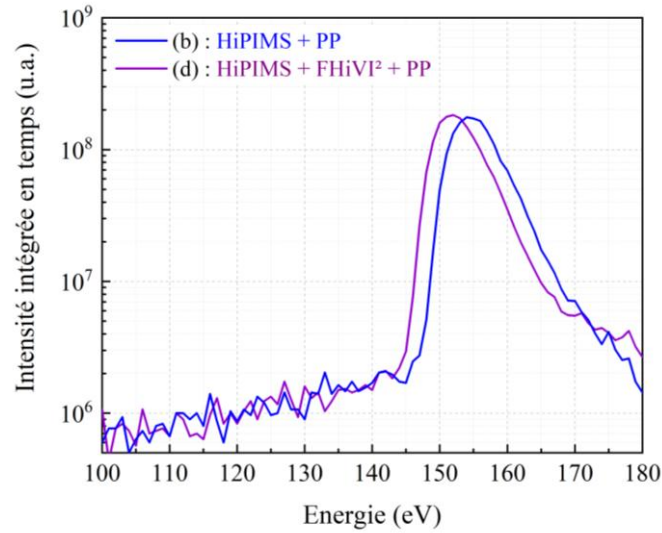


Figure 4.17 : Comparaison des distributions en énergie des ions W^+ intégrées en temps relatives à *pop4* entre le cas (b) : régime HiPIMS + PP (en bleu) et le cas (d) HiPIMS + FHiVI² + PP (en violet), à partir des résultats de la figure 4.13.

Toutefois, les variations en intensité relatives à *pop4* attendues à la hausse au vu du gain sur *pop3* sont quasiment identiques à celles observées sans le régime PP (*cf.* cas (b)). En effet, comparativement au cas (b) l'ajout du régime FHiVI² n'engendre qu'une augmentation négligeable sur *pop4*, comme le met en évidence la figure 4.17. Cette invariance en amplitude soulève alors des questionnements quant aux mécanismes d'accélération des ions W^+ induites par la polarisation positive à la cathode, en particulier ceux nouvellement générés par le régime FHiVI² mis en évidence avec *pop3*. Par ailleurs, un décalage de 2 eV vers les faibles énergies de la distribution relative à *pop4* mesurée est observé après l'ajout du régime FHiVI² dans ces conditions. Or, les mesures de potentiel flottant V_f résolues spatialement et temporellement (*cf.* figure 4.9, p. 120) montrent que la dominance du flux d'ions I_i s'organise sous la forme

d'un lobe à la périphérie de la surface de la cible dont la taille est d'autant plus grande du cas (b) au cas (d). Ce résultat met alors en évidence la nécessité de résoudre spatialement les mesures de SM en commençant par un point de mesure supplémentaire situé à 90° par rapport à l'axe de la cathode à une distance environ 8 cm par rapport à cet axe radial, première piste pour une meilleure compréhension des observations faites sur la figure 4.17.

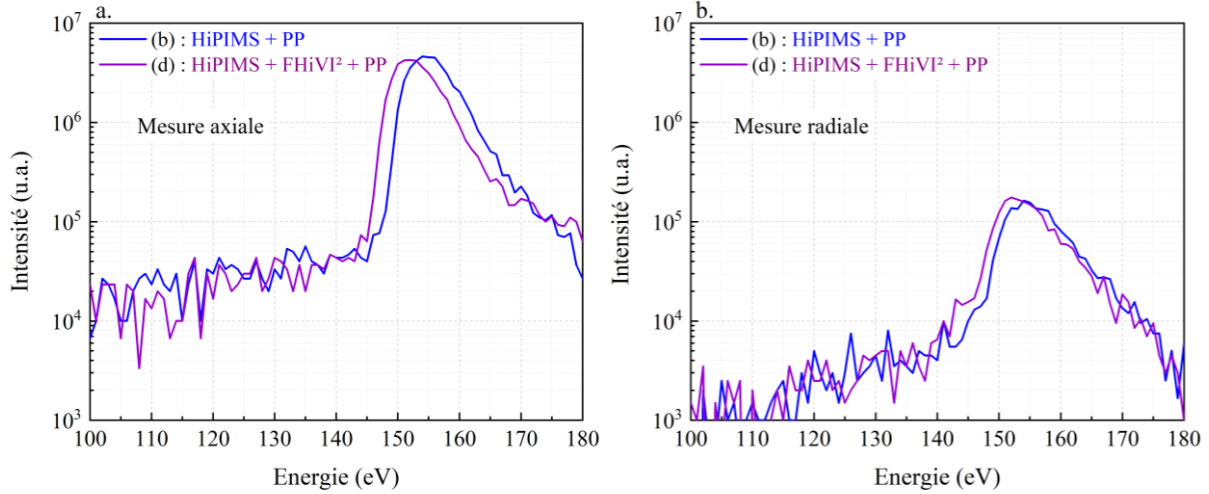


Figure 4.18 : Comparaison des maximums de distribution en énergie des ions W^+ repoussés *pop4* mesurés (a) en position axiale et (b) en position radiale entre le régime HiPIMS + PP (en bleu) et HiPIMS + FHiVI² + PP (en violet). A noter que le temps d'acquisition des mesures en position radiale est doublé par rapport aux mesures en position axiale. Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $\Delta T_{FHiVI^2} = t_{HiPIMS}^{ON} + 22 \mu s$ et $U_{FHiVI^2} = -2 kV$ pour $v = 200 Hz$. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20 \mu s$, $U_{HiPIMS} = -0.4 kV$, $T_{PP} = 10 \mu s$, $\Delta T_{PP} = t_{FHiVI^2}^{ON} + 1 \mu s$ et $U_{PP} = +150 V$.

La figure 4.18 présente la comparaison des maximums de distribution en énergie des ions W^+ mesurés en position axiale et radiale. Il est à noter que la discussion sur le maximum de distribution semble suffisante dans notre cas puisque représentative de la distribution globale, comme le montre la comparaison entre la figure 4.17 sur laquelle est tracée la distribution intégrée en temps et la figure 4.18a sur laquelle n'est tracée que le maximum de la distribution. Dans le but d'obtenir suffisamment de signal et permettre la comparaison des mesures radiales entre elles tracées sur la figure 4.18b, le temps d'acquisition est doublé par rapport aux mesures en position axiale. Autrement dit, les données issues des mesures radiales résultent d'une accumulation deux fois plus importante pour un même temps d'intégration. Pour ces nouvelles conditions d'acquisitions le signal relatif à *pop3* restait malgré tout très faible sortant difficilement du bruit par rapport à celui relatif à *pop4*. Cette diminution globale du signal mesurée est intrinsèque au changement de la position de mesure. En position axiale l'angle solide de collection du spectromètre est tel que la totalité de la piste d'érosion peut être vue par celui-ci. De plus dans cette configuration ($//$), le SM est placé dans la direction préférentielle du cône de pulvérisation des neutres [130, 205, 206] qui constituent la source d'ionisation de *pop3*. Cependant en position radiale (configuration ($\perp$)) seule une fraction de la piste d'érosion n'est vue par le SM (*cf.* sous-section 2.2.2.4, p. 57). La figure 4.18b montre de nouveau une quasi-invariance en amplitude de la distribution en énergie des ions W^+ repoussés radialement malgré l'ajout du régime FHiVI² au régime de référence HiPIMS + PP. Ce résultat soulève tout de

même une question essentielle quant aux mécanismes d'accélération des ions qui semblent finalement restreinte avec un flux d'ions repoussés invariant dans nos conditions d'étude. Ainsi ce phénomène de saturation supposerait que l'influence du régime PP sur les ions nouvellement générés par le régime FHiVI² semble être limitée. En effet, les résultats de la figure 4.18 semble indiquer une compensation de l'augmentation de la densité d'ions en volume induite par le régime FHiVI², impliquant une densité de flux Γ_i repoussés équivalente. Par ailleurs, un décalage vers les basses énergies est également observé sur *pop4* mesurée en position radiale et suite à l'application du régime FHiVI². L'hypothèse avancée quant à ce décalage en énergie serait associée à la variation de la densité de charges en volume induite par les caractéristiques de tension-courant du régime FHiVI². Ce dernier modifierait alors l'établissement du champ d'accélération lors du régime PP, entraînant possiblement une chute du potentiel et donc un décalage en énergie de la distribution résultante (phénomène d'écrantage de charges). Ainsi, une étude en fonction des caractéristiques de tension du régime FHiVI² semble nécessaire pour apporter quelques éléments de compréhension validant ou réfutant cette hypothèse.

4.2. Influence du régime FHiVI² sur l'évolution des fonctions de distributions en énergie des ions métalliques

4.2.1. Etude de W⁺ en fonction du délai d'application ΔT_{FHiVI^2}

Lors des processus de pulvérisation en régime impulsif, la notion temporelle sous-entendue par le terme délai d'application ΔT_{FHiVI^2} défini comme $\Delta T_{FHiVI^2} = t_0 + t_{FHiVI^2}^{ON}$ est primordiale. De fait, la vapeur métallique produite par le régime HiPIMS au plus proche de la cathode se transporte dans le volume, vers les parois du réacteur. Par conséquent, l'influence du délai d'application du régime FHiVI² suite au processus de pulvérisation en régime HiPIMS doit être étudiée. En effet, la longueur d'ionisation λ_i définie dans le chapitre 1 (cf. équation 1.12, p. 29) montre qu'il existe une dépendance entre la vitesse des atomes neutres W à ioniser et la densité d'électrons résultant de l'impulsion FHiVI². Pour ces raisons, cette sous-section aborde l'étude de l'effet du régime FHiVI² en fonction de ΔT_{FHiVI^2} du point de vue des caractéristiques électriques puis selon les résultats obtenus par spectroscopie SEO et spectrométrie SM. Pour ce faire, la tension appliquée lors du régime FHiVI² U_{FHiVI^2} est maintenue constante à -2 kV pour les différents délais d'application étudiés. Bien évidemment, les conditions d'application des régimes HiPIMS et PP restent similaires avec $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV et $U_{PP} = +150$ V avec $\Delta T_{PP} = t_{FHiVI^2}^{ON} + 1$ μ s.

4.2.1.1. Réponse des caractéristiques électriques

Tout au long de cette étude, le délai d'application maximal est borné arbitrairement à 400 μ s. Cinq conditions de délai ont alors été choisies pour donner un premier aperçu des caractéristiques de tension-courant résultant, soit $\Delta T_{FHiVI^2} = 25, 50, 100, 200$ et 400 μ s.

Ainsi, la figure 4.19a et figure 4.19b présentent respectivement les mesures de tension et de courant à la cathode résultant de ces cinq conditions de ΔT_{FHiVI^2} . La figure 4.19a montre que pour les conditions choisies ici les régimes HiPIMS et PP sont une fois de plus stables, aussi bien temporellement qu'en termes de tension appliquée. Ainsi, l'application du régime FHiVI² ne semblent pas perturber le fonctionnement de ces deux régimes. La figure 4.19b expose quant à elle un courant HiPIMS quasiment identique pour les différentes conditions présentées. En

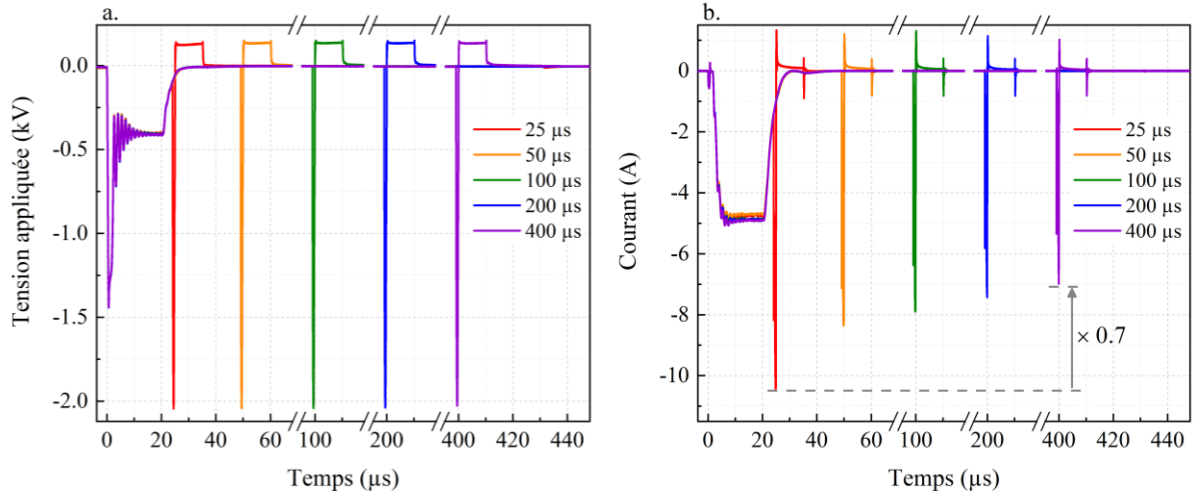


Figure 4.19 : Evolution temporelle des mesures (a) de tension et (b) de courant à la cathode pour différentes conditions de ΔT_{FHiVI^2} allant de 25 μs (en rouge) à 400 μs (en violet). Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $U_{FHiVI^2} = -2$ kV pour $\nu = 200$ Hz. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20$ μs , $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV, $T_{PP} = 10$ μs , $\Delta T_{PP} = \Delta T_{FHiVI^2} + 1$ μs et $U_{PP} = +150$ V.

revanche, le courant FHiVI² mesuré à la cathode I_{FHiVI^2} diminue en amplitude passant de 10.4 à 7.0 A pour ΔT_{FHiVI^2} de 25 à 400 μs respectivement tandis que la tension appliquée lors du régime FHiVI² U_{FHiVI^2} est identique d'une condition de ΔT_{FHiVI^2} à l'autre. Par conséquent, le courant mesuré I_{FHiVI^2} montre une dépendance de l'état de charges du volume proche de la surface de la cible après t_{HiPIMS}^{OFF} (sous-domaines I-(d-e)). De fait après t_{HiPIMS}^{OFF} la densité de charges (électrons et ions) produites diminue suite aux processus de recombinaison en volume et notamment en surface. L'ensemble de ces processus induit nécessairement une diminution de ces charges et notamment des électrons au cours du temps. Il en résulte une densité d'électrons résiduels de plus en plus faible pouvant participer au régime FHiVI² au temps ΔT_{FHiVI^2} considéré. Du point de vue de ce régime, ces électrons peuvent alors être considérés comme des électrons germes dont la densité conditionne l'amorçage de la décharge FHiVI². En d'autres termes, le régime HiPIMS peut être vu comme une étape de pré-ionisation vis-à-vis du régime FHiVI². Afin de décrire au mieux l'évolution temporelle du courant mesuré durant le régime FHiVI² en fonction du délai ΔT_{FHiVI^2} l'échelle de temps est référencée pour chaque délai ΔT_{FHiVI^2} . Autrement dit et uniquement pour cette section 4.2 $\Delta T_{FHiVI^2} = t_{FHiVI^2}^{ON} = t_0$.

La figure 4.20a et la figure 4.20b rassemblent ainsi un ensemble de 82 conditions différentes de ΔT_{FHiVI^2} sous forme de représentation bi-dimensionnelle, allant de 22 à 100 μs par pas de 1 μs , 150 μs puis de 200 à 400 μs par pas de 100 μs . Pour aider à la lecture de ces représentations bi-dimensionnelles, la figure 4.20c présente une sélection de mesures de courant correspondant à six conditions en fonction du temps avec $t_0 = t_{FHiVI^2}^{ON}$. Cette figure met de nouveau en évidence une diminution globale de l'amplitude du courant FHiVI² et de son intégral à mesure que le délai d'application ΔT_{FHiVI^2} augmente et donc que ce dernier s'éloigne de la source de pulvérisation que représente ici la décharge HiPIMS. Pour exemple, l'intégral du courant FHiVI² I_{FHiVI^2} calculé diminue d'un facteur d'environ 2.3 pour les conditions de ΔT_{FHiVI^2} allant de 22 à 400 μs . De plus, il est intéressant de noter que les variations temporelles

4.2. Influence du régime FHiVI² sur l'évolution des fonctions de distributions en énergie des ions métalliques

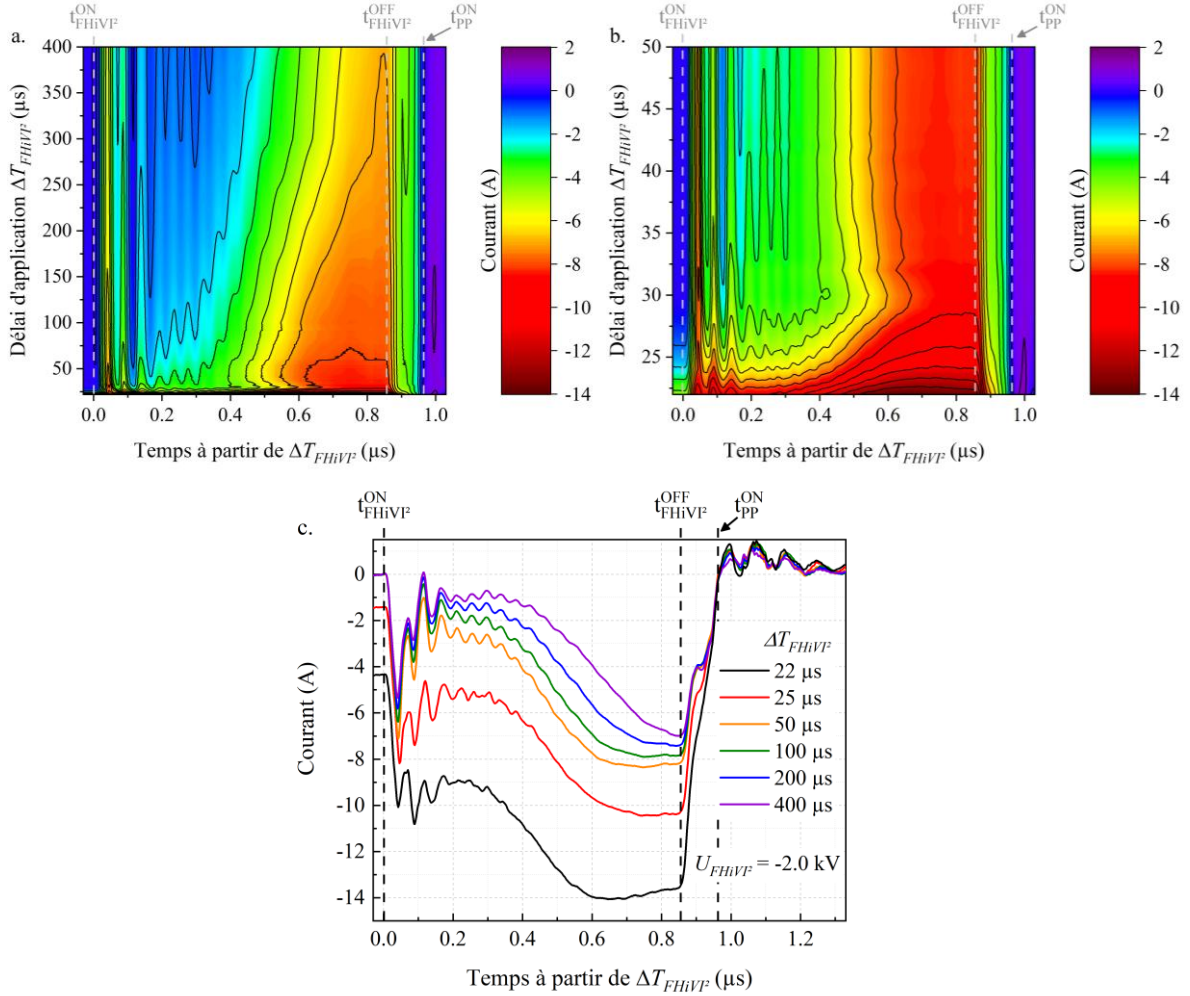


Figure 4.20 : (a) Représentation bi-dimensionnelle de l'évolution temporelle du courant mesurée lors du régime FHiVI² en fonction du délai d'application ΔT_{FHiVI^2} . La représentation (b) correspond à (a) avec un élargissement de l'axe ΔT_{FHiVI^2} de 22 à 50 μs. Les tracés de (a) et (b) sont issus de la mesure du courant I_{FHiVI^2} pour 82 conditions de ΔT_{FHiVI^2} différentes, allant de 22 à 100 μs par pas de 1 μs, 150 μs puis de 200 à 400 μs par pas de 100 μs. Pour aider à la lecture de (a) et (b), la mesure de I_{FHiVI^2} pour quelques conditions de ΔT_{FHiVI^2} sont tracées sur (c). Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $U_{FHiVI^2} = -2$ kV pour $\nu = 200$ Hz. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20$ μs, $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV, $T_{PP} = 10$ μs, $\Delta T_{PP} = \Delta T_{FHiVI^2} + 1$ μs et $U_{PP} = +150$ V.

du courant I_{FHiVI^2} pour les différentes conditions ΔT_{FHiVI^2} ont un profil similaire décrivant les trois sous-domaines II-(a-c) (cf. figure 4.3, p. 116). Ainsi, cette description est valable quelles que soient les conditions ΔT_{FHiVI^2} . Par ailleurs, la délimitation entre la mesure quasi-stable de I_{FHiVI^2} caractéristique du sous-domaine II-a et celle de la forte augmentation de I_{FHiVI^2} caractéristique du sous-domaine II-b est strictement identique au temps $t_{FHiVI^2}^{ON} + 0.4$ μs, quelles que soient les conditions de ΔT_{FHiVI^2} dans la gamme étudiée entre 22 et 400 μs. Cette observation semble indiquer que la cinétique des processus qui induisent une production de charge à la cathode (sous-domaine II-b) ne sont pas dépendante du paramètre ΔT_{FHiVI^2} , à U_{FHiVI^2} constant. En revanche, la valeur maximale de I_{FHiVI^2} atteinte lors du sous-domaine II-b augmente avec ΔT_{FHiVI^2} . Ainsi, observation indique alors que la densité de charges produite semblerait en partie conditionnée par la densité d'électrons résiduels de la post-décharge HiPIMS. Cette dépendance

semble pouvoir être mise en évidence par la valeur stabilisée de I_C mesurée dans le sous-domaine *II-a* qui diminue avec ΔT_{FHiVI^2} , donc à mesure que l'on s'éloigne du régime source HiPIMS. Ce dernier comportement du courant semble alors en bon accord avec la discussion de son origine abordée dans la sous-section 4.1.2.1 (p. 115). Ainsi du point de vue des caractéristiques de tension et notamment celles du courant mesuré à la cathode, un délai d'application ΔT_{FHiVI^2} court et proche de la source HiPIMS serait favorable à un taux de production de charge important.

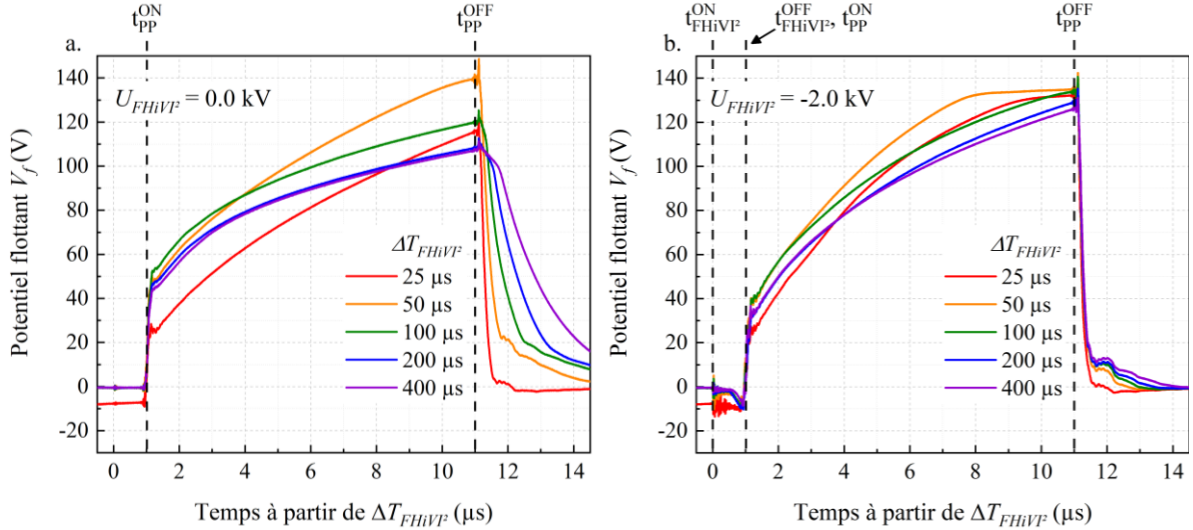


Figure 4.21 : Evolution temporelle des mesures de potentiel flottant V_f sur le porte-substrat (a) en régime HiPIMS + PP (i.e. $U_{FHiVI^2} = 0$ V) et (b) en régime HiPIMS + FHiVI² + PP avec $U_{FHiVI^2} = -2.0$ kV, pour différentes conditions de ΔT_{FHiVI^2} allant de 25 μs (en rouge) à 400 μs (en violet). Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $U_{FHiVI^2} = -2$ kV pour $\nu = 200$ Hz. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20$ μs, $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV, $T_{PP} = 10$ μs, $\Delta T_{PP} = \Delta T_{FHiVI^2} + 1$ μs et $U_{PP} = +150$ V.

