



**HAL**  
open science

# Étude d'une micro-décharge à cathode creuse pour la production d'azote atomique Application au dépôt de nitrure de bore

Alice Remigy

► **To cite this version:**

Alice Remigy. Étude d'une micro-décharge à cathode creuse pour la production d'azote atomique Application au dépôt de nitrure de bore. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université Sorbonne Paris Nord (Paris 13), 2022. Français. NNT: . tel-04281672

**HAL Id: tel-04281672**

**<https://hal.science/tel-04281672v1>**

Submitted on 13 Nov 2023

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Université Paris XIII - SORBONNE PARIS NORD  
École doctorale Sciences, Technologies, Santé Galilée

---

**Étude d'une micro-décharge à cathode creuse pour la  
production d'azote atomique**  
**Application au dépôt de nitrure de bore**

---

THÈSE DE DOCTORAT

présentée par

**Alice REMIGY**

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux

pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR EN SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR

Soutenue le 16 décembre 2022 devant le jury d'examen constitué de :

**Deborah O'Connell**

**Agnès Granier**

**Gilles Cartry**

**Sylvain Iseni**

**Karim Ouaras**

**Guillaume Lombardi**

**Claudia Lazzaroni**

**Vianney Mille**

**João Santos Sousa**

PR, NCPST, Dublin

DR, Institut Jean Rouxel, Univ. Nantes

PR, PIIM, Aix-Marseille Université

CR, GREMI, Univ. Orléans

CR, LPICM, École Polytechnique

PR, LSPM, Univ. Sorbonne Paris Nord

MCF, LSPM, Univ. Sorbonne Paris Nord

MCF, LSPM, Univ. Sorbonne Paris Nord

CR, LPGP, Univ. Paris Saclay

**Présidente**

**Rapportrice**

**Rapporteur**

**Examineur**

**Examineur**

**Directeur de thèse**

**Co-encadrante**

**Co-encadrant**

**Invité**



*À Papy*

*De la musique qui m'a accompagnée*

*I had the time of my life fighting dragons with you.*

Taylor Swift, *Long live*

*You gotta fire up, you gotta let go.*

Imagine Dragons, *I'm so sorry*

*Love could change the world in a moment*

*but what do I know?*

Ed Sheeran, *What do I know?*



# Remerciements

Ce manuscrit marque la fin de trois années de thèse, mais également des 6 mois de stage qui ont précédé, durant lesquels de nombreuses personnes m'ont aidée et soutenue, et sans qui ce travail n'aurait pas pu voir le jour.

Tout d'abord, je voudrais remercier mon directeur de thèse Guillaume Lombardi pour m'avoir accueillie et confié ce sujet de thèse. Merci pour ta disponibilité, pour m'avoir toujours fait une place dans ton emploi du temps chargé et pour les sms d'encouragements avant chacune de mes présentations. Je te serai toujours reconnaissante pour ton soutien, et pour m'avoir toujours encouragée à rencontrer la communauté des plasmas de France et du monde, dans laquelle j'ai aujourd'hui une place grâce à toi.

Je tiens également à remercier Claudia Lazzaroni, mon encadrante de thèse, presque co-directrice pour être honnête. Mais il est difficile de rédiger un HDR en s'occupant de deux enfants, n'est-ce pas? Merci pour tout le temps que tu m'as accordé dans tes denses journées, merci pour ta compagnie tant scientifique qu'humaine et pour ta bonne humeur. J'ai énormément apprécié nos discussions et réflexions, sur le tableau blanc du bureau, à la cantine, au téléphone et même autour d'un café sur un campus californien. Merci de m'avoir poussée à aller toujours plus loin et de m'avoir transmis ton amour pour la recherche.

Je voudrais ensuite remercier Vianney Mille, mon encadrant de thèse, pour la compagnie pendant le confinement de novembre 2022, quand le laboratoire était sombre à 16h et bien vide.

Je souhaite remercier les membres de mon jury de thèse d'avoir accepté d'évaluer mon travail. I would like to thank Deborah O'Connel for accepting to preside over the jury despite the language barrier, merci à mes deux rapporteurs Agnès Granier et Gilles Cartry pour votre lecture attentive, et enfin merci à Sylvain Iseni et Karim Ouaras d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse, merci pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail et pour les discussions en conférence.

J'ai également une pensée pour l'ensemble des membres du LSPM qui ont rendu ces années de thèse spéciales. Merci à Dominique de m'avoir ouvert les portes de ton laboratoire et ton soutien dans les moments difficiles. Merci Damien de m'avoir encouragée vers la recherche, Xavier de m'avoir transmis ton savoir et ta méticulosité, à Laurent pour les longues discussions pendant les mesures TALIF, Manoël pour ton enthousiasme, Michaël pour ton humour et l'ambiance dans le bureau. Un grand merci à Kristaq pour ton dévouement et ta gentillesse. Merci à Belkacem pour ton aide et ton temps ces derniers mois et bon courage pour ta thèse. Merci également à Chaimaa pour ton aide malgré les conditions difficiles. Merci à l'ensemble des équipes IPS et DMC pour leur accueil, leur aide et leur conseils. Je voudrais également remercier mes compagnons de thèse : Marie-Charlotte, Benjamin, Gautier, Enrico, Son. Au plaisir de vous recroiser dans la communauté plasma froid.

Je pense également à toutes les personnes des autres laboratoires avec qui j'ai pu collaborer. Je remercie chaleureusement l'équipe DIREBIO du LPGP, en particulier João Santos Sousa pour son accueil et son enthousiasme. Merci également à Gérard, Michel, Thibault, Stéphane, Marc, Lionel, Pascal et Abd-Almalik d'avoir fait du LPGP une deuxième maison. Merci Laurent pour ton accueil sur la ligne DESIRS, et Nelson pour tout le temps que tu nous dédies au synchrotron. Merci Pascal d'avoir donné de tes soirées pour réfléchir à mes problèmes et pour l'incroyable opportunité pour la suite de mes aventures. Thank you to Mike and Emi for their warm welcome in Berkeley and sharing their knowledge with me.

Je voudrais remercier ma famille pour tout leurs encouragements. Merci Maman pour tout le soutien malgré la distance, merci Lulu pour le soutien d'encore plus loin et avec décalage horaire. Merci Papa pour les visios impromptues pour répondre à mes questions de thermodynamique. A partir de maintenant, tes doctorants vont commencer à être plus jeunes que ta fille...! Merci à tous mes amis pour les distractions dans les moments durs et vos encouragements, à Simon pour les chocopains et les bons moments à l'escalade, à Marion pour ta présence malgré le temps qui passe.

Pour finir, Antoine, je n'ai pas assez de place pour te remercier pour toutes les façons dont tu améliore ma vie. Je me contenterai d'un merci pour toutes les heures que tu as passées à m'écouter discuter sur pourquoi la physique des plasmas c'est génial.

## Résumé

L'objectif de cette thèse est de contribuer à la compréhension du fonctionnement des micro-décharges à cathode creuse (MHCD) et leur potentiel d'application à la production d'azote atomique pour le dépôt de nitrure de bore. Dans un premier temps, une étude paramétrique de la source MHCD, fonctionnant en mélange argon/azote, est réalisée, par une approche croisée de modélisation et de diagnostics plasma, afin de déterminer les paramètres contrôlant la production de l'azote atomique dans le trou de la MHCD. Dans une deuxième partie, les possibilités d'expansion du volume plasma de la MHCD sont explorées, dans l'objectif de réaliser des dépôts de nitrure de bore sur de grandes surfaces circulaires (5 cm de diamètre). L'ajout d'un différentiel de pression entre les deux côtés de la MHCD permet de créer un jet qui transporte efficacement les atomes d'azote sur de longue distance et la présence d'une polarisation continue positive du substrat permet d'obtenir une densité homogène d'azote atomique sur une grande surface. Enfin, l'application au dépôt de nitrure de bore est étudiée, avec une étude exploratoire des différents paramètres de dépôt et leur impact sur les caractéristiques des films déposés. En particulier, des films de nitrure de bore amorphe sont caractérisés et leur transfert est étudié pour leur intégration dans des dispositifs électroniques.

## Abstract

The aim of the thesis is to contribute to the better understanding of micro-hollow cathode discharges (MHCD) and their application to the production of atomic nitrogen for boron nitride synthesis. First, a parametric study of the MHCD in an argon/nitrogen gas mixture, is performed, with a cross-comparison of both kinetic modeling of the discharge and plasma diagnostics, in order to identify the parameters controlling the production of atomic nitrogen in the hole of the MHCD. Then, ways to extend the plasma volume of the MHCD are studied, the goal being the synthesis of boron nitride over large circular surfaces (5 cm in diameter). Adding a pressure differential between the two sides of the MHCD creates a jet which effectively transports atomic nitrogen over long distances and adding a positive continuous polarization of the substrate allows for a homogenous density of atomic nitrogen over a large surface. Finally, the application to the deposition of boron nitride is studied, exploring the impact of different parameters on the characteristics of deposited films. In particular, amorphous boron nitride films are characterized, and their transferability is studied for their integration in electronic devices.



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>xi</b>
<b>I État de l'art</b>	<b>1</b>
I.1 Nitrure de bore . . . . .	2
I.1.1 Le nitrure de bore parmi les matériaux 2D . . . . .	2
I.1.2 Le nitrure de bore au sein des hétérostructures de Van der Waals . . . . .	3
I.1.3 Propriétés du nitrure de bore . . . . .	4
I.2 Procédés de synthèse de matériaux à faible dimension . . . . .	6
I.2.1 Méthodes de synthèse de h-BN . . . . .	6
I.2.2 Synthèse de nitrure de bore par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) . . . . .	9
I.2.3 Problématique de la source d'azote et de la dissociation de $N_2$ . . . . .	11
I.3 Sources Plasma . . . . .	12
I.3.1 Les plasmas . . . . .	12
I.3.2 Plasma pour la dissociation de $N_2$ . . . . .	13
I.3.3 Micro-décharges à cathode creuse (MHCD) . . . . .	15
I.3.4 Décharge entretenue par micro cathode (MCSD) . . . . .	22
I.4 Conclusions . . . . .	23
<b>II Dispositifs expérimentaux</b>	<b>25</b>
II.1 Réacteurs . . . . .	26
II.1.1 Réacteur de diagnostic plasma . . . . .	26
II.1.2 Réacteur de dépôt . . . . .	27
II.2 Diagnostics plasma . . . . .	30
II.2.1 Diagnostics optiques : techniques de spectroscopie . . . . .	31
II.2.2 Fluorescence induite par absorption de deux photons laser (TALIF) . . . . .	33
II.2.3 Spectroscopie d'absorption haute résolution à transformée de Fourier dans l'UV lointain . . . . .	41
II.2.4 Spectroscopie d'absorption avec une diode laser accordable en longueur d'onde (TDLAS) . . . . .	47
II.2.5 Spectroscopie d'émission optique (OES) . . . . .	50
II.3 Caractérisations de matériaux . . . . .	53
II.3.1 Spectroscopie Raman . . . . .	53
II.3.2 Microscopie à force atomique (AFM) . . . . .	54
II.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) et microsonde de Castaing (EPMA) . . . . .	54

II.3.4	Microscopie électronique en transmission (MET) et spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) . . . . .	55
II.4	Conclusions . . . . .	56
<b>III</b>	<b>Modélisation d'une MHCD</b> . . . . .	<b>57</b>
III.1	Modèle semi-analytique de la gaine cathodique . . . . .	57
III.1.1	Présentation du modèle . . . . .	57
III.1.2	Modèle de gaine ionisante . . . . .	59
III.1.3	Validation du modèle de gaine par le modèle PIC . . . . .	61
III.1.4	Bilan et perspectives . . . . .	66
III.2	Modèle cinétique global . . . . .	67
III.2.1	Présentation du modèle . . . . .	67
III.2.2	Chimie de la décharge . . . . .	68
III.2.3	Bilan de particules et pertes en surface . . . . .	73
III.2.4	Bilan de puissance . . . . .	74
III.3	Conclusions . . . . .	75
<b>IV</b>	<b>Étude fondamentale d'une MHCD en régime continu en mélange Ar/N<sub>2</sub></b> . . . . .	<b>77</b>
IV.1	Influence du diamètre de la décharge . . . . .	78
IV.2	Influence du courant de décharge . . . . .	80
IV.2.1	Température rotationnelle . . . . .	80
IV.2.2	Densité électronique . . . . .	81
IV.2.3	Densité d'azote atomique . . . . .	82
IV.2.4	Densité des métastables d'Ar 1s <sub>5</sub> et 1s <sub>3</sub> . . . . .	83
IV.2.5	Densité relative de N <sub>2</sub> (C) . . . . .	85
IV.3	Influence de la pression . . . . .	86
IV.3.1	Température rotationnelle . . . . .	86
IV.3.2	Densité électronique . . . . .	87
IV.3.3	Densité d'azote atomique . . . . .	88
IV.3.4	Densité des métastables d'Ar 1s <sub>5</sub> . . . . .	89
IV.3.5	Densité relative de N <sub>2</sub> (C) . . . . .	90
IV.4	Influence du mélange gazeux . . . . .	92
IV.4.1	Température rotationnelle . . . . .	92
IV.4.2	Densité électronique . . . . .	93
IV.4.3	Densité d'azote atomique . . . . .	94
IV.4.4	Densité des métastables d'Ar 1s <sub>5</sub> et 1s <sub>3</sub> . . . . .	95
IV.4.5	Densité relative de N <sub>2</sub> (C) . . . . .	97
IV.5	Conclusions . . . . .	98
<b>V</b>	<b>Expansion du volume plasma pour le dépôt de matériaux sur de larges surfaces</b> . . . . .	<b>101</b>
V.1	Étude paramétrique d'un jet MHCD libre . . . . .	102
V.1.1	Description de la configuration étudiée . . . . .	102
V.1.2	Mesures résolues spatialement . . . . .	103
V.1.3	Influence du courant de décharge . . . . .	105
V.1.4	Influence du mélange gazeux . . . . .	106
V.1.5	Influence de la pression aval P <sub>2</sub> . . . . .	107
V.1.6	Influence de la haute pression amont P <sub>1</sub> . . . . .	108

---

V.1.7	Densité d'azote atomique en fonction du temps de résidence dans la région cathodique . . . . .	109
V.2	La MHCD face à un substrat de dépôt : diagnostics résolus spatialement dans les configurations MHCD, jet MHCD et MCSD . . . . .	110
V.2.1	Considérations électriques sur l'allumage de la MCSD . . . . .	111
V.2.2	Températures rotationnelles de $N_2(C)$ et $OH(A)$ dans l'expansion . . . . .	113
V.2.3	Mesures de densités de colonne d'azote atomique par absorption VUV . . . . .	115
V.2.4	Cartographies de la densité absolue d'azote atomique par TALIF . . . . .	116
V.3	Conclusions . . . . .	121
<b>VI</b>	<b>Application à la synthèse de nitrure de bore</b>	<b>123</b>
VI.1	Description du protocole de dépôt . . . . .	124
VI.2	Premiers films déposés . . . . .	127
VI.2.1	Identification du nitrure de bore hexagonal . . . . .	128
VI.2.2	Influence de la durée de dépôt . . . . .	129
VI.2.3	Impuretés présentes dans les films . . . . .	130
VI.2.4	Premières modifications du réacteur de dépôt . . . . .	131
VI.3	Exploration des pistes d'optimisation du dépôt . . . . .	133
VI.3.1	Influence de la polarisation . . . . .	133
VI.3.2	Influence du substrat de dépôt . . . . .	133
VI.3.3	Influence du diamètre du trou de la MHCD . . . . .	134
VI.3.4	Influence de la distance MHCD-Substrat . . . . .	135
VI.3.5	Influence du débit de $BBr_3$ . . . . .	136
VI.3.6	Introduction d'hydrogène . . . . .	137
VI.4	Caractérisation et intégration de films de nitrure de bore amorphe . . . . .	140
VI.5	Considérations sur la durée de vie des sources MHCD . . . . .	141
VI.6	Conclusions . . . . .	144
	<b>Conclusion générale</b>	<b>147</b>



# Introduction générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité de la thèse de Salima Kasri, sur la thématique du dépôt de nitrure de bore assisté par micro-plasma qui a été introduite au Laboratoire des Sciences des Procédés et des matériaux (LSPM) en 2016. L'objectif de l'équipe émergente constituée autour de ce projet est d'utiliser un micro-plasma, *i.e.* un plasma confiné dans un volume dont au moins une dimension est à l'échelle micrométrique, pour dissocier de l'azote moléculaire et ainsi réaliser des dépôts de nitrure de bore, en particulier sous sa forme hexagonale (h-BN), après décomposition d'un précurseur boré *ad-hoc*.

La géométrie de micro-plasmas particulière utilisée par l'équipe est une micro-décharge à cathode creuse (MHCD, *Micro Hollow Cathode Discharge*), alimentée en courant continu et allumée dans un mélange argon/azote ( $\text{Ar}/\text{N}_2$ ). Ces micro-décharges présentent des densités électroniques élevées ( $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ), malgré une faible puissance injectée dans le plasma, ce qui en fait un candidat idéal pour la dissociation de l'azote moléculaire, qui possède une énergie de liaison de 9.8 eV.

Le h-BN, quant à lui, est un matériau 2D de grand intérêt pour l'électronique, l'optoélectronique et les technologies quantiques, de par la possibilité d'intégration dans des structures présentant des comportements en rupture avec les matériaux traditionnels.