Un autre point de vue exposant l'influence du délai d'application du régime FHiVI² ΔT_{FHiVI^2} est montré par les mesures de potentiel flottant V_f sur le porte-substrat. La figure 4.21a et la figure 4.21b présentent respectivement les mesures de V_f faites dans le cas où $U_{FHiVI^2} = 0$ kV équivalent au cas (b) : HiPIMS + PP et dans le cas où $U_{FHiVI^2} = -2$ kV équivalent au cas (d) : HiPIMS + FHiVI² + PP pour différentes conditions de ΔT_{FHiVI^2} . Outre les variations rapides de V_f se produisant dans le sous-domaine *III-a* dont l'origine est discutée dans la sous-section 4.1.2.2 (p. 118), le potentiel V_f augmente à une vitesse quasiment similaire avant d'être différente en fonction de ΔT_{FHiVI^2} à partir de $t_{pp}^{ON} + 3$ μs, comme le montre la figure 4.21a relative au cas (b). En effet, l'augmentation de la valeur de V_f observée est de moins en moins rapide avec une valeur maximale atteinte de plus en plus faible à mesure que ΔT_{FHiVI^2} augmente de 50 à 400 μs, i.e. que l'application du régime PP à t_{pp}^{ON} s'éloigne de la coupure du régime HiPIMS t_{HiPIMS}^{OFF} . Ainsi, la valeur de V_f mesurée à $t_{pp}^{ON} + 10.5$ μs est de +138 V pour la condition à $\Delta T_{FHiVI^2} = 50$ μs tandis qu'elle n'est que d'environ +106 V pour la condition à $\Delta T_{FHiVI^2} = 400$ μs. De plus il est intéressant de remarquer le comportement asymptotique de cette diminution de V_f avec ΔT_{FHiVI^2} . Ainsi, cette réponse du milieu à la polarisation positive indique que sa conductivité diminue à mesure que ΔT_{FHiVI^2} augmente à partir de 50 μs. Cette diminution devrait évidemment être à l'image de celle de la densité de charges présentes en volume et leur thermalisation au cours de la post-décharge HiPIMS. Par ailleurs, la tendance

4.2. Influence du régime FHiVI² sur l'évolution des fonctions de distributions en énergie des ions métalliques

asymptotique observée sur les mesures de V_f indique que les modifications significatives du milieu sont d'autant plus effectives à des temps au moins inférieurs à 200 μs . Dans le sous-domaine *III-c* commençant à la coupure de la polarisation positive t_{PP}^{OFF} , la décroissance de V_f jusqu'à 0 V est d'autant plus lente à mesure que ΔT_{FHiVI^2} augmente. Ce comportement est également observable pour les conditions à $\Delta T_{FHiVI^2} = 200$ et 400 μs malgré la tendance asymptotique observées dans le sous-domaine *III-b*, comme le montre la figure 4.21a. Cette dernière observation conforte l'hypothèse de la variation de la conductivité du milieu en fonction de ΔT_{FHiVI^2} .

Dans le cas où $U_{FHiVI^2} = -2$ kV, la figure 4.21b montre quelques tendances qui sont relativement similaires au cas $U_{FHiVI^2} = 0$ kV précédemment décrit, en particulier celles liées aux vitesses de croissance dans le sous-domaine *III-b* et de décroissance dans le sous-domaine *III-c*. Cette comparaison montre de nouveau que la conductivité du milieu avant l'application du régime FHiVI² et plus précisément la densité d'électrons et d'ions résiduels exercera une forte influence sur l'effet du régime FHiVI² lui-même.

En somme, les caractéristiques mesurées à la cathode semblent indiquer qu'un faible ΔT_{FHiVI^2} proche de la coupure du régime HiPIMS t_{HiPIMS}^{OFF} est favorable à une forte densité de charges produite en volume. Toutefois, ces mesures ne sont représentatives que du volume situé à proximité de la cathode et donc peu représentatives de l'ensemble de la décharge. Ainsi, les sections suivantes traitent des résultats obtenus par spectroscopie émission optique, renseignant pour notre étude du rapport de raies d'émission W II et W I globale.

4.2.1.2. Impact sur l'émission radiative de W I et W II

L'évolution générale des raies d'émission W II à 263.3 et W I à 258.9 nm ayant déjà été discutée dans la sous-section 4.1.4 (p. 128), cette sous-section aborde directement le rapport des raies Q^{SEO} défini par l'équation 4.2 (p. 130).

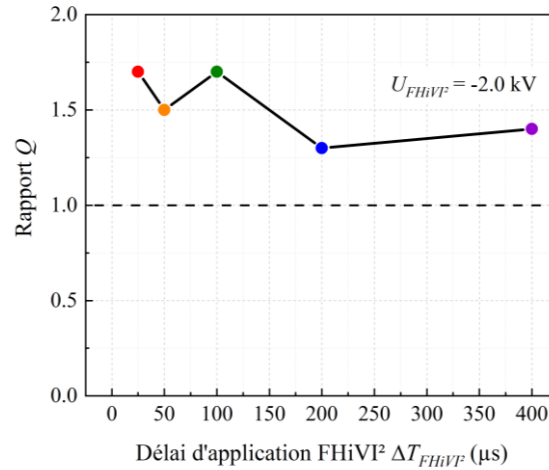


Figure 4.22 : Comparaison des rapports Q définis selon l'équation 4.2 pour différentes conditions de délai ΔT_{FHiVI^2} . Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $U_{FHiVI^2} = -2$ kV pour $\nu = 200$ Hz. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20$ μs , $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV, $T_{PP} = 10$ μs , $\Delta T_{PP} = \Delta T_{FHiVI^2} + 1$ μs et $U_{PP} = +150$ V.

Pour ce faire, la figure 4.22 montre une évolution du rapport Q^{SEO} en fonction du délai d'application ΔT_{FHiVI^2} non monotone avec deux maxima atteints ici pour les conditions de

$\Delta T_{FHiVI^2} = 25$ et $100 \mu s$. Ces deux conditions de ΔT_{FHiVI^2} semblent être favorable à l'obtention d'une proportion d'espèces ionisées W^+ plus importante par rapport aux autres conditions avec un rapport Q^{SEO} d'environ 1.6. La présence de ces deux maxima est relativement singulière puisque l'intensité des raies W II et W I diminue monotonement avec ΔT_{FHiVI^2} (cf. Annexe 3, p. 188) à l'image de l'amplitude du courant I_{FHiVI^2} (cf. figure 4.20) selon un profil quasiment exponentiel. Par conséquent, ce résultat semble mettre en évidence une compétition entre la densité d'électrons résiduels servant d'électrons germes à l'impulsion FHiVI² et le transport de la vapeur métallique jusqu'au lieu où le plasma est le plus dense pour y être ionisé, zone dans laquelle les raies d'émissions métalliques sont majoritairement produite. Il est donc d'ores et déjà possible d'intuiter qu'en fonction de la tension appliquée U_{FHiVI^2} les conditions optimales de délai ΔT_{FHiVI^2} observées ici pourraient évoluer, puisque U_{FHiVI^2} induira une modification de la densité d'électrons produites lors du régime FHiVI². Cette discussion est abordée dans la prochaine sous-section 4.2.1.2 (p. 144).

En somme, l'étude comparative de la lumière émise du plasma par SEO et des caractéristiques de courant semble indiquer une compétition entre la densité d'électrons et le transport des neutres pulvérisés W avec la présence de deux optima en termes de proportion d'espèces ionisées W^+ sur les neutres W. Toutefois, ces mesures optiques sont globales et informent surtout sur la composition de la zone du plasma le plus dense et lumineux dans notre configuration. Ainsi, pour obtenir des renseignements sur le transport des espèces ionisées et plus précisément leur flux arrivant sur un substrat, des mesures supplémentaires de spectrométrie de masse ont été réalisées à l'emplacement d'un substrat éventuel.

4.2.1.3. Evolution des fonctions de distributions de W^+ en face de la cathode

Les mesures de spectrométrie de masse ont été réalisées pour différentes conditions de ΔT_{FHiVI^2} tout en maintenant constant les autres paramètres, notamment la tension appliquée durant le régime FHiVI² $U_{FHiVI^2} = -2$ kV.

Les figures figure 4.23a et figure 4.23b présentent respectivement les maximum de distribution en énergie des ions W^+ non-thermalisés *pop3* associé au cas (b) ($U_{FHiVI^2} = 0.0$ kV) et au cas (d) ($U_{FHiVI^2} = -2.0$ kV). De fait, il est possible de distinguer temporellement des variations sur les mesures de *pop3* relatives au régime HiPIMS et au régime FHiVI² à mesure que le délai ΔT_{FHiVI^2} augmente à partir de $25 \mu s$. Par exemple, cette dernière condition montre un premier maximum de la distribution en énergie de *pop3* mesuré à $110 \mu s$ et un second autour de $125 \mu s$. Le premier maximum est alors attribué à la contribution majoritaire du régime HiPIMS tandis que le second maximum à celle du régime FHiVI². Cette attribution est par ailleurs étayée par les mesures faites dans les autres conditions de délai d'application puisque le premier maximum demeure invariant temporellement et en valeur intégrée tandis que le second maximum est lié temporellement au délai ΔT_{FHiVI^2} . Il est à noter que seule la condition à $25 \mu s$ dans le cas (b) présente une diminution de l'intensité mesurée. L'explication de ce comportement est éclairée par l'analyse abordée ultérieurement. Par ailleurs, la comparaison entre le cas (b) et (d) de l'intégrale des distributions en énergie de *pop3* sur la gamme en énergie de 20 à 50 eV est exposée sur la figure 4.23c, pour les différentes conditions ΔT_{FHiVI^2} correspondant. Globalement, la densité d'ions générées lors du régime HiPIMS diminue bien évidemment tandis que le temps de mesure se décale vers les temps longs, après t_{HiPIMS}^{OFF} .

4.2. Influence du régime FHiVI² sur l'évolution des fonctions de distributions en énergie des ions métalliques

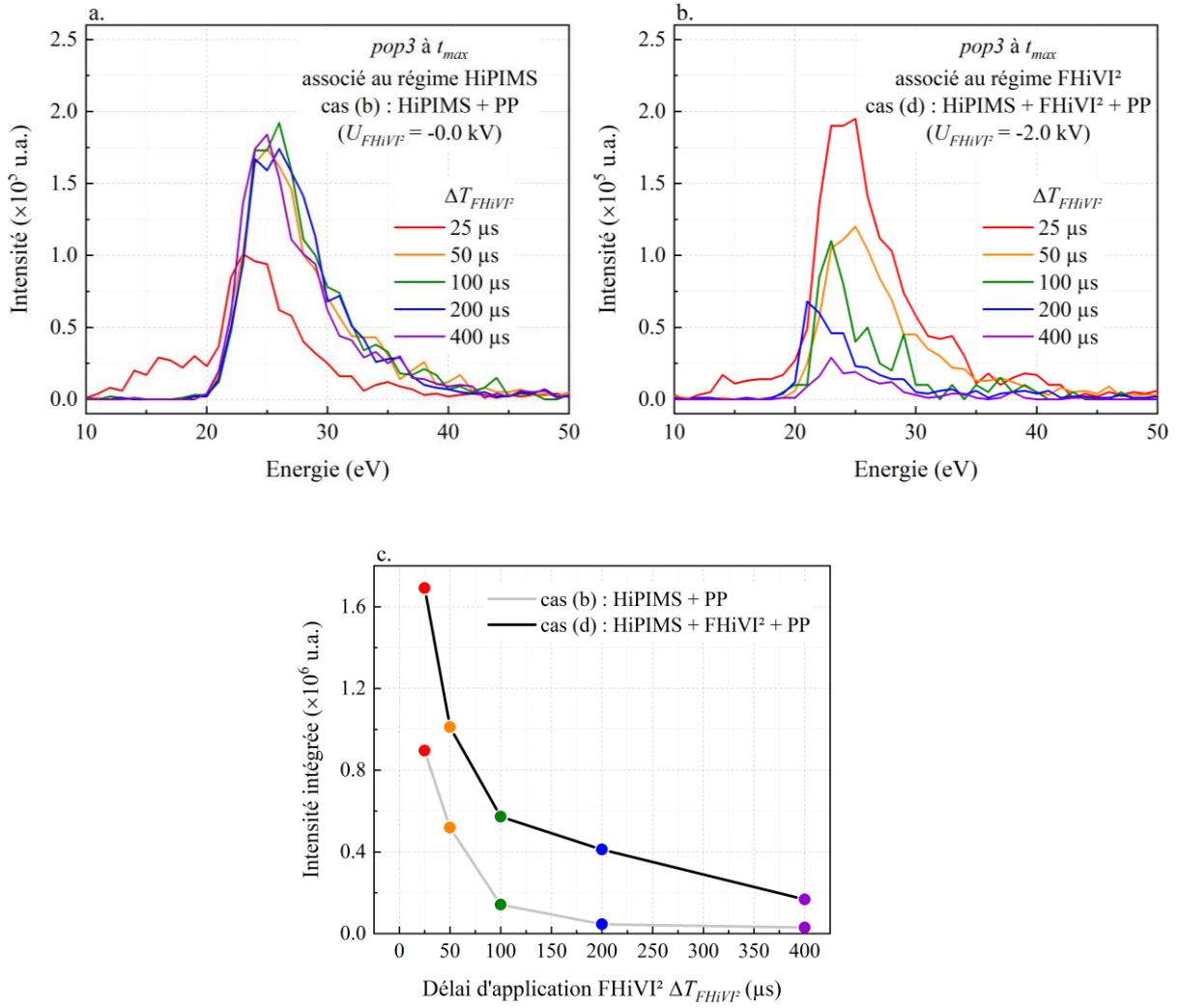


Figure 4.23 : Comparaison des maximum de distribution en énergie des ions W^+ non-thermalisés $pop3$ associés (a) au régime HiPIMS et (b) au régime FHiVI² pour cinq conditions de délai d'application du régime FHiVI² $\Delta T_{FHiVI^2} = 25, 50, 100, 200$ et $400 \mu s$.

Afin d'évaluer l'effet du régime FHiVI² par rapport au régime HiPIMS, le résultat de l'intégrale de ces distributions est tracé sur (c). Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $U_{FHiVI^2} = -2$ kV pour $\nu = 200$ Hz. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20 \mu s$, $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV, $T_{PP} = 10 \mu s$, $\Delta T_{PP} = \Delta T_{FHiVI^2} + 1 \mu s$ et $U_{PP} = +150$ V.

Ces mesures représentent alors le flux « initial » d'ions arrivant au SM avant l'application du régime FHiVI². Autrement dit, cette tendance observée pour la condition à $U_{FHiVI^2} = 0.0$ kV (en gris) est employée comme référence pour la comparaison avec les mesures associées à l'application du régime FHiVI². En calculant l'intégrale des distributions en énergie de $pop3$ associées à ce régime FHiVI², le résultat tracé en noir sur la figure 4.23c expose une diminution du signal mesuré avec le délai d'application ΔT_{FHiVI^2} . Par conséquent la densité d'ions générée suite à l'application du régime FHiVI² qui arrive jusqu'au spectromètre est plus faible pour des délais ΔT_{FHiVI^2} important, allant de 1.6 à 0.2×10^6 u.a. pour respectivement $\Delta T_{FHiVI^2} = 25$ à $400 \mu s$. Ce comportement est cohérent avec la tendance observée avec le courant I_{FHiVI^2} mesuré sur cible (cf. figure 4.20, p. 142) et concorderait avec la diminution quasiment exponentielle dans le temps de la densité de neutres pulvérisés résiduels issus du régime HiPIMS constituant la

source d'ions de *pop3*. Ainsi cette diminution de neutres résiduels prime sur l'effet compétitif éventuel soulevé précédemment avec la longueur d'ionisation. En d'autres termes seuls les conditions initiales avant l'application du régime FHiVI² semblent alors conditionner la densité d'ions produits lors de ce dernier, à savoir la densité de neutres W et d'électrons résiduels durant la post-décharge HiPIMS. Ce constat est d'ailleurs appuyé par le profil des distributions de *pop3* tracées sur la figure 4.23b qui présente des similitudes avec un profil de type Thompson (ou Stepanova) quel que soit le délai ΔT_{FHiVI^2} . Sachant que ce type de profil serait due à la distribution en énergie des neutres pulvérisés, cette observation tend à montrer que la densité d'ions mesurée est majoritairement liée soit à la persistance de ces neutres durant la post-décharge HiPIMS soit à un nouveau produit de pulvérisation issu du régime FHiVI², ou bien les deux. La première hypothèse est d'autant plus pertinente que la masse de l'espèce pulvérisée W est grande, et donc leur thermalisation difficile (cf. équation 4.3, p. 133). De plus, le processus de pulvérisation en régime FHiVI² est peu favorable du fait de son temps d'application très court, inférieur à la microseconde. La discussion sur *pop4* qui suit permettra dans une certaine mesure de clarifier une fois pour toute ce dernier point. Par ailleurs, ces mesures démontrent également que la diminution observée avec la raie d'émission W II en fonction de ΔT_{FHiVI^2} (cf. Annexe 3, p 188) est représentative de la diminution de la densité d'ions W⁺ et donc dépendante de celle de la densité des neutres W dans le temps. Ainsi, même si les résultats de SEO montrent deux conditions pour lesquelles la proportion de W II par rapport à W I semble optimale, les résultats de SM indiquent que seule la condition à $\Delta T_{FHiVI^2} = 25 \mu s$ donne la densité maximale de W⁺ incident supérieure à celle générée en HiPIMS, au point de mesure.

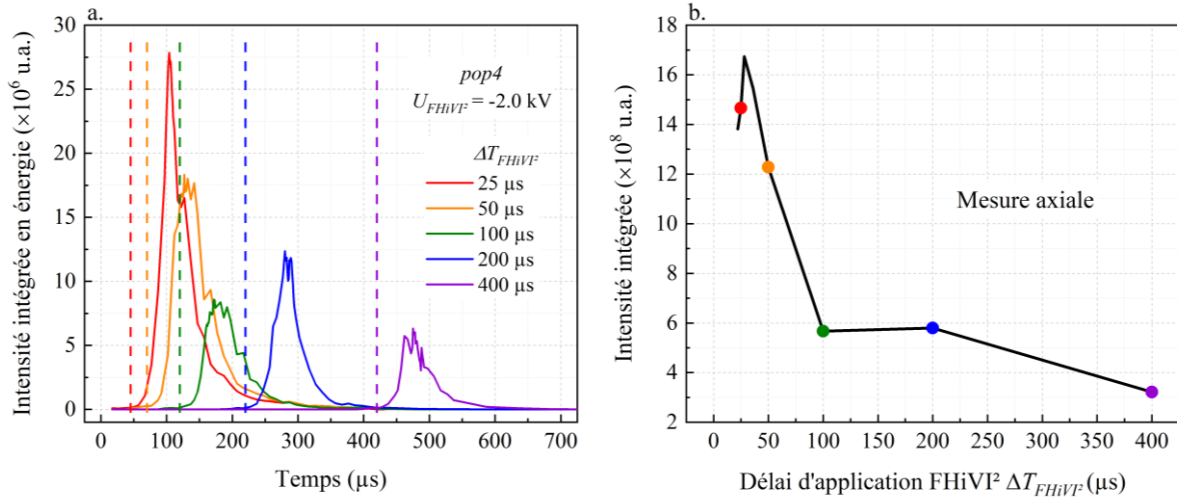


Figure 4.24 : (a) Evolution temporelle de l'intégrale des distributions en énergie mesurées par SM sur une gamme en énergie relative aux ions W⁺ repoussés *pop4* pour les cinq conditions de délai ΔT_{FHiVI^2} étudiées, de 25 μs (en rouge) à 400 μs (en violet).

Des traits discontinus de couleur aide le lecteur à repérer le début de variation des courbes correspondantes. Le résultat de l'intégrale sous ces courbes est tracé en fonction de ΔT_{FHiVI^2} sur (b). Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $U_{FHiVI^2} = -2$ kV pour $\nu = 200$ Hz. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20 \mu s$, $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV, $T_{PP} = 10 \mu s$, $\Delta T_{PP} = \Delta T_{FHiVI^2} + 1 \mu s$ et $U_{PP} = +150$ V.

4.2. Influence du régime FHiVI² sur l'évolution des fonctions de distributions en énergie des ions métalliques

En somme ce sont les conditions où l'application du régime FHiVI² est au plus proche de la fin de l'impulsion source HiPIMS, ici $\Delta T_{FHiVI^2} = 25 \mu s$, qui semblent les conditions les plus satisfaisantes. En effet, cette condition réunit un compromis optimal entre une proportion d'ions générée suffisante (facteur d'augmentation ~ 1.7 selon les mesures SEO) et en quantité importante (facteur d'augmentation ~ 2 selon les mesures SM). Or, le régime PP semble induire des modifications de *pop3* à cette condition qui ne sont pas observées par ailleurs (*cf.* figure 4.23a). Pour essayer de comprendre ce changement de comportement, intéressons-nous aux ions W⁺ repoussés constituant *pop4*.

Ainsi, la figure 4.24a présente l'évolution temporelle de chaque distribution relative à *pop4* intégrée en énergie pour les différentes conditions de délai ΔT_{FHiVI^2} étudiées. L'écart observé entre les premières variations de deux courbes est approximativement le même que la différence entre les conditions de délais correspondantes. Pour exemple, la courbe associée à la condition de $\Delta T_{FHiVI^2} = 25 \mu s$ démarre à partir de $45 \mu s$ tandis que celle à $\Delta T_{FHiVI^2} = 50 \mu s$ commence à $70 \mu s$, soit un écart égal à $25 \mu s$. Il en va alors de même pour les conditions suivantes dont la courbe commence respectivement à $120, 220$ et $420 \mu s$. Cette observation confirme une fois de plus que *pop4* est la conséquence de la polarisation positive de la cathode puisque $\Delta T_{PP} = \Delta T_{FHiVI^2} + 1 \mu s$. Par ailleurs, le calcul de l'intégrale de ces courbes temporelles tracé sur la figure 4.24a informe que la densité relative des ions W⁺ composant *pop4* diminue globalement à mesure que ΔT_{FHiVI^2} est augmenté. Ce résultat met de nouveau en avant le rôle fondamental des conditions du milieu (composition de charges, densité résiduelle) précédant l'application ici du régime PP. Cependant, le profil de diminution relatif à *pop4* montré ici par la figure 4.24b est différent de celle relative à *pop3* (*cf.* figure 4.23c, p. 146). Pour essayer de comprendre à quoi peut être due cette différence, la figure 4.25a présente une comparaison des distributions en énergie des ions W⁺ repoussés intégrées en temps pour les cinq conditions ΔT_{FHiVI^2} d'étude.

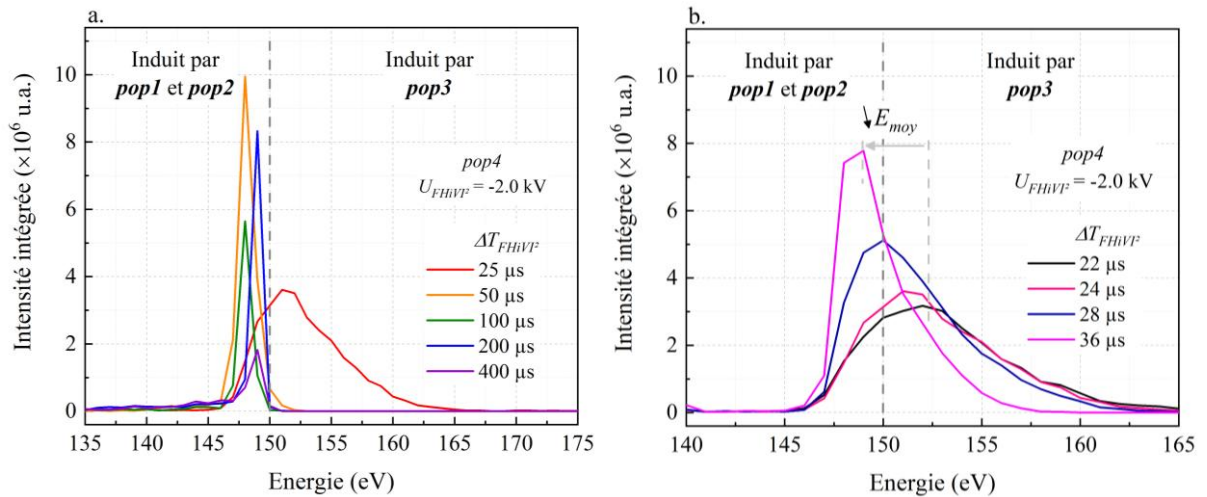


Figure 4.25 : Comparaison des distributions en énergie des ions W⁺ repoussés *pop4* intégrées en temps pour les conditions de délai d'application du régime FHiVI² (a) $\Delta T_{FHiVI^2} = 25, 50, 100, 200, 400 \mu s$ et (b) $\Delta T_{FHiVI^2} = 22, 24, 28$ et $36 \mu s$. Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $U_{FHiVI^2} = -2$ kV pour $\nu = 200$ Hz. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20 \mu s$, $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV, $T_{PP} = 10 \mu s$, $\Delta T_{PP} = \Delta T_{FHiVI^2} + 1 \mu s$ et $U_{PP} = +150$ V.