Cette thématique du dépôt de nitrure assisté par micro-plasma a été financée par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), une première fois en 2016 dans le cadre du projet jeune chercheur DESYNIB (DEveloppement d'un nouveau procédé microplasma pour la SYNthèse de NIttrure de Bore, ANR-16-CE08-0004 JCJC), puis une deuxième fois en 2020 dans le cadre du projet PRC (Projet de Recherche Collaboratif) PlasBoNG (micro-Plasma synthesis of heterostructures of 2D films of Boron Nitride and Graphene, ANR-20-CE09-0003), portés au LSPM par Claudia Lazzaroni. Ce dernier projet est une collaboration entre trois laboratoires : le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP), de l'Université Paris Saclay (Orsay), le Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI), de l'Université d'Orléans et le LSPM, de l'Université Sorbonne Paris Nord (Villetaneuse).

Mes travaux de thèse ont porté sur la caractérisation de la production d'azote atomique dans la MHCD et son utilisation pour le dépôt de nitrure de bore. Une double approche, à la fois expérimentale et théorique, a été utilisée pour appréhender la physico-chimie de la MHCD. En effet, il faut d'une part quantifier les atomes d'azote produits, pour pouvoir faire des recommandations pour l'application au dépôt de nitrure. D'autre part, la nature complexe du milieu plasma, et les nombreux phénomènes couplés qui s'y produisent, nécessitent la connaissance de diverses grandeurs pour pouvoir discerner les mécanismes mis en jeu. **Ainsi, modèles et diagnostics sont des outils complémentaires : les diagnostics permettent d'accéder aux quantités mesurables du plasma et d'identifier ses comportements et fournissent des points de**

**validation pour les modèles. En retour, les modèles vont alors chercher à expliquer ces comportements en prenant en compte des mécanismes supplémentaires au sein du plasma, afin que les grandeurs issues de la modélisation s'accordent aux grandeurs expérimentales.**

De la même manière, la double approche fondamentale et applicative a été utilisée au cours de mes travaux de thèse. La modélisation et le diagnostic expérimental de la source MHCD permettent d'identifier les paramètres contrôlant la production de l'azote atomique dans le plasma. Cela permet de donner des recommandations pour l'application au dépôt de nitrure, sur les paramètres qui peuvent avoir un effet qualitatif sur les films déposés. Cependant, l'intégration de la source MHCD à l'application introduit de nombreuses contraintes supplémentaires dont l'effet est difficile à appréhender. Une étude exploratoire de l'influence des paramètres de dépôt sur la qualité des films permet en retour de mettre en lumière les paramètres qui ont la plus forte influence ou des effets contre-productifs, et ainsi guider l'étude fondamentale suivant des pistes de complexification croissante.

Cette thèse a été l'occasion de nombreuses collaborations avec des équipes de recherche françaises et étrangères :

- l'équipe DIREBIO (Décharges Impulsionnelles, REactivités à haute pression, et interfaces plasma-BIOlogie) du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas de l'Université Paris Saclay à Orsay, avec notamment João Santos Sousa pour les diagnostics optiques sur les argons métastables au cours de deux séjours de deux mois chacun et Gérard Bauville, pour la fabrication des sources MHCD.
- Nelson De Oliveira et Laurent Nahon, de la ligne DESIRS (*Dichroïsme Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron*) du synchrotron SOLEIL à Saint-Aubain, pour les mesures par spectroscopie d'absorption de l'azote atomique. Deux campagnes de mesures ont été réalisées : en juin 2019 avec 3 jours de temps de faisceau, puis en juin-juillet 2022 pour 5 jours de temps de faisceau.
- Pascal Chabert, du Laboratoire de Physique des Plasmas de l'Ecole Polytechnique à Palaiseau, pour le modèle de gaine de la MHCD.
- Michael A. Lieberman et Emi Kawamura, de l'Université de Californie à Berkeley, pour le modèle de gaine de la MHCD et les comparaisons au modèle PIC (*Particule In Cell*) durant un séjour à l'Université de Berkeley de 2 semaines en avril 2022.
- Clément Barraud et Maria Luisa Della Roca du laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ) de l'Université de Paris, pour la caractérisation et l'intégration des films de nitrure de bore.

Ce manuscrit se compose de six chapitres.

Le **premier chapitre** est consacré à l'état de l'art. Nous nous intéressons d'abord au positionnement du nitrure de bore dans la famille des matériaux bidimensionnels et à ses applications dans les hétérostructures de Van der Waals, puis nous décrivons ses propriétés. Nous passons ensuite en revue les méthodes de synthèse du nitrure de bore existantes dans la littérature, en expliquant l'intérêt de l'utilisation des procédés plasmas. Notre choix de l'azote moléculaire comme précurseur d'azote atomique nous pousse ensuite à nous interroger sur les méthodes de dissociation de cette molécule et l'intérêt du plasma dans ce contexte. Après avoir décrit l'état plasma, nous détaillons ensuite le fonctionnement de la source plasma étudiée dans cette thèse : la micro décharge à ca-

thode creuse.

Le **deuxième chapitre** présente les dispositifs expérimentaux utilisés. Nous décrivons d'abord le réacteur dédié aux diagnostics plasma, puis le réacteur de dépôt de nitrure de bore. Nous faisons ensuite la description en détail des diagnostics optiques utilisés pour la caractérisation du plasma : TALIF (Fluorescence laser induite à deux photons), spectroscopie d'absorption à transformée de Fourier VUV (UV lointain), TDLAS (Spectroscopie d'absorption à diode laser accordable) et spectroscopie optique d'émission. Enfin, nous décrivons les outils de caractérisation du matériau.

Le **troisième chapitre** se concentre sur les deux modèles utilisés pour appréhender la physico-chimie de la MHCD. Le premier modèle décrit est un modèle semi-analytique de la gaine, développé en collaboration avec Michael A. Lieberman et Emi Kawamura, de l'Université de Californie à Berkeley, ainsi que Pascal Chabert, du Laboratoire de Physique des Plasmas de l'Ecole Polytechnique. Ce modèle est comparé à un modèle PIC pour vérifier sa validité. Les résultats obtenus avec ce modèle de gaine sont ensuite utilisés pour établir le bilan de puissance dans le deuxième modèle utilisé dans cette thèse : un modèle cinétique global.

Le **quatrième chapitre** s'attache à l'étude la MHCD en régime normal, en mélange Ar/N<sub>2</sub>. Une étude paramétrique, en fonction du diamètre de la décharge, du courant de décharge, de la pression et du mélange gazeux est réalisée. Une comparaison entre différentes grandeurs obtenues avec les différents diagnostics optiques et les résultats du modèle global est effectuée. Cette étude permet de déterminer les paramètres contrôlant la production d'azote atomique et d'expliquer les chemins réactionnels principaux.

Le **cinquième chapitre** explore les stratégies d'expansion du volume plasma de la MHCD, dans l'objectif de produire des dépôts de nitrure de bore sur des grandes surfaces. L'étude paramétrique d'un jet MHCD libre est d'abord effectuée. La MHCD est ensuite placée face à un substrat de dépôt, polarisé ou non, pour étudier la distribution des atomes d'azote à proximité de celui-ci.

Pour finir, le **sixième chapitre** explore les pistes d'optimisation du procédé de dépôt de nitrure de bore. Les premiers dépôts obtenus lors de la thèse de Salima Kasri sont analysés pour pouvoir apporter les modifications pertinentes au réacteur de dépôt initial. L'influence de différents paramètres sur les caractéristiques des dépôts est ensuite étudiée. Enfin, nous nous attardons sur la caractérisation de films de nitrure de bore amorphes dans l'objectif de détecter si ce matériau, *a priori* non recherché, peut présenter des propriétés intéressantes.

Ce manuscrit se conclut par un résumé des principaux résultats des travaux menés lors de cette thèse, ainsi qu'une présentation des perspectives.



# Chapitre I

## État de l'art

### Sommaire

---

<b>I.1</b>	<b>Nitrure de bore</b>	<b>2</b>
I.1.1	Le nitrure de bore parmi les matériaux 2D	2
I.1.2	Le nitrure de bore au sein des hétérostructures de Van der Waals	3
I.1.3	Propriétés du nitrure de bore	4
<b>I.2</b>	<b>Procédés de synthèse de matériaux à faible dimension</b>	<b>6</b>
I.2.1	Méthodes de synthèse de h-BN	6
I.2.2	Synthèse de nitrure de bore par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)	9
I.2.3	Problématique de la source d'azote et de la dissociation de N <sub>2</sub>	11
<b>I.3</b>	<b>Sources Plasma</b>	<b>12</b>
I.3.1	Les plasmas	12
I.3.2	Plasma pour la dissociation de N <sub>2</sub>	13
I.3.3	Micro-décharges à cathode creuse (MHCD)	15
I.3.4	Décharge entretenue par micro cathode (MCSD)	22
<b>I.4</b>	<b>Conclusions</b>	<b>23</b>

---

Ce travail de thèse est centré principalement sur la physique des plasmas, ce quatrième état de la matière où de nombreux aspects de la physique et chimie s'entrechoquent, en faisant un passionnant objet d'étude fondamentale. Le milieu plasma est sujet à un paradoxe étonnant : mystérieux, il est très méconnu du grand public et pratiquement jamais mentionné dans le parcours scolaire classique. Pourtant, il est peu d'objets technologiques du quotidien qui n'ont pas rencontré un plasma durant leur parcours de fabrication.

La figure I.1, qui sera familière à bien des étudiants et enseignants en physique des plasmas, illustre la présence des procédés plasma dans de nombreux objets de tous les jours. Depuis 2008, date à laquelle cette image a été créée, d'autres applications des plasmas ont été plus particulièrement développées : on peut notamment penser à l'essor des plasmas pour la médecine (pour le traitement du cancer et la stérilisation, d'autant plus dans le contexte de la pandémie COVID-19), mais également aux plasmas en interaction avec les liquides pour l'agriculture, la dépollution ou encore la synthèse de nanoparticules [2]. Mais le domaine où les plasmas se sont imposés et sont devenus incontournables, et ce depuis de nombreuses années, est celui de la synthèse et gravure de matériaux pour la microélectronique. Ils permettent le dépôt de matériaux en films minces,



1. Plasma TV
2. Plasma-coated jet turbine blades
3. Plasma-manufactured LEDs in panels
4. Diamondlike plasma CVD eyeglass coating
5. Plasma ion-implanted artificial hip
6. Plasma laser-cut cloth
7. Plasma HID headlamps
8. Plasma-produced H<sub>2</sub> in fuel cell
9. Plasma-aided combustion
10. Plasma muffler
11. Plasma ozone water purification
12. Plasma-deposited LCD screen
13. Plasma-deposited silicon for solar cells
14. Plasma-processed microelectronics
15. Plasma-sterilization in pharmaceutical production
16. Plasma-treated polymers
17. Plasma-treated textiles
18. Plasma-treated heart stent
19. Plasma-deposited diffusion barriers for containers
20. Plasma-sputtered window glazing
21. Compact fluorescent plasma lamp

FIGURE I.1 – Plasma dans la cuisine. Les plasmas et les technologies qu'ils permettent sont présents dans notre vie de tous les jours. TV : Télévision. LED : *Light-Emitting Diode* (Diode émettrice de lumière). CVD : *Chemical Vapor Deposition* (Déposition chimique en phase vapeur). HID : *High-Intensity Discharge* (Décharge haute intensité). H<sub>2</sub> : Hydrogène moléculaire. LCD : *Liquid Crystal Display* (Écran à cristaux liquides) [1].

jusqu'au niveau couche atomique par couche atomique (Atomic Layer Deposition), la gravure sélective et isotrope, pour la fabrication de composants électroniques toujours plus petits.

Dans ce premier chapitre, nous retraçons le chemin de pensée qui amène à l'utilisation des procédés plasmas pour la synthèse de matériaux, en s'intéressant au cas particulier du nitrure de bore (BN). Nous verrons les propriétés qui rendent ce matériau stratégique pour la microélectronique et l'optoélectronique et les difficultés que présente sa synthèse. Nous verrons alors l'intérêt des procédés plasma et en particulier micro-plasmas pour sa production. Enfin, nous présenterons le micro-plasma particulier qui est étudié au cours de cette thèse, à savoir la micro-décharge à cathode creuse, abrégée MHCD pour *Micro Hollow Cathode Discharge*.

## I.1 Nitrure de bore

### I.1.1 Le nitrure de bore parmi les matériaux 2D

La découverte du graphène en 2004 par K.S. Novoselov et A.K. Geim [3] a marqué la naissance du champ de recherche très actif autour des cristaux d'épaisseur atomique, en deux dimensions (2D), qui permettent de faire émerger des propriétés remarquables inexistantes dans des couches plus épaisses. La figure I.2 présente un schéma de la structure du graphène. Les matériaux 2D sont ainsi composés d'une seule couche d'atomes, et toutes les liaisons covalentes sont orientées dans le même plan.

De nombreux matériaux ont ainsi été étudiés sous leur forme 2D au cours des 15 dernières années, présentant une variété de propriétés électroniques et optiques : du graphène conducteur

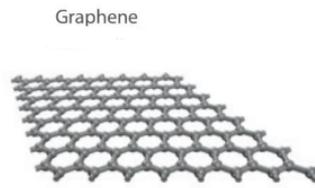


FIGURE I.2 – Schéma de la structure hexagonale du graphène, matériau 2D [4].

parfait, au nitrure de bore hexagonal (h-BN) isolant, en passant par les dichalcogénures de métaux de transition ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ , etc...) à grande largeur de bande interdite (dite *gap* électronique), autour de 2 eV, et plus récemment les xènes, matériaux 2D monoélémentaires dont le plus connu est le graphène (mais aussi silène et ses atomes de Si, borophène de B, tellurène de Te, etc...) [5–7]. Ce type de matériau présente une structure en feuillets, avec dans le plan des liens covalents entre atomes, forts, et des liens inter-plans de type Van der Waals (VdW), faibles. Cette dernière liaison peut être facilement brisée afin d'obtenir un feuillet d'épaisseur atomique. De par leur faible dimension, ces matériaux sont extrêmement sensibles à leur environnement qui modifie fortement leurs propriétés.

### I.1.2 Le nitrure de bore au sein des hétérostructures de Van der Waals

Au delà des propriétés individuelles des matériaux 2D, un champ de recherche s'est aussi développé autour de l'assemblage de différentes couches de matériaux 2D, liées les unes aux autres par les fameuses liaisons Van der Waals inter-plans. En conséquence, ces structures sont nommées hétérostructures de Van der Waals [8] et démontrent des capacités différentes de chacun des matériaux les composant, ouvrant la porte sur la création d'une large variété de matériaux composites dont les propriétés sont en rupture avec les matériaux traditionnels [9].

La figure I.3 présente une sélection de dispositifs pour l'électronique, la spintronique et l'optoélectronique, tous basés sur des hétérostructures de Van der Waals. Parmi elles, on en retrouve plusieurs contenant le nitrure de bore sous sa forme hexagonale, le plus souvent associé au graphène. Par exemple, le premier transistor à effet tunnel est composé de deux électrodes de graphène séparées d'une fine couche ( $\approx 1$  nm) de h-BN [10] et permet de surmonter la limitation intrinsèque des transistors MOSFET (*Metal Oxide Semi-Conductor Field Effect Transistor*) qui empêche de réduire leur tension d'alimentation et de continuer à suivre les prédictions de la loi de Moore, qui prévoit le doublement du nombre de transistors présents sur une puce de microprocesseur tous les deux ans.

Dans le cadre de ces hétérostructures, le nitrure de bore hexagonal est un matériau recherché pour sa structure cristalline très proche de celle du graphène, avec une maille hexagonale dont le paramètre de maille ne diffère de celui du graphène de seulement 1.8 %. Son grand *gap* électronique, 5.9 eV, le rend isolant électriquement ce qui augmente son attractivité comme substrat du graphène. Différents travaux se sont portés sur les propriétés du graphène déposé sur un cristal de h-BN et ont montré que ses propriétés restent préservées [11, 12]. La structure électronique du h-BN perturbe très peu les électrons de conduction du graphène, qui exhibe des valeurs de mobilité électronique plus élevées que sur d'autres substrats, notamment l'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  largement répandu dans l'industrie microélectronique. En dehors de son association au graphène,

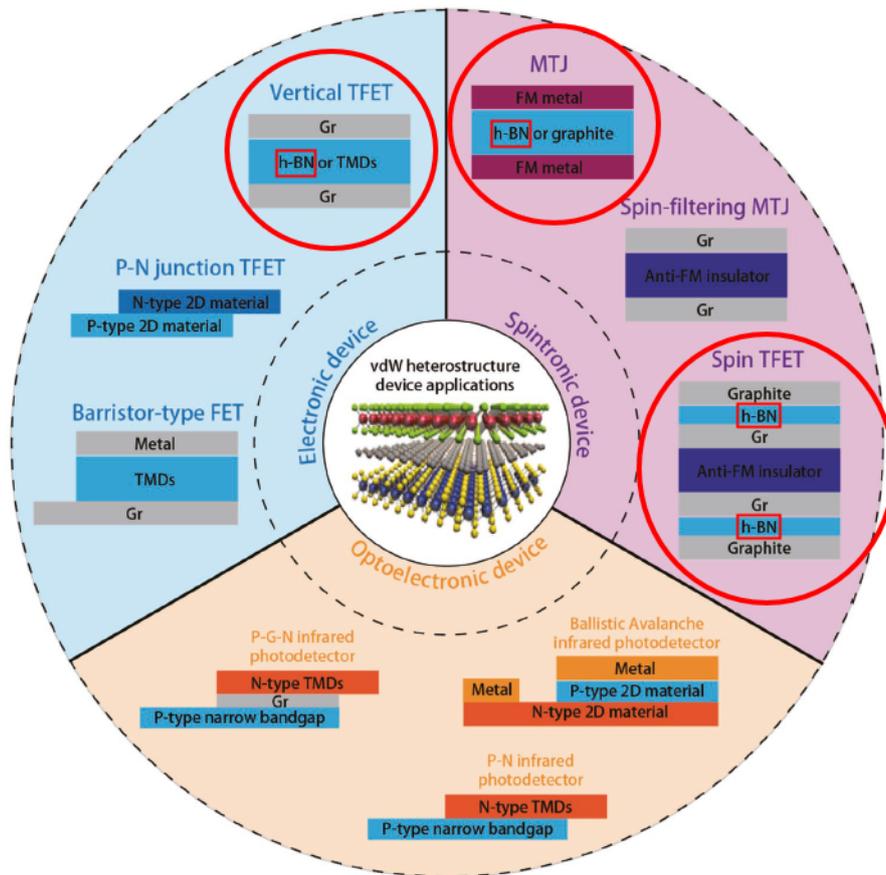


FIGURE I.3 – Divers exemples de dispositifs et applications à base d'hétérostructures de Van der Waals. Les structures où le nitrure de bore hexagonale (h-BN) apparaît sont entourées en rouge. Gr = Graphene, FM = Ferromagnetic, TMD = Transition Metal Dichalcogenides, TFET = Tunneling Field-Effect Transistors, FET = Field-Effect Transistors, MTJ = Magnetic Tunneling Junction [9].

le h-BN est aussi très intéressant en tant que couche de passivation pour des hétérostructures de Van der Waals variées, en protégeant les autres cristaux en leur assurant un environnement contrôlé et bénéfique.