Le profil de ces distributions en énergie diffère en fonction du délai ΔT_{FHiVI^2} . Globalement, deux types de profil peuvent être observés. La première concerne essentiellement la condition à $\Delta T_{FHiVI^2} = 25 \mu s$ avec une variation en énergie relativement large qui s'étend d'environ 145 à 165 eV. La seconde regroupe toutes les autres conditions étudiées soit lorsque ΔT_{FHiVI^2} est supérieur à 50 μs avec une variation en énergie plus petite allant d'environ 145 à 150 eV. Afin de mieux comprendre la transition entre le premier et le second groupe, des mesures supplémentaires correspondant aux conditions ΔT_{FHiVI^2} suivantes : 22, 24, 28 et 36 μs sont rapportées sur la figure 4.25b. Ces mesures mettent en évidence une transition du profil de distribution des ions W^+ repoussés intégrée en temps avec une diminution de l'énergie moyenne de *pop4* à mesure que le délai ΔT_{FHiVI^2} augmente. Ce déplacement vers les basses énergies s'accompagne d'une légère augmentation de la densité globale d'environ 14.0 à 15.5×10^8 u.a. avec un maximum mesuré à 16.7×10^8 u.a. pour $\Delta T_{FHiVI^2} = 28 \mu s$. Au-delà de $\Delta T_{FHiVI^2} = 50 \mu s$, l'énergie moyenne de la distribution de *pop4* ne varie quasiment plus restant autour de 148 et 149 eV. Or, l'analyse des distributions tracées sur la Figure 4.17 (p. 138) a permis d'avancer l'hypothèse que *pop4* était majoritairement constituée des ions issus de *pop3* (cf. sous-section 4.1.5, p. 131). Cette hypothèse reste cohérente dans la mesure où le profil en énergie mesuré est comparable à celui observé pour *pop3*, auquel se serait ajouté la tension appliquée lors du régime PP ($U_{PP} \approx +130$ V plateau). Toutefois, cette hypothèse devient caduque pour des délais ΔT_{FHiVI^2} supérieurs à 50 μs . Elle doit dès lors être complétée en considérant que la dépendance du profil en énergie de *pop4* avec ΔT_{FHiVI^2} pourrait être liée à la source ou nature des ions qui sont repoussés de la cathode par la polarisation positive. En effet, à mesure que le délai d'application ΔT_{FHiVI^2} et par conséquent ΔT_{PP} augmente, les mesures de la *pop4* semblent être à l'image du processus de thermalisation des ions composants *pop3*. De fait pour des délais d'application suffisamment grands, seules les espèces (neutres et ionisées) thermalisées dont la distribution en énergie est étroite et proche de quelques eV persisteront dans le volume. Ceci expliquerait pourquoi pour des délais d'application ΔT_{FHiVI^2} supérieurs à 50 μs un tel profil en énergie serait mesuré, indiquant dans ces conditions que *pop2* et notamment *pop1* sont les sources principales de *pop4*. Par ailleurs et sachant que le régime FHiVI² précède toujours le régime PP dans le cas d'étude présenté sur la figure 4.25, l'observation de ces distributions étroites en énergie permet de déduire que la pulvérisation qui pourrait survenir lors du régime FHiVI² est minoritaire autrement le profil de distribution serait constamment semblable à une distribution de type Thompson ou Stepanova. Le régime FHiVI² a donc ici un rôle essentiellement d'ionisation de la vapeur métallique en adéquation avec l'objectif de son développement.

En somme, les mesures de spectrométrie de masse en position axiale ont permis de mettre en évidence le rôle essentiel des conditions initiales du milieu avant l'application du régime FHiVI². En effet les conditions de délai ΔT_{FHiVI^2} octroyant une densité d'ions mesurée maximale correspondent aux délais les plus proches du régime de pulvérisation source HiPIMS, avec un facteur d'augmentation d'environ 2 observé avec les ions de *pop3*. Voyons maintenant ce qu'il en est en position radiale, position à privilégier pour minimiser l'influence du cône de pulvérisation des neutres.

4.2.1.4. Evolution des fonctions de distributions de W^+ en position radiale

La discussion de cette sous-section traitera uniquement des mesures de la distribution maximale en énergie des ions W^+ repoussés relative à *pop4*. En effet et comme évoqué

4.2. Influence du régime FHiVI² sur l'évolution des fonctions de distributions en énergie des ions métalliques

précédemment (cf. sous-section 4.1.5, Figure 4.18, p. 139), seule *pop4* est mesurable en position radiale. De même qu'en position axiale les mesures ont été réalisées pour différentes conditions de ΔT_{FHiVI^2} tout en maintenant constant les autres paramètres, notamment la tension appliquée durant le régime FHiVI² $U_{FHiVI^2} = -2$ kV.

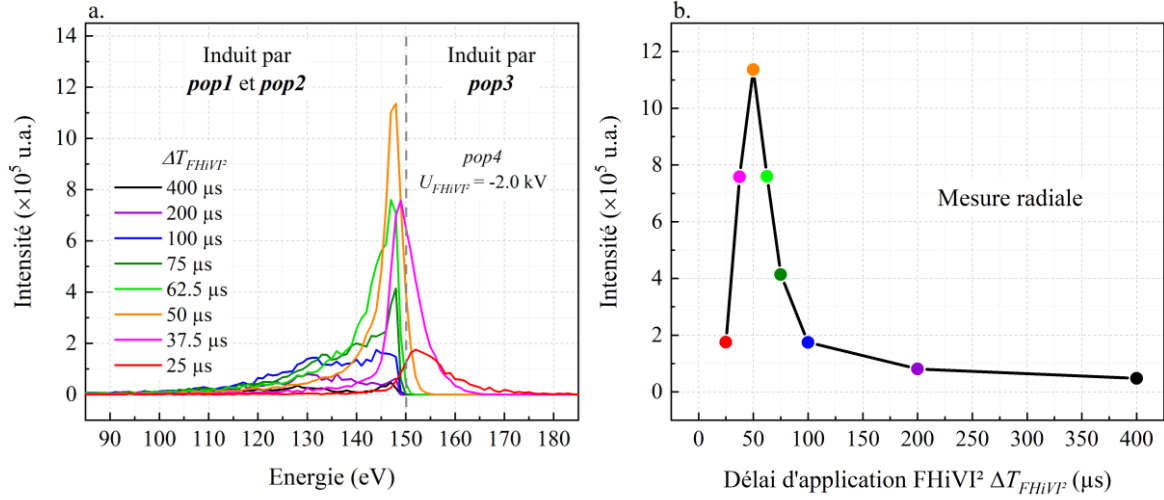


Figure 4.26 : (a) Comparaison des maximum de distribution en énergie des ions W^+ repoussés *pop4* mesurés en position radiale entre plusieurs conditions de délai d'application du régime FHiVI² $\Delta T_{FHiVI^2} = 25, 37.5, 50, 62.5, 75, 100, 200, 400$ μs. Le résultat de l'intégrale sous ces courbes est tracé en fonction de ΔT_{FHiVI^2} sur (b). Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $U_{FHiVI^2} = -2$ kV pour $\nu = 200$ Hz. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20$ μs, $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV, $T_{PP} = 10$ μs, $\Delta T_{PP} = \Delta T_{FHiVI^2} + 1$ μs et $U_{PP} = +150$ V.

La figure 4.26a présente une comparaison des maximum de distribution en énergie des ions W^+ repoussés relative à *pop4* pour différentes conditions $\Delta T_{FHiVI^2} = 25, 37.5, 50, 62.5, 75, 100, 200, 400$ μs. Globalement, le comportement décrit par l'évolution du profil de ces distributions en fonction du délai ΔT_{FHiVI^2} (plus justement de $\Delta T_{PP} = \Delta T_{FHiVI^2} + 1$ μs) dans le cas des mesures radiales (configuration (⊥)) est similaire aux mesures axiales (configuration (//)) discutées précédemment. De nouveau, la condition $\Delta T_{FHiVI^2} = 50$ μs indique une transition de la source principale constituant *pop4*. Toutefois, la variation de l'intégrale des différentes distributions renseignant sur le rapport de densité relative des ions W^+ de *pop4* au point de mesure est différente. Ainsi, en configuration radiale, un maximum à environ 11×10^5 u.a. est obtenu pour $\Delta T_{FHiVI^2} = 50$ μs, comme le montre la Figure 4.26b.

En somme, ces mesures de *pop4* en position axiale et radiale semblent appuyer la dépendance angulaire de la distribution des ions W^+ repoussés par le régime PP qui est intrinsèquement liée à leur dynamique en volume. A cette dépendance s'ajoute l'effet associé à la densité d'ions résiduels avant l'application des régimes FHiVI² et PP qui met en évidence la complexité de l'interaction entre chaque régime. Pour compléter cette étude du délai ΔT_{FHiVI^2} , le second paramètre étudié est la tension U_{FHiVI^2} qui influe directement sur le taux d'ionisation.

4.2.2. Etude de W^+ en fonction de la tension appliquée U_{FHiVI^2}

A présent que la dépendance temporelle du régime FHiVI² a été étudiée du point de vue de son délai d'application, l'étude en fonction de la tension appliquée U_{FHiVI^2} durant celui-ci

peut être discutée. Ce paramètre constitue en effet l'un des paramètres directement liés au fonctionnement du régime FHiVI² et est aisément accessible. Au total cinq conditions ont été étudiées dans la gamme permise par notre alimentation : -1.0, -1.5, -2.0, -2.5, -3.0 kV. Les résultats issus des différents diagnostics déployés sont organisés dans le même esprit que la sous-section précédente.

4.2.2.1. Réponse des caractéristiques électriques

Pour mettre en avant l'effet de la tension appliquée durant le régime FHiVI² U_{FHiVI^2} , les caractéristiques de tension et courant sont mesurées avec un délai ΔT_{FHiVI^2} fixé ici à 23 μ s, soit 2 ns après la coupure du régime HiPIMS, t_{HiPIMS}^{OFF} . Il s'agit de la condition de ΔT_{FHiVI^2} pour laquelle un maximum de courant est mesuré (cf. figure 4.20, p. 142). Bien évidemment, les conditions concernant les régimes HiPIMS et PP sont maintenues constante, à savoir $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV et $U_{PP} = 150$ V avec $\Delta T_{PP} = t_{FHiVI^2}^{ON} + 1$ μ s.

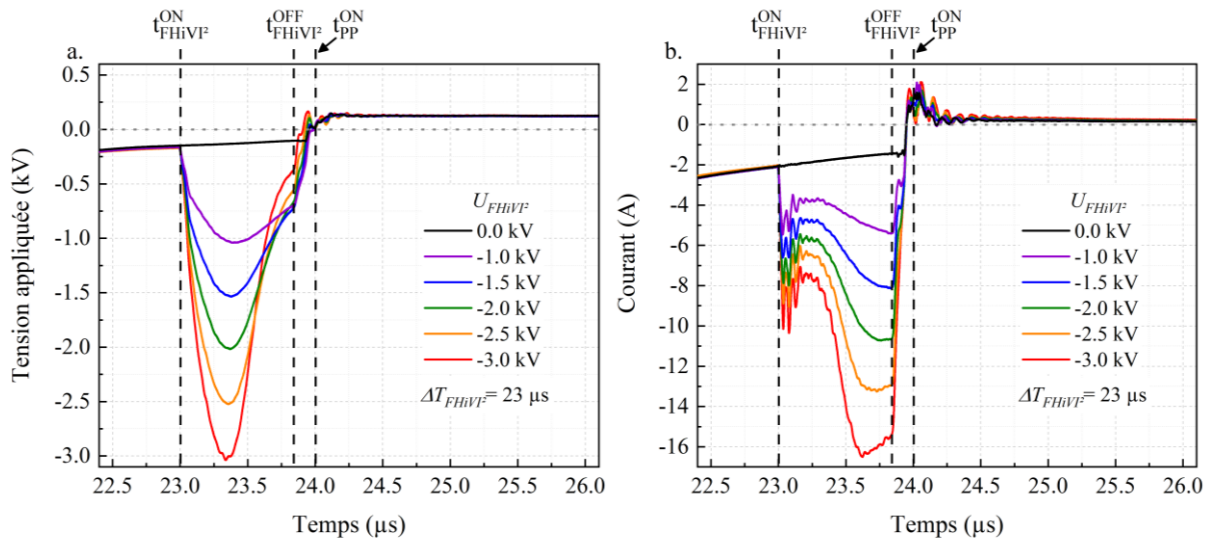


Figure 4.27 : Evolution temporelle de (a) la tension appliquée et (b) du courant associées aux cinq conditions de tension appliquée FHiVI² U_{FHiVI^2} étudiées, de -1.0 (en violet) à -3.0 kV (en rouge) et centrées autour du régime FHiVI². Les caractéristiques issues de la condition $U_{FHiVI^2} = 0.0$ kV correspondant au cas d'application du régime HiPIMS + PP sont également tracées en couleur noire et servent de référence. Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $\Delta T_{FHiVI^2} = 23$ μ s. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20$ μ s, $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV, $T_{PP} = 10$ μ s, $\Delta T_{PP} = 24$ μ s et $U_{PP} = +150$ V.

Les figures figure 4.27a et figure 4.27b présentent respectivement l'évolution temporelle de la tension et du courant mesurés à la cathode centrée autour du régime FHiVI², pour les différentes conditions U_{FHiVI^2} étudiées. Globalement, ces deux figures montrent qu'une fois encore les caractéristiques tension-courant décrivent des variations similaires en temps, en accord avec les sous-domaines III-(a-c) (cf. sous-section 4.1.2.1, p. 115). Ainsi, cette description est valable quelles que soit les conditions de tension appliquée pour $U_{FHiVI^2} \neq 0$ kV et les conditions de délai ΔT_{FHiVI^2} . Par ailleurs, la comparaison des figures entre-elles permet d'observer que l'augmentation de la tension U_{FHiVI^2} en valeur absolue entraîne une augmentation de la vitesse de montée de la tension $\frac{dU}{dt}$ qui induit une augmentation du courant de déplacement I_D , comme déjà discutée dans le chapitre 3 (cf. sous-section 3.2.2, p. 78). En

4.2. Influence du régime FHiVI² sur l'évolution des fonctions de distributions en énergie des ions métalliques

plus de cet effet sur I_D , l'augmentation de U_{FHiVI^2} en valeur absolue entraîne également une augmentation quasiment linéaire de la valeur stabilisée du courant de conduction I_C mesurée dans le sous-domaine III-a. Ainsi, la relation linéaire entre la tension U_{FHiVI^2} et ce courant I_C conforte l'hypothèse selon laquelle cette valeur de I_C est principalement due à l'accélération des électrons thermalisés précédemment produits par le régime HiPIMS énoncée dans la sous-section 4.1.2.1 (p. 115). En d'autres termes, cette période d'environ 0.4 ns typique du sous-domaine III-a semble être un temps caractéristique nécessaire à l'observation d'un processus de production de charges dans nos conditions. Par ailleurs, une relation exponentielle est observée entre la densité de courant calculée à partir de la figure 4.27b et la tension U_{FHiVI^2} . Cette relation indique non seulement que la densité de charges produites à proximité de la cathode augmente exponentiellement avec U_{FHiVI^2} mais surtout que -3 kV ne semble pas être une condition limite vis-à-vis de cette production de charges.

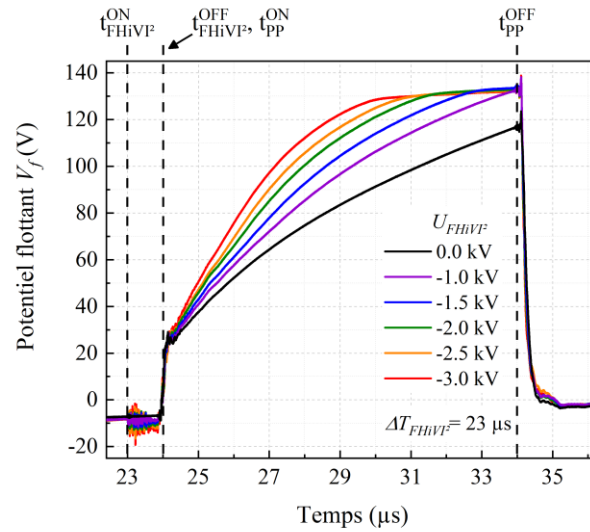


Figure 4.28 : Evolution temporelle des mesures de potentiel flottant V_f sur le porte-substrat associées aux cinq conditions de tension appliquée FHiVI² U_{FHiVI^2} étudiées, de -1.0 (en violet) à -3.0 kV (en rouge). Les caractéristiques issues de la condition $U_{FHiVI^2} = 0.0$ kV correspondant au cas d'application du régime HiPIMS + PP sont également tracées en couleur noire et servent de référence. Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $\Delta T_{FHiVI^2} = 23 \mu s$. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20 \mu s$, $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV, $T_{PP} = 10 \mu s$, $\Delta T_{PP} = 24 \mu s$ et $U_{PP} = +150$ V.

Un second point de vue de l'effet de la tension appliquée U_{FHiVI^2} sur le milieu est apporté avec les mesures de potentiel flottant V_f sur le porte-substrat reportées sur la figure 4.28. Ainsi, cette figure montre que le potentiel V_f croît plus rapidement à mesure que la tension appliquée U_{FHiVI^2} augmente. Par ailleurs, l'augmentation en valeur positive de V_f tend asymptotiquement vers une valeur proche de +130 V, quelle que soit la condition U_{FHiVI^2} . Cette valeur est bien évidemment dépendante de la tension appliquée lors du régime PP qui est strictement similaire pour toutes les conditions étudiées ici. En outre, puisque cette augmentation en valeur positive de V_f est asymptotique, elle ralentit par conséquent de plus en plus en tôt avec la U_{FHiVI^2} .

En somme, l'ensemble de ces observations issues à la fois de la cathode et du porte-substrat tend à penser qu'à mesure que la tension appliquée U_{FHiVI^2} le milieu est de plus en plus conducteur, résultat d'une augmentation de la densité de charges en volume. Pour affiner ces

analyses, les sections suivantes discutent des mesures obtenues par spectroscopie d'émission puis par spectrométrie de masse.

4.2.2.2. Impact sur l'émission radiative de W I et W II

Comme pour l'étude en fonction de ΔT_{FHiVI^2} cette sous-section aborde directement le rapport des raies d'émission W II à 263.3 et W I à 258.9 nm Q^{SEO} défini par l'équation 4.2.

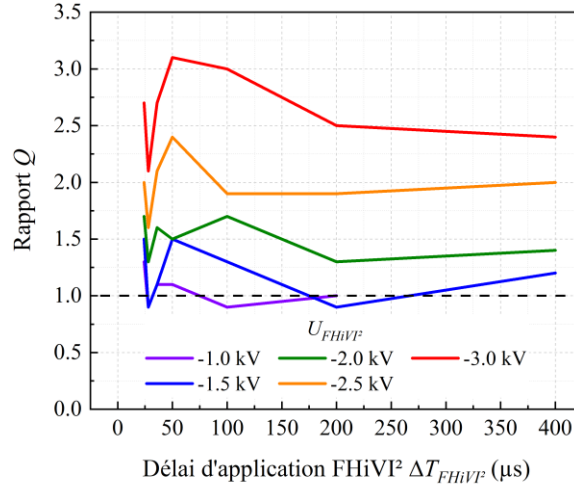


Figure 4.29 : Comparaison des rapports Q^{SEO} définis selon l'équation 4.2 issus d'une étude en fonction du délai d'application ΔT_{FHiVI^2} et de la tension appliquée U_{FHiVI^2} . Ainsi huit conditions de délai $\Delta T_{FHiVI^2} = 22, 24, 28, 36, 50, 100, 200$ et $400 \mu s$ et cinq conditions de tension $U_{FHiVI^2} = -1.0, -1.5, -2.0, -2.5, -3.0 kV$ ont été explorées. Mesures faites en argon pur, à 1 Pa. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20 \mu s$, $U_{HiPIMS} = -0.4 kV$, $T_{PP} = 10 \mu s$, $\Delta T_{PP} = \Delta T_{FHiVI^2} + 1 \mu s$ et $U_{PP} = 150 V$.

Ainsi la figure 4.29 présente une comparaison de l'ensemble des rapports Q^{SEO} obtenus pour différents couples de conditions (ΔT_{FHiVI^2} , U_{FHiVI^2}), pour $\Delta T_{FHiVI^2} = 22, 24, 28, 36, 50, 100, 200$ et $400 \mu s$ et U_{FHiVI^2} allant de -1.0 (en violet) à -3.0 kV (en rouge). Cette figure montre que le rapport Q^{SEO} calculé augmente globalement à mesure que la tension U_{FHiVI^2} est grande, quelle que soit la condition de délai ΔT_{FHiVI^2} utilisée. Ce résultat est associé à une forte augmentation de la proportion de neutres W ionisées suite à l'application du régime FHiVI², avec un facteur par rapport au régime de référence HiPIMS + PP allant de 1.3 à 2.7 pour respectivement $U_{FHiVI^2} = -1.0$ et $-3.0 kV$ à un délai $\Delta T_{FHiVI^2} = 22 \mu s$. Par ailleurs, ce rapport Q^{SEO} montre une double dépendance pour le délai ΔT_{FHiVI^2} et la tension U_{FHiVI^2} . En effet, il semble qu'à mesure que la tension U_{FHiVI^2} augmente le point de fonctionnement optimal se décale vers les valeurs vers les faibles délais ΔT_{FHiVI^2} . Ce résultat appuie de nouveau l'existence d'une relation entre l'accélération des électrons résiduels de la décharge HiPIMS induite par le régime FHiVI² et l'évolution de la densité locale de neutres pulvérisés. Ainsi, une compétition surviendrait entre les caractéristiques des électrons (densité, vitesse) et le transport des neutres pulvérisés W pour une ionisation optimale de ces derniers. Les résultats montrés avec la figure 4.29 donne une valeur maximale de Q^{SEO} à 3.1 pour le couple de conditions ($50 \mu s$, $-3 kV$). Autrement dit avec une tension U_{FHiVI^2} de seulement $-3 kV$ appliquée durant moins d'une microseconde, le régime FHiVI² indique une capacité d'ionisation très importante du volume qui serait 3 fois supérieure au régime HiPIMS seul, selon les mesures de spectroscopie.

4.2. Influence du régime FHiVI² sur l'évolution des fonctions de distributions en énergie des ions métalliques

En somme, ces mesures de spectroscopie d'émission optique confirment de nouveau la notion de compétitivité entre le transport des espèces nécessaires aux processus d'ionisation. Toutefois ce rapport Q^{SEO} ne peut se suffire pas à lui-même, surtout dans le cadre de procédé de dépôt par assistance ionique où la densité voire le courant d'ions est une grandeur physique primordiale. Pour approcher la connaissance de celle-ci et sa variation en fonction des conditions opératoires (ΔT_{FHiVI^2} et U_{FHiVI^2}), la sous-section suivante discute des différents résultats obtenus par spectrométrie de masse.

4.2.2.3. Evolution des fonctions de distributions de W^+ en face de la cathode

Dans le même esprit que précédemment, cette section aborde les résultats d'une étude croisée entre la tension appliquée U_{FHiVI^2} et le délai d'application ΔT_{FHiVI^2} du régime FHiVI² par spectrométrie de masse en face à la cathode. Ces résultats sont comparés au cas (b) lorsque seuls les régimes HiPIMS et PP sont appliqués correspondant à la condition $U_{FHiVI^2} = 0.0$ kV.

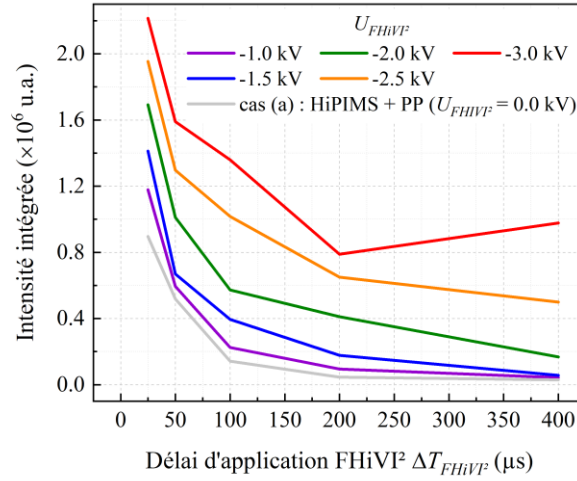


Figure 4.30 : Evolution de l'intégrale de la distribution en énergie des ions W^+ non-thermalisés $pop3$ en fonction du délai d'application ΔT_{FHiVI^2} pour cinq conditions de tension appliquée U_{FHiVI^2} , de -1.0 (en violet) à -3.0 kV (en rouge). La condition à 0.0 kV supplémentaire correspond au cas d'application (b) : HiPIMS + PP. Cette condition sert donc de référence. Mesures faites en argon pur, à 1 Pa. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20 \mu s$, $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV, $T_{PP} = 10 \mu s$, $\Delta T_{PP} = \Delta T_{FHiVI^2} + 1 \mu s$ et $U_{PP} = +150$ V.

Pour commencer, la figure 4.30 présente le résultat de l'intégrale des distributions en énergie des ions W^+ non-thermalisés $pop3$ en fonction du délai ΔT_{FHiVI^2} pour six conditions de tension appliquée U_{FHiVI^2} . Cette figure renseigne donc sur l'évolution de la densité relative des ions de $pop3$ arrivant jusqu'à l'orifice du SM pour les différents couples de conditions (ΔT_{FHiVI^2} , U_{FHiVI^2}) par rapport au cas de référence (b) : HiPIMS + PP (soit $U_{FHiVI^2} = 0.0$ kV). Globalement, ces mesures montrent une augmentation de cette densité relative à mesure que la tension U_{FHiVI^2} quelle que soit la condition de ΔT_{FHiVI^2} . Par exemple pour $\Delta T_{FHiVI^2} = 25 \mu s$, l'intensité intégrée augmente de 0.9 à 2.2×10^6 u.a. soit une augmentation d'un facteur de 2.5 pour U_{FHiVI^2} allant de 0.0 à -3.0 kV. De plus, les résultats obtenus montrent que les conditions optimales pour l'obtention d'une densité maximale d'ions générés par le régime FHiVI² sont de nouveau celles

impliquant un délai ΔT_{FHiVI^2} proche du régime HiPIMS et une tension U_{FHiVI^2} la plus grande. Cette observation soutient de nouveau l'importance des conditions du milieu au moment où le régime FHiVI² est appliqué sur la densité d'ions arrivant au SM, et donc sur un potentiel substrat.

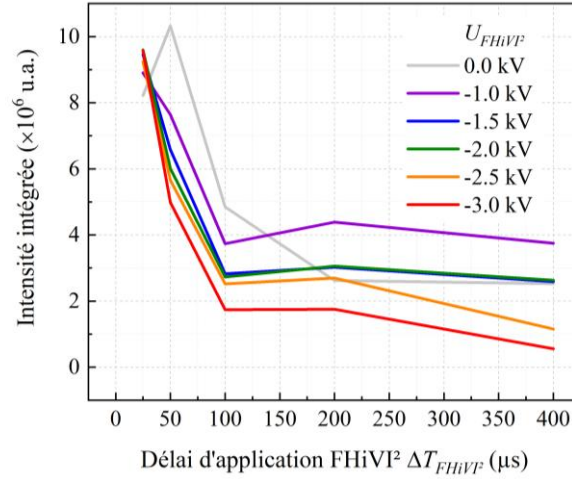


Figure 4.31 : Evolution de l'intégrale de la distribution en énergie des ions W^+ repoussés *pop4* en fonction du délai d'application ΔT_{FHiVI^2} pour six conditions de tension appliquée U_{FHiVI^2} , de -1.0 (en violet) à -3.0 kV (en rouge). La condition à 0.0 kV supplémentaire correspond au cas d'application (b) : HiPIMS + PP et sert donc de référence. Mesures faites en argon pur, à 1 Pa. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20 \mu s$, $U_{HiPIMS} = -0.4 kV$, $T_{PP} = 10 \mu s$, $\Delta T_{PP} = \Delta T_{FHiVI^2} + 1 \mu s$ et $U_{PP} = +150 V$.