### I.1.3 Propriétés du nitrure de bore

Nous avons vu que le nitrure de bore, en particulier hexagonal, est un matériau très recherché, notamment pour être associé à d'autres matériaux dans les hétérostructures de Van der Waals. Attachons nous maintenant à décrire ses propriétés intrinsèques.

Le nitrure de bore fait partie de la famille des semi-conducteurs III-V, puisqu'il est composé d'atomes de bore (B) de la troisième colonne du tableau périodique et d'azote (N) de la cinquième colonne. Il fût synthétisé pour la première fois en 1842 [13] en utilisant la réaction de l'acide borique et du cyanure de potassium, puis longtemps considéré comme n'existant pas naturellement. Cependant, en 2009, il fut découvert sous forme d'inclusions micrométriques dans des échantillons

de roches tibétaines riches en chrome [14]. Ce BN formé naturellement est nommé qingsongite en l'honneur du géologue chinois Qingsong Fang (1939-2010).

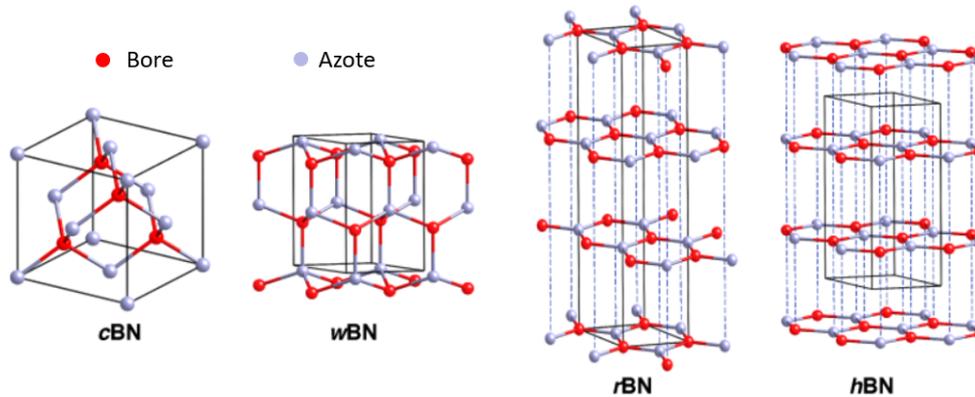


FIGURE I.4 – Différentes structures cristallines du nitrure de bore : cubique (cBN), wurtzite (wBN), rhomboédrique (rBN) et hexagonal (hBN) [15].

Isoélectronique du carbone, le nitrure de bore peut cristalliser dans des structures similaires illustrées sur la figure I.4. Les structures cristallines du BN peuvent être rassemblées en deux catégories selon l'état d'hybridation et donc leur dureté. Une première catégorie, la phase douce, rassemble les formes allotropiques du BN dont la cohésion se fait par des liaisons d'hybridation  $sp^2$ . Elle comprend la forme hexagonale (h-BN), analogue du carbone graphène, qui suscite un fort engouement comme nous en avons discuté dans les sections précédentes, ainsi que la forme rhomboédrique (r-BN), peu étudiée. En cas de présence de nombreux défauts cristallins, on peut également trouver les structures turbostratique (t-BN) et amorphe (a-BN). La seconde catégorie, la phase dure, comprends les formes allotropiques dont la cohésion se fait par des liaisons d'hybridation  $sp^3$ . On y retrouve la forme wurtzite (w-BN), très peu décrite dans la littérature, et la forme cubique (c-BN), analogue du carbone diamant.

Les formes r-BN, w-BN, a-BN et t-BN sont mal connues, peu étudiées et peu documentées dans la littérature. Nous verrons néanmoins, au cours de ce travail de thèse, que leur synthèse et caractérisation restent intéressantes pour les physiciens du solide, dans l'espoir de découvrir des propriétés utiles. Les formes c-BN et h-BN possèdent au contraire une littérature riche autour de leur caractérisation et leurs applications [16, 17]. Dans le cadre de cette thèse, le nitrure de bore hexagonal nous intéresse en particulier, pour son caractère 2D et son intégration dans les hétérostructures de Van der Waals.

Avec sa structure cristalline proche de celle du graphène, il a souvent été surnommé "graphène blanc" de par sa couleur, malgré des propriétés plutôt en opposition avec celles du cristal hexagonal de carbone. La table I.1 fait la comparaison entre les caractéristiques des deux matériaux.

Là où le graphène est conducteur, le h-BN est un semi-conducteur à grand gap électronique, 5.9 eV, le rendant quasiment isolant, avec une tension de claquage de 7 MV/cm. Il est également solide mécaniquement et stable, thermiquement et chimiquement. Comme le graphite, il possède

Propriété	h-BN	Graphène
Couleur	Blanc	Noir
Paramètre de maille (nm)	0.144	0.142
Module d'Young (TPa)	0.81 - 1.3	1.1
Conductivité thermique dans le plan (W/m.K)	400	2600
Gap électronique (eV)	5.9	0
Tension de claquage (MV/cm)	7	conducteur
Température de résistance à l'oxydation à l'air (°C)	950	450

TABLE I.1 – Comparaison des propriétés du h-BN et du graphène [18].

une très bonne conductivité thermique, et son paramètre de maille ne possède que 1.8 % d'écart avec celui du graphène. Ces propriétés en font un substrat idéal pour les technologies à base de graphène, mais également une brique unique pour les hétérostructures de Van der Waals, notamment comme couche de protection et encapsulation des dispositifs.

De telles applications requièrent d'être capable de **synthétiser des films de BN d'épaisseur contrôlée, atomiquement plats et de haute qualité cristalline**. Dans l'optique d'une industrialisation des procédés de fabrications de tels dispositifs, il faut également pouvoir réaliser des dépôts de grande surface, epitaxiés sur les substrats d'intérêt, l'épitaxie référant à la croissance orientée d'un cristal par rapport à un autre.

## I.2 Procédés de synthèse de matériaux à faible dimension

### I.2.1 Méthodes de synthèse de h-BN

De nombreuses méthodes ont été appliquées pour la synthèse de nitrure de bore. Nous en énumérons ici les principales catégories.

#### Synthèse de nitrure de bore massif

Dès les années 80, la synthèse de cristaux de nitrure de bore massif a été rapportée [19], en chauffant un mélange de poudre de silicium (Si) et bore (B) à 1850°C sous atmosphère d'azote. Les cristaux obtenus étaient alors d'environ 2 mm de large dans le plan pour 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Au début des années 2000, Watanabe *et al.* [20] ont synthétisé des cristaux de h-BN de haute qualité grâce à un procédé à haute pression (4.0 - 5.5 GPa) et haute température (1500 - 1750 °C) (HP-HT) et à partir d'un solvant de nitrure de bore et barium ( $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$ ). Les cristaux obtenus mesurent alors jusqu'à 3 mm de côté dans le plan et entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ce procédé domine aujourd'hui largement la production industrielle du nitrure de bore hexagonal, mais des recherches de procédés alternatifs ont continué, avec d'autres solvants [21] ou à pression atmosphérique [22].

## Obtention de cristaux 2D

A partir des cristaux de h-BN massif, il est alors possible d'obtenir des flocons de h-BN de faible épaisseur, comme présenté sur la figure I.5. Li *et al.* [23] ont ainsi réussi à obtenir des flocons de taille millimétrique dans le plan et d'environ 5 nm d'épaisseur, ce qui correspond à une dizaine de couches atomiques. Ces flocons sont obtenus par exfoliation, similaire à la méthode du scotch originellement utilisée pour la mise en évidence du graphène, en posant une goutte de polydiméthylsiloxane (PDMS) sur le cristal de h-BN massif. L'adhérence du h-BN au PDMS étant supérieure à celle du h-BN à lui-même (adhérence de h-BN sur h-BN), une couche de h-BN est alors exfoliée, et il est ensuite possible de la déposer sur un substrat, de SiO<sub>2</sub> par exemple dans l'étude de Li *et al.* [23]. L'inconvénient de cette technique est la difficulté de l'adapter à une échelle industrielle.

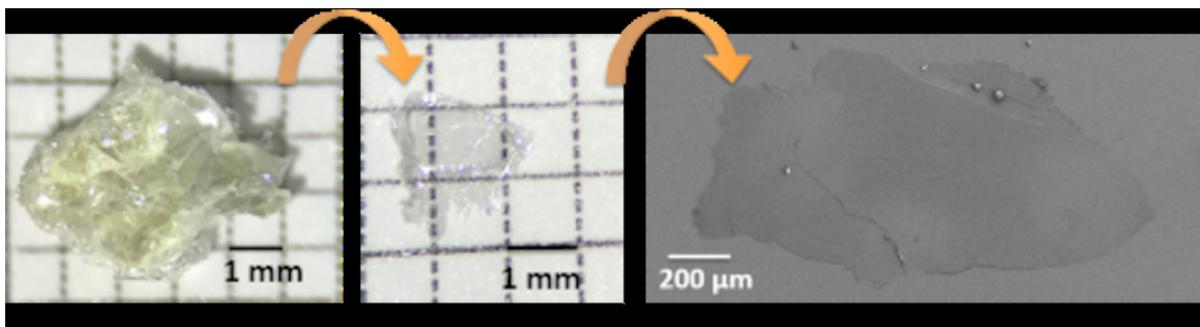


FIGURE I.5 – De gauche à droite, passage d'un cristal de h-BN massif à un flocon de faible épaisseur, ensuite déposé sur un substrat de SiO<sub>2</sub> [23].

A l'échelle industrielle justement, le h-BN est produit sous la forme de poudres micrométriques, à partir de h-BN massif [24]. De telles poudres sont utilisées dans la fabrication de céramiques composites ou comme lubrifiants haute température, mais ne conviennent pas pour la synthèse d'hétérostructures de Van der Waals.

## Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Pour la croissance de larges cristaux 2D de h-BN, les méthodes de dépôt physique en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition*, PVD) ont également été explorées. Dans ce type de technique, le matériau passe d'une phase condensée à une phase vapeur, avant d'être condensé à nouveau sous forme de film mince. L'évaporation de la phase condensée initiale peut se faire par différentes méthodes.

La figure I.6a présente un exemple de réacteur de dépôt où la cible de h-BN est évaporée à l'aide d'un laser pulsé et l'on parle alors de *Pulsed Laser Deposition*. La figure I.6b présente un autre exemple de PVD où une cible de bore solide est pulvérisée grâce à un magnétron. Remarquons ici la première apparition dans ce manuscrit d'un plasma, qui fournit des ions Ar<sup>+</sup> qui sont accélérés par le magnétron vers la cible de bore et permettent d'en arracher les atomes. Ce procédé a lieu sous faible pression ( $1.3 \times 10^{-2}$  mbar), avec une source magnétron de 10 W de puissance et le substrat est chauffé à 850°C, température faible comparée aux procédés décrits précédemment. Ces méthodes montrent du potentiel pour la production à grande échelle de films de h-BN de faible dimension et haute qualité.

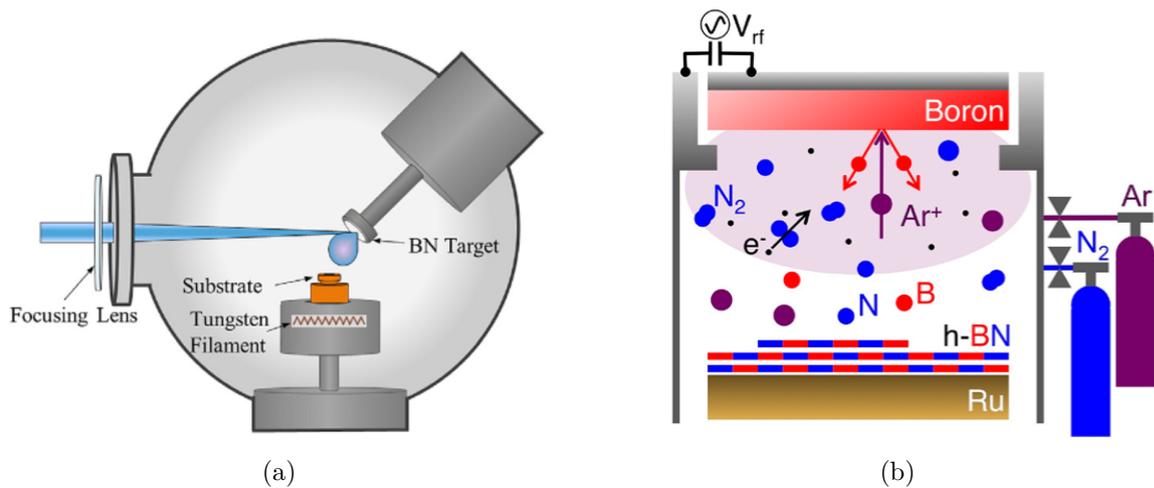


FIGURE I.6 – (a) Schéma de principe d'un dépôt par PLD [25] et (b) schéma de principe d'un dépôt physique en phase vapeur par pulvérisation magnétron sur substrat de ruthénium (Ru) [26].

### Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le type de méthode de synthèse de h-BN le plus répandu reste néanmoins le dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition, CVD*). Un substrat est exposé à une atmosphère composée de un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui vont réagir et se décomposer pour former le matériau désiré à la surface du substrat. La CVD est la méthode la plus prometteuse et la plus étudiée pour la synthèse de cristaux de haute qualité sur de larges surfaces grâce à son caractère versatile. Le grand choix de nature de précurseur gazeux, substrat, pression et température permet le contrôle de l'épaisseur, l'orientation et la morphologie des films de h-BN déposés.



FIGURE I.7 – Schéma de principe d'un réacteur de CVD thermique [27].

Dans les méthodes de CVD classiques, les précurseurs gazeux sont activés thermiquement. La figure I.7 présente un schéma de principe d'un réacteur de dépôt CVD : un substrat est introduit dans une chambre de chauffe en quartz. Le précurseur de bore est introduit en amont et les produits de réactions non désirés sont pompés en aval. La pression dans la chambre est finement contrôlée et peut monter jusqu'à la pression atmosphérique. La température de dépôt doit être suffisamment élevée pour dissocier thermiquement les précurseurs gazeux et se situe typiquement

autour de  $1000^{\circ}\text{C}$  [27]. Ces hautes températures sont problématiques : elles demandent une grande dépense énergétique pour réaliser ce chauffage et limitent les substrats qui peuvent être utilisés. De plus, les méthodes de CVD thermique requièrent généralement un substrat catalytique (en général coûteux) tel que le cuivre (Cu), le nickel (Ni) ou le platine (Pt) [28]. Une autre manière d'activer les précurseurs gazeux est alors de tirer parti de l'état plasma.

### I.2.2 Synthèse de nitrure de bore par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Les variantes des procédés CVD qui utilisent un plasma pour activer les précurseurs gazeux sont appelées dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (*Plasma Enhanced (or Assisted) Chemical Vapor Deposition*, PECVD ou PACVD). **Le plasma permet la décomposition des précurseurs en espèces hautement réactives et la croissance peut avoir lieu à plus faible température qu'en CVD conventionnelle, aussi bas que  $300^{\circ}\text{C}$  [29].** Il est alors possible de synthétiser le h-BN directement sur le substrat d'intérêt et cela ouvre même la possibilité au dépôt sur les architectures de substrat en trois dimensions comme présenté sur la figure I.8.

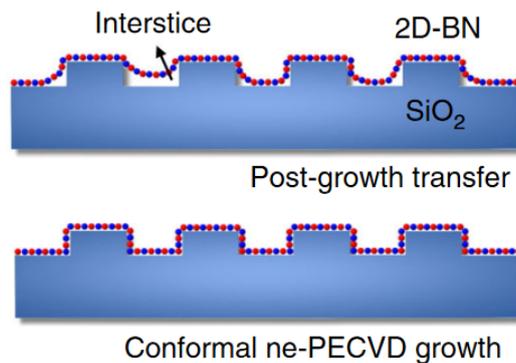


FIGURE I.8 – Schéma illustrant l'intérêt d'une méthode de PECVD pour le dépôt de h-BN sur un substrat structuré, par rapport à une méthode CVD qui nécessiterait un transfert après synthèse [29]. ne-PECVD : near-equilibrium PECVD.

Le foisonnement des procédés PECVD pour la synthèse de nitrure de bore est très conséquent. En effet, à la versatilité des procédés CVD (précurseurs, substrats, pressions, températures) s'ajoute la variété des méthodes de génération du plasma qui peuvent être des sources de tension continue, radio-fréquence, micro-onde ou encore impulsionnelle. Dans la table I.2, nous dressons une liste non exhaustive de différents procédés de dépôt de h-BN par PECVD rapportés dans la littérature.

Les substrats privilégiés sont généralement des semi-conducteurs, puisque, comme discuté précédemment, les méthodes de CVD thermique rencontrent des difficultés sur ce type de substrat non catalytique.

Parmi les précurseurs gazeux les plus couramment utilisés, nous trouvons la borazine ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ), qui permet d'obtenir les deux atomes nécessaires au dépôt, B et N, en un seul précurseur. La borazine est cependant un liquide hautement inflammable, qui est toxique pour l'humain à des

Référence	Substrat	Précurseurs	Plasma	Puissance	Température	Pression
Liu [30]	Si/SiO <sub>2</sub>	BNH <sub>6</sub>	RF	30 W	500°C	1.1 mbar
Abdellaoui [31]	Si Quartz Verre	BH <sub>3</sub> NH(CH <sub>3</sub> )	Micro- onde	500 W	320°C	0.16 mbar
Andùjar [32]	Si Quartz Verre	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /NH <sub>3</sub> B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /N <sub>2</sub>	RF	50 W	300°C	0.6 mbar
Merenkow [33]	Si	B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	RF	50 W	700 °C	0.015 mbar
Carreño [34]	Si	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /N <sub>2</sub>	RF	120 W	200 °C	1.3 mbar
Park [35]	h-BN Pt	B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub>	RF	300 W	1050 °C	0.2 mbar
Zhang [36]	Cu SiO <sub>2</sub> Si	B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	RF	200 W	800 °C	5×10 <sup>-5</sup> mbar
Gay [37]	Si	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /N <sub>2</sub>	Micro- onde	600 W	250 °C	5.4 mbar
<b>Cette thèse</b>	<b>Si/SiO<sub>2</sub></b> <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>BBr<sub>3</sub></b> <b>Ar/N<sub>2</sub></b>	<b>Micro- plasma</b>	<b>1 W</b>	<b>800 °C</b>	<b>1 mbar</b>

TABLE I.2 – Comparaison des conditions de différents procédés de dépôt de h-BN par PECVD. RF = Radio-fréquence.

concentrations de l'ordre du ppb (*Part Per Billion*, partie par milliard). Un autre précurseur plébiscité est la combinaison du diborane (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) et de l'amoniac (NH<sub>3</sub>) qui mène souvent à la création de borazine *in situ*. L'amoniac est également toxique, mais à hauteur de quelques dizaines de ppm (*Part Per Million*, partie par million). Le diborane en revanche est un gaz mortel à 15 ppm. L'azote moléculaire (N<sub>2</sub>) est rarement utilisé, de par la difficulté à le dissocier, comme nous en discuterons dans la section I.2.3, et l'amoniac lui est généralement préféré. Remarquons cependant que la production de l'amoniac passe par la dissociation de N<sub>2</sub>, qui est donc simplement externalisée par rapport au procédé de dépôt. **Dans ces travaux de thèse, nous choisissons donc de relever le défi de la dissociation de N<sub>2</sub> et l'utilisons comme précurseur pour les atomes de N. Pour les atomes de B, nous utilisons le tribromure de bore (BBr<sub>3</sub>) : moins toxique que la borazine (il est toxique au ppm), il est relativement facile à dissocier thermiquement. Il est également liquide dans les conditions standard de température et pression ce qui facilite sa manipulation.**

En terme de source plasma, les plasmas radio-fréquence et micro-onde sont largement privilégiés grâce à leur capacité à créer des grands volumes plasma, permettant ainsi le dépôt sur de grandes surfaces. Ils demandent néanmoins de fortes puissances électriques pour fonctionner, de quelques dizaines à plusieurs centaines de W. **Pour éviter cette grande dépense énergétique, nous nous orientons vers l'utilisation d'un micro-plasma, plasma dont au moins l'une des dimensions est micrométrique, et qui fonctionne avec des puissances de l'ordre du watt mais avec une forte densité volumique de puissance (100 kW.cm<sup>-3</sup>).**

### I.2.3 Problématique de la source d'azote et de la dissociation de $N_2$

Nous l'avons vu et il n'y a rien d'inattendu en cela : synthétiser du nitrure de bore requiert des atomes de bore et des atomes azote. Cela signifie qu'il nous faut trouver des molécules contenant ces atomes, existant naturellement ou faciles à produire, et pour lesquelles il est aisé de briser les liaisons des atomes d'intérêt pour pouvoir les redéposer sous forme de BN. Les atomes de bore sont souvent aisés à trouver, les molécules les contenant étant habituellement fortement réactives. Il n'en est cependant pas de même pour les atomes d'azote.

Au delà de la synthèse de nitrures, l'azote est un élément nécessaire à la vie sur terre, critique pour la société humaine pour son utilisation comme engrais pour l'agriculture [38]. Bien que composant 80% de l'atmosphère terrestre sous la forme d'azote moléculaire  $N_2$ , cette forme inerte ne permet pas son utilisation par les organismes vivants. Il doit alors être converti en molécules réactives, telles que l'ammoniac ou les nitrates. La fixation de l'azote, c'est à dire la dissociation du  $N_2$  pour ensuite lier l'atome d'azote N à n'importe quel autre élément (oxygène, hydrogène, carbone), est ainsi, depuis longtemps et encore aujourd'hui, un défi.

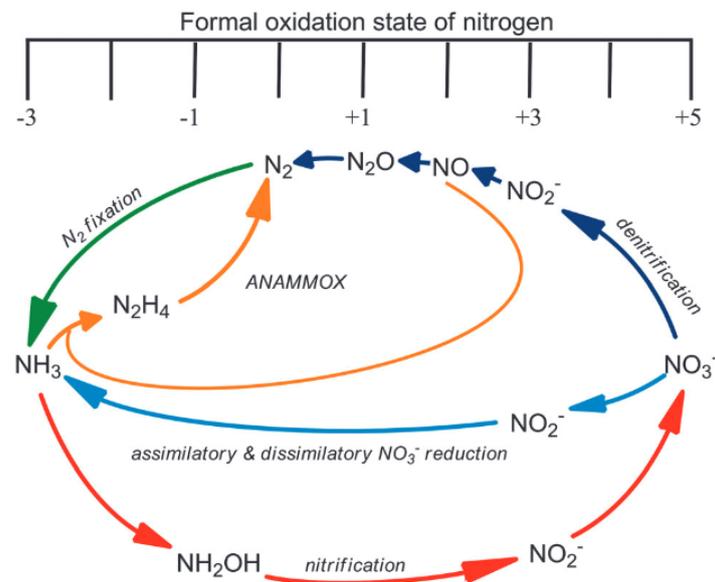


FIGURE I.9 – Schéma illustrant le cycle de l'azote [39].

Le cycle de l'azote, représenté sur la figure I.9, décrit les transformations chimiques dans lesquelles l'azote est présent et commence par la dissociation de  $N_2$ . A nouveau, nous soulignons ici la présence de l'ammoniac ( $NH_3$ ), source d'azote privilégiée pour les procédés de synthèse de nitrure de bore. Cependant, sa production se fait en utilisant le  $N_2$ . En pensant à une analyse globale du cycle de synthèse du BN, on comprend alors l'utilité de chercher à utiliser directement  $N_2$  comme précurseur.

Fortement demandée pour l'agriculture et l'industrie chimique, la fixation de l'azote se fait aujourd'hui à grande échelle grâce au fameux procédé Haber-Bosch, qui permet la production d'ammoniac. Ce procédé requiert des hautes températures (1100 °C) et hautes pressions ( $2 \times 10^7$  mbar) et donc une grande dépense énergétique (0.48 MJ par mole de  $NH_3$  produite), ce qui re-

présente 2% de la consommation d'énergie mondiale et en conséquence l'émission de 300 millions de tonnes de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) par an. Notoirement connu en tant que gaz à effet de serre, les émissions nettes de  $\text{CO}_2$  doivent être réduites à zéro d'ici 2030 pour maintenir le réchauffement climatique global sous la barre des  $1.5^\circ\text{C}$  (ou 2050 pour un réchauffement sous les  $2^\circ\text{C}$ ) [40].

Dans ce contexte, la recherche de méthodes alternatives pour dissocier l'azote est devenue pressante. Pour casser la triple liaison du diazote, de 9.8 eV [41], le plasma s'est alors présenté comme un candidat prometteur.

## I.3 Sources Plasma

### I.3.1 Les plasmas

Le terme "plasma" vient du mot grec " $\pi\lambda\alpha\sigma\mu\alpha$ ", qui signifie "modeler, façonner". Il fût d'abord introduit dans le paysage scientifique par le médecin tchèque Jan Evangelista Purkyně (1787-1869), pour désigner le liquide transparent restant lorsque l'on retire toutes les particules du sang [42]. C'est le physicien et chimiste américain Irving Langmuir (1881-1957) qui le proposa ensuite, dans son célèbre article de 1928, pour désigner "le gaz ionisé contenant des ions et des électrons en nombre égal, tel que la charge d'espace résultante soit très faible", observé dans des décharges électriques à basse pression [43]. C'est la manière dont des ions et électrons sont transportés dans le gaz qui lui a rappelé la manière dont le plasma sanguin transporte les globules rouges et blancs [44]. Le terme a ensuite été utilisé en astrophysique pour désigner les milieux peu denses composés essentiellement de particules chargées.

Ainsi, un plasma est un gaz ionisé, désigné comme le quatrième état de la matière de par sa continuité avec les états solide, liquide et gaz lorsque l'on ajoute de l'énergie. En effet, dans un solide, les atomes sont fortement liés les uns aux autres. Un ajout d'énergie crée les liaisons plus faibles que l'on trouve dans les liquides. De l'énergie supplémentaire brise les liaisons et les atomes sont alors libres, à l'état gazeux. Quand il n'y a plus de liaisons entre atomes à casser, injecter de l'énergie dans le milieu va casser les molécules et séparer les électrons des atomes, produisant des électrons et des ions. Le milieu plasma est quasi-neutre, c'est à dire qu'à l'échelle globale, il contient la même densité d'espèces chargées négativement et d'espèces chargées positivement.

En tant que gaz, les lois de la mécanique des fluides vont s'y appliquer. Mais le mouvement des particules chargées qui le composent est gouverné par les champs électromagnétiques présents, champs créés par la densité de charges d'espace induite par les particules chargées. Ce couplage entre particules chargées et champs électromagnétiques rend la physique des plasmas extrêmement complexe. Par ailleurs, ces espèces chargées sont des molécules et atomes réactifs, qui vont donner au plasma une chimie particulièrement riche. Les particules excitées tendent à se désexciter en émettant de la lumière, et l'optique et la physique quantique entrent alors aussi en jeu. Ce sont tous ces phénomènes entremêlés qui font de la physique des plasmas un sujet d'étude si passionnant.

Les plasmas sont généralement classés en deux catégories, en fonction des températures relatives des ions et des électrons. En effet, les deux types de particules ayant des masses très différentes, d'un facteur 2000 au moins, leurs vitesses de translation peuvent être très différentes et donc leurs températures (qui sont représentative de la vitesse moyenne des particules) aussi. Dans le cas où la température électronique  $T_e$  et la température ionique  $T_i$  sont les mêmes, on

parle de plasma chaud. La température y excède les  $10^6$  K mais peut atteindre plusieurs millions de kelvin. Ces plasmas sont totalement ionisés et à l'équilibre thermodynamique. On y retrouve les plasmas au cœur des étoiles, mais également les plasmas de fusions.

Dans le cas où la température électronique  $T_e$  et la température ionique  $T_i$  sont différentes, on parle de plasma froid. Le terme "froid", vient de la température des neutres du plasma, ou température du gaz  $T_g$ , qui reste proche de la température ambiante (300 - 1000 K) et  $T_i \approx T_g$ . Les électrons sont à des températures bien plus élevées avec  $T_e = 10^4 - 10^5$  K. C'est ce deuxième type de plasma, hors équilibre thermodynamique, qui est utilisé dans le dépôt PECVD et qui sera donc l'objet de ce travail de thèse : il apporte une réactivité chimique importante grâce aux électrons, tout en maintenant des températures de gaz faibles.

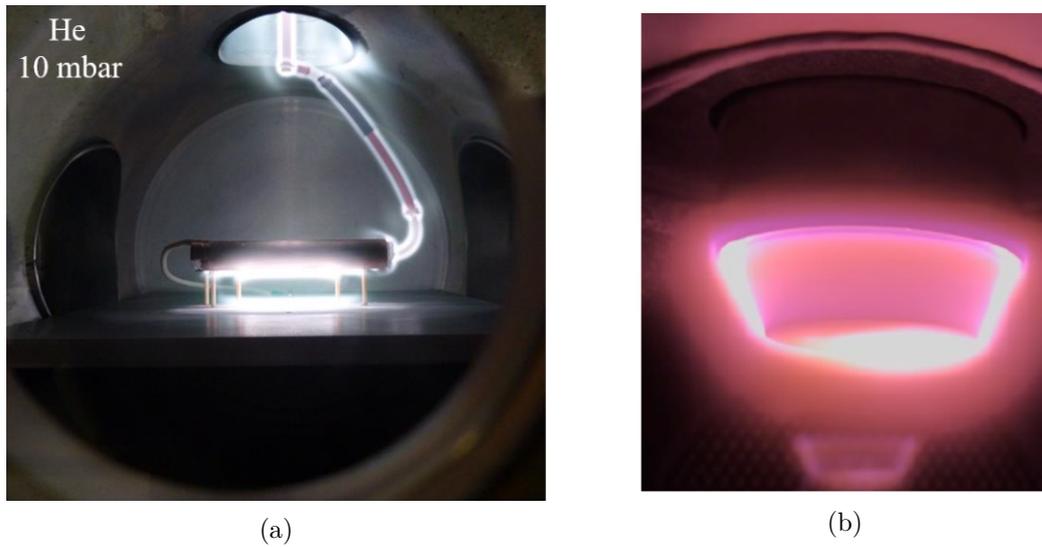


FIGURE I.10 – Photographies de différents plasmas froids typiquement utilisés dans les procédés de dépôt. (a) Plasma radio-fréquence en hélium (He) [45]. (b) Plasma micro-onde en azote ( $N_2$ ) [46].

Le moyen le plus courant d'initier un plasma froid est d'accélérer les quelques électrons libres présents naturellement dans un gaz à l'aide d'un champ électrique, pour qu'ils gagnent l'énergie nécessaire pour ioniser les atomes et molécules neutres. Les sources électriques utilisées ont des fréquences qui varient du courant continu (DC), au domaine micro-onde (GHz), en passant par la radio fréquence (RF, MHz). La figure I.10 présente un exemple de plasma RF (figure I.10a) et un de plasma micro-onde (figure I.10b), privilégiés dans les procédés de dépôts car ils produisent un volume plasma large et homogène. Comme nous l'avons vu dans la section I.2.2, ils demandent cependant une puissance électrique importante et une basse pression pour rester diffus et homogènes.

### I.3.2 Plasma pour la dissociation de $N_2$

La réaction de base de dissociation du  $N_2$  dans un plasma est celle par collision électronique :



dans laquelle une molécule de  $N_2$  est percutée par un électron  $e$  et se divise en deux atomes

d'azote. Seuls les électrons suffisamment énergétiques sont capables de dissocier l'azote moléculaire de cette façon. En effet, tous les électrons dans un plasma ne sont pas à la même température et leur énergie est répartie selon une courbe de probabilité appelée Fonction de Distribution en Énergie des Électrons (FDEE). Ce sont les électrons de la queue la plus énergétique de la FDEE qui font le travail de réactivité.

La réaction I.1 se fait avec une constante cinétique  $k$ , qui augmente avec le champ électrique réduit  $E/N$ , avec  $E$  est le champ électrique (en  $\text{V.m}^{-1}$ ) dans la décharge sur la densité du gaz  $N$  (en  $\text{m}^{-3}$ ). Le champ réduit est habituellement exprimé en Townsend :  $1 \text{ Td} = 10^{-21} \text{ V.m}^{-2}$ . Le taux de réaction de la dissociation  $r_D$  s'exprime alors en fonction de  $k(E/N)$  et des densités des électrons,  $n_e$ , et des molécules de  $N_2$ ,  $n_{N_2}$ , selon l'équation [46] :

$$r_D = k(E/N) \times n_e \times n_{N_2} \quad (\text{I.2})$$

**Pour optimiser la production d'azote atomique, il faut alors chercher à maximiser la pression de fonctionnement du plasma, c'est à dire augmenter  $n_{N_2}$ , mais également maximiser la densité électronique  $n_e$  dans le plasma et le champ réduit  $E/N$ .** Les travaux de modélisation de Popov [47] ont également montré qu'augmenter le champ réduit  $E/N$  permet de diminuer le coût en énergie par atome d'azote produit.