De même, l'intégrale des distributions en énergie des ions W^+ repoussés *pop4* a également été calculé et tracé sur la figure 4.31 en fonction du délai ΔT_{FHiVI^2} pour six conditions de tension appliquée U_{FHiVI^2} . De nouveau, toutes les mesures obtenues montrent une diminution globale de l'intensité intégrée en fonction de ΔT_{FHiVI^2} et ceux pour toutes les tensions inférieures à -1.0 kV. En effet la condition à $U_{FHiVI^2} = 0.0 kV$ montre un maximum pour un délai d'application $\Delta T_{FHiVI^2} = 50 \mu s$. Par ailleurs, les différentes mesures obtenues pour un délai $\Delta T_{FHiVI^2} = 25 \mu s$ sont quasiment invariante en intensité, similairement au comportement déjà discuté avec les figures figure 4.17 et figure 4.18 (p. 138). Ainsi et pour ce délai ΔT_{FHiVI^2} , la densité relative d'ions constituant *pop4* qui entre dans le spectromètre de masse est quasiment invariante tandis que celle relative à *pop3* augmente avec U_{FHiVI^2} . Par ailleurs, un décalage quasiment linéaire de la distribution relative à *pop4* vers les basses énergies en fonction de U_{FHiVI^2} est de nouveau observé. Au-delà de $\Delta T_{FHiVI^2} = 25 \mu s$, l'intensité intégrée diminue à mesure que l'on augmente la tension U_{FHiVI^2} en valeur absolue. Si *pop3* fait partie des populations qui enrichissent *pop4*, comment expliquer alors la diminution observée avec *pop4* ? Une hypothèse avancée est la modification de la distribution spatiale des ions sous l'effet de l'augmentation de la densité de charges en volume. Cette hypothèse peut en partie être appuyée par les mesures spatio-temporelles de V_f (cf. sous-section 4.1.3.2, p. 123) qui indique une forte modification de la distribution spatiale des flux de charges dans le volume induite par le régime FHiVI², lors de PP.

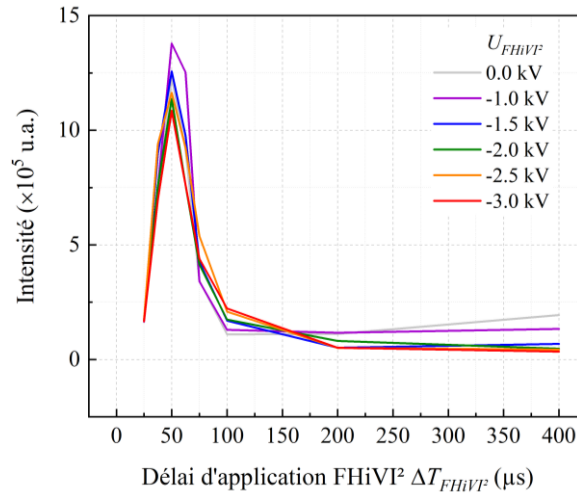
En somme, l'étude du comportement de *pop3* en fonction du couple (ΔT_{FHiVI^2} , U_{FHiVI^2}) montre une augmentation de la densité d'ions arrivant jusqu'à l'entrée du SM à mesure que l'on augmente U_{FHiVI^2} avec un optimum obtenu pour un délai ΔT_{FHiVI^2} au plus proche de la source

4.2. Influence du régime FHiVI² sur l'évolution des fonctions de distributions en énergie des ions métalliques

HiPIMS. Toutefois, la distribution relative à *pop4* n'indique aucune augmentation avec le régime FHiVI², bien au contraire. Ainsi, pour essayer d'affirmer ou d'infirmer la précédente hypothèse, des mesures par SM ont également été réalisées à 90° par rapport à la normale de la cible et sont discutées dans la section suivante.

4.2.2.4. Evolution des fonctions de distributions de W^+ en position radiale

Ainsi, les mesures de SM en position radiale montrent que la densité relative des ions constituant *pop4* est quasiment invariante, quelle que soit le couple de conditions ($\Delta T_{\text{FHiVI}^2}$, U_{FHiVI^2}) étudié.



*Figure 4.32 : Comparaison l'intégrale de la distribution en énergie des ions W^+ repoussés *pop4* en fonction du délai d'application $\Delta T_{\text{FHiVI}^2}$ pour six conditions de tension appliquée U_{FHiVI^2} , de -1.0 (en violet) à -3.0 kV (en rouge). La condition à 0.0 kV supplémentaire correspond au cas d'application (b) : HiPIMS + PP et sert donc de référence. Mesures faites en argon pur, à 1 Pa. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{\text{HiPIMS}} = 20 \mu\text{s}$,*

$$U_{\text{HiPIMS}} = -0.4 \text{ kV}, T_{\text{PP}} = 10 \mu\text{s}, \Delta T_{\text{PP}} = \Delta T_{\text{FHiVI}^2} + 1 \mu\text{s} \text{ et } U_{\text{PP}} = +150 \text{ V}.$$

Ces résultats laissent la question quant aux mécanismes d'accélération des ions lors du régime de PP en suspens et appuient le besoin d'approfondir la connaissance des caractéristiques de la décharge FHiVI² ($n_e(r, \theta, z)$, $T_e(r, \theta, z)$, $\Gamma_e(r, \theta, z)$) et son interaction l'application d'une polarisation positive à la cathode. Quelques éléments éclairants peuvent être apportés par R. Franz *et al.* [194], avec ces travaux portant sur l'étude de la distribution angulaire des atomes pulvérisés et ionisés par spectrométrie de masse. Dans ces travaux, R. Franz *et al.* montrent une dépendance de cette distribution avec la nature de l'ion généré en volume. Ainsi, une étude similaire appliquée à nos conditions permettrait potentiellement d'affirmer ou réfuter l'hypothèse posée précédemment quant à l'influence du champ d'accélération s'établissant lors du régime PP par la densité de charge produite lors du régime FHiVI².

En somme, le comportement de *pop4* évalué en face et sur les côtés de la cathode semblent montrer finalement que le couplage du régime FHiVI² et PP pour ces conditions ne paraissent pas optimum. Ce comportement questionne le modèle en double couche soutenu par V. Tiron

et al. [186] (*cf.* sous-section 4.1.5, p. 131) et interroge la modification de la distribution angulaire des ions autour de la cathode sous l'effet des différents régimes impulsionnels.

4.3. Détermination de la proportion de W⁺ par BQP selon U_{FHiVI^2}

Ce chapitre se clôt sur l'utilisation de balances à quartz polarisables (BQP) pour déterminer la proportion des espèces ionisées W⁺ par rapport à la densité totale d'espèces neutres W et ionisés W⁺ se déposant sur ce quartz. Ce diagnostic a pour objectif d'évaluer plus précisément la proportion locale des espèces ionisées arrivant par exemple sur un porte-substrat, proportion qu'il n'est pas possible d'estimer fidèlement avec le spectromètre de masse (SM) qui ne donne qu'une information partielle sur les neutres ni même avec la spectroscopie d'émission (SEO) qui est fortement dépendante des processus d'excitations et de désexcitations radiatives. Pour ce faire et comme décrit dans le chapitre 2 (*cf.* sous-section 2.2.2.5, p. 60), deux BQP sont utilisées simultanément : l'une est positionnée face à la cathode (*i.e.* en position axiale) à 7 cm de distance par rapport à la cible et l'autre est placée sur le côté de la cathode (*i.e.* en position radiale) à 2 cm de distance selon l'axe de la cathode et 8 cm de distance par rapport au centre de la cible, en résumé des placements identiques à celle de l'entrée du SM. Il est important de noter que seul le cas d'application (c) : HiPIMS + FHiVI² a été étudié puisque le régime PP engendre des ions dont l'énergie est bien trop grande pour pouvoir les discriminer efficacement des neutres avec le dispositif actuel (*cf.* sous-section 4.1.5, p. 131). Le délai d'application ΔT_{FHiVI^2} est maintenu constant et fixé à 50 μ s de tel sorte à être dans les conditions optimales selon les mesures SEO. Par conséquent, seul l'influence de la tension appliquée à la cathode durant le régime FHiVI² U_{FHiVI^2} est étudié, allant de 0.0 à -4.5 kV. De fait, pour cette condition de délai ΔT_{FHiVI^2} , la puissance délivrable par l'alimentation FHiVI² est suffisante pour maintenir des conditions de tension $U_{FHiVI^2} < -3.0$ kV. Bien évidemment les conditions d'application du régime HiPIMS sont maintenues constante avec $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV et $T_{HiPIMS} = 20$ μ s.

4.3.1. Mesures en face de la cathode

Dans un premier temps sont présentées les mesures obtenues avec la balance à quartz polarisable (BQP) en position axiale.

Ainsi, la figure 4.33a présente les données obtenues résultant de la dérivée première de la fréquence du quartz ν_{quartz} mesurée, tracées en fonction de la tension de la grille discriminative U_{DG} (*discriminative grid*). Cette grandeur est analogue à une vitesse et est proportionnelle à la vitesse de dépôt de matière sur le quartz (*cf.* sous-section 2.2.2.5, p. 60). Trois phases principales sont observables sur cette figure 4.33a, notées ϕ_{1-3} . La première ϕ_1 et la troisième phase ϕ_3 s'étendent respectivement sur une gamme de tension U_{DG} allant de -25 à -8 V et de 40 à 75 V. Ces phases ϕ_1 et ϕ_3 décrivent une variation constante et monotone de la vitesse de variation de ν_{quartz} . De plus, les valeurs de vitesse calculées lors de ϕ_1 sont toujours plus grandes que celles calculées lors de ϕ_3 peu importe les conditions de tension appliquée lors du régime FHiVI² U_{FHiVI^2} . Entre ces deux phases, une phase intermédiaire ϕ_2 marque un régime de transition entre ϕ_1 et ϕ_3 . Ainsi, l'augmentation de la tension U_{DG} jusqu'à environ -8 V entraîne une diminution de la vitesse de variation de ν_{quartz} , autrement dit une diminution du flux de matière se déposant sur le quartz. Cette diminution mis en évidence par l'action du filtre en énergie est causée par la diminution de la part des atomes ionisés W⁺ participant au dépôt. Par ailleurs, l'observation de cette ϕ_2 est en bon accord avec la caractérisation de la distribution en

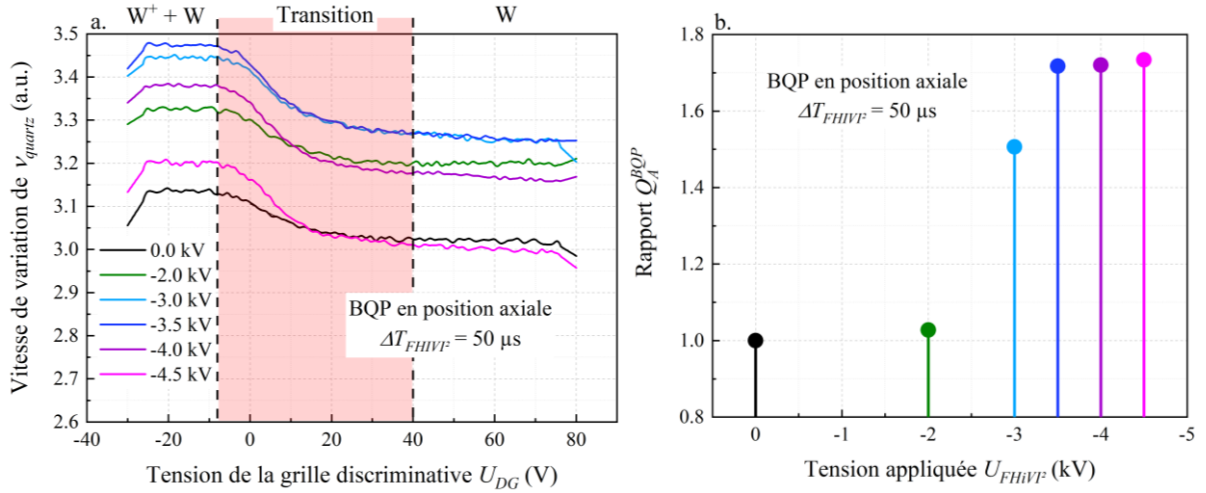


Figure 4.33 : (a) Evolution de la vitesse de variation de la fréquence du quartz v_{quartz} en fonction de la tension de polarisation de la grille discriminative pour six conditions de tension appliquée U_{FHiVI^2} différentes. A partir de ces courbes, le rapport Q_A^{BQP} est calculé selon l'équation 4.4 et tracé sur (b). Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $\Delta T_{FHiVI^2} = 50 \mu s$. Les conditions en régime HiPIMS sont $T_{HiPIMS} = 20 \mu s$, $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV.

énergie des ions W⁺ faite par SM (en configuration (/)) dans le cas (c) : HiPIMS + FHiVI². En effet, la gamme en énergie de *pop3* coïncide avec celle en tension de ϕ_2 , en tenant compte de la tension appliquée à la grille déflectrice en électrons (*repeller grid*) polarisée à $U_{RG} = -20$ V. Autrement dit lors de ϕ_1 les neutres W et les ions W⁺ participent tous deux à la prise en masse du quartz tandis que lors de la ϕ_3 seul les neutres W y participent. Ainsi, dans le cas $U_{FHiVI^2} = 0.0$ kV, la valeur de vitesse calculée passe d'environ 3.14 à 3.02 lorsque la tension U_{DG} passe de -8 à 40 V. Ce qui signifie que la proportion totale d'ions représente 4 % de la densité totale se déposant sur le quartz, en supposant que les coefficients de collage des neutres W et des ions W⁺ soit équivalents. Cette valeur est alors prise comme référence et est comparée à celui calculé pour les autres conditions de U_{FHiVI^2} avec le rapport Q_A^{BQP} défini selon l'équation 4.4.

$$Q_I^{BQP} = \frac{[\phi_3/\phi_1]_{U_{FHiVI^2}}}{[\phi_3/\phi_1]_{U_{FHiVI^2} = 0.0 \text{ kV}}} \quad \text{Équation 4.4}$$

avec Q_I^{BQP} est le rapport calculé soit dans le cas où la balance à quartz est en position axiale ou radiale (*resp.* $I = A$ ou R) et normalisé sur la condition $U_{FHiVI^2} = 0.0$ kV.

Il en résulte la figure 4.33b qui montre une augmentation quasiment exponentielle de ce rapport Q_A^{BQP} en fonction de la tension U_{FHiVI^2} jusqu'à -3.5 kV avec $Q_A^{BQP} = 1.7$. Au-delà de cette tension, le rapport Q_A^{BQP} est quasiment invariant ce qui laisse à penser que pour ce couple de conditions ($\Delta T_{FHiVI^2} = 50 \mu s$, $U_{FHiVI^2} = -3.5$ kV) un comportement seuil est atteint. Il est toutefois important de rappeler ici que ces mesures reflètent uniquement la proportion d'ions s'étant déposée sur une surface de quartz fini et à une distance fixe de la cible. Qui plus est, la présence de la masse portée par la BQP dans le réacteur peut perturber et modifier le flux d'ions incident. Par ailleurs, ce comportement pourrait également être induit par l'hypothèse d'une modification de distribution angulaire du flux d'ions Γ_i , comme le suppose fortement les mesures de potentiel

flottant V_f (cf. sous-section 4.1.3.2, p. 123, cas (a) et (c)). Autrement dit, la résolution spatiale des mesures de BQP constituerait une des perspectives de ces travaux amorcés.

En somme, les mesures de BQP en position axiale montrent que la proportion d'ions se déposant sur le quartz augmente avec la tension U_{FHiVI^2} , jusqu'à un facteur d'augmentation d'environ 1.7 dans nos conditions. Couplé avec les mesures de SM qui montrent que la densité d'ions mesurée augmente également avec U_{FHiVI^2} , les résultats obtenus par BQP appuient l'efficacité ionisante du régime FHiVI² sur la vapeur métallique. Une question subsiste alors concernant la possibilité d'obtenir en position radiale des ions nouvellement générés par le régime FHiVI². En effet, étant difficile de mettre en évidence une *pop3* radiale, la question de l'action du régime FHiVI² sur le côté de la cathode reste ici entière et primordiale si l'objectif est de favoriser l'assistance ionique tout en se soustrayant au maximum de la présence des neutres. C'est avec la seconde BQP placée qui nous essayerons de répondre à cette question.

4.3.2. Mesures sur le côté de la cathode

Cette dernière sous-section fait état des mesures de BQP en position radiale en suivant la même structure que précédemment.

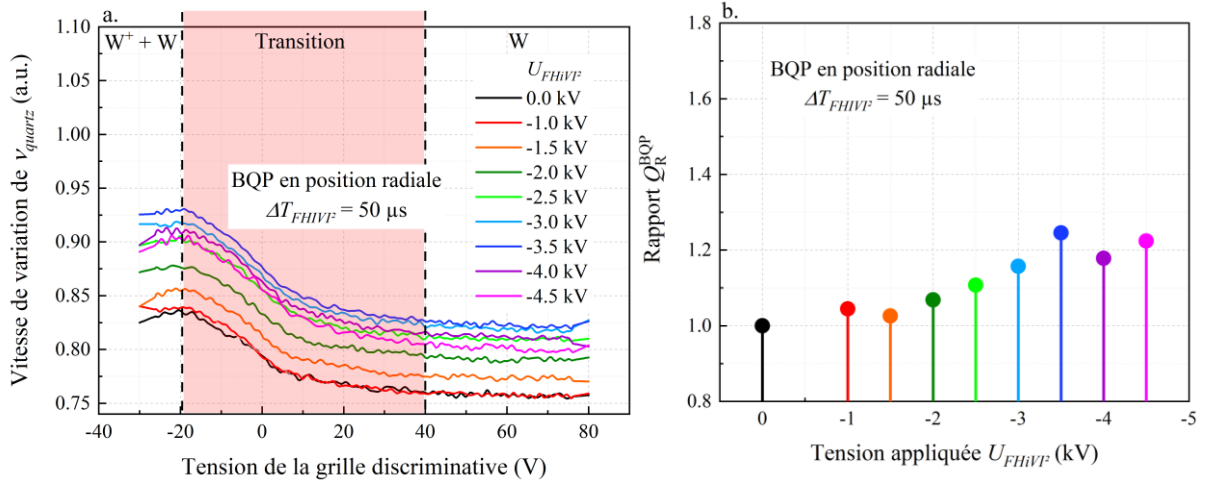


Figure 4.34 : (a) Evolution de la vitesse de variation de la fréquence du quartz v_{quartz} en fonction de la tension de polarisation de la grille discriminative pour neuf conditions de tension appliquée U_{FHiVI^2} différentes. A partir de ces courbes, le rapport Q_R^{BQP} est calculé selon l'équation 4.4 et tracé sur (b). Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $\Delta T_{FHiVI^2} = 50 \mu s$. Les conditions en régime HiPIMS sont $T_{HiPIMS} = 20 \mu s$, $U_{HiPIMS} = -0.4 kV$.

Ainsi, la figure 4.34a relative à la mesure de la vitesse de variation de v_{quartz} en évidence la présence des 3 phases ϕ_{1-3} qui atteste de la présence d'ions en position radiale. Cependant, le profil de variation de la ϕ_2 qui est associé à la gamme en énergie des ions filtrés est différente dans ce cas. En effet, la limite basse en énergie de la ϕ_2 est plus petite d'environ -20 V, ce qui traduirait de la présence d'ions de plus faible énergie. Cette observation est en bonne corrélation avec les mesures de SM en position radiale où, dans des conditions similaires, seules *pop1* et *pop2* sont majoritairement mesurées en l'absence de l'application du régime PP (cf. sous-section 4.1.5, p. 131). En outre, il est important de noter que des ions dont l'énergie est relative à *pop3* semblent présents, comme l'atteste la limite haute de ϕ_2 . De plus, la densité totale d'espèce dans la direction radiale est inférieure à celle dans la direction axiale qui correspond évidemment à l'axe principal d'éjection des espèces. Les valeurs de vitesse de v_{quartz} sont alors

comparativement plus petites. Néanmoins, pour la condition de référence $U_{FHiVP} = 0.0$ kV, la valeur de vitesse calculée passe d'environ 0.84 à 0.76, comme le montre la figure 4.34a. Il en résulte une proportion totale d'ions d'environ 10 % de la densité totale se déposant sur le quartz, soit supérieure à celle calculée en position axiale d'un facteur 2.5. Ce résultat confirme que la position radiale permet de diminuer le flux de neutres W au profit du flux d'ions W^+ , autrement dit que le cône de diffusion des ions s'étend plus largement sur les côtés de la cathode que celui des neutres. De plus, le calcul du rapport Q_R^{BQP} tracé sur la figure 4.34b montre une dépendance avec la tension U_{FHiVP} . Une augmentation du rapport Q_R^{BQP} est observée à mesure que la tension augmente, allant de 1.04 jusqu'à une valeur maximale à 1.25 pour une tension appliquée allant de -1 à -3.5 kV. Ainsi et sachant que cette dernière étude par BQP est faite sans régime PP, cette dépendance croissante avec la tension U_{FHiVP} atteste de l'effet ionisant du régime FHiVI² qui a également un impact sur les mesures faites à 90° de la surface de la cible. Concernant la condition maximale observée pour le couple ($\Delta T_{FHiVP} = 50$ μ s, $U_{FHiVP} = -3.5$ kV) similaire à précédemment, la même remarque peut être faite concernant la résolution spatiale ou à minima angulaire du flux d'ions W^+ en fonction des caractéristiques du régime FHiVI².

4.4. A retenir

Ce chapitre a pour objet l'étude un nouveau type de régime impulsif nommé FHiVI² qui a été développé durant ma thèse. La volonté d'un tel régime est de fournir entre autres un dispositif facile à implémenter et capable d'améliorer le taux d'ionisation de la vapeur métallique issue d'un régime de pulvérisation préexistant, notamment ici le régime HiPIMS. C'est dans ce cadre d'étude que divers diagnostics ont été déployés autour de différents cas d'application couplant ou non le régime HiPIMS avec le régime FHiVI² et une phase de polarisation positive PP. L'ensemble de ces diagnostics fournit alors des renseignements/informations concernant la modification du milieu induit par l'application du régime FHiVI² en fonction de son délai d'application ΔT_{FHiVP} et de la tension maximale appliquée durant celui-ci U_{FHiVP} .

Cette étude commence tout d'abord par l'analyse des caractéristiques en tension et en courant des différents régimes utilisés HiPIMS, FHiVI², PP. Ces caractéristiques permettent de mettre en avant des comportements généraux en classant les variations observées par domaine temporel et surtout d'étudier l'influence de ces régimes entre eux. Le régime HiPIMS affiche des caractéristiques électriques similaires qui semblent être peu perturbées par l'application ultérieure du régime FHiVI² ou encore PP. Le régime FHiVI² se caractérise par une durée d'application relativement courte (inférieure à la microseconde) pour des tensions appliquées excédent le kilovolt, ce qui implique de rapides variations de tension. Celles-ci ont pour effet de réaccélérer les électrons résiduels qui sont présents durant la post-décharge HiPIMS qui se traduit par une augmentation rapide du courant I_{FHiVP} mesurée dans le sous-domaine II-a. C'est cette réaccélération qui causera l'ionisation des espèces présentes en volume entraînant la croissance du courant I_{FHiVP} mesurée dans le sous-domaine II-b. De plus, les mesures du courant I_{PP} durant le sous-domaine III-b ainsi que l'augmentation plus rapide de V_f mesuré sur le porte-substrat suite à l'application du régime FHiVI² convergent en ce sens. Par conséquent, l'application du régime FHiVI² implique une augmentation de la conductivité du milieu à la fois proche de la cathode mais également proche du porte-substrat.

Pour affiner la compréhension de l'influence de ces différents régimes couplés avec le régime HiPIMS, des mesures de V_f résolues spatialement et temporellement ont également été menées. Ces mesures montrent d'importante modification de la répartition des flux Γ_e et Γ_i en fonction du cas d'application étudié. Dans le cas (a) où seul le régime HiPIMS est utilisé, la répartition de Γ_e et Γ_i durant sa post-décharge (observable par exemple au temps $t_g = t_{HiPIMS}^{ON} + 60 \mu s$) s'organise en trois zones de dominance distinctes définies par les équipotentiels de $V_f = 0$ V. Notamment, une large zone en forme de « Y » dans laquelle le flux Γ_i est prédominant se situe face à la cathode. L'ajout du régime PP correspondant alors au cas (b) induit alors une augmentation globale de V_f qui traduit un accroissement de la dominance de Γ_i . Au contraire, lorsque les régimes HiPIMS et FHiVI² sont couplés correspondant au cas (c), la décharge FHiVI² rompt cette structuration de la dominance des flux pour en présenter une totalement différente durant sa post-décharge. Pour ce dernier cas, la répartition des flux en post-décharge FHiVI² montre deux lobes de dominance de Γ_i : une centrale en forme de demi-ellipse proche de la cathode et une latérale qui s'étend radialement. Ainsi dans le cas (d) où tous les régimes sont utilisés il en résulte une combinaison des effets décrits tout en les amplifiant. Par conséquent, l'application du régime FHiVI² précédent le régime PP favorise une forte dominance de Γ_i , notamment proche de la cathode et l'expansion radiale de celle-ci.