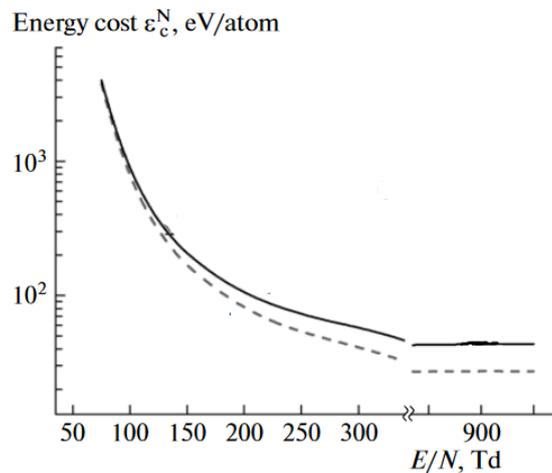


FIGURE I.11 – Coût énergétique de la dissociation par impact électronique des molécules d'azote  $\epsilon_c^N$  en fonction de  $E/N$  [47]. La ligne continue et la ligne en tiret correspondent aux résultats obtenus avec deux ensembles de sections efficaces différents.

La figure I.11 présente le coût énergétique de la dissociation par impact électronique des molécules d'azote  $\epsilon_c^N$  en fonction de  $E/N$ . Pour un champ réduit supérieur à 300 Td, on atteint ainsi la région de haute efficacité énergétique avec  $\epsilon_c^N < 50 \text{ eV/atome}$ .

Si la considération du simple impact électronique permet de commencer à appréhender les mécanismes de dissociation, ces derniers changent selon les conditions de la décharge. Par exemple, à basse pression, la dissociation passe souvent par l'impact électronique avec des états excités des molécules d'azote, dont les états  $N_2(B \ ^3\Pi_g, v \geq 13)$  et  $N_2(C \ ^3\Pi_u, v=1-4)$ , avec  $v$  le niveau vibrationnel. A haute pression, les collisions de ces mêmes états avec les molécules de  $N_2$  deviennent également un chemin de production important. Un champ réduit plus élevé est également favorable à la production de ces états excités de l'azote moléculaire, et donc en définitive à la production

d'azote atomique.

Maximiser à la fois pression (c'est à dire  $n_{N_2}$ ), densité électronique  $n_e$  et champ réduit  $E/N$  est bien entendu difficile et un compromis doit alors être trouvé. Par exemple, les décharges pulsées nanoseconde possèdent des champs réduits supérieurs à 100 Td et fonctionnent à haute pression ( $1 - 10^4$  mbar) mais sur des durées réduites (entre 10 et 50 ns, répété à une fréquence de 30 kHz) [48]. Les micro-plasmas micro-onde travaillent également à pression atmosphérique et avec de hautes densités électroniques, le tout en continu mais avec de faibles champs réduits [49]. En travaillant à basse pression, il est possible de compenser la faible  $n_{N_2}$  grâce à des sources magnétisées qui piègent les électrons et permettent des grandes valeurs de  $n_e$  et  $E/N$ .

Notre groupe propose alors l'utilisation d'une autre source plasma qui représente un bon compromis. Capable de fonctionner à relativement haute pression, entre quelques dizaines de mbar et jusqu'à la pression atmosphérique, elle présente des fortes densités électroniques ( $10^{14}$  cm<sup>-3</sup> [50]) et des champs réduits atteignant les milliers de Townsend [51], le tout en continu. Il s'agit des micro-décharges à cathode creuse.

### I.3.3 Micro-décharges à cathode creuse (MHCD)

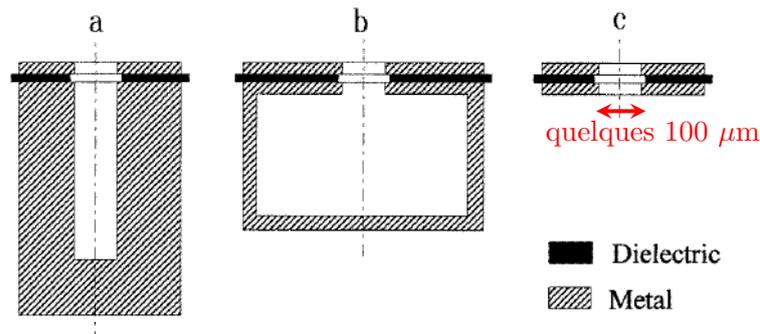


FIGURE I.12 – Différentes géométries de cathode creuse (a) non traversante, (b) à cavité et (c) traversante [52].

Les micro-décharges à cathode creuse (*Micro Hollow Cathode Discharge*, MHCD) sont une géométrie particulière de micro-plasma, introduite pour la première fois par Schoenbach *et al.* en 1996 [53]. Une MHCD est un assemblage composé d'un diélectrique placé entre deux électrodes. Ce "sandwich" est ensuite percé sur toute la longueur d'un trou de diamètre inférieur au millimètre. Différentes variantes existent, représentées sur la figure I.12, selon que le trou soit traversant (I.12c) ou non (I.12a), ou forme une cavité (I.12b).

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes, le fort champ électrique généré dans le trou va allumer un plasma dans ce dernier. La tension appliquée peut aussi bien être continue que pulsée.

### MHCD alimentée par une tension continue (DC)

Les tensions continues utilisées pour l'allumage d'une MHCD sont typiquement de quelques centaines de volts, pour des courants correspondants de quelques milliampères, ce qui correspond donc à une puissance de l'ordre du watt. La MHCD fonctionne alors selon trois régimes différents en fonction de la valeur du courant de décharge.

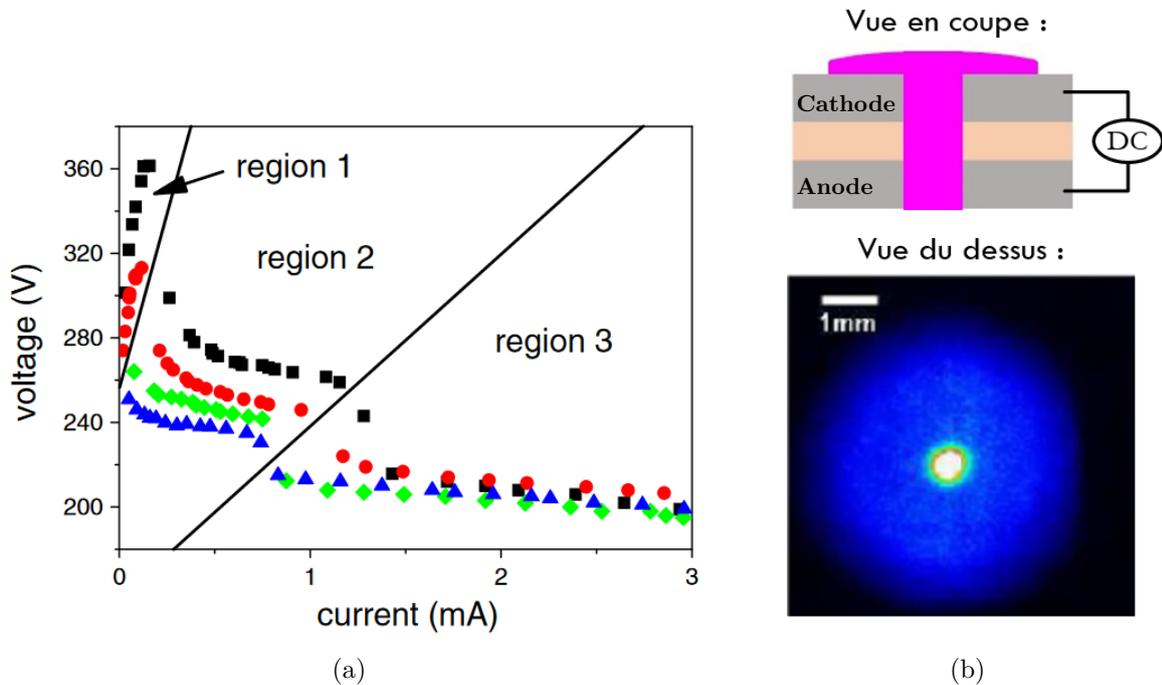


FIGURE I.13 – (a) Caractéristique courant-tension d'une MHCD en argon, pour différentes pressions. Carrés noirs = 53 mbar, cercles rouges = 66 mbar, triangles bleus = 133 mbar, losanges verts = 200 mbar. Diamètre du trou = 200  $\mu\text{m}$  [54]. (b) En haut : Schéma de la forme du plasma (en rose), en régime normal. Les électrodes sont en gris et le diélectrique en beige. En bas : Photographie vue du dessus de l'expansion cathodique [54].

La figure I.13a illustre la caractéristique courant (I) - tension (V) typique d'une MHCD alimentée en continu en argon (Ar), pour différentes pressions. A faible courant (région 1), un plasma faiblement lumineux est généré et confiné à l'intérieur du trou, avec des tensions de décharge élevées. La caractéristique courant-tension est une droite de pente positive, représentative d'un fonctionnement du plasma en régime dit "anormal".

A fort courant (région 3), le plasma s'étend sur la surface extérieure au trou de la cathode, comme schématisé sur la figure I.13b. La partie du plasma en dehors du trou est appelée "expansion cathodique". La partie lumineuse mesure typiquement une centaines de  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et quelques mm de diamètre. Sa surface dépend des conditions de la décharge, notamment de la pression et du courant de décharge. Par exemple, au cours des travaux de thèse de Claudia Lazzaroni, il a été mesuré que, à courant de décharge constant, son diamètre est multiplié par 1.6 lorsque la pression est multipliée par 2. Ce régime de fonctionnement est appelé régime "normal"

et la tension de décharge  $y$  est quasiment constante lorsque le courant augmente.

Enfin, aux courants intermédiaires, la région 2 est un régime de transition entre le régime anormal, plasma confiné dans le trou, et le régime normal, plasma s'étendant en dehors du trou [54].

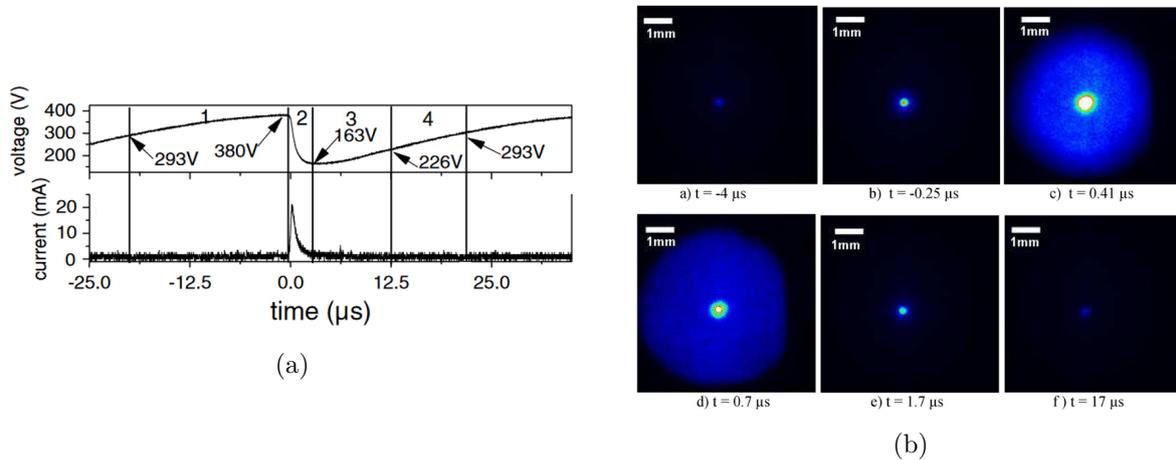


FIGURE I.14 – (a) Évolution temporelle de la tension (en haut) et du courant (en bas) de décharge. (b) Photographies CCD du plasma côté cathodique en différents instants du pulse du courant de décharge [54].

La figure I.14a présente les signaux de courant et tension de décharge lorsque la MHCD fonctionne dans la région 2, tels que mesurés par Aubert *et al.* [54]. Alors que la tension d'alimentation de la MHCD est toujours continue, on observe que les signaux de courant et tension de décharge deviennent pulsés. Les points expérimentaux de la région (région 2) sur la figure I.13a correspondent alors aux valeurs moyennes de courant et tension. A cause de la forme de ces signaux, ce régime est nommé “régime auto-pulsé” (ou *self-pulsing* en anglais). Les images en caméra rapide de la figure I.14b montrent que la plasma oscille alors entre l'intérieur et l'extérieur du trou. La dynamique peut être divisée en plusieurs étapes, telles que numérotées sur la figure I.14a :

1. La tension de décharge augmente et le plasma est confiné dans le trou ( $t = -4 \mu\text{s}$  sur la figure I.14b)
2. Le début du pic de courant s'accompagne d'une chute de la tension de décharge. Le plasma commence à s'étendre en dehors du trou ( $t = -0.25 \mu\text{s}$  sur la figure I.14b). Au maximum du pulse de tension, l'expansion cathodique atteint son diamètre maximal ( $t = 0.7 \mu\text{s}$  sur la figure I.14b).
3. La tension de décharge commence à augmenter à nouveau. Le plasma ne s'étend plus sur la surface cathodique ( $t = 1.7 \mu\text{s}$  sur la figure I.14b). L'émission à l'intérieur du trou diminue progressivement.
4. La tension augmente progressivement jusqu'au pic de tension suivant. L'émission et le courant de décharge sont très faibles et environ constants.

La fréquence d'oscillation du plasma entre l'intérieur et l'extérieur du trou est typiquement de quelques kHz et dépend des conditions de la décharge. La figure I.15a présente l'évolution de la

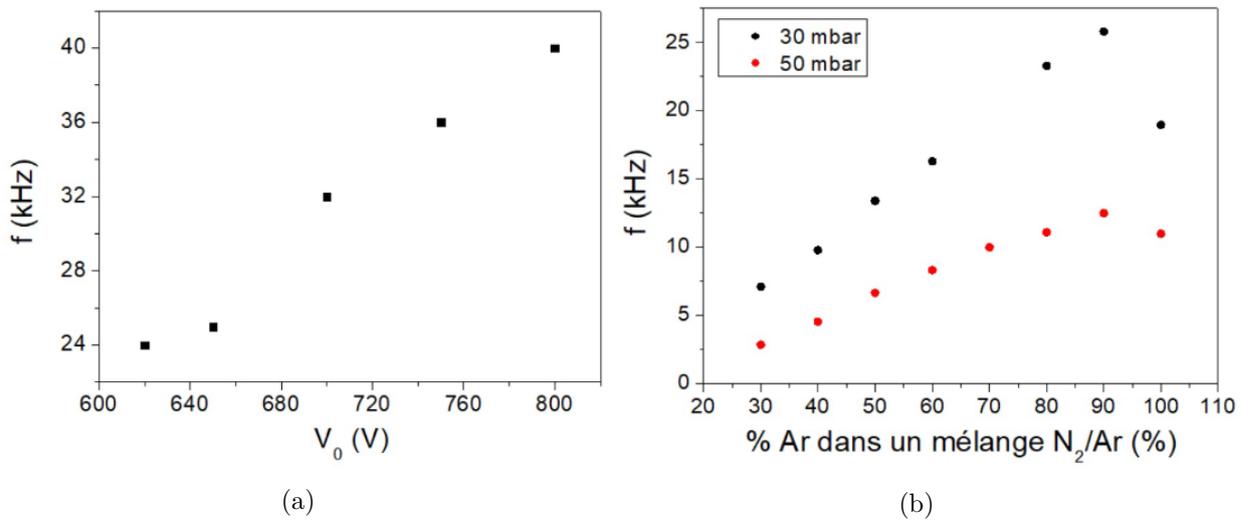


FIGURE I.15 – (a) Fréquence d'oscillation en fonction de la tension d'alimentation pour un mélange 50% Ar/ 50%  $N_2$ , à 40 mbar. (b) Fréquence d'oscillation en fonction de la composition gazeuse, pour différentes pressions : 30 mbar (en noir) et 50 mbar (en rouge).  $V_0 = 570$  V [50].

fréquence d'oscillation en fonction de la tension d'alimentation, tandis que la figure I.15b présente son évolution en fonction du mélange gazeux et de la pression, toutes deux mesurées au cours des travaux de thèse de Salima Kasri [50]. La fréquence d'oscillation augmente avec la tension d'alimentation  $V_0$ , en sortie de l'alimentation DC, et diminue lorsque la pression augmente. On observe qu'elle est plus élevée en argon qu'en azote.

### MHCD alimentée par une alimentation pulsée

Les MHCD peuvent également être alimentées grâce à des tensions pulsées. Il s'agit alors d'imposer une impulsion de tension élevée (plusieurs centaines de volts) sur des temps très courts (quelques centaines de ns). La figure I.16 est un exemple de signaux de tension et de courant obtenus en alimentant une matrice de 7 MHCDs de manière impulsionnelle [50]. La fréquence de répétition est de l'ordre de quelques dizaines de kHz, similaire à la fréquence observée en régime auto-pulsé. Ce type d'alimentation permet d'obtenir des densités électroniques et des champs électriques très élevés au pic de tension. Au cours de l'impulsion de tension, ces grandeurs élevées permettent la production d'espèces excitées selon des mécanismes similaires à ceux mis en jeu en alimentation continue, potentiellement avec des densités plus élevées (ce qui reste cependant à vérifier). En dehors de l'impulsion, seules les espèces à longue durée de vie, dont l'azote atomique fait partie, restent présentes [55].

**Dans le cadre d'une application au dépôt de nitrure de bore, une alimentation pulsée ajoute de nouvelles variables d'ajustement (fréquence, rapport cyclique) pour optimiser la production d'azote.** Grâce à la longue durée de vie de l'azote atomique, une alimentation pulsée pourrait produire des densités moyennées dans le temps plus élevées qu'en régime continu, et ce avec une puissance moyenne plus faible [46]. **Une alimentation pulsée permet également d'allumer de manière stable plusieurs MHCD en parallèle (plusieurs trous**

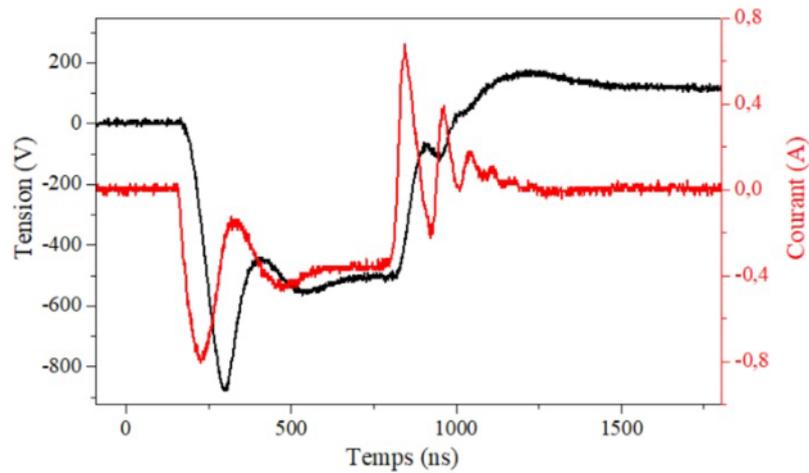


FIGURE I.16 – Signaux électriques de tension (en noir) et courant (en rouge) de 7 MHCDs allumées en parallèle grâce à une alimentation impulsionnelle à transformateur [50].

**dans un même assemblage électrode-diélectrique-électrode), ce qui n'est pas possible avec une alimentation continue.** La figure I.17 démontre ainsi la possibilité d'allumer une matrice de 91 trous simultanément de manière stable et homogène.

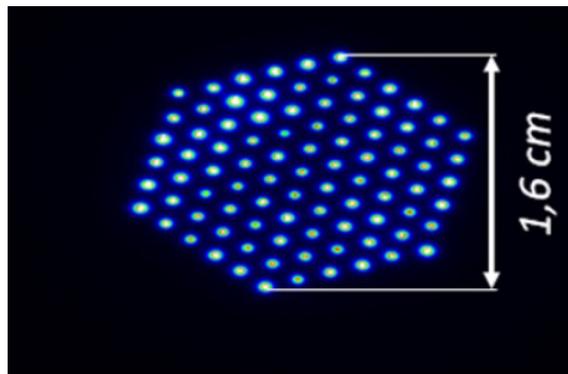


FIGURE I.17 – Image ICCD des plasmas dans une matrice de MHCD de 91 trous en  $N_2$ , allumée grâce à une alimentation pulsée à transformateur [50].

### Caractéristiques de la décharge

La MHCD peut donc s'apparenter à une décharge luminescente DC, pouvant travailler dans le régime normal ou anormal, et avec un régime de transition oscillant entre les deux. Cependant, à cause de la forme particulière des électrodes, la physique impliquée est complexe et singulière. Différents efforts de modélisation en deux dimensions (2D) ont été réalisés au cours des 20 dernières années [56–58]. Ils reposent sur une description fluide des espèces chargées dans l'approximation dérive-diffusion, couplée à l'équation de Poisson et permettent de déterminer la répartition spatiale des paramètres de la décharge (densité électronique, température du gaz, potentiel électrostatique, etc...).

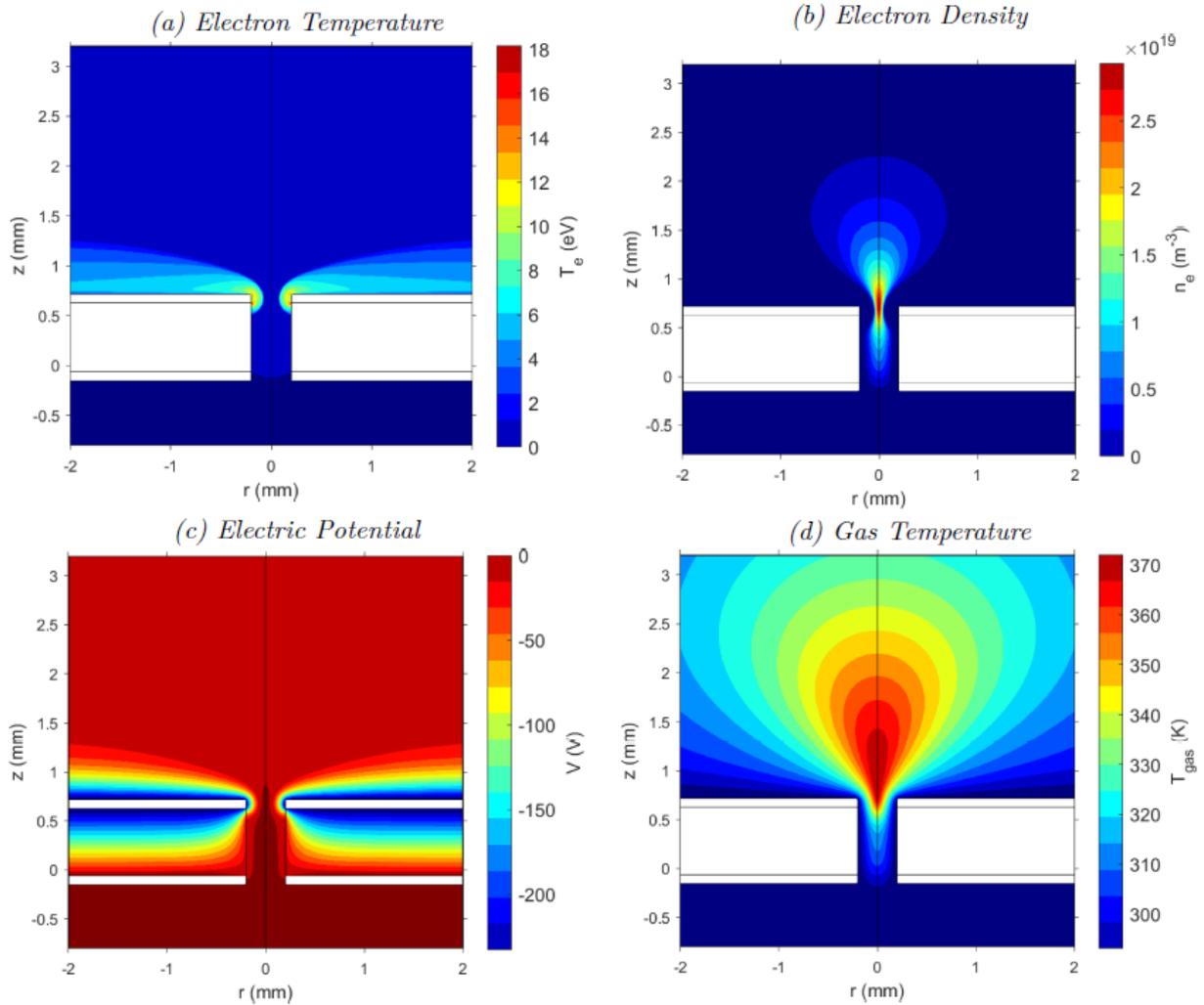


FIGURE I.18 – Répartition spatiale calculée par une simulation fluide 2D de (a) la température électronique, (b) la densité électronique, (c) le potentiel électrostatique et (d) la température du gaz. Pression = 50 mbar, courant de décharge = 2 mA [58].

La figure I.18 présente les résultats des simulations des travaux de thèse de Felicity Y. Lee [58], qui donnent la répartition spatiale de (a) la température électronique, (b) la densité électronique, (c) le potentiel électrostatique et (d) la température du gaz.

On observe que les électrons sont présents majoritairement dans la zone faisant face à la cathode, leur densité étant bien plus faible dans les zones face au diélectrique et à l'anode. Le long de la surface de la cathode, on observe une zone dépourvue d'électrons : il s'agit de la gaine de charge d'espace. Typique des plasmas DC, elle est due à la différence de masse et donc de mobilité entre les ions et les électrons. Il existe alors une différence de potentiel entre la paroi et le corps du plasma et les électrons se trouvent piégés dans le cœur du plasma par la barrière électrostatique que représente la gaine. La quasi-neutralité est alors brisée au sein de la gaine qui est chargée positivement [59]. La gaine de charge d'espace est présente au niveau de l'ensemble des parois,

mais elle est plus importante face à la cathode. L'essentiel de la chute de potentiel a alors lieu dans cette gaine cathodique, ce qui y crée un champ réduit  $E/N$  extrêmement élevé (quelques kTd) [51]. La température du gaz reste proche de la température ambiante dans l'ensemble du plasma, et son profil est très différent de celui de la température électronique, ce qui confirme le caractère "froid" et hors équilibre thermodynamique de la MHCD.

Ces simulations 2D raffinées nous permettent d'établir une description simplifiée de la structure du plasma dans la MHCD, en régime normal, présentée sur la figure I.19.

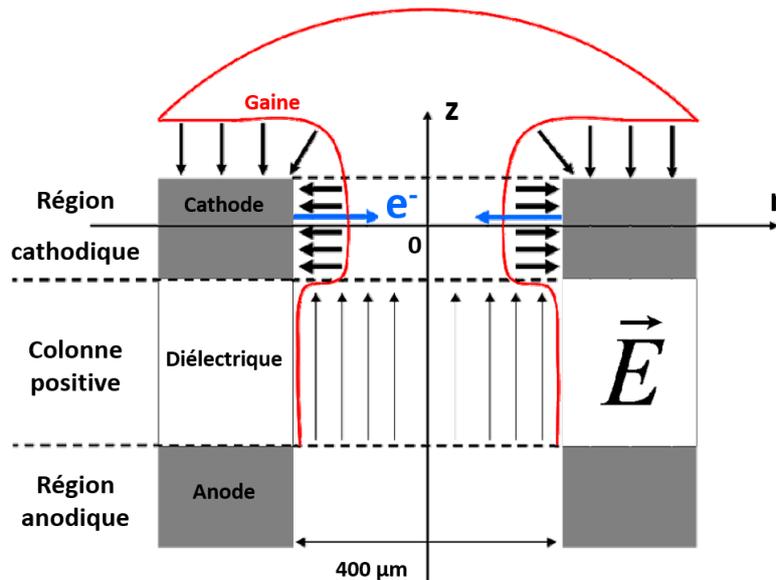


FIGURE I.19 – Décomposition de la MHCD en trois régions distinctes : région cathodique, région faisant face au diélectrique et région anodique. Les lignes de champ électrique schématiques sont tracées grâce à des flèches noires [51].

La MHCD est découpée en trois régions : la région cathodique, la région faisant face au diélectrique et la région anodique. Les régions anodique et face au diélectrique présentent des propriétés similaires, avec une gaine réduite et un champ électrique peu intense. La région cathodique possède une gaine beaucoup plus importante. Le champ électrique y est intense et orienté radialement (axe  $\vec{r}$  sur la figure I.19). Il a été montré que la plus grande partie de l'ionisation dans la MHCD a lieu au sein de cette région cathodique, où la majorité de la puissance électrique est déposée dans le plasma.

Il a également été montré que la MHCD délivre des densités électroniques de l'ordre de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  en régime normal, et jusqu'à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  lors du pic de courant dans le régime auto-pulsé [50, 60]. Il est également possible d'obtenir un plasma stable jusqu'à la pression atmosphérique. Enfin, le champ électrique dans la gaine cathodique atteint le kTd. L'ensemble de ces propriétés en font une candidate idéale pour dissocier le  $\text{N}_2$ . Dans cette thèse, nous avons choisi de travailler non pas en  $\text{N}_2$  pur, mais dans un mélange d'argon (Ar) et de  $\text{N}_2$  en proportions variables. En effet, l'argon produit des espèces métastables  $\text{Ar}^m$  ( $^3\text{P}_2$  dit  $1s_5$  dans la notation de Paschen et  $^3\text{P}_0$  dit  $1s_3$ ) dont l'énergie (11.55 eV et 11.72 eV,

respectivement [61]) pourrait être suffisante pour casser la triple liaison du  $N_2$  (9.8 eV) et ainsi contribuer à la production d'azote atomique.

La MHCD apparaît alors comme une source plasma très prometteuse pour la dissociation de  $N_2$ , la production d'azote atomique et la synthèse de nitrure de bore. Il y a néanmoins un inconvénient : sa taille. En effet, le plasma est confiné dans un trou de quelques centaines de microns de diamètre, alors que nous visons des dépôts sur des surfaces importantes. Heureusement, plusieurs possibilités existent pour augmenter le volume plasma de la MHCD, que nous allons décrire ci-dessous.

### I.3.4 Décharge entretenue par micro cathode (MCSD)

Nous avons déjà vu que l'utilisation d'une alimentation pulsée permet d'allumer une matrice de trous, ce qui ouvre la possibilité de couvrir une surface de dépôt plus importante. Une autre méthode est l'utilisation d'une décharge entretenue par micro-cathode (*Micro Cathode Sustained Discharge*, Décharge entretenue par micro-cathode), dite MCSD.

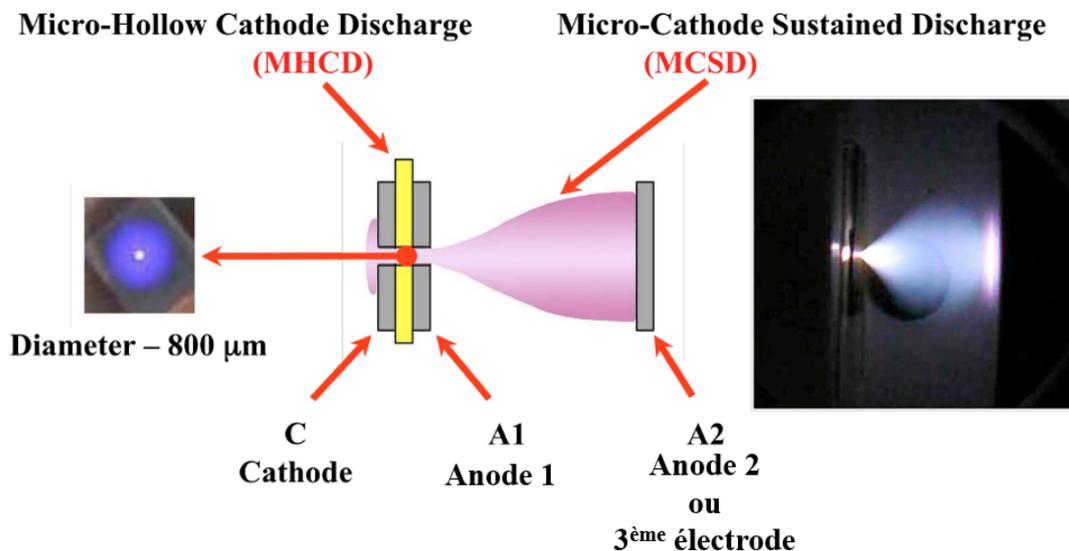


FIGURE I.20 – Schéma du plasma créé dans une MCSD. A gauche, une photographie de l'expansion du plasma sur la surface de la cathode de la MHCD. A droite, une image de la décharge MCSD créée entre l'anode de la MHCD (A1) et la troisième électrode (A2) [62].

Représentée sur la figure I.20, une MCSD est composée d'une MHCD et d'une troisième électrode (Anode A2) placée en face de l'anode de la MHCD (Anode A1) et qui étire le plasma depuis le trou jusqu'à la surface de A2. Proposée pour la première fois par Stark *et al.* [63], cette configuration permet d'augmenter le volume de la décharge lumineuse de quelques  $mm^3$  dans la MHCD à plusieurs  $cm^3$  dans la MCSD. Ce large plasma est extrêmement stable, grâce à la stabilité de la MHCD sur une large gamme de pressions.

La MCSD n'est pas une décharge auto-entretenu mais plutôt une colonne positive qui s'établit entre la cathode de la MHCD et la troisième électrode (ou deuxième anode) [64]. Le champ électrique et la température du gaz y sont faibles, comme dans une colonne positive. Pour allumer

la MCSD, la tension appliquée à la troisième électrode doit être suffisante pour générer un champ électrique d'amplitude similaire à celui existant dans la MHCD. Cela est généralement possible avec des tensions relativement basses, de quelques centaines de volts. L'allumage de la MCSD est abrupt : lorsque le champ électrique devient suffisamment important, les électrons sont détournés de l'anode A1 et redirigés vers la troisième électrode. La tension de décharge de la MHCD chute alors brutalement.

Les densités électroniques dans la MCSD ont été mesurées [63] et modélisées [64] et peuvent atteindre  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  et des valeurs de champs réduits de l'ordre de quelques dizaines de Td. Ainsi, la MCSD ne semble pas capable de dissocier le  $\text{N}_2$ . En revanche, **en association avec la MHCD, cette dernière pourrait permettre la dissociation efficace de  $\text{N}_2$  dans un volume réduit, tandis que la MCSD permettrait de transporter les atomes produits pour couvrir une grande surface de dépôt.**

## I.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons découvert les propriétés du nitrure de bore, qui en font un matériau très demandé pour des applications en électronique et optoélectronique. Ces applications requièrent des dépôts de haute qualité cristalline sur des surfaces importantes.