Avec les mesures de spectroscopie d'émission optique SEO, l'évolution du rapport des raies d'émission W II et W I en fonction du couple de conditions (ΔT_{FHiVI^2} , U_{FHiVI^2}) renseigne indirectement sur la proportion d'espèces ionisées W^+ par rapport aux neutres W en volume et plus précisément dans le plasma le plus dense. Cette étude optique semble mettre en évidence une compétition entre le transport de la vapeur métallique et la densité électronique n_e pour l'obtention d'un taux d'ionisation maximal qui peut être décrite par la notion de longueur d'ionisation λ_i (cf. équation 1.12, p. 29). Toutefois, ces mesures montrent également une augmentation de l'intensité des raies W II comme W I avec U_{FHiVI^2} et à mesure que ΔT_{FHiVI^2} est petit et proche de la source de pulvérisation HiPIMS. Cette tendance en (ΔT_{FHiVI^2} , U_{FHiVI^2}) est confirmée par l'évolution des distributions en énergie des ions W^+ relatives à *pop3* mesurées par spectrométrie de masse SM qui reflète l'évolution de la densité des ions nouvellement générés lors du régime FHiVI². En d'autres termes, la densité globale des ions générés par le régime FHiVI² arrivant jusqu'au SM est d'autant plus grande que le délai d'application ΔT_{FHiVI^2} est proche de la coupure du régime HiPIMS. Par ailleurs et pour ces conditions, cette densité globale est supérieure à celle mesurée en HiPIMS. Ce résultat majeur conclut sur le potentiel que représente le régime FHiVI² dont l'impulsion ne dure que quelques centaines de nanosecondes. Toutefois, les signaux de *pop3* mesurés en position radiale sont trop faibles pour étudier l'influence du régime FHiVI² à cette position.

Afin de consolider ces résultats et obtenir des renseignements en position axiale et notamment radiale, une étude de l'influence de U_{FHiVI^2} à l'aide de balances à quartz polarisables BQP a été menée pour une condition de ΔT_{FHiVI^2} fixe. Cette étude montre que la proportion globale en ions W^+ arrivant sur la balance augmente à mesure que U_{FHiVI^2} croît jusqu'à une tension seuil de 3.5 kV pour les deux positions. Au-delà de cette tension, la proportion en ions W^+ demeure relativement constante voire diminue légèrement dans le cas de la position radiale. Cette tendance soulève alors la question de l'influence du régime FHiVI² sur la distribution angulaire des ions W^+ dans le volume. Finalement, les mesures de BQP ont permis de déterminer une augmentation de la proportion d'espèces ionisées d'un facteur ~ 1.5 avec le régime FHiVI² à -3 kV. Ainsi, ce régime pourrait permettre d'au moins doubler le taux

d'ionisation à même densité d'espèces pulvérisés. Ces premiers résultats de cette étude exploratoire sont très encourageants pour la poursuite du développement du régime FHiVI² et de son étude au-delà des paramètres opératoires employés dans cette étude.

Conclusion générale et perspectives

Mes travaux de thèse rapportés dans ce manuscrit ont principalement porté sur l'étude de la dynamique de deux types de décharge transitoire sub-microseconde. Comme mentionné dans le premier chapitre, cette étude s'inscrit dans le contexte du stockage solide de l'hydrogène et a pour but de répondre à long terme aux problématiques technologiques et scientifiques posées par ce dernier. A plus court terme, les objectifs qui soutiennent mes travaux de thèse reposent sur la **compréhension de l'impact des impulsions hautes tensions transitoires sub-microsecondes sur la dynamique du type de décharges considéré**. Plus précisément, deux types de décharges bien distinctes et que l'on peut retrouver dans les procédés de traitements de surface par plasma ont été étudiées : l'une à haute pression de type décharge à barrière diélectrique et la seconde à basse pression de type pulvérisation magnétron.

Le premier type de décharge étudié est une décharge à barrière diélectrique opérant en régime impulsionnel symétrique à une fréquence de 4 kHz et en gaz d'ammoniac pur. Celui-ci est mis en œuvre pour une gamme de tensions U supérieures à 4 kV_{cc}, une gamme de pressions p supérieures à 0.8×10^4 Pa et pour différents gap g allant de 3 à 9 mm. Les caractéristiques de tension-courant montrent des variations de courant associées à un courant de déplacement I_D et une impulsion de courant de décharge I_{dis} de l'ordre de plusieurs dizaines de nanosecondes mesurée lors de chaque transition de tension durant environ 1 μ s, pour l'ensemble de ces paramètres opératoires. Premièrement, cette impulsion de courant I_{dis} semble classer cette **décharge iDBD en ammoniac pur comme une décharge de type diffus** ou auto-organisé. L'obtention de tels types de décharge en NH₃ pur semblait pourtant compromise au vue de la littérature où l'augmentation de la fraction de NH₃ d'un mélange Ar:NH₃ est censé conduire à une décharge instable. Or, nous y sommes parvenus. Ainsi, cette première observation semble d'ores et déjà montrer l'influence d'une telle forme de tension appliquée aux électrodes. Deuxièmement, le bon accord de la dépendance temporelle et en amplitude du courant I_{dis} selon les paramètres opératoires avec les tendances attendues (*e.g.* loi de Paschen) confirment que celles-ci sont transposables à un tel régime de tension. Par ailleurs, l'analyse de la décharge après son établissement par imagerie rapide confirme le caractère diffus de la décharge semblable au profil observé pour les APGD, pour des pressions p inférieures à 1.6×10^4 Pa et un gap g inférieures à 5 mm. Au-delà de ces conditions et dans notre gamme d'étude, la distribution spatiale de l'intensité lumineuse indique une structuration de la décharge en colonnes caractéristique d'une auto-organisation de la décharge. Pour ces conditions spécifiques, la décharge est alors qualifiée de colonnaire. Dans tous les cas et quelles que soient les conditions, diffus comme colonnaire, l'étude de l'établissement de la décharge au cours du temps montre la formation d'un **front lumineux FL qui se propage de l'anode vers la cathode, en direction opposée au flux global d'électrons Γ_e** . Ces propagations concomitantes mais en sens opposés semblent en première approche antagonistes. Cependant, l'analyse croisée entre la vitesse de FL et la vitesse de montée du courant surfacique J_{dis} montre une remarquable

corrélation entre ces deux grandeurs. Cette corrélation peut être toutefois remise en question dans le cas des conditions colonnaires mais est très certainement due à la surestimation de la surface d'interaction de la décharge avec le diélectrique difficilement déterminable en régime colonnaire et qui induit une sous-estimation de J_{dis} . Pour autant, **ces résultats montrent qu'il existe une relation entre la dynamique de FL associée à des mécanismes locaux d'excitation et de désexcitation en volume et J_{dis} qui intègrent en surface l'ensemble des phénomènes de production et de consommation de charges se produisant dans le volume.** Cette relation semble appuyer l'hypothèse d'une **densité critique de charges dont la dynamique régirait la propagation d'un front d'excitation** et donc d'ionisation en direction de la cathode, résolvant ainsi la problématique de la propagation antagoniste entre FL et Γ_e . Pour aller plus loin dans la compréhension de la dynamique des décharges iDBD en NH_3 pur, ma thèse a été l'occasion de mettre en place un tout nouveau type de diagnostique laser : le diagnostic E-FISH. Ce diagnostic a été employé pour la mesure du champ électrique locale E_y , selon l'axe de propagation de FL. La synchronisation temporelle complète de toutes les mesures comme la tension appliquée U , le courant I_e et le champ E_y par E-FISH a permis une description complète et la plus fidèle possible de la décharge comme de la post-décharge iDBD. Ainsi, **6 domaines temporels notés de A à F ont pu être identifiés et associés aux différents mécanismes de la décharge intervenant au cours du temps**, à l'échelle de la nanoseconde. Contrairement à un schéma classique de condensateur où le champ mesuré suit les variations de la tension appliquée U , les mesures de E_y révèlent la présence d'un contre-champ E_{cf} qui s'oppose au champ électrique appliqué E_{ext} . Le champ E_y étant la somme de l'ensemble des champs électriques s'établissant dans la cellule iDBD, il en résulte de faibles valeurs de champ E_y mesurées avant chaque première variation de I_D (domaine A-B) et après I_{dis} (domaine F) d'environ 250 V.cm^{-1} , quelles que soient les conditions. Cette observation indique que le contre-champ E_{cf} s'adapte systématiquement aux conditions de décharges. Ainsi, **ce contre-champ est bien évidemment dû à la présence de charges accumulées à la surface des diélectriques mais il serait également fortement induit par la présence de charges résiduelles en volume** qui persistent durant la post-décharge et qui favoriseraient le réamorçage de la décharge, quelles que soient les conditions étudiées (U, p, g). Par ailleurs, la présence de ces charges résiduelles en volume soulève **l'hypothèse d'une distribution inhomogène du champ électrique dans l'espace inter-diélectriques** qui persiste d'une décharge à l'autre, comme le montre déjà de toutes premières mesures discutées en annexe (*cf.* Annexe 4, p. 189). A l'instar d'une pré-ionisation à haute pression, la persistance dans le volume de ces charges résiduelles en régime iDBD pourrait également permettre d'expliquer l'obtention de décharges de type diffus même en NH_3 pur. Or, ces mécanismes physiques en régime transitoire haute tension peuvent être retrouvés et utilisés à basse pression mais leurs dynamiques doivent être caractérisées et étudiées car les échelles de temps associées sont forcément différentes. Dans notre cas, j'ai choisi de coupler ce régime transitoire haute tension à un régime de pulvérisation cathodique magnétron.

Ainsi, le second type de décharge étudié est un nouveau régime de décharge nommé **FHiVI²** conçu durant ma thèse. Ce nouveau régime se caractérise par des **impulsions de haute tension très rapides et courtes ($< 1 \mu\text{s}$)**. Le but d'un tel régime en procédé de pulvérisation est de permettre **l'amélioration voire le contrôle du taux d'ionisation des espèces pulvérisées tout en limitant le phénomène de rétro-attraction à la cathode des ions générés**, phénomène intrinsèque au régime HiPIMS. Dans le cadre de cette étude, il est donc couplé à un régime de pulvérisation assistée par plasma de type HiPIMS auquel est ajouté une phase de polarisation

positive PP à la cathode. Ainsi, l'objectif est d'étudier l'influence du régime FHiVI² vis-à-vis de l'ionisation des espèces de tungstène W pulvérisées en gaz d'argon Ar en fonction de son délai d'application ΔT_{FHiVI^2} et de sa haute tension appliquée U_{FHiVI^2} . Les caractéristiques de tension-courant à la cathode montrent une augmentation rapide du courant I_{FHiVI^2} en deux phases. **La première est relative à une accélération des électrons résiduels issus de la post-décharge HiPIMS tandis que la seconde est relative à une augmentation de la densité électronique suite à l'ionisation des espèces présentes en volume.** La mesure du courant I_{PP} mesurée au cours de PP ainsi que l'augmentation plus rapide de V_f mesuré sur le porte-substrat montre une augmentation de la conductivité du milieu qui confirme cette ionisation supplémentaire. De plus, les fines mesures de V_f par sonde électrostatique résolues spatialement et temporellement dans le volume plasma indiquent que **l'application du régime FHiVI² favorise une forte dominance du flux Γ_i par rapport à Γ_e , notamment proche de la cathode et montre *in fine* une forte expansion de cette dominance des ions dans tout le volume durant PP.** Pour caractériser qualitativement l'efficacité d'ionisation du régime FHiVI² sur les atomes pulvérisés de tungstène, différents diagnostics ont été employés : la spectroscopie d'émission optique (SEO), la spectrométrie de masse (SM) et des balances à quartz polarisables développées durant ma thèse (BQP). Les mesures effectuées par SEO ont permis de suivre l'évolution de la proportion des ions W⁺ excités par rapport des neutres W excités en fonction du couple de paramètres (ΔT_{FHiVI^2} , U_{FHiVI^2}). Il en ressort **une augmentation de cette proportion d'un facteur ~3** lorsque que U_{FHiVI^2} passe de 0 à -3 kV. **Une augmentation équivalente de ~2.5 du flux d'ions mesuré a été évalué par SM** au point de mesure pour cette même condition à -3 kV. Ces différents facteurs d'amélioration de l'ionisation résolue temporellement avec les deux techniques précédentes se retrouvent en grande partie par les mesures de BQP qui intègrent temporellement la quantité d'espèces déposées. En effet, **les mesures de BQP ont permis de déterminer que la proportion d'espèces pulvérisées est ~1.5 plus ionisée par le régime FHiVI² à -3 kV que sans, par rapport au régime HiPIMS.** A même quantité d'espèce pulvérisée, le régime FHiVI² peut permettre d'au moins doubler le taux d'ionisation avec une tension U_{FHiVI^2} qui est encore relativement faible. Ces premiers résultats de cette étude exploratoire sont les prémices du développement du régime FHiVI² qui a par ailleurs fait l'objet d'un dépôt de brevet d'invention. Au vu des résultats très encourageants, il est évident que les recherches sur ce régime innovant doivent être poursuivies au-delà de ma thèse.

Tandis que mes travaux de thèse apportent divers éléments d'informations quant à la dynamique de décharges transitoires sub-microsecondes et en particulier l'influence de la variation rapide du champ électrique induit sur le milieu pour deux gammes de pressions très différentes, ces travaux soulèvent également de nombreuses autres questions qui restent à répondre.

Dans quelle mesure les charges résiduelles persistantes en volume dans les décharges iDBD se stratifient et contribuent à l'établissement d'un contre-champ E_{cf} ? Quelle est la dynamique spatio-temporelle de ce contre-champ qui semble participer au réamorçage de la décharge ? Existe-il alors une corrélation entre celui-ci et l'évolution des autres grandeurs mise en avant que sont la vitesse de FL et celle de J_{dis} ? Une première piste à la compréhension des différentes notions évoquées serait de décrire complètement l'évolution spatiale du champ mesuré E_y dans l'espace inter-diélectriques. En tirant en plus parti de la dépendance de l'état de polarisation du faisceau laser sonde, les cartographies obtenues reflèteraient clairement la dynamique du contre-champ E_{cf} et permettraient même de mieux appréhender la notion de densité critique. Au-delà de ça, ces données pourraient servir à établir une relation prédictive

entre les différentes grandeurs mentionnées, utile à long terme à la compréhension des processus physico-chimiques de telles décharges pour des applications au traitement de surface, notamment pour la fonctionnalisation de la surface de matrices poreuses telles que les MOFs.

Concernant l'étude exploratoire du régime FHiVI² nouvellement développé, les résultats fortement encourageant obtenus ouvrent de nouvelle piste quant à son champ d'application. En dehors de cet aspect applicatif, diverses études restent à mener afin de mieux tirer parti de son potentiel ionisant. A titre d'exemple, comment réagit le potentiel plasma à de telles variations de champ électrique ? Cette étude permettrait de compléter et préciser la dynamique des flux de charges Γ_i et Γ_e dont quelques informations ont d'ores et déjà été obtenues avec les mesures de V_f résolues spatialement et temporelles. Voire, ce type d'information pourrait enrichir dans une certaine mesure les discussions faites en régime DBD où l'insertion de sondes physiques peut être très perturbatif. Par ailleurs, ces mesures qui pourraient être couplées avec des mesures de SM en plusieurs points du volume permettraient de totalement appréhender la compétition entre le transport de la vapeur métallique et la densité électronique n_e . Cependant, la connaissance spatio-temporelle du potentiel plasma dans un milieu faiblement magnétisé ($\sim 1,60$ kG au maximum dans notre cas) se révèle être un véritable challenge. Du fait de la modification des flux électroniques par le champ magnétique, la présence de ce champ magnétique complexifie la détermination des caractéristiques expérimentales de la sonde utilisée. La difficulté de l'exercice est d'autant plus grande au vu de la topologie du champ magnétique [207]. S'ajoute à cela le caractère impulsif des régimes utilisés qui impose une gestion fine de la polarisation de la sonde. A terme, une relation prédictive permettrait alors de connaître précisément quels seraient les paramètres d'applications du régime FHiVI² afin d'optimiser le taux d'ions souhaités en n'importe quel point de l'espace. Ce type d'étude servirait alors à long terme aux traitements des matériaux, notamment pour l'imprégnation d'éléments métalliques dans des matrices poreuses telles que les MOF dans le contexte projet SYNERGY du stockage solide de l'hydrogène dans lequel s'inscrit ma thèse.

Finalement, l'emploi conjugué de ces deux types de plasma permettrait de fonctionnaliser et d'hybrider les matériaux MOFs en vue d'améliorer leur performance en termes de physisorption et de chimisorption de l'hydrogène. Se faisant, ces plasmas se présentent comme de nouvelles voies pour la modification post-synthèse de ces matériaux MOFs, et plus généralement à de nombreux matériaux poreux, et sont susceptibles de les rendre viable pour le stockage solide de l'hydrogène.

Références

1. Najah A (2022) Etude de la fonctionnalisation des polymères de coordination poreux (MOF) par procédé plasma de type décharge à barrière diélectrique impulsionnelle (IDBD) *Thèse de doctorat*, Université de Lorraine [2022LORR0041]
2. Meadows D H, editor (1972) The limits to growth: a report for the Club of Rome's project on the predicament of mankind London 205 p.(A Potomac Associates book).
3. Comprendre le GIEC *Ministère de la Transition Écologique et de la Cohésion des Territoires*. <https://www.ecologie.gouv.fr/comprendre-giec>
4. Mécanismes internationaux et nationaux de réduction des émissions *Ministère de la Transition Écologique et de la Cohésion des Territoires*. <https://www.ecologie.gouv.fr/mecanismes-internationaux-et-nationaux-reduction-des-emissions>
5. L'Accord de Paris | CCNUCC <https://unfccc.int/fr/a-propos-des-ndcs/l-accord-de-paris>
6. Cadre européen énergie-climat *Ministère de la Transition Écologique et de la Cohésion des Territoires*. <https://www.ecologie.gouv.fr/cadre-europeen-energie-climat>
7. (2021) Le pacte vert pour l'Europe - Commission européenne https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_fr
8. Loi relative à la transition énergétique pour la croissance verte (TEPCV) *Ministère de la Transition Écologique et de la Cohésion des Territoires*. <https://www.ecologie.gouv.fr/loi-relative-transition-energetique-croissance-verte-tepcv>
9. Lancement du Plan Climat *Ministère de la Transition Écologique et de la Cohésion des Territoires*. <https://www.ecologie.gouv.fr/lancement-du-plan-climat>
10. Stratégie Nationale Bas-Carbone (SNBC) *Ministère de la Transition Écologique et de la Cohésion des Territoires*. <https://www.ecologie.gouv.fr/strategie-nationale-bas-carbone-snbc>
11. Preuster P, Alekseev A and Wasserscheid P (2017) Hydrogen Storage Technologies for Future Energy Systems *Annu Rev Chem Biomol Eng* **8** 445–71 [10.1146/annurev-chembioeng-060816-101334]
12. Rivard E, Trudeau M and Zaghib K (2019) Hydrogen Storage for Mobility: A Review *Mater* **12** 1973 [10.3390/ma12121973]

13. Usman M R (2022) Hydrogen storage methods: Review and current status *Renewable Sustainable Energy Rev* **167** 112743 [10.1016/j.rser.2022.112743]
14. Barthelemy H, Weber M and Barbier F (2017) Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives *Int J Hydrogen Energy* **42** 7254–62 [10.1016/j.ijhydene.2016.03.178]
15. Gardiner M and Satyapal S (2009) Energy requirements for hydrogen gas compression and liquefaction as related to vehicle storage needs Report No.: 9013. https://www.hydrogen.energy.gov/docs/hydrogenprogramlibraries/pdfs/9013_energy_requirements_for_hydrogen_gas_compression.pdf
16. Nie J, Jia T, Pan L et al. (2022) Development of High-Energy-Density Liquid Aerospace Fuel: A Perspective *Trans Tianjin Univ* **28** 1–5 [10.1007/s12209-021-00302-x]
17. Jorgensen S W (2011) Hydrogen storage tanks for vehicles: Recent progress and current status *Curr Opin Solid State Mater Sci* **15** 39–43 [10.1016/j.cossms.2010.09.004]
18. Prabhukhot P R, Wagh M M and Gangal A C (2016) A Review on Solid State Hydrogen Storage Material *Adv Energy Power* **4** 11–22 [10.13189/aep.2016.040202]
19. Moradi R and Groth K M (2019) Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis *Int J Hydrogen Energy* **44** 12254–69 [10.1016/j.ijhydene.2019.03.041]
20. Petitpas G and Aceves S M (2013) Modeling of sudden hydrogen expansion from cryogenic pressure vessel failure *Int J Hydrogen Energy* **38** 8190–8 [10.1016/j.ijhydene.2012.03.166]
21. Aziz M (2021) Liquid Hydrogen: A Review on Liquefaction, Storage, Transportation, and Safety *Energies* **14** 5917 [10.3390/en14185917]
22. Ahluwalia R K, Hua T Q, Peng J K et al. (2010) Technical assessment of cryo-compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications *Int J Hydrogen Energy* **35** 4171–84 [10.1016/j.ijhydene.2010.02.074]
23. Aceves S M, Espinosa-Loza F, Ledesma-Orozco E et al. (2010) High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels *Int J Hydrogen Energy* **35** 1219–26 [10.1016/j.ijhydene.2009.11.069]
24. Ley M B, Jepsen L H, Lee Y S et al. (2014) Complex hydrides for hydrogen storage – new perspectives *Mater Today* **17** 122–8 [10.1016/j.mattod.2014.02.013]
25. Sakintuna B, Lamaridarkrim F and Hirscher M (2007) Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review☆ *Int J Hydrogen Energy* **32** 1121–40 [10.1016/j.ijhydene.2006.11.022]
26. Milanese C, Jensen T R, Hauback B C et al. (2019) Complex hydrides for energy storage *Int J Hydrogen Energy* **44** 7860–74 [10.1016/j.ijhydene.2018.11.208]
27. Wang Y and Wang Y (2017) Recent advances in additive-enhanced magnesium hydride for hydrogen storage *Prog Nat Mater Int* **27** 41–9 [10.1016/j.pnsc.2016.12.016]

28. Bodanović B, Felderhoff M and Streukens G (2009) Hydrogen storage in complex metal hydrides *J Serb Chem Soc* **74** 183–96 [10.2298/JSC0902183B]
29. Lim K L, Kazemian H, Yaakob Z et al. (2010) Solid-state Materials and Methods for Hydrogen Storage: A Critical Review *Chem Eng Technol* **33** 213–26 [10.1002/ceat.200900376]
30. Møller K T, Jensen T R, Akiba E et al. (2017) Hydrogen - A sustainable energy carrier *Prog Nat Sci Mater Int* **27** 34–40 [10.1016/j.pnsc.2016.12.014]
31. Langmi H W, Ren J, North B et al. (2014) Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review *Electrochim Acta* **128** 368–92 [10.1016/j.electacta.2013.10.190]
32. Langmi H W, Book D, Walton A et al. (2005) Hydrogen storage in ion-exchanged zeolites *J Alloys Compd* **404–406** 637–42 [10.1016/j.jallcom.2004.12.193]
33. Liu C, Chen Y, Wu C Z et al. (2010) Hydrogen storage in carbon nanotubes revisited *Carbon* **48** 452–5 [10.1016/j.carbon.2009.09.060]
34. Shen H, Li H, Yang Z et al. (2022) Magic of hydrogen spillover: Understanding and application *Green Energy Environ* **7** 1161–98 [10.1016/j.gee.2022.01.013]
35. Gascon J, Aktay U, Hernandez-Alonso M D et al. (2008) Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts *Journal of Catalysis* **261** 75–87 [10.1016/j.jcat.2008.11.010]
36. Wu L, Xue M, Qiu S L et al. (2012) Amino-modified MIL-68(In) with enhanced hydrogen and carbon dioxide sorption enthalpy *Microporous and Mesoporous Materials* **157** 75–81 [10.1016/j.micromeso.2011.12.034]
37. Rada Z H, Abid H R, Shang J et al. (2015) Effects of amino functionality on uptake of CO₂, CH₄ and selectivity of CO₂/CH₄ on titanium based MOFs *Fuel* **160** 318–27 [10.1016/j.fuel.2015.07.088]
38. Najah A, Boivin D, Noël C et al. (2022) Amino-grafting pre-functionalization of terephthalic acid by impulse dielectric-barrier discharge (DBD) plasma for amino-based Metal-Organic Frameworks (MOFs) *Mater Chem Phys* **290** 126629 [10.1016/j.matchemphys.2022.126629]
39. Najah A, Jean-Marie-Desiree R, Boivin D et al. (2024) Successful amino-grafting functionalization of MIL-53(Al) through impulse dielectric barrier discharge plasma for hydrogen storage *Int J Hydrogen Energy* **59** 1014–22 [10.1016/j.ijhydene.2024.02.157]
40. Kogelschatz U (2003) Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **23** 1–46 [10.1023/A:1022470901385]
41. Laroussi M (2005) Low Temperature Plasma-Based Sterilization: Overview and State-of-the-Art *Plasma Processes and Polymers* **2** 391–400 [10.1002/ppap.200400078]

42. Miao H and Yun G (2011) The sterilization of *Escherichia coli* by dielectric-barrier discharge plasma at atmospheric pressure *Appl Surf Sci* **257** 7065–70 [10.1016/j.apsusc.2011.03.014]
43. Panousis E (2006) Réalisation et optimisation d'un réacteur plasma froid fonctionnant à pression atmosphérique : application aux traitements de surfaces *Thèse de doctorat*, Pau <https://www.theses.fr/2006PAUU3027>
44. Borcia G, Anderson C A and Brown N M D (2004) The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part II *Applied Surface Science* **225** 186–97 [10.1016/j.apsusc.2003.10.002]
45. Massines F and Gouda G (1998) A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure *J Phys D: Appl Phys* **31** 3411–20 [10.1088/0022-3727/31/24/003]
46. Huang J, Zhu Y, Guo S et al. (2023) Surface treatment of large-area epoxy resin by water-perforated metal plate electrodes dielectric barrier discharge: Hydrophobic modification and uniformity improvement *Applied Surface Science* **639** 158166 [10.1016/j.apsusc.2023.158166]
47. Li M, Li C, Zhan H et al. (2008) Effect of surface charge trapping on dielectric barrier discharge *Applied Physics Letters* **92** 031503 [10.1063/1.2838340]
48. Tang K, Wang W, Yang D et al. (2013) Effect of dielectric material on bipolar nanosecond pulse diffuse dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure *Spectrochim Acta A* **112** 223–7 [10.1016/j.saa.2013.04.050]
49. Zhang S, Wang W C, Yang D Z et al. (2019) Nanosecond pulsed uniform dielectric barrier discharge in atmospheric air: A brief spectroscopic analysis *Spectrochim Acta A* **207** 294–300 [10.1016/j.saa.2018.09.004]
50. Massines F, Gherardi N, Naudé N et al. (2009) Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges *Eur Phys J Appl Phys* **47** 22805 [10.1051/epjap/2009064]
51. Brandenburg R (2017) Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments *Plasma Sources Sci Technol* **26** 053001 [10.1088/1361-6595/aa6426]
52. Gibalov V I and Pietsch G J (2012) Dynamics of dielectric barrier discharges in different arrangements *Plasma Sources Sci Technol* **21** 024010 [10.1088/0963-0252/21/2/024010]
53. Subedi D P, Joshi U M and Wong C S (2017) Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasmas and Their Applications In: *Plasma Science and Technology for Emerging Economies* Singapore pp. 693–737 [10.1007/978-981-10-4217-1_13]
54. Rodrigues F, Abdollahzadehsangroudi M, Nunes-Pereira J et al. (2022) Recent Developments on Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma Actuators for Icing Mitigation *Actuators* **12** 5 [10.3390/act12010005]