La synthèse de matériaux 2D tels que le nitrure de bore hexagonal peut se faire *via* différents types de procédés. Les procédés par PECVD suscitent un intérêt particulier de par leur capacité à contrôler avec précision les propriétés des films déposés, sur de larges surfaces, à température relativement faible et sans nécessité d'utiliser des substrats catalyseurs. Ce travail de thèse s'inscrit ainsi dans l'optimisation d'un tel procédé.

Différents choix sont alors à faire pour concevoir et développer un procédé de dépôt par PECVD.

Le premier concerne les précurseurs gazeux. Pour apporter les atomes de bore, nous choisissons d'utiliser le tribromure de bore ( $\text{BBr}_3$ ) pour sa toxicité moindre par rapport aux autres précurseurs de bore disponibles et sa facilité de dissociation thermique. Liquide dans les conditions normales de température et pression, il est également plus facile à manipuler. Pour apporter les atomes d'azote, nous choisissons d'utiliser l'azote moléculaire  $\text{N}_2$ . Ce choix nous permet d'éviter d'externaliser la fixation de l'azote, ce qui serait le cas si nous utilisions l'ammoniac par exemple. En effet, la production d'ammoniac nécessite de dissocier le  $\text{N}_2$ , ce qui est fait par des procédés très coûteux énergétiquement.

Le deuxième choix concerne la source plasma utilisée. Pour pouvoir dissocier efficacement  $\text{N}_2$ , il nous faut une source capable de travailler à pression élevée, qui produit des hautes densités électroniques et des champs électriques réduits importants. Un bon compromis est trouvé avec les MHCDs. Ce type particulier de micro-plasma fonctionne jusqu'à la pression atmosphérique, délivre des densités électroniques de l'ordre de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  en régime normal, et jusqu'à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  lors du pic de courant dans le régime auto-pulsé et un champ électrique dans la gaine cathodique qui atteint le kTd. Pour favoriser la production d'azote atomique, nous choisissons de ne pas travailler avec une décharge en  $\text{N}_2$  pur, mais dans un mélange d'argon et d'azote car les états métastables de l'argon possèdent des énergies ( $\approx 11 \text{ eV}$ ) qui pourraient être suffisantes pour casser la triple

liaison du  $N_2$  (9.8 eV).

Enfin, si la MHCD semble prometteuse pour la dissociation de l'azote, son volume plasma réduit ne permet pas le dépôt de nitrure de bore sur de grandes surfaces. L'ajout d'une troisième électrode en face de la MHCD permet alors de passer dans la configuration MCSD et d'obtenir un volume plasma bien supérieur.

Les objectifs de cette thèse se dessinent alors. Il nous faut :

- **Caractériser avec précision la MHCD en mélange Ar/ $N_2$  pour évaluer la densité d'azote atomique qu'elle est capable de produire.** Une étude paramétrique permettra de déterminer les conditions de décharge qui optimisent la production d'azote atomique mais également, d'un point de vue fondamental, de comprendre les processus qui mènent à la dissociation du  $N_2$  dans ce type de décharge.
- **Étudier l'expansion du volume plasma pour vérifier que les méthodes proposées permettent effectivement de produire une densité d'azote atomique homogène sur une grande surface.** Il nous faut également déterminer comment le passage en configuration MCSD affecte la MHCD et la production d'azote atomique en son sein.
- **Synthétiser des films de nitrure de bore et les caractériser pour en déterminer la qualité cristalline.** Il nous faudra alors modifier les paramètres du dépôt pour comprendre lesquels impactent les propriétés du matériau déposé, et vérifier si les comportements identifiés dans le plasma se reflètent dans la qualité des films.

# Chapitre II

## Dispositifs expérimentaux

### Sommaire

---

<b>II.1 Réacteurs</b> . . . . .	<b>26</b>
II.1.1 Réacteur de diagnostic plasma . . . . .	26
II.1.2 Réacteur de dépôt . . . . .	27
<b>II.2 Diagnostics plasma</b> . . . . .	<b>30</b>
II.2.1 Diagnostics optiques : techniques de spectroscopie . . . . .	31
II.2.2 Fluorescence induite par absorption de deux photons laser (TALIF) . . . . .	33
II.2.3 Spectroscopie d'absorption haute résolution à transformée de Fourier dans l'UV lointain . . . . .	41
II.2.4 Spectroscopie d'absorption avec une diode laser accordable en longueur d'onde (TDLAS) . . . . .	47
II.2.5 Spectroscopie d'émission optique (OES) . . . . .	50
<b>II.3 Caractérisations de matériaux</b> . . . . .	<b>53</b>
II.3.1 Spectroscopie Raman . . . . .	53
II.3.2 Microscopie à force atomique (AFM) . . . . .	54
II.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) et microsonde de Castaing (EPMA) . . . . .	54
II.3.4 Microscopie électronique en transmission (MET) et spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) . . . . .	55
<b>II.4 Conclusions</b> . . . . .	<b>56</b>

---

Dans ce chapitre, nous présentons les deux réacteurs étudiés dans le cadre de cette thèse, ainsi que les diagnostics plasma et les outils de caractérisation des matériaux utilisés. Deux réacteurs ont été étudiés : un réacteur de diagnostic plasma, dédié à l'étude fondamentale de la MHCD et un réacteur de dépôt, pour l'optimisation de la croissance des films de nitrure de bore. La première section de ce chapitre présentera les deux réacteurs. La deuxième section présentera les différents diagnostics plasma mis en place, et la troisième section les diagnostics utilisés pour la caractérisation des films déposés.

## II.1 Réacteurs

### II.1.1 Réacteur de diagnostic plasma

Ce premier réacteur a été conçu pour l'étude fondamentale de la MHCD alimentée en régime continu (DC), *via* des diagnostics optiques et électriques complémentaires. La source plasma utilisée dans ce réacteur est présentée à la figure II.1.

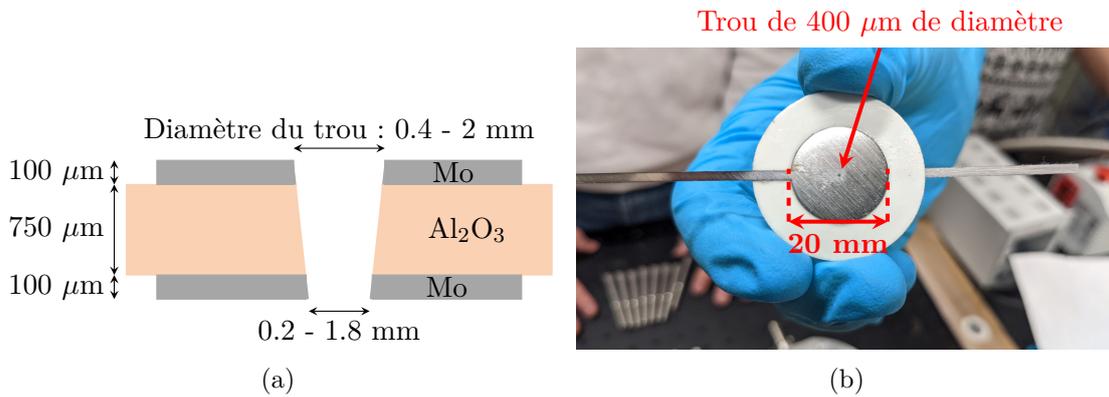


FIGURE II.1 – (a) Schéma en coupe de la MHCD étudiée dans le réacteur plasma. (b) Photographie et dimension d'une MHCD, vue de dessus.

La MHCD est composée de deux électrodes en molybdène (Mo) de 100 μm d'épaisseur et d'une couche diélectrique en alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 750 μm d'épaisseur. Les électrodes sont collées sur le diélectrique à l'aide d'une colle époxy (Cyanoacrylate CT203) résistante jusqu'à 120°C. Cette colle est choisie très fluide afin d'éviter la présence de bulles entre les électrodes et l'alumine, où des décharges parasites pourraient se produire. La MHCD est circulaire, avec des électrodes de 20 mm de diamètre.

La découpe de l'alumine et du molybdène, ainsi que le perçage du trou de la MHCD, sont réalisés au laboratoire LPGP (Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas - Université Paris Saclay), à l'aide d'un laser de marquage (LEM2 - Laser Cheval). L'utilisation de ce laser donne un trou de diamètre inhomogène, conique, avec un petit diamètre environ 200 μm plus petit que le grand diamètre. Différentes tailles de trou ont été utilisées. **Dans la suite, le diamètre du trou indiqué correspond au diamètre du grand côté du trou** : par exemple, pour un trou de 200 μm d'un côté et 400 μm de l'autre, nous indiquerons un diamètre du trou de 400 μm.

Cette MHCD est placée dans le réacteur schématisé figure II.2. Il s'agit d'une enceinte métallique étanche, de 10 cm de diamètre intérieur, divisée en deux chambres. A l'interface entre celles-ci, un porte-MHCD en téflon maintient la MHCD en place et assure l'étanchéité entre les deux chambres, qui ne communiquent que par le trou de la MHCD, sauf dans la configuration de la figure II.2a où un tombac permet d'homogénéiser la pression entre les deux chambres.

La MHCD est alimentée électriquement par une alimentation DC négative (-2 kV). La haute tension négative est appliquée à la cathode *via* une résistance de ballast  $R_b$ , de 480 kΩ, qui permet de limiter le courant et ainsi éviter le passage à l'arc. Une sonde de tension placée après la résistance de ballast permet de mesurer la tension de décharge  $V_d$ . L'anode est à la masse, une faible résistance  $R_m$  de 180 Ω étant utilisée pour la mesure du courant de décharge  $I_d$ , *via* la me-

sure de  $V_I$ . Un mélange Ar/N<sub>2</sub>, en proportions variables, est injecté à l'aide de deux débitmètres (Brooks instrument, 200 sccm) dans la chambre cathodique. Le débit total injecté dépend de la configuration et des pressions souhaitées dans chaque chambre, et sera indiqué dans les conditions plasma pour chaque mesure. Le pompage s'effectue par la chambre anodique grâce à une pompe à palettes (Pfeiffer Vacuum, Uno 6).

Le réacteur est conçu de manière modulaire, de sorte à pouvoir fonctionner selon 3 configurations.

La première (figure II.2a) est la configuration MHCD usuelle : les deux chambres sont reliées *via* un tombac, de sorte à être à la même pression  $P$ . Cette première configuration est étudiée au chapitre IV. Les deux autres configurations permettent d'étendre le volume du plasma, dans l'objectif d'un dépôt de nitrure sur grande surface.

Dans la deuxième configuration (figure II.2b), le tombac est fermé par une vanne, de sorte à créer un différentiel de pression entre les deux chambres, ce qui induit un jet plasma. La chambre cathodique est à "haute pression"  $P_1$  (entre 30 et 70 mbar) tandis que la chambre anodique est à "basse pression"  $P_2$  (entre 1 et 10 mbar).

Dans la dernière configuration, une troisième électrode est insérée dans le réacteur, qui fonctionne comme une deuxième anode. C'est la configuration MCSD (figure II.2c), où la MHCD agit comme un réservoir d'électrons, ce qui facilite l'allumage d'une décharge secondaire jusqu'à la deuxième anode. Cette dernière, qui simule le fonctionnement du porte-substrat polarisé du réacteur de dépôt (cf section II.1.2), est alimentée par une deuxième alimentation DC, positive de 1 kV. Nous notons  $V_{3E}$  la tension appliquée à la troisième électrode. Remarquons qu'il est également possible de travailler dans les deux premières configurations mais avec la troisième électrode en place dans le réacteur et reliée à la masse. Dans ce cas, le plasma n'est pas étendu jusqu'à la troisième électrode.

### II.1.2 Réacteur de dépôt

Ce deuxième réacteur, développé au cours de la thèse de Salima Kasri [50] et qui a été modifié depuis, est destiné au dépôt de nitrure de bore, à la fois en couches minces (en visant ultimement la mono-couche atomique) ou plus épaisses (quelques centaines de nanomètres d'épaisseur). Un schéma est présenté à la figure II.3.

Comme le réacteur dédié aux diagnostics plasma, le réacteur de dépôt est composé de deux chambres séparées par la MHCD, les deux chambres étant étanches l'une par rapport à l'autre, ne communiquant que par le trou de la MHCD. Un différentiel de pression existe donc entre la chambre supérieure, à haute pression (30-70 mbar) et la chambre inférieure, à basse pression (0.5-1 mbar), qui est la chambre où le dépôt a lieu.

Le pompage se fait à la fois par la chambre supérieure et par la chambre inférieure, permettant de régler indépendamment la pression dans chacune des chambres. En effet, devant chaque pompe, une vanne manuelle permet de régler le débit de pompage et donc la pression. La chambre inférieure est équipée de deux pompes : une pompe primaire, utilisée durant le procédé de dépôt et une pompe turbo-moléculaire, utilisée après la mise à l'air du réacteur, pour éviter la présence

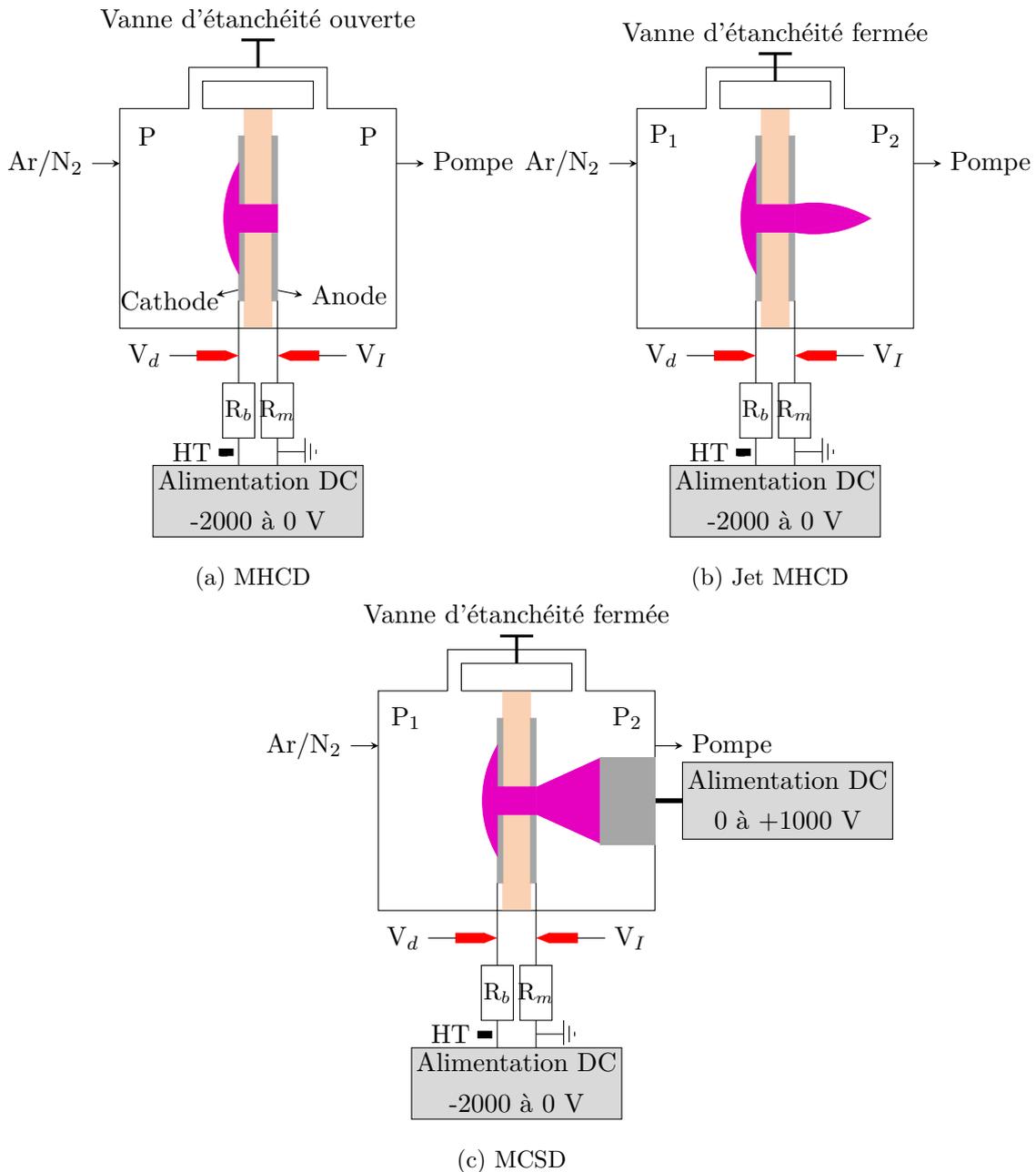


FIGURE II.2 – Schéma du réacteur de diagnostic plasma (a) dans la configuration MHCD, (b) dans la configuration Jet MHCD et (c) dans la configuration MCSD.  $R_b = 480 \text{ k}\Omega$ ,  $R_m = 180 \text{ }\Omega$ , HT = Haute Tension. La cathode est à gauche, où la haute tension négative est appliquée et l'anode est à droite, à la masse.

d'impuretés, notamment d'oxygène qui est une source potentielle d'acide borique.