55. Procházka P and Uruba V (2014) On the influence of plasma DBD actuator on the flow in a rectangular channel *PAMM* **14** 727–8 [10.1002/pamm.201410346]
56. Zhang X, Zhao Y and Yang C (2023) Recent developments in thermal characteristics of surface dielectric barrier discharge plasma actuators driven by sinusoidal high-voltage power *Chin J Aeronaut* **36** 1–21 [10.1016/j.cja.2022.01.026]
57. Orel I (2020) Measurements of electric field and dissociated species in nanosecond discharges for kinetic and biological applications *Thèse de doctorat*, Institut Polytechnique de Paris [2020IPPAX097]
58. Schoenbach K H and Becker K (2016) 20 years of microplasma research: a status report *Eur Phys J D* **70** 29 [10.1140/epjd/e2015-60618-1]
59. Höft H, Becker M M, Kettlitz M et al. (2023) Exploring the mechanisms leading to diffuse and filamentary modes in dielectric barrier discharges in N₂ with N₂O admixtures *Eur Phys J D* **77** 35 [10.1140/epjd/s10053-023-00601-z]
60. Kogelschatz U (2002) Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges *IEEE Trans Plasma Sci* **30** 1400–8 [10.1109/TPS.2002.804201]
61. Boeuf J P, Bernecker B, Callegari Th et al. (2012) Generation, annihilation, dynamics and self-organized patterns of filaments in dielectric barrier discharge plasmas *Appl Phys Lett* **100** 244108 [10.1063/1.4729767]
62. Cross M C and Hohenberg P C (1993) Pattern formation outside of equilibrium *Rev Mod Phys* **65** 851–1112 [10.1103/RevModPhys.65.851]
63. Belinger A, Naudé N and Gherardi N (2017) Transition from diffuse to self-organized discharge in a high frequency dielectric barrier discharge *Eur Phys J Appl Phys* **79** 10802 [10.1051/epjap/2017160487]
64. Kogelschatz U (2010) Collective phenomena in volume and surface barrier discharges *J Phys: Conf Ser* **257** 012015 [10.1088/1742-6596/257/1/012015]
65. Luo H, Ran J and Wang X (2014) Transition Between Patterned and Diffuse Discharge in an Ne DBD *IEEE Trans Plasma Sci* **42** 2842–3 [10.1109/TPS.2014.2319332]
66. Ghérardi N and Massines F (2001) Mechanisms controlling the transition from glow silent discharge to streamer discharge in nitrogen *IEEE Trans Plasma Sci* **29** 536–44 [10.1109/27.928953]
67. Nijdam S, Teunissen J and Ebert U (2020) The physics of streamer discharge phenomena *Plasma Sources Sci Technol* **29** 103001 [10.1088/1361-6595/abaa05]
68. Brisset A (2019) Physique des décharges nanosecondes diffuses générées sous champs électriques extrêmes *Thèse de doctorat*, Université Paris Saclay (COMUE) <https://theses.hal.science/tel-02466313>
69. Beloplotov D, Tarasenko V, Sorokin D et al. (2023) Positive and negative streamers in air and nitrogen in a sharply inhomogeneous electric field under conditions of runaway electron generation *High Voltage* **8** 527–37 [10.1049/hve2.12289]

70. Zhang Q, Zhang L, Yang D et al. (2021) Positive and negative streamer propagation in volume dielectric barrier discharges with planar and porous electrodes *Plasma Processes & Polymers* **18** 2000234 [10.1002/ppap.202000234]
71. Luque A, Ratushnaya V and Ebert U (2008) Positive and negative streamers in ambient air: modelling evolution and velocities *J Phys D: Appl Phys* **41** 234005 [10.1088/0022-3727/41/23/234005]
72. Sigmond R S (1984) The residual streamer channel: Return strokes and secondary streamers *Journal of Applied Physics* **56** 1355–70 [10.1063/1.334126]
73. Raizer Y P (1991) Gas Discharge Physics Berlin 449 p.(Springer). <https://link.springer.com/book/9783642647604>
74. Davydov Y I (2006) On the first Townsend coefficient at high electric field *IEEE Trans Nucl Sci* **53** 2931–5 [10.1109/TNS.2006.881543]
75. Montijn C and Ebert U (2006) Diffusion correction to the avalanche--to--streamer transition *J Phys D: Appl Phys* **39** 2979–92 [10.1088/0022-3727/39/14/017]
76. Ma Y, Hu J, Gao X et al. (2021) Understanding the dependence of streamer initiation on hydrometeors size using Raether-Meek criterion *J Electrostat* **112** 103602 [10.1016/j.elstat.2021.103602]
77. Ollegott K, Wirth P, Oberste-Beulmann C et al. (2020) Fundamental Properties and Applications of Dielectric Barrier Discharges in Plasma-Catalytic Processes at Atmospheric Pressure *Chemie Ingenieur Technik* **92** 1542–58 [10.1002/cite.202000075]
78. Nijdam S, Miermans K, Van Veldhuizen E M et al. (2011) A Peculiar Streamer Morphology Created by a Complex Voltage Pulse *IEEE Trans Plasma Sci* **39** 2216–7 [10.1109/TPS.2011.2158661]
79. Massines F, Ségur P, Gherardi N et al. (2003) Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure: diagnostics and modelling *Surf Coat Technol* **174–175** 8–14 [10.1016/S0257-8972(03)00540-1]
80. Bouzidi M C, Bonnin X, Naudé N et al. (2014) Maximization of the working domain of an Atmospheric Pressure Townsend Discharge (APTD) using a current-source static converter *J Phys: Conf Ser* **550** 012044 [10.1088/1742-6596/550/1/012044]
81. Bajon C, Dap S, Belinger A et al. (2023) Homogeneous dielectric barrier discharge in CO2 *Plasma Sources Sci Technol* **32** 045012 [10.1088/1361-6595/acc9d9]
82. Massines F, Gherardi N, Naudé N et al. (2005) Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere *Plasma Phys Control Fusion* **47** B577–88 [10.1088/0741-3335/47/12B/S42]
83. Obradović B M, Ivković S S and Kuraica M M (2008) Spectroscopic measurement of electric field in dielectric barrier discharge in helium *Appl Phys Lett* **92** 191501 [10.1063/1.2927477]

84. Ivković S S, Obradović B M and Kuraica M M (2012) Electric field measurement in a DBD in helium and helium–hydrogen mixture *J Phys D: Appl Phys* **45** 275204 [10.1088/0022-3727/45/27/275204]
85. Yao C, Chen S, Wang S et al. (2018) Characteristics of atmospheric Ar/NH₃ DBD and its comparison with He/N₂ DBD *J Phys D: Appl Phys* **51** 225201 [10.1088/1361-6463/aabeaa]
86. Ghérardi N, Gouda G, Gat E et al. (2000) Transition from glow silent discharge to microdischarges in nitrogen gas *Plasma Sources Sci Technol* **9** 340–6 [10.1088/0963-0252/9/3/312]
87. Bouzidi M C (2013) Étude d’une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) homogène dans l’azote à pression atmosphérique: Effet mémoire et Optimisation du transfert de Puissance *Thèse de doctorat*, Université Toulouse 3
88. Bazinette R, Paillol J and Massines F (2015) Optical emission spectroscopy of glow, Townsend-like and radiofrequency DBDs in an Ar/NH₃ mixture *Plasma Sources Sci Technol* **24** 055021 [10.1088/0963-0252/24/5/055021]
89. Belinger A, Dap S and Naudé N (2022) Influence of the dielectric thickness on the homogeneity of a diffuse dielectric barrier discharge in air *J Phys D: Appl Phys* **55** 465201 [10.1088/1361-6463/ac9067]
90. Liu F, Chu H, Zhuang Y et al. (2020) Influence of dielectric materials on discharge characteristics of coaxial DBD driven by nanosecond pulse voltage *Plasma Res Express* **2** 034001 [10.1088/2516-1067/abaa36]
91. Akishev Y, Aponin G, Balakirev A et al. (2011) “Memory” and sustention of microdischarges in a steady-state DBD: volume plasma or surface charge? *Plasma Sources Sci Technol* **20** 024005 [10.1088/0963-0252/20/2/024005]
92. Luo H, Jiao J, Liu K et al. (2017) Characteristics of Shallow Traps in the Dielectric Surface and Their Effects on Diffuse Dielectric Barrier Discharge in Air *IEEE Trans Plasma Sci* **45** 749–53 [10.1109/TPS.2017.2679210]
93. Pan C, Wu K, Chen G et al. (2020) Understanding Partial Discharge Behavior from the Memory Effect Induced by Residual Charges: A Review *IEEE Trans Dielect Electr Insul* **27** 1951–65 [10.1109/TDEI.2020.008960]
94. Bernecker B (2010) Formation de structures et phénomènes d’auto-organisation dans les décharges à barrière diélectrique *Thèse de doctorat*, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier <https://www.theses.fr/2010TOU30220>
95. Purwins H G (2011) Self-Organized Patterns in Planar Low-Temperature AC Gas Discharge *IEEE Trans Plasma Sci* **39** 2112–3 [10.1109/TPS.2011.2158557]
96. Stauss S, Muneoka H, Ebato N et al. (2013) Self-organized pattern formation in helium dielectric barrier discharge cryoplasmas *Plasma Sources Sci Technol* **22** 025021 [10.1088/0963-0252/22/2/025021]

97. Radu I, Bartnikas R, Czeremuszkin G et al. (2003) Diagnostics of dielectric barrier discharges in noble gases: atmospheric pressure glow and pseudoglow discharges and spatio-temporal patterns *IEEE Trans Plasma Sci* **31** 411–21 [10.1109/TPS.2003.811647]
98. Turing A M (1952) The chemical basis of morphogenesis *Philos Trans R Soc Lond, B* **237** 37–72 [10.1098/rstb.1952.0012]
99. Segel L A and Jackson J L (1972) Dissipative structure: An explanation and an ecological example *J Theor Bio* **37** 545–59 [10.1016/0022-5193(72)90090-2]
100. Gierer A and Meinhardt H (1972) A theory of biological pattern formation *Kybernetik* **12** 30–9 [10.1007/BF00289234]
101. Purwins H G and Stollenwerk L (2014) Synergetic aspects of gas-discharge: lateral patterns in dc systems with a high ohmic barrier *Plasma Phys Control Fusion* **56** 123001 [10.1088/0741-3335/56/12/123001]
102. Trelles J P (2016) Pattern formation and self-organization in plasmas interacting with surfaces *J Phys D: Appl Phys* **49** 393002 [10.1088/0022-3727/49/39/393002]
103. Stollenwerk L, Amiranashvili Sh, Boeuf J P et al. (2006) Measurement and 3D Simulation of Self-Organized Filaments in a Barrier Discharge *Phys Rev Lett* **96** 255001 [10.1103/PhysRevLett.96.255001]
104. Ouyang J, Li B, He F et al. (2018) Nonlinear phenomena in dielectric barrier discharges: pattern, striation and chaos *Plasma Sci Technol* **20** 103002 [10.1088/2058-6272/aad325]
105. Qiao Y, Li B and Ouyang J (2016) On the mechanism of pattern formation in glow dielectric barrier discharge *Phys Plasmas* **23** 013510 [10.1063/1.4940311]
106. Li B and Ouyang J (2016) Comparing investigation of pattern formation in glow and streamer DBD *Phys Plasmas* **23** 113509 [10.1063/1.4969087]
107. Zhang T, Li P, Ouyang J et al. (2019) Multimethods and Underlying Mechanism for Realizing Uniform Discharge From Patterned Structures by Varying Controlling Parameters *IEEE Trans Plasma Sci* **47** 2645–51 [10.1109/TPS.2019.2905645]
108. Fang Z, Qiu Y and Kuffel E (2007) Comparison of Dielectric Barrier Discharge and Atmospheric Pressure Glow Discharge for Surface Modification of PET Film *IEEJ Trans FM* **127** 519–23 [10.1541/ieejfms.127.519]
109. El-Zeer D M, Salem A A, Rashed U M et al. (2014) A Comparative Study between the Filamentary and Glow Modes of DBD Plasma in the Treatment of Wool Fibers *Int J Eng Res Appl* **4**
110. Bonnin X, Piquet H, Naudé N et al. (2013) Design of a current converter to maximize the power into homogeneous dielectric barrier discharge (DBD) devices *Eur Phys J Appl Phys* **64** 10901 [10.1051/epjap/2013130080]
111. Kong M G and Xu-Tao Deng (2003) Electrically efficient production of a diffuse nonthermal atmospheric plasma *IEEE Trans Plasma Sci* **31** 7–18 [10.1109/TPS.2003.808884]

112. Kettlitz M, Höft H, Hoder T et al. (2013) Comparison of sinusoidal and pulsed-operated dielectric barrier discharges in an O₂/N₂ mixture at atmospheric pressure *Plasma Sources Sci Technol* **22** 025003 [10.1088/0963-0252/22/2/025003]
113. Boivin D (2022) Etude et mise au point d'une méthode de contrôle de l'épaisseur des couches minces de type TiO₂ déposées en procédé R-HiPIMS, en couplant la spectroscopie optique d'émission et la mesure du courant de décharge *Thèse de doctorat*, Université de Lorraine
114. Farhaoui A (2016) Les oxynitrures de silicium déposés par pulvérisation en gaz réactif pulsé pour des dispositifs antireflets à gradient d'indice de réfraction *Thèse de doctorat*, Université Blaise Pascal [2016CLF22711]
115. Sproul W D, Christie D J and Carter D C (2005) Control of reactive sputtering processes *Thin Solid Films* **491** 1–17 [10.1016/j.tsf.2005.05.022]
116. Rebib F, Tomasella E, Gaston J P et al. (2008) Determination of optical properties of a-SiO_x N_y thin films by ellipsometric and UV-visible spectroscopies *J Phys: Conf Ser* **100** 082033 [10.1088/1742-6596/100/8/082033]
117. Ekpe S D, Bezuidenhout L W and Dew S K (2005) Deposition rate model of magnetron sputtered particles *Thin Solid Films* **474** 330–6 [10.1016/j.tsf.2004.09.007]
118. Matsunami N, Yamamura Y, Itikawa Y et al. (1984) Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids *At Data and Nucl Data Tables* **31** 1–80 [10.1016/0092-640X(84)90016-0]
119. A Simple Sputter Yield Calculator [IAP/TU Wien] <https://www2.iap.tuwien.ac.at/www/surface/sputteryield>
120. Motooka T and Holland O W (1992) Amorphization processes in ion implanted Si: Ion species effects *Appl Phys Lett* **61** 3005–7 [10.1063/1.108017]
121. Hallén A and Linnarsson M (2016) Ion implantation technology for silicon carbide *Surf Coat Technol* **306** 190–3 [10.1016/j.surfcoat.2016.05.075]
122. Kaur M, Gautam S and Goyal N (2022) Ion-implantation and photovoltaics efficiency: A review *Materials Letters* **309** 131356 [10.1016/j.matlet.2021.131356]
123. Larson L A, Williams J M and Current M I (2011) Ion Implantation for Semiconductor Doping and Materials Modification *Rev Accl Sci Tech* **04** 11–40 [10.1142/S1793626811000616]
124. Wood J and Majumdar G (2016) Ion Implantation In: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering [10.1016/B978-0-12-803581-8.03724-3]
125. Georgieva V, Voter A F and Bogaerts A (2011) Understanding the Surface Diffusion Processes during Magnetron Sputter-Deposition of Complex Oxide Mg–Al–O Thin Films *Cryst Growth Des* **11** 2553–8 [10.1021/cg200318h]

126. Eisenmenger-Sittner C, Bergauer A, Bangert H et al. (1995) The growth dynamics of thick sputtered copper coatings under the influence of surface diffusion: A quantitative atomic force microscopy study *J Appl Phys* **78** 4899–905 [10.1063/1.359778]
127. Tsong T T (2001) Mechanisms of surface diffusion *Prog Surf Science* **67** 235–48
128. Brenning N, Merlino R L, Lundin D et al. (2009) Faster-than-Bohm Cross- B Electron Transport in Strongly Pulsed Plasmas *Phys Rev Lett* **103** 225003 [10.1103/PhysRevLett.103.225003]
129. Hopwood J (1998) Ionized physical vapor deposition of integrated circuit interconnects *Phys Plasmas* **5** 1624–31 [10.1063/1.872829]
130. Rossnagel S M (1998) Directional and ionized physical vapor deposition for microelectronics applications *J Vac Sci Technol, B* **16** 2585–608 [10.1116/1.590242]
131. Helmersson U, Lattemann M, Bohlmark J et al. (2006) Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications *Thin Solid Films* **513** 1–24 [10.1016/j.tsf.2006.03.033]
132. Gudmundsson J T (2008) Ionized physical vapor deposition (IPVD): magnetron sputtering discharges *J Phys: Conf Ser* **100** 082002 [10.1088/1742-6596/100/8/082002]
133. Kelly P J and Arnell R D (2000) Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications *Vacuum* **56** 159–72 [10.1016/S0042-207X(99)00189-X]
134. Devaux S (2007) Etude cinétique de l'interaction plasma-paroi en présence d'un champ magnétique *Thèse de doctorat*, Université Henri Poincaré - Nancy I [120545578]
135. Lieberman M A (1988) Analytical solution for capacitive RF sheath *IEEE Trans Plasma Sci* **16** 638–44 [10.1109/27.16552]
136. K -U Riemann (1991) The Bohm criterion and sheath formation *J Phys D: Appl Phys* **24** 493–518 [10.1088/0022-3727/24/4/001]
137. Kim T H and Yeom G Y (2019) A Review of Inductively Coupled Plasma-Assisted Magnetron Sputter System *ASCT* **28** 131–8 [10.5757/ASCT.2019.28.5.131]
138. Wang W, Foster J, Snodgrass T et al. (1999) An rf sustained argon and copper plasma for ionized physical vapor deposition of copper *J Appl Phys* **85** 7556–61 [10.1063/1.370554]
139. Musil J, Mišina M and Čepera M (1996) Microwave plasma enhanced low pressure d.c. sputtering of copper films *Czech J Phys* **46** 353–68 [10.1007/BF01691694]
140. Yonesu A, Takemoto H, Hirata M et al. (2002) Development of a cylindrical DC magnetron sputtering apparatus assisted by microwave plasma *Vacuum* **66** 275–8 [10.1016/S0042-207X(02)00154-9]
141. Hain C, Brown D, Welsh A et al. (2022) From pulsed-DCMS and HiPIMS to microwave plasma-assisted sputtering: Their influence on the properties of diamond-like carbon films *Surf Coat Technol* **432** 127928 [10.1016/j.surfcoat.2021.127928]

142. Lou B S, Chen W T, Diyatmika W et al. (2022) High power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) for the fabrication of antimicrobial and transparent TiO₂ thin films *Current Opinion in Chemical Engineering* **36** 100782 [10.1016/j.coche.2021.100782]
143. Lapeyre L, Wieczerszak K, Hain C et al. (2022) Influence of HiPIMS pulse widths on the deposition behaviour and properties of CuAgZr compositionally graded films *Surf Coat Technol* **450** 129002 [10.1016/j.surfcoat.2022.129002]
144. Ehiasarian A P (2003) High power pulsed magnetron sputtered CrN_x films *Surf Coat Technol* **163–164** [10.1016/S0257-8972(02)00479-6]
145. Cuynet S, Lecas T, Caillard A et al. (2016) An efficient way to evidence and to measure the metal ion fraction in high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) post-discharge with Pt, Au, Pd and mixed targets *J Plasma Phys* **82** 695820601 [10.1017/S0022377816001136]
146. Lecoq E, Guillot J, Duday D et al. (2014) Elaboration of a wide range of TiO₂ micro/nanostructures by high power impulse inverted cylindrical magnetron sputtering *J Phys D: Appl Phys* **47** 195201 [10.1088/0022-3727/47/19/195201]
147. Ganesan R, Murdoch B J, Treverrow B et al. (2015) The role of pulse length in target poisoning during reactive HiPIMS: application to amorphous HfO₂ *Plasma Sources Sci Technol* **24** 035015 [10.1088/0963-0252/24/3/035015]
148. Boivin D, Najah A, Jean-Marie-Désirée R et al. (2022) Towards control of TiO₂ thickness film in R-HiPIMS process with a coupled optical and electrical monitoring of plasma *Surf Coat Technol* **433** 128073 [10.1016/j.surfcoat.2021.128073]
149. Franken P A, Hill A E, Peters C W et al. (1961) Generation of Optical Harmonics *Phys Rev Lett* **7** 118–9 [10.1103/PhysRevLett.7.118]
150. Dogariu A, Goldberg B M, O’Byrne S et al. (2017) Species-Independent Femtosecond Localized Electric Field Measurement *Phys Rev Applied* **7** [10.1103/PhysRevApplied.7.024024]
151. Sanchez L (2018) Génération de second harmonique de milieux diélectriques: du tensioactif en solution à la microparticule de silice optiquement piégée *Thèse de doctorat*, Lyon
152. Chng T L, Naphade M, Goldberg B M et al. (2020) Electric field vector measurements via nanosecond electric field induced second harmonic generation *Opt Soc Am* **45** 1942–5 [10.1364/OL.45.001]
153. Cui Y, Wang H, Zhuang C et al. (2020) Electric Field Measurement in Dielectric Barrier Discharges Using Electric Field Induced Second Harmonic Generation in Ambient Air *IEEE Trans Dielectr Electr Insul* **27** 2071 [10.1109/TDEI.2020.008945]
154. Goldberg B M, Hoder T and Brandenburg R (2022) Electric field determination in transient plasmas: in situ & non-invasive methods *Plasma Sources Sci Technol* **31** 073001 [10.1088/1361-6595/ac6e03]

155. Jean-Marie-Desiree R, Najah A, Noël C et al. (2024) Time-resolved investigations of a glow mode impulse dielectric barrier discharge in pure ammonia gas by means of E-FISH diagnostic *Plasma Sources Sci Technol* **33** 045010 [10.1088/1361-6595/ad3a9d]
156. Saleh B E A and Teich M C (1991) Fundamentals of photonics New York Chichester Brisbane (Wiley series in pure and applied optics). [621.36]
157. Bohlmark J, Lattemann M, Gudmundsson J T et al. (2006) The ion energy distributions and ion flux composition from a high power impulse magnetron sputtering discharge *Thin Solid Films* **515** 1522–6 [10.1016/j.tsf.2006.04.051]
158. Na Songkhla S and Nakamoto T (2021) Overview of Quartz Crystal Microbalance Behavior Analysis and Measurement *Chemosensors* **9** 350 [10.3390/chemosensors9120350]
159. Hoder T, Brandenburg R, Basner R et al. (2010) A comparative study of three different types of barrier discharges in air at atmospheric pressure by cross-correlation spectroscopy *J Phys D: Appl Phys* **43** 124009 [10.1088/0022-3727/43/12/124009]
160. Wagner H -E., Brandenburg R, Kozlov K V et al. (2005) Cross-Correlation Spectroscopy Applied to the Investigation of Barrier Discharges in N₂/O₂ Mixtures at Atmospheric Pressure *Contrib Plasma Phys* **45** 338–47 [10.1002/ctpp.200510039]
161. Kozlov K V, Wagner H E, Brandenburg R et al. (2001) Spatio-temporally resolved spectroscopic diagnostics of the barrier discharge in air at atmospheric pressure *J Phys D: Appl Phys* **34** 3164–76 [10.1088/0022-3727/34/21/309]
162. Ware W R (1983) Technique of Pulse Fluorometry In: Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy in Biochemistry and Biology Boston, MA pp. 23–57 [10.1007/978-1-4757-1634-4_2]
163. Becker W (2005) Advanced time-correlated single photon counting techniques Berlin Heidelberg New York 401 p.(Springer series in chemical physics).
164. Starikovskaia S M, Anikin N B, Pancheshnyi S V et al. (2001) Pulsed breakdown at high overvoltage: development, propagation and energy branching *Plasma Sources Science and Technology* **10** 344–55 [10.1088/0963-0252/10/2/324]
165. Naudé N (2005) Etude électrique de la physique d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique et de son interaction avec un générateur: Modèle et Expérience *Thèse de doctorat*, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier [tel-00601053]
166. Vasilyak L M, Kostyuchenko S V, Kudryavtsev N N et al. Fast ionisation waves under electrical breakdown conditions
167. Raizer Yu P and Mokrov M S (2013) Physical mechanisms of self-organization and formation of current patterns in gas discharges of the Townsend and glow types *Phys Plasmas* **20** 101604 [10.1063/1.4823460]
168. Anikin N B, Starikovskaia S M and Starikovskii A Y (2002) Polarity effect of applied pulse voltage on the development of uniform nanosecond gas breakdown *J Phys D: Appl Phys* **35** 2785–94 [10.1088/0022-3727/35/21/315]

169. Radford H E (1968) Electrical Breakdown in Ammonia at Low Pressure *NBS Report* **9882** 12
170. Coffey W T (2004) Dielectric relaxation: an overview *J Mol Liq* **114** 5–25 [10.1016/j.molliq.2004.02.002]
171. Zhang J Z, Dyson A and Ridley B K (2013) Energy relaxation of hot electrons in lattice-matched AlInN/AlN/GaN heterostructures *AIP Conf Proc* **1566** 263–4 [10.1063/1.4848386]
172. Altuntas H, Bayrak T, Kizir S et al. (2016) Electrical conduction and dielectric relaxation properties of AlN thin films grown by hollow-cathode plasma-assisted atomic layer deposition *Semicond Sci Technol* **31** 075003 [10.1088/0268-1242/31/7/075003]
173. Lisovskiy V A, Artushenko K P and Yegorenkov V D (2015) Reduced electric field in the positive column of the glow discharge in argon *Vacuum* **122** 75–81 [10.1016/j.vacuum.2015.09.009]
174. Chng T L, Orel I S, Starikovskaia S M et al. (2019) Electric field induced second harmonic (E-FISH) generation for characterization of fast ionization wave discharges at moderate and low pressures *Plasma Sources Sci Technol* **28** 045004 [10.1088/1361-6595/ab0b22]
175. Ehasarian A P, New R, Münz W D et al. (2002) Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas *Vacuum* **65** 147–54 [10.1016/S0042-207X(01)00475-4]
176. Klein P, Hnilica J, Hubička Z et al. (2017) Cathode voltage and discharge current oscillations in HiPIMS *Plasma Sources Sci Technol* **26** 055015 [10.1088/1361-6595/aa62ee]
177. Velicu I L, Ianoş G T, Porosnicu C et al. (2019) Energy-enhanced deposition of copper thin films by bipolar high power impulse magnetron sputtering *Surf Coat Technol* **359** 97–107 [10.1016/j.surfcoat.2018.12.079]
178. Conrads H and Schmidt M (2000) Plasma generation and plasma sources *Plasma Sources Sci Technol* **9** 441–54 [10.1088/0963-0252/9/4/301]
179. Chabert P and Braithwaite N (2011) *Physics of Radio-Frequency Plasmas* Cambridge 96–130 p. [10.1017/CBO9780511974342]
180. Babu S S, Rudolph M, Lundin D et al. (2022) Modeling of high power impulse magnetron sputtering discharges with tungsten target *Plasma Sources Sci Technol* **31** 065009 [10.1088/1361-6595/ac774a]
181. Poolcharuansin P and Bradley J W (2010) Short- and long-term plasma phenomena in a HiPIMS discharge *Plasma Sources Sci Technol* **19** 025010 [10.1088/0963-0252/19/2/025010]
182. Britun N, Minea T, Konstantinidis S et al. (2014) Plasma diagnostics for understanding the plasma–surface interaction in HiPIMS discharges: a review *J Phys D: Appl Phys* **47** 224001 [10.1088/0022-3727/47/22/224001]

183. Du H, Zanáška M, Brenning N et al. (2021) Bipolar HiPIMS: The role of capacitive coupling in achieving ion bombardment during growth of dielectric thin films *Surf Coat Technol* **416** 127152 [10.1016/j.surfcoat.2021.127152]
184. Avino F, Manke F, Richard T et al. (2021) Afterglow dynamics of plasma potential in bipolar HiPIMS discharges *Plasma Sources Sci Technol* **30** 115015 [10.1088/1361-6595/ac2aed]
185. Hippler R, Cada M and Hubicka Z (2020) Time-resolved diagnostics of a bipolar HiPIMS discharge *J Appl Phys* **127** 203303 [10.1063/5.0006425]
186. Tiron V and Velicu I L (2020) Understanding the ion acceleration mechanism in bipolar HiPIMS: the role of the double layer structure developed in the after-glow plasma *Plasma Sources Sci Technol* **29** 015003 [10.1088/1361-6595/ab6156]
187. Bradley J W and Welzel T (2009) Physics and phenomena in pulsed magnetrons: an overview *J Phys D: Appl Phys* **42** 093001 [10.1088/0022-3727/42/9/093001]
188. Britun N, Michiels M, Godfroid T et al. (2018) Ion density evolution in a high-power sputtering discharge with bipolar pulsing *Appl Phys Lett* **112** 234103 [10.1063/1.5030697]
189. El Farsy A (2019) Détermination des fonctions de distribution des flux des espèces neutres et ionisées en procédé HiPIMS et corrélations avec les couches minces de type TiN déposées *Thèse de doctorat*, Université de Lorraine
190. Farsy A E, Boivin D, Noel C et al. (2021) Ionized particle transport in reactive HiPIMS discharge: correlation between the energy distribution functions of neutral and ionized atoms *Plasma Sources Sci Technol* **30** 065016 [10.1088/1361-6595/ac02b4]
191. Hecimovic A and Ehasarian A P (2009) Time evolution of ion energies in HIPIMS of chromium plasma discharge *J Phys D: Appl Phys* **42** 135209 [10.1088/0022-3727/42/13/135209]
192. Panjan M and Anders A (2017) Plasma potential of a moving ionization zone in DC magnetron sputtering *J Appl Phys* **121** 063302 [10.1063/1.4974944]
193. Hecimovic A, Held J, Schulz-von Der Gathen V et al. (2017) Probing the electron density in HiPIMS plasmas by target inserts *J Phys D: Appl Phys* **50** 505204 [10.1088/1361-6463/aa9914]
194. Franz R, Clavero C, Kolbeck J et al. (2016) Influence of ionisation zone motion in high power impulse magnetron sputtering on angular ion flux and NbO_x film growth *Plasma Sources Sci Technol* **25** 015022 [10.1088/0963-0252/25/1/015022]
195. Anders A, Panjan M, Franz R et al. (2013) Drifting potential humps in ionization zones: The “propeller blades” of high power impulse magnetron sputtering *Appl Phys Lett* **103** 144103 [10.1063/1.4823827]
196. Maszl C, Breilmann W, Benedikt J et al. (2014) Origin of the energetic ions at the substrate generated during high power pulsed magnetron sputtering of titanium *J Phys D: Appl Phys* **47** 224002 [10.1088/0022-3727/47/22/224002]

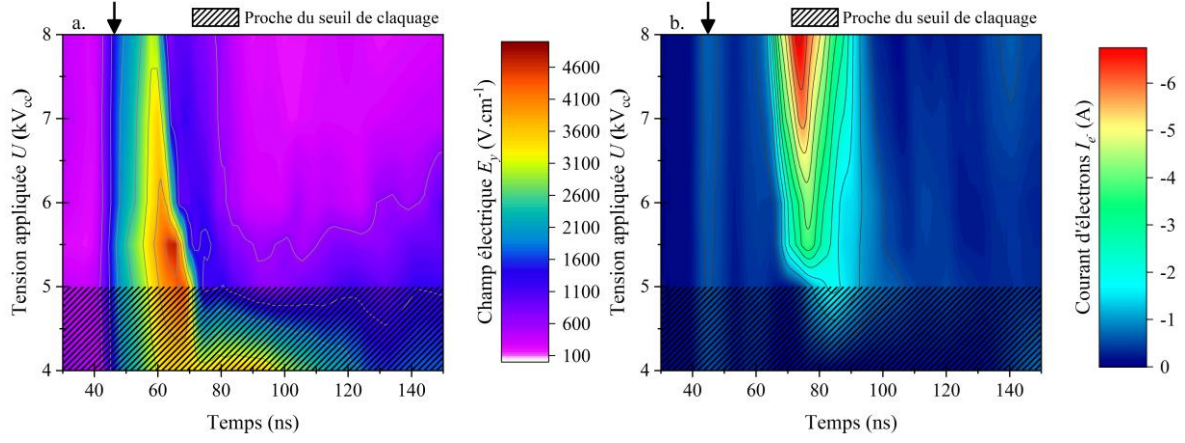
197. Yang Y, Tanaka K, Liu J et al. (2015) Ion energies in high power impulse magnetron sputtering with and without localized ionization zones *Appl Phys Lett* **106** 124102 [10.1063/1.4916233]
198. Kozák T, Pajdarová A D, Čada M et al. (2020) Ion energy distributions at substrate in bipolar HiPIMS: effect of positive pulse delay, length and amplitude *Plasma Sources Sci Technol* **29** 065003 [10.1088/1361-6595/ab8fbb]
199. Walk F, Valizadeh R and Bradley J W (2022) Ion energy analysis of a bipolar HiPIMS discharge using a retarding field energy analyser *Plasma Sources Sci Technol* **31** 065002 [10.1088/1361-6595/ac6a0d]
200. Breilmann W, Maszl C, Benedikt J et al. (2013) Dynamic of the growth flux at the substrate during high-power pulsed magnetron sputtering (HiPIMS) of titanium *J Phys D: Appl Phys* **46** 485204 [10.1088/0022-3727/46/48/485204]
201. Désécures M, De Pouques L, Easwarakhanthan T et al. (2014) Characterization of energetic and thermalized sputtered atoms in pulsed plasma using time-resolved tunable diode-laser induced fluorescence *Appl Phys Lett* **105** 181120 [10.1063/1.4901440]
202. Désécures M (2015) Mise au point de la fluorescence induite par diode laser résolue en temps : application à l'étude du transport des atomes de tungstène pulvérisés en procédé magnétron continu ou pulsé haute puissance *Thèse de doctorat*, Université de Lorraine <https://www.theses.fr/2015LORR0137>
203. Thompson M W (1968) II. The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold *Philos Mag* **18** 377–414 [10.1080/14786436808227358]
204. Stepanova M and Dew S (2004) Anisotropic energies of sputtered atoms under oblique ion incidence *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **215** 357–65 [10.1016/j.nimb.2003.09.013]
205. Roosendaal H E and Sanders J B (1980) On the energy distribution and angular distribution of sputtered particles *Radiation Effects* **52** 137–43 [10.1080/00337578008210025]
206. Bundesmann C and Neumann H (2018) Tutorial: The systematics of ion beam sputtering for deposition of thin films with tailored properties *J Appl Phys* **124** 231102 [10.1063/1.5054046]
207. Ripault-Misguich J (1972) Mesure de la densité d'un plasma par sonde de Langmuir en présence de champ magnétique *J Phys France* **33** 761–9 [10.1051/jphys:01972003308-9076100]

Annexe

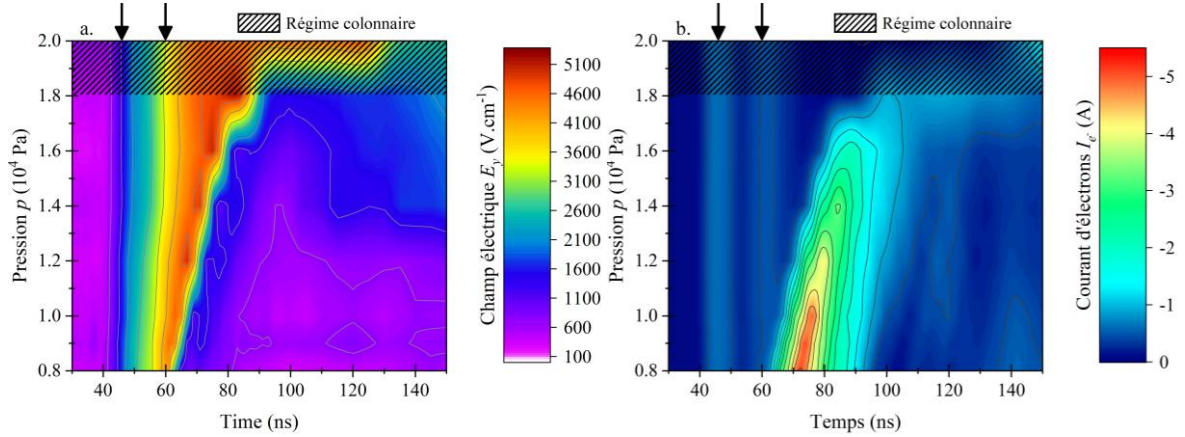
Sommaire

Annexe 1 : Mesures de courant et de champ électrique par E-FISH durant la transition positive PT.....	185
Annexe 2 : Analyse par imagerie rapide de la décharge à 9 mm de gap, durant la NT	187
Annexe 3 : Mesures temporelles de l'intensité des raies d'émission W I et W II	188
Annexe 4 : Mesures spatio-temporelles du champ électrique E_y par E-FISH et proposition d'un schéma de principe de la dynamique de la décharge iDBD	189
Annexe 5 : Photographie des réacteurs employés pour mettre en œuvre la décharge iDBD et FHiVI².....	194

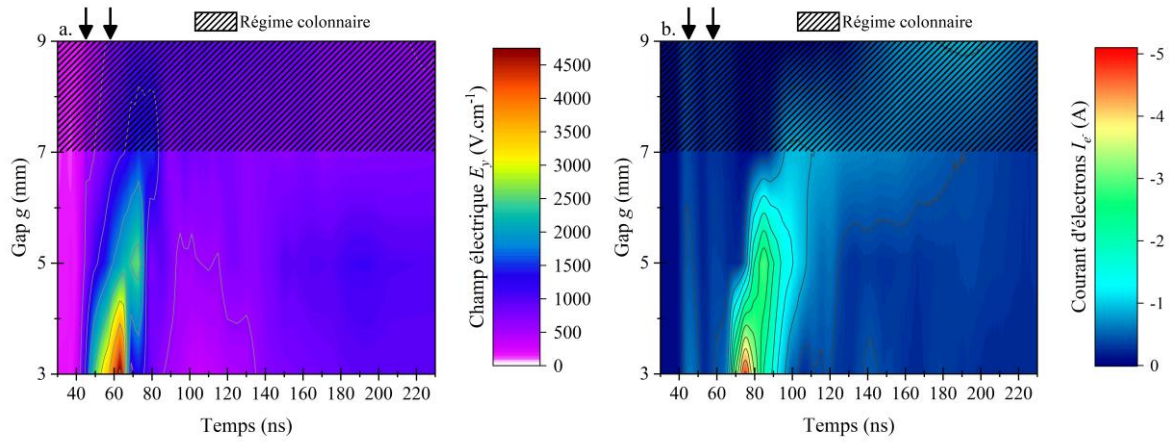
Annexe 1 : Mesures de courant et de champ électrique par E-FISH durant la transition positive PT



Annexe 1.A : Représentation bi-dimensionnelle, en fonction du temps et de la tension appliquée, des mesures de (a) champ électrique E_y par E-FISH et du (b) courant d'électrons I_e associés pour les cinq conditions de tension étudiées, i.e. de 4 à 8 kV_{cc}, durant la PT. Une flèche noire pointe le premier maximum du courant I_D . La zone hachurée indique les conditions proches du seuil de claquage. Mesures faites en NH₃ pur, à 10⁴ Pa et 3 mm de gap g .

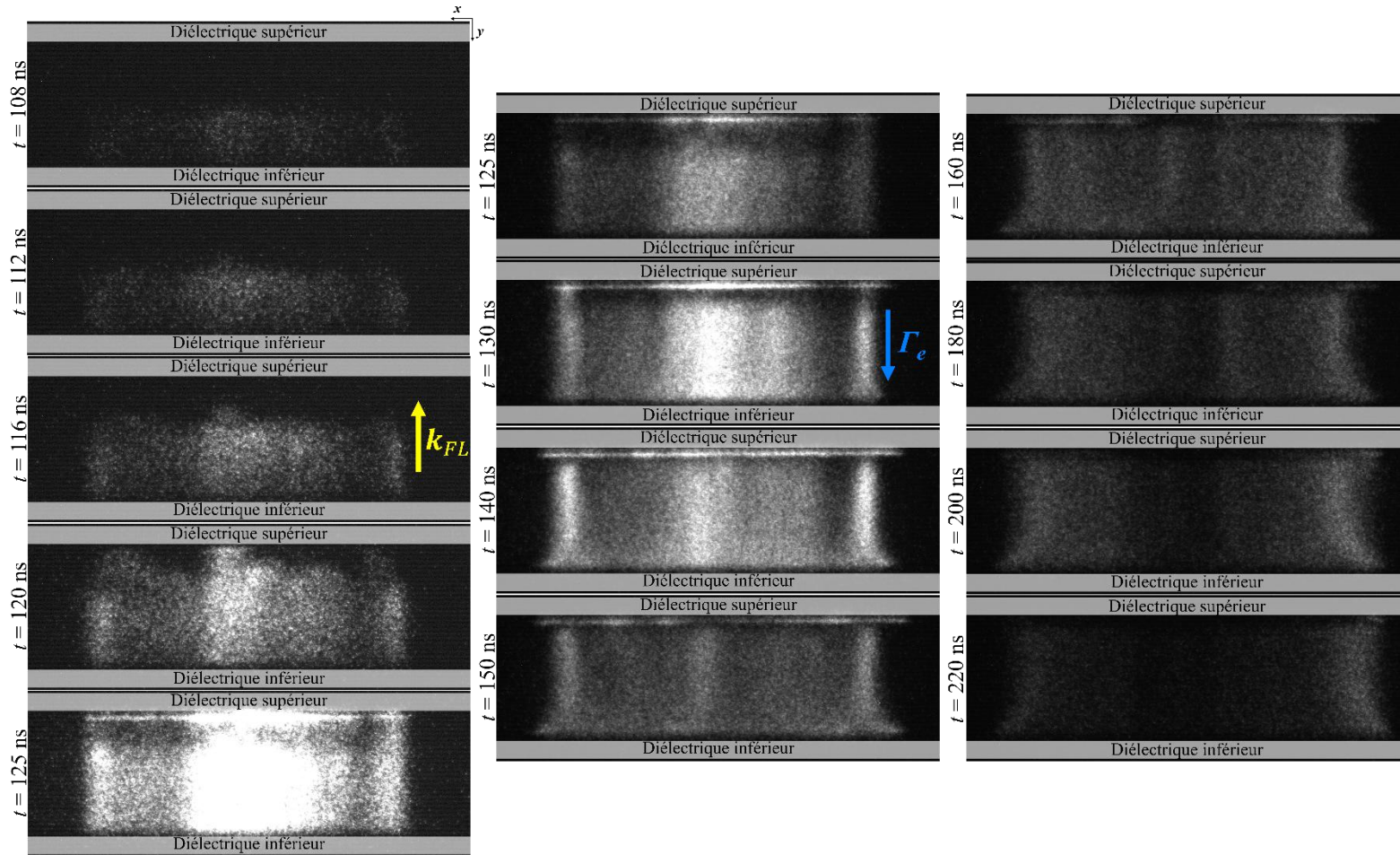


Annexe 1.B : Représentation bi-dimensionnelle, en fonction du temps et de la pression, des mesures du (a) champ électrique E_y par E-FISH et du (b) courant d'électrons I_e associés pour les sept conditions de pression étudiées, i.e. de 0.8 à 2.0 × 10⁴ Pa, durant la PT. Deux flèches noires pointent les maxima du courant I_D . La zone hachurée indique les conditions pour lesquelles des structures colonnaires sont observées dans la décharge. Mesures faites en NH₃ pur, à 6 kV_{cc} et 3 mm de gap g .



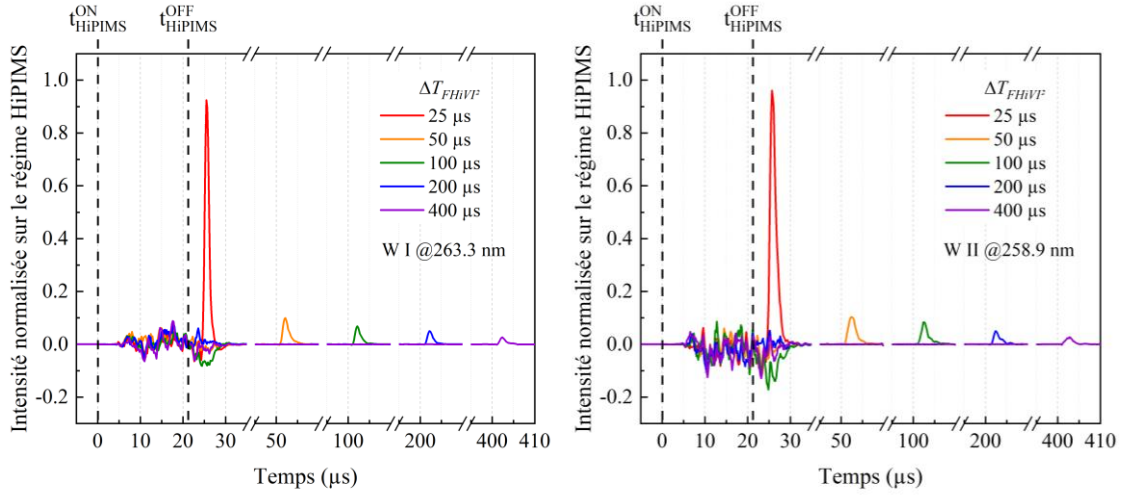
Annexe 1.C : Représentation bi-dimensionnelle, en fonction du temps et du gap, des mesures du (a) champ électrique E_y par E-FISH et du (b) courant d'électrons I_e associés pour les quatre conditions de gap étudiées, i.e. de 3 à 9 mm, durant la NT. Deux flèches noires pointent les maxima du courant I_D . La zone hachurée indique les conditions pour lesquelles des structures colonnaires sont observées dans la décharge. Mesures faites en NH_3 pur, à 10^4 Pa et 6 kV_{cc}.

Annexe 2 : Analyse par imagerie rapide de la décharge à 9 mm de gap, durant la NT



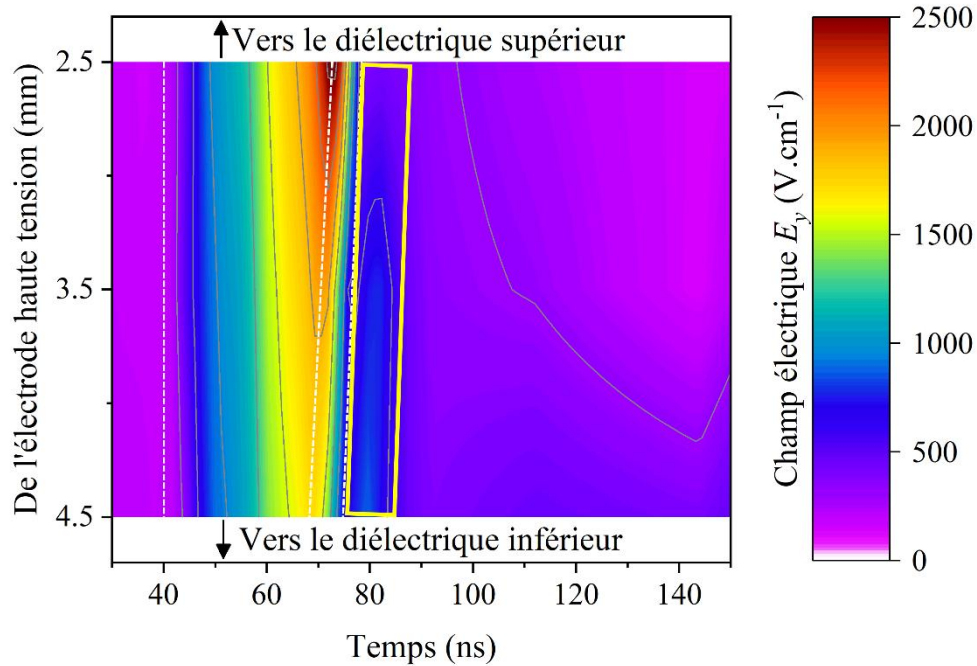
Images de la décharge iDBD en ammoniac pur, intégrant 1 ns d'émission à différents instants de son développement durant la NT ($t_0 + 108, 112, 166, 120, 125, 130, 140, 150, 160, 180, 200, 220$ ns). Les zones grisées schématisent l'emplacement des deux diélectriques solides, chacun épais de 1 mm. Des flèches épaisses de couleur indique, en jaune, la direction de propagation du front de lumière maximale (FL) et en bleu celle du flux d'électrons. Mesures faites en NH_3 pur à 10^4 Pa, 6 kV_{cc} et 9 mm de g

Annexe 3 : Mesures temporelles de l'intensité des raies d'émission W I et W II



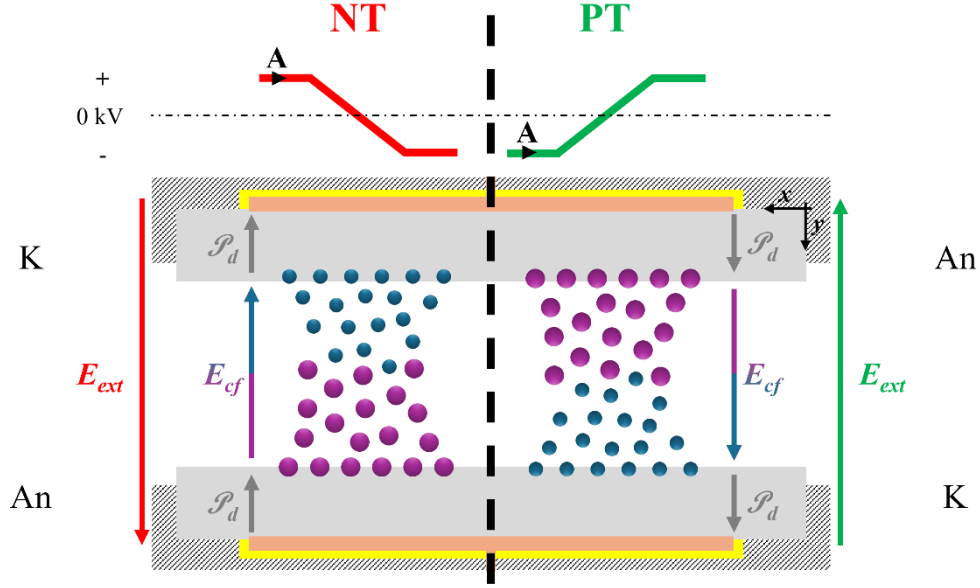
Evolutions temporelles de l'intensité des raies d'émission de W I (à gauche) et W II (à droite) à respectivement 263.3 nm et 258.9 nm mesurées pour différentes conditions de délai ΔT_{FHVIF} = 25, 50, 100, 200 et 400 μ s. Ces données sont traitées suivant la procédure décrite dans le chapitre 2 (cf. sous-section 2.2.2.3, p. 54) et permettent de mettre en avant les variations associées au régime FHVIF², comme discuté dans la sous-section 4.1.4 (p. 128). Mesures faites en argon pur, à 1 Pa avec $U_{FHVIF} = -2$ kV pour $\nu = 200$ Hz. Les conditions des régimes HiPIMS et PP sont $T_{HiPIMS} = 20$ μ s, $U_{HiPIMS} = -0.4$ kV, $T_{PP} = 10$ μ s, $\Delta T_{PP} = \Delta T_{FHVIF} + 1$ μ s et $U_{PP} = +150$ V.

Annexe 4 : Mesures spatio-temporelles du champ électrique E_y par E-FISH et proposition d'un schéma de principe de la dynamique de la décharge iDBD

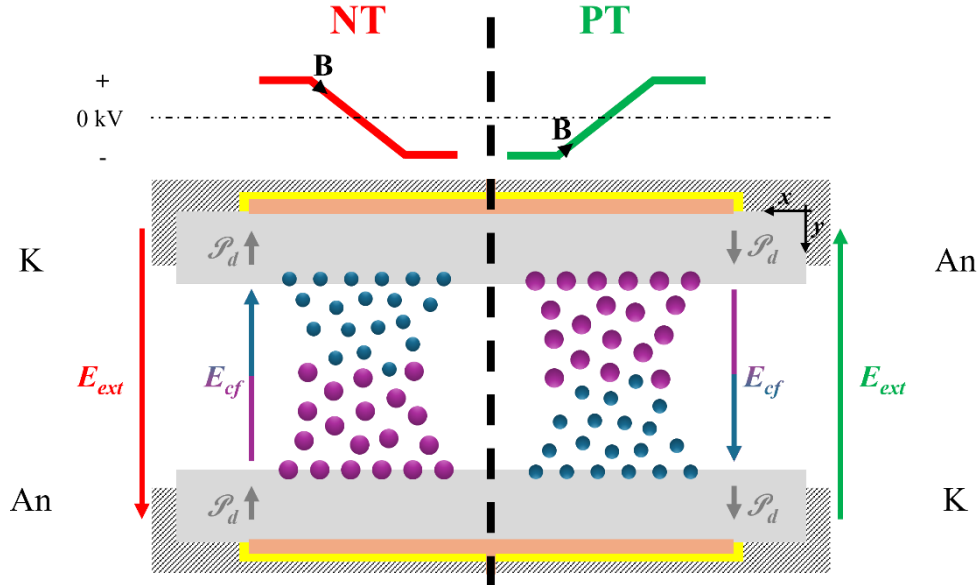


Evolution spatiale et temporelle du champ électrique mesuré par E-FISH E_y . Les mesures ont été effectuées en trois points de l'espace inter-diélectriques pour les conditions suivantes : 6 kV_{cc} , 10^4 Pa , $g = 7 \text{ mm}$. Les traits en pointillés blancs délimitent la transition entre les différents domaines temporels (B-C, C-D, D-E) décrits précédemment (cf. Figure 3.24, p. 99). Il est important de noter que les transitions C-D et D-E sont temporellement dépendantes du point de mesure, donc de la dynamique d'établissement de la décharge.

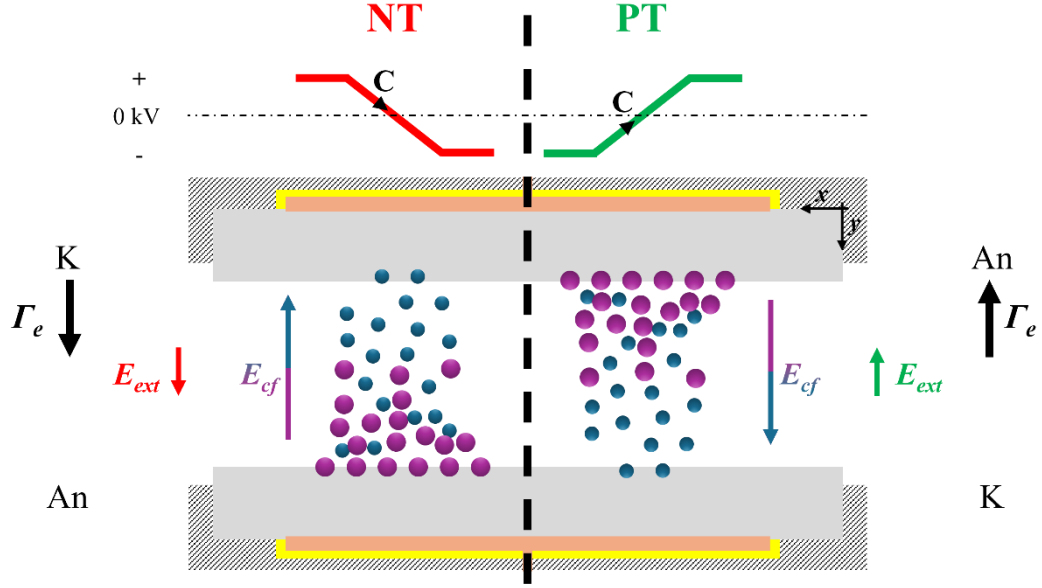
Pour essayer de mieux appréhender les variations survenant lors de ces différents domaines, une proposition de mécanismes est discutée à l'aide de schéma et employant une représentation à boule. Les électrons sont représentés avec une boule bleue et les ions avec une boule violette. Ainsi, la discussion qui en suivra synthétise l'ensemble des différents résultats obtenus à l'aide des divers diagnostics (cf. sous-section 2.1.2, p. 39). Il est bien évident que cette discussion n'a pas pour objectif de généraliser les mécanismes et comportements à d'autres systèmes de type DBD. Toutefois, elle vise à soulever des pistes de réflexion quant à la dynamique de la décharge DBD et iDBD.



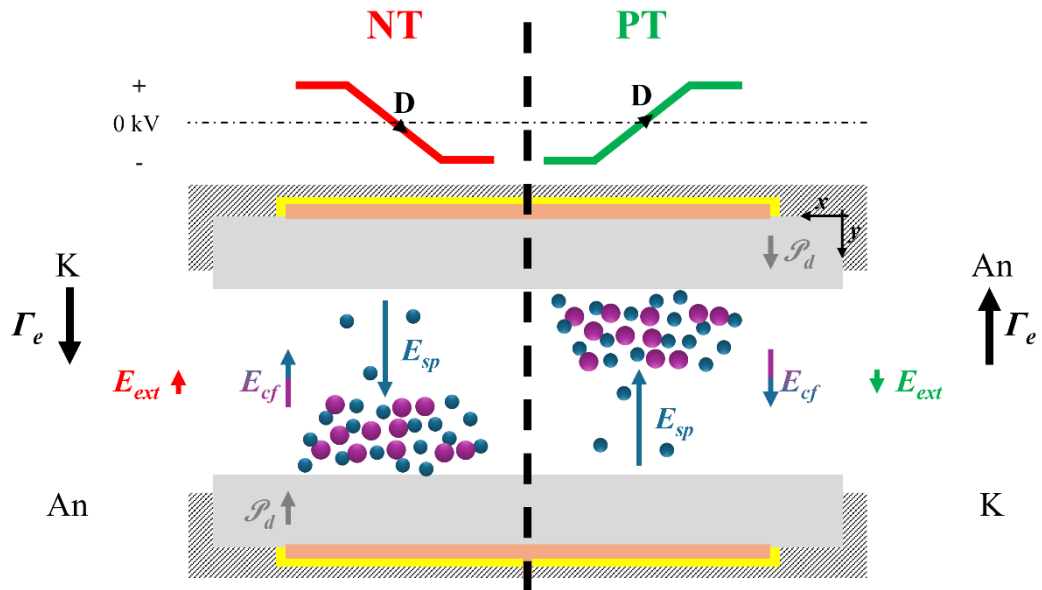
Dans le domaine A, le système a déjà atteint un équilibre tandis que la tension appliquée est constante et maximale en valeur absolue. Les charges libres qui ont été générées lors de la décharge précédente se sont alors spatialement organisées de tel sorte à établir un contre-champ E_{cf} au champ électrique externe E_{ext} , induit par la tension appliquée aux bornes des électrodes. Il en résulte un champ électrique global mesuré par E-FISH E_y minimal et un courant nul.



A partir du domaine B, la transition de la tension appliquée à commencer (t_0). Toutefois, la présence du diélectrique solide écran l'influence de la variation de E_{ext} sur le gaz. La variation de la polarisation du diélectrique compenserait alors la diminution du champ E_{ext} . D'après nos mesures, un délai de 40 ns est nécessaire pour que la polarisation du diélectrique solide s'inverse complètement. Au cours de cette période, le champ E_y et le courant I_{e^-} sont minimaux et constants.



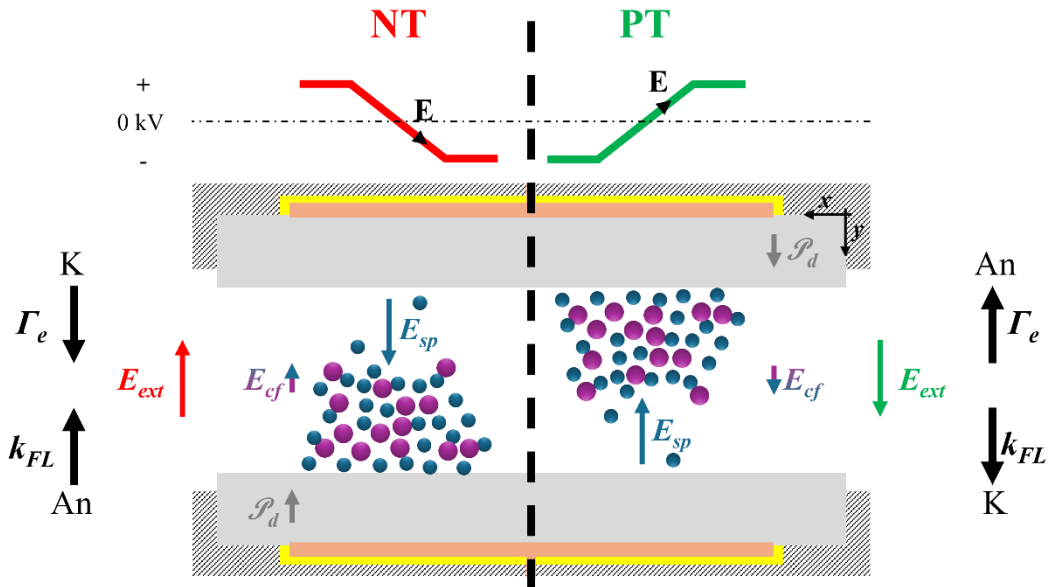
Lors du domaine C, l'évolution du contre-champ E_{cf} ne suit pas exactement la diminution du champ E_{ext} . La somme des champs électriques est alors croissante dans ce domaine temporel. Par conséquent, la résultante des champs induit un déplacement des charges et plus particulièrement les électrons présents en surface et dans le volume, suivant le flux global d'électrons Γ_e . De fait, sur cette gamme de temps (quelques dizaines de nanoseconde), les ions peuvent être considérés comme immobiles. Il en résulte un déplacement de charges dans l'ensemble du circuit, entraînant la mesure du courant de déplacement I_D avec l'augmentation du champ E_y . A partir du flux Γ_e , la surface d'un diélectrique peut dès lors être qualifiée de cathode (K) et la surface du diélectrique en vis-à-vis vers laquelle les électrons se dirigent d'anode (An). Par ailleurs, les électrons ayant acquis suffisamment d'énergie cinétique au cours de leur transport sont susceptibles d'ioniser le gaz en volume, initiant l'avalanche électronique. De plus avec la rupture de l'état quasi-stationnaire précédent (domaine A et B), les électrons porteraient suffisamment d'énergie pour induire de la recombinaison électron-ion en volume.



Durant le domaine D, le processus d'avalanche électronique se poursuit en enrichissant le milieu en charges électroniques et ioniques en suivant un profil de type exponentiel croissant en direction de l'anode. Deux conséquences concomitantes peuvent alors survenir.

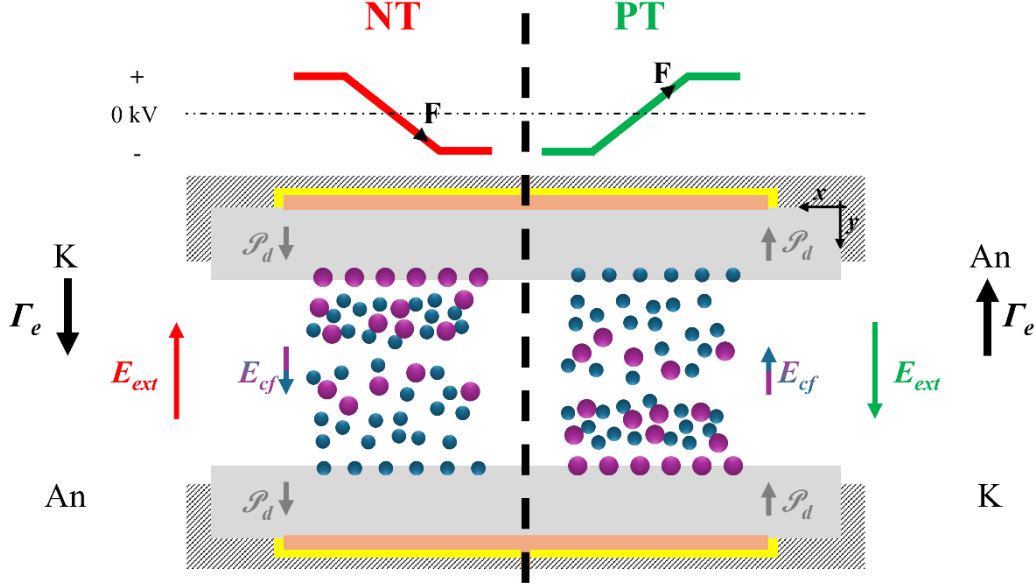
La première conséquence à la présence d'une densité croissante de charges se produit dans le diélectrique (An) dont la surface est anodique. Ce diélectrique se polarise alors favorisant le « maintien » de ces électrons proche de la surface du diélectrique.

La seconde conséquence se produit en volume où le contre-champ E_{cf} s'effondre tandis que s'établit un champ de charges d'espace E_{sp} selon le profil de distribution de charges en volume. Il est important de noter que la tension appliquée aux bornes des électrodes continue à évoluer. Aussi, la chute rapide de l'amplitude contre-champ est progressivement compensée par le champ électrique externe E_{ext} . Ainsi et à partir de ce domaine D, le champ électrique E_{ext} et le contre-champ E_{cf} seront alors les moteurs de l'accélération des électrons persistants (de la précédente décharge) et nouvellement générés en volume. La compétition de l'ensemble de ces évolutions de champs conduit à la formation d'une zone d'ionisation et d'excitation qui est localisée proche de l'anode et dont la dimension dépendra des conditions. Par ailleurs, c'est la frontière entre cette zone d'excitation (et d'ionisation) et la cathode que nous avons défini comme étant le front lumineux (abr. FL). En somme, le champ global mesuré par E-FISH E_y s'effondre alors rapidement au passage de ce front.



Lors du domaine E, la zone initiale d'ionisation et d'excitation se développe dans l'espace inter-diélectrique, induisant le déplacement localisé du front FL qui ici se confond avec un front d'ionisation. Ce déplacement est conditionné par la densité local de charges du front FL. Lorsque cette densité de charges atteint une valeur critique, le champ E_{sp} induit alors une déformation locale du champ électrique dans le gaz E_g . Il en résulte alors le déplacement de la zone principale d'ionisation et d'excitation, soit de FL, vers la cathode. Ce déplacement de type « proche en proche » se poursuit alors jusqu'à ce que le front FL atteigne la surface cathodique (K). Dès lors, la distribution de l'intensité lumineuse de la décharge dans l'espace inter-diélectriques suit celle d'une décharge lumineuse normale, comme décrite avec la Figure 3.7 (p. 73). Ainsi, le flux global d'électron Γ_e est croissant dans le volume entraînant une augmentation du courant de conduction. Quant au champ électrique E_y mesuré par E-FISH entre

le front FL et la cathode (K), sa valeur augmente au fur et à mesure que le front FL approche la cathode, diminuant le champ E_{sp} , et que le champ E_{ext} augmente. Cette augmentation traduit de la déformation spatiale du champ local E_g et donc la formation de la chute cathodique. Au contraire, lorsque le front est passé le point de mesure E-FISH, le champ E_y augmente de nouveau avant de diminuer indiquant une compétition entre l'augmentation du champ E_{ext} et le contre-champ E_{cf} qui est en train de s'établir en sens opposé. Au cours de cette instant, les mesures de E_y en différents points de l'espace inter-diélectriques reflètent un profil de champ électrique similaire à celui décrit pour une décharge lumineuse normale (cf. Figure 1.7, p. 16), comme indiqué par le rectangle blanc sur la figure.

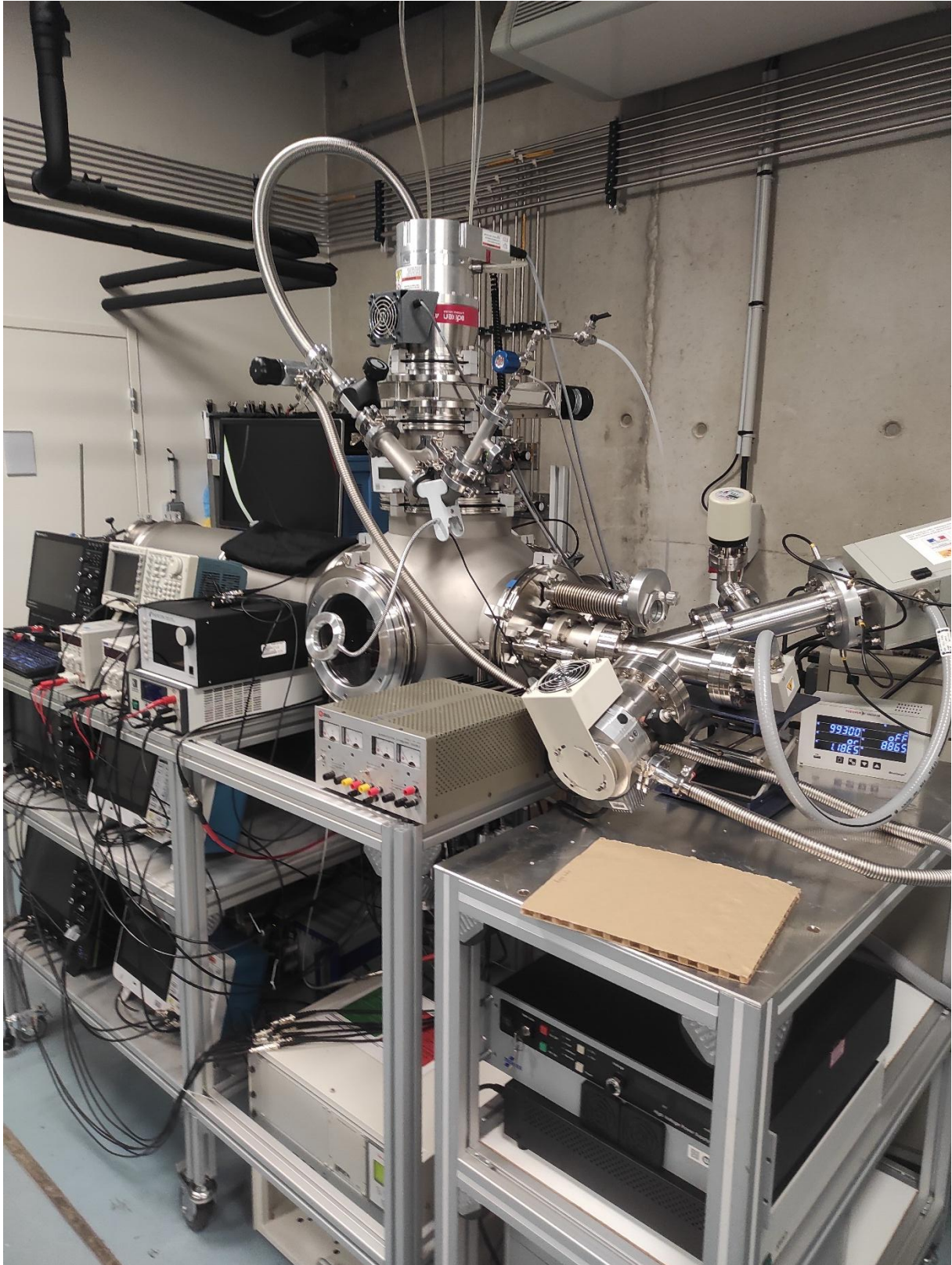


Quelques nanosecondes après que la décharge s'est établie dans l'espace inter-diélectriques, celle-ci diminue en intensité (électrique et lumineuse). Cette extinction est liée à la présence des diélectriques solides dont les surfaces se chargent, favorisant alors l'établissement du contre-champ E_{cf} . L'énergie déposée dans le milieu étant insuffisante pour induire des mécanismes de désexcitation radiative et d'ionisation, les charges restantes vont alors s'organiser de sorte à tenir compte des différentes interactions coulombiennes et du champ global E_y non nul. Il est à noter que cette organisation peut durer plusieurs dizaines de microsecondes en fonction des espèces présentes et des différents mécanismes de diffusions et de recombinaisons en jeu. A terme, l'état du milieu se stabilise de telle sorte à décrire le domaine A de la prochaine transition à venir.

Annexe 5 : Photographie des réacteurs employés pour mettre en œuvre la décharge iDBD et FHiVI²



Photographie du réacteur servant à la mise en œuvre de la décharge iDBD. Apparaissent sur la photo : le banc optique servant à la mesure E-FISH, la camera iCCD rapide, l'enceinte et le système d'alimentation de la cellule iDBD.



Photographie du réacteur servant à la mise en œuvre de la pulvérisation magnétron, notamment le régime FHiVP. Apparaissent sur la photo : les différents systèmes d'alimentation et de contrôle des systèmes de commutation, des balances à quartz polarisable, de la sonde de Vf résolu spatialement et temporellement ainsi que le spectromètre de masse

Etude de la dynamique de décharges transitoires sub-microsecondes à haute et basse pressions dans le contexte du stockage solide de l'hydrogène

Le projet SYNERGY (ANR) dans lequel s'inscrit ma thèse se donne pour objectif long terme d'optimiser les propriétés de sorption et de désorption d'un matériau poreux (e.g. MOF) en rassemblant et couplant dans un seul et même matériau différents mécanismes de sorption, à la fois physique et chimique. Pour ce faire, deux types de procédés plasmas sont retenus : le premier ayant pour but de fonctionnaliser la surface dudit matériau et le second d'imprégner dans son volume des éléments métalliques réagissant positivement au stockage de l'hydrogène. Dans le but de mettre en place de tels procédés plasmas, il est alors nécessaire de s'intéresser au milieu plasma qui représente le réservoir des espèces actives et dont l'interaction avec le matériau détermine le résultat final. Ainsi, les objectifs qui soutiennent mes travaux de thèse reposent sur le développement de régimes impulsionsnelles hautes tensions transitoires sub-microsecondes et la compréhension de leur impact sur la dynamique du plasma associé à de tels procédés.

La première est de type décharge à barrière diélectrique qui opère en régime impulsionsnel, à haute pression ($> 10^4$ Pa) et en gaz d'ammoniac pur, source d'espèces aminées pour la fonctionnalisation. L'observation de cette décharge iDBD en ammoniac pur montre pour la première fois l'obtention d'une décharge stable en mode diffus. Par ailleurs, Les différents résultats obtenus par imagerie rapide et par E-FISH fournissent des pistes quant à l'obtention de ce mode.

La seconde est un nouveau régime de décharge haute tension et sub-microseconde nommé FHiVI², opérant à basse pression (1 Pa). Conçu et breveté au cours de ma thèse, l'objectif d'un tel régime est l'amélioration du taux d'ionisation lors de procédés plasmas tout en limitant les phénomènes de rétro-attraction des ions générés à la cathode, phénomène courant dans le cas des procédés de pulvérisation assistée par plasma. Couplé avec un régime HiPIMS, les tous premiers résultats de ce nouveau régime FHiVI² indiquent qu'il peut permettre au minimum doubler le taux d'ionisation par rapport au régime HiPIMS.

Mots clés : iDBD, FHiVI², Diagnostics plasma, E-FISH, Potentiel flottant, HiPIMS

Study of the dynamics of sub-microsecond transient plasma sources at high and low pressures in the context of solid hydrogen storage

The long-term aim of the SYNERGY project (ANR), in which my thesis is involved, is to optimize the sorption and desorption properties of a porous material (e.g. MOF) by combining and coupling different sorption mechanisms, both physical and chemical, in a single material. To achieve this, two types of plasma processes are used: the first to functionalize the surface of the material, and the second to impregnate its volume with metallic elements that react positively to hydrogen storage. To implement such plasma processes, it is necessary to focus on the plasma medium, which represents the reservoir of active species, and whose interaction with the material determines the final result. Thus, the objectives underlying my thesis work are based on the development of sub-microsecond transient high-voltage pulse regimes and understanding their impact on the plasma dynamics associated with such processes.

The first is a dielectric barrier discharge (iDB) operating in a pulsed regime, at high pressure ($> 10^4$ Pa) and in pure ammonia gas, providing amino species for functionalization. Observation of this iDBD discharge in pure ammonia shows for the first time that a stable discharge can be obtained in diffuse mode. In addition, the various results obtained by fast imaging and E-FISH provide clues as to how this mode can be achieved.

The second is a new high-voltage, sub-microsecond discharge regime called FHiVI², operating at low pressure (1 Pa). Designed and patented during my thesis, the aim of such a regime is to improve the ionization rate during plasma processes, while limiting the back-attraction of ions generated at the cathode, a common phenomenon in plasma-assisted sputtering processes. Coupled with a HiPIMS regime, the very first results from this new FHiVI² regime indicate that it can at least double the ionization rate compared with the HiPIMS regime.

Keywords: iDBD, FHiVI², Plasma diagnostics, E-FISH, Floating potential, HiPIMS