Le précurseur d'azote est un mélange de 50% d'Ar et 50% de N<sub>2</sub>, qui est injecté dans la chambre supérieure et passe à travers le trou de la MHCD, créant ainsi un jet. Le précurseur de

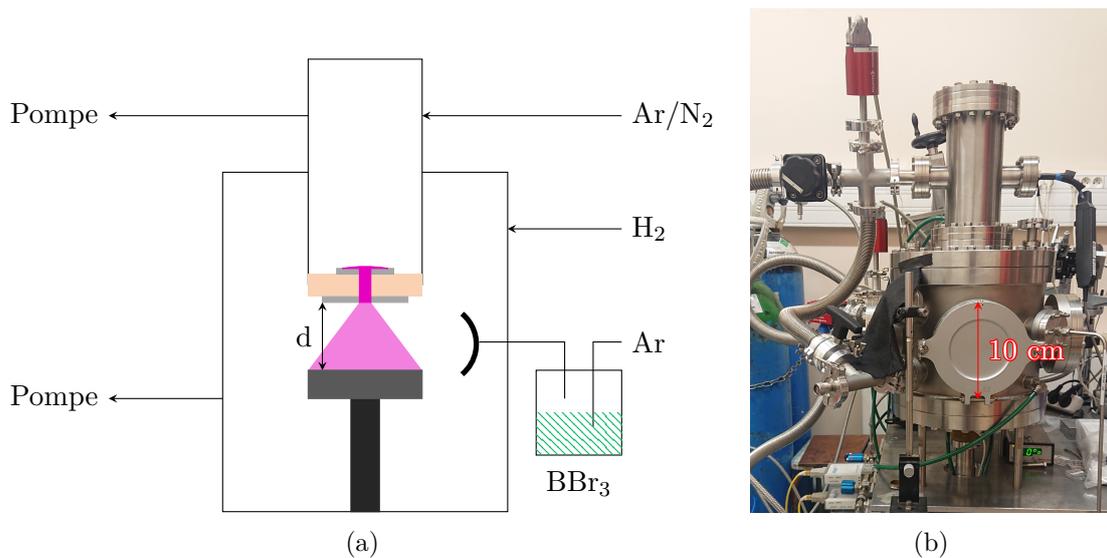


FIGURE II.3 – (a) Schéma du réacteur de dépôt de nitrure de bore.  $d$  est la distance entre la MHCD et le substrat. (b) Photographie du réacteur de dépôt.

bore est le tribromure de bore ( $\text{BBr}_3$ ), liquide dans les conditions standard de température et de pression. Il est injecté dans le réacteur sous forme de vapeur à l'aide d'un bulleur avec un flux d'Ar. La quantité de  $\text{BBr}_3$  injectée est typiquement de quelques  $\mu\text{mol}/\text{min}$  et peut être variée en changeant le débit d'Ar dans le bulleur. Le choix fait pour les précurseurs implique qu'il n'y a pas d'hydrogène injecté dans le réacteur de dépôt, alors que les précurseurs utilisés dans la littérature en contiennent toujours. Une ligne de gaz est ajoutée pour pouvoir injecter de l'hydrogène moléculaire dans la chambre de dépôt et étudier son influence sur les films déposés.

Un porte-substrat en molybdène est présent dans la chambre de dépôt et la distance  $d$  entre la MHCD et le porte-substrat peut être variée. À l'intérieur du porte-substrat, une résistance en graphite permet de chauffer le substrat (entre  $300$  et  $950^\circ\text{C}$ ), dont la température est contrôlée par un pyromètre bichromatique. Le porte-substrat est connecté à une alimentation DC positive, afin de travailler en configuration MCSO en étendant le plasma sur l'intégralité de la surface du substrat. Le porte-substrat peut accueillir des substrats de maximum 2 pouces ( $\approx 5$  cm) de diamètre. Des substrats de silicium (Si) d'orientation (100) et de saphir (0001) ont été utilisés. En terme de structure cristallographique et paramètre de maille, le substrat de croissance idéal pour le h-BN est le nickel (Ni) (111) [65] mais ce dernier est très cher et son utilisation est prématurée à ce stade de l'étude. C'est pourquoi nous nous sommes reportés sur le choix du Si (100) et du saphir (0001), économiques et disponibles, sur lesquelles la croissance de films de h-BN a déjà été rapportée [66].

La MHCD utilisée dans le réacteur de dépôt est légèrement différente de celle utilisée dans le réacteur plasma. Une photographie de la face cathodique de la MHCD est présentée à la figure II.4. La cathode a un diamètre de 20 mm, tandis que l'anode a un diamètre de 35 mm. Les électrodes et l'alumine sont découpées grâce à une découpeuse à eau, simple d'utilisation et disponible au LSPM, mais qui crée des irrégularités sur les bords des électrodes. La colle utilisée est une colle céramique à base d'alumine, résistante jusqu'à  $1650^\circ\text{C}$  afin de pouvoir supporter la chaleur du porte substrat.

L'usage de cette colle permet également d'éviter les impuretés de carbone qui pourraient provenir d'une colle epoxy. Le perçage du trou est ensuite réalisé à l'aide d'un micro-forêt en carbure et d'une solution diamantée avec des grains de 1 à 6  $\mu\text{m}$ , le trou est donc cylindrique. A cause des irrégularités sur le bord des électrodes causées par la méthode de découpe, et contrairement à la MHCD utilisée dans le réacteur de diagnostic plasma (figure II.1b), un isolant doit être ajouté sur le pourtour de la cathode, afin d'éviter l'allumage de plasmas parasites. La présence de cet isolant et la dimension réduite de la cathode implique que la variation de la surface de l'expansion cathodique est limitée et ne se fait pas librement.

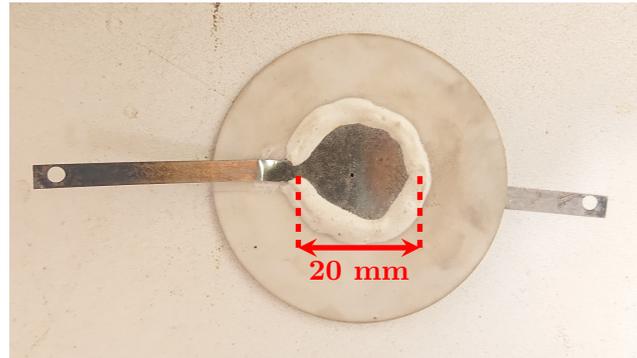


FIGURE II.4 – Photographie de la MHCD utilisée dans le réacteur de dépôt, face cathodique.

La MHCD est allumée grâce à une alimentation pulsée développée au cours de la thèse de Salima Kasri [50] et en collaboration avec les équipes DIREBIO et SEI (Service Électronique et Instrumentation) du LPGP. Cette alimentation délivre des pulses nanoseconde de haute tension négative (1 kV, 500 ns) à la cathode, à une fréquence de 10 kHz. L'énergie déposée par pulse est d'environ 100  $\mu\text{J}$ . L'alimentation choisie ici est pulsée et non continue comme dans le réacteur d'étude plasma pour plusieurs raisons : elle pourrait permettre d'atteindre un taux de dissociation plus élevé grâce à une puissance instantanée injectée plus élevée mais une puissance moyenne plus faible, et limiter ainsi le chauffage du gaz, une température élevée pouvant endommager la MHCD. De plus, une alimentation pulsée est nécessaire pour allumer plusieurs MHCDs en parallèle (matrice) simultanément et de manière stable [67], ce qui est envisagé pour le futur, afin d'augmenter la surface de dépôt grâce à une matrice de MHCDs.

## II.2 Diagnostics plasma

La caractérisation expérimentale du plasma est au cœur de ce travail de thèse. D'une part, il faut quantifier les atomes d'azote produits, pour pouvoir faire des recommandations pour l'application au dépôt de nitrure. D'autre part, la nature complexe du milieu plasma, et les nombreux phénomènes couplés qui s'y produisent, nécessitent la connaissance de diverses grandeurs pour pouvoir discerner les mécanismes mis en jeu. Ainsi, modèles et diagnostics travaillent conjointement : les diagnostics permettent d'identifier les comportements du plasma et fournissent des points de validations pour les modèles, et les modèles vont alors chercher à expliquer ces comportements en prenant en compte des mécanismes supplémentaires non négligeables au sein du plasma, afin que les grandeurs issues de la modélisation s'accordent aux grandeurs expérimentales.

### II.2.1 Diagnostics optiques : techniques de spectroscopie

Les mesures électriques, de courant et tension, permettent l'obtention de grandeurs énergétiques moyennes sur l'ensemble du plasma. Cependant, pour que le plasma soit plus qu'une boîte noire, qu'un composant électrique exotique, il nous faut également pouvoir obtenir des informations sur la manière dont cette énergie est distribuée dans le plasma : quelles espèces sont produites, en quelle quantité, avec quelle distribution en énergie ?

La faible dimension du plasma étudié dans cette thèse, la MHCD, rend impossible l'utilisation de tout type de sonde électrostatique. En effet, ces sondes, par ailleurs communément utilisées pour l'analyse de plasmas de grande dimension, perturberaient bien trop la décharge étudiée.

Les diagnostics optiques sont alors une manière toute indiquée de sonder les propriétés de la MHCD, de par leur nature non-intrusive, et représentent un outil très puissant pour obtenir de nombreuses informations sur le plasma : densités de différentes espèces de manière quantitative (ici, atomes d'azote et métastables d'argon) ou relative (OH(A) ( $A^2\Sigma^+$ ) issu d'impuretés d'eau  $H_2O$  dans le réacteur,  $N_2(C)$  ( $C^3\Pi_u$ ), états excités électroniquement) et températures rotationnelles. Différentes techniques de spectroscopies ont été utilisées pour obtenir ces différentes informations, mais toutes ont une base commune, que nous allons exposer dans ce paragraphe.

Le plasma, en tant que milieu contenant des atomes et molécules, dans des états excités ou non, interagit fortement avec le rayonnement électromagnétique en absorbant ou émettant des photons. L'analyse spectrale de ces photons, émis ou absorbés, permet d'obtenir de nombreuses informations sur la nature des atomes et molécules présents, mais également sur leur état d'excitation et leur environnement. Le spectre optique d'un milieu tire son origine de transitions entre des niveaux d'énergie interne de la matière. Les états d'énergies possibles, définis par la mécanique quantique, sont quantifiés et propres à chaque atome ou molécule. Les règles de transitions entre deux niveaux, appelées règles de sélection optique, définissent l'énergie et la longueur d'onde des photons qui peuvent interagir avec un atome donné, et avec quelle probabilité. Ces transitions sont communément appelées des raies, d'absorption ou émission, le cas échéant. La première information que donne la spectroscopie est ainsi la composition qualitative du milieu, grâce à la position en longueur d'onde des raies. Les atomes donnent des raies singulières, tandis que les molécules donnent des bandes, qui sont des ensembles de nombreuses raies proches en énergie (*i.e.* en longueur d'onde).

Les raies atomiques ne sont pas un Dirac et présentent un profil de probabilité dont le maximum définit la longueur centrale de la raie. Dans le cas général, le profil de raie est une fonction de Voigt, qui est la convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne. Une raie est alors définie par sa longueur d'onde centrale, son aire et ses élargissements gaussien et lorentzien, c'est-à-dire la largeur à mi-hauteur (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) de ses composantes gaussiennes et lorentziennes. Plusieurs phénomènes peuvent causer ces deux types d'élargissement.

#### Élargissement naturel

La durée de vie radiative limitée d'un état excité  $k$  d'un atome, notée  $\tau_{rad,k}$ , implique que son énergie  $E_k$  n'est pas parfaitement définie [68], et est comprise dans un intervalle  $\Delta E_k$  tel que :

$$\Delta E_k \gtrsim \frac{\hbar}{\tau_{rad,k}} \text{ avec } \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (\text{II.1})$$

avec  $h$  la constante de Planck égale à  $6.62 \times 10^{-34}$  J.s. En appliquant ce principe aux niveaux inférieurs  $l$  (*lower*) et supérieur  $u$  (*upper*) d'une transition, la longueur d'onde de cette dernière n'est plus parfaitement définie, ce qui se traduit par un élargissement lorentzien, dont la largeur à mi-hauteur s'écrit :

$$\Delta\lambda_{nat} = \frac{\lambda^2}{2\pi c} \left( \frac{1}{\tau_{rad,u}} + \frac{1}{\tau_{rad,l}} \right) \text{ avec } \tau_{rad,u} = \sum_{n < u} A_{un} \text{ et } \tau_{rad,l} = \sum_{l > n} A_{ln} \quad (\text{II.2})$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde centrale de la raie et  $c$  la vitesse de la lumière. Cet élargissement est généralement négligeable face aux autres types d'élargissement.

### Élargissement Doppler

Dans un gaz à température  $T_g$ , chaque molécule et atome ayant sa propre vitesse, l'effet Doppler va modifier légèrement sa fréquence d'émission ou d'absorption. Ce phénomène d'agitation thermique provoque alors l'apparition d'un élargissement gaussien sur le profil de raie qui se calcule selon la formule [69] :

$$\Delta\lambda_D = \lambda \sqrt{8 \ln(2) \frac{k_B T_g}{c^2 M}} \quad (\text{II.3})$$

avec  $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup> la constante de Boltzmann et  $M$  la masse de l'atome.

### Élargissement de pression

Deux types d'élargissement dits de pression existent.

Dans le cas de deux particules identiques (deux atomes d'argon par exemple), si un des niveaux de la transition étudiée est relié au niveau fondamental de l'atome par une transition optique permise (c'est à dire avec une probabilité d'occurrence élevée, les règles de sélection optique permettant de les déterminer sans passer par le calcul de probabilité complet), un élargissement résonnant peut apparaître. Cependant, il est négligeable pour l'ensemble des transitions étudiées dans ce manuscrit.

Le deuxième type d'élargissement de pression est celui de Van der Waals, qui est dû à l'interaction avec les autres particules neutres. Différentes expressions ont été proposées dans la littérature pour le calcul de cet élargissement [70,71]. Nous utiliserons ici celle recommandée par *A Physicist's Desk Reference* [70] et le NIST [72] :

$$\Delta\lambda_{vdW} = 3.0 \times 10^{-15} \lambda^2 (C_{6u} - C_{6l})^{\frac{2}{5}} \left( \frac{T_g}{\mu} \right)^{\frac{3}{10}} N_p \quad (\text{II.4})$$

avec  $N_p$  la densité de l'atome perturbateur,  $\mu$  la masse réduite des deux atomes impliqués dans la collision en unité atomique.  $C_{6u}$  et  $C_{6l}$  sont les coefficients de Van der Waals du niveau supérieur et inférieur de la transition, respectivement, et s'expriment de la manière suivante :

$$C_{6k} = 9.8 \times 10^{-10} \alpha_p R_k^2 \quad (\text{II.5})$$

avec  $\alpha_p$  la polarisabilité de l'atome perturbateur et  $R_k^2$  (en unité de rayon de Bohr  $a_0$ ) est défini par [73] :

$$R_k^2 = \frac{5}{2} \left( \frac{E_H}{E_{em} - E_k} \right)^2 \left[ 1 + \frac{E_{em} - E_k}{5E_H} (1 - 3l_k(l_k + 1)) \right] \quad (\text{II.6})$$

avec  $E_H$  et  $E_{em}$  les potentiels d'ionisation de l'atome d'hydrogène et de l'atome émetteur respectivement, et  $l_k$  le moment orbital angulaire du niveau  $k$ .

### Élargissement expérimental

Enfin, la raie observée subit un élargissement expérimental dû à l'appareil de mesure, aux optiques et au laser éventuellement utilisé. Cet élargissement peut prendre différentes formes.

L'ensemble des équations ci-dessus sont écrites en longueur d'onde  $\lambda$ , en unités SI (m). Cependant, selon les instruments de mesure, d'autres unités peuvent être usuellement utilisées, notamment le nombre d'onde  $\sigma$  en  $\text{m}^{-1}$  ou la fréquence  $\nu$  en Hz. Les relations sont alors adaptées en utilisant les relations  $\sigma = 1/\lambda$  et  $\nu = c/\lambda$ . Ces notions de spectroscopie atomique peuvent ensuite être appliquées à différentes techniques de spectroscopie. Quatre techniques de spectroscopie différentes ont été utilisées au cours de cette thèse : la fluorescence induite par absorption de deux photons laser (TALIF), la spectroscopie d'absorption haute résolution à transformée de Fourier dans le domaine UV lointain, la spectroscopie d'absorption par diode laser accordable (TDLAS) et la spectroscopie d'émission optique (OES, *Optical Emission Spectroscopy*).

### II.2.2 Fluorescence induite par absorption de deux photons laser (TALIF)

Mesurer la densité d'azote atomique est une tâche difficile à cause de ses transitions optiques situées dans l'ultra-violet (UV) lointain, autour de 120 nm, longueur d'onde absorbée par l'atmosphère, et qui nécessite donc des optiques spéciales et un travail sous-vide de l'ensemble de la chaîne de mesure. Une solution pour éviter ces complications est de passer par l'absorption de 2 photons laser, au lieu d'un seul, permettant ainsi de travailler à plus grande longueur d'onde, autour de 205 nm. Néanmoins, l'absorption à deux photons ayant une section efficace très faible, on ne peut pas mesurer l'extinction du faisceau laser et la mesure passe par un état excité intermédiaire qui émet une fluorescence. Cet état intermédiaire implique des hypothèses supplémentaires à vérifier, une calibration potentiellement complexe et des sources d'incertitudes supplémentaires liées notamment aux mesures de sections efficaces d'absorption. L'atome excité émet ensuite une fluorescence en se désexcitant, qui est mesurée, en général à angle droit par rapport à la direction de l'excitation. Cette technique est connue sous le nom de *Two-photon Laser Induced Fluorescence* (TALIF). La figure II.5 présente l'ensemble du montage expérimental utilisé, similaire à celui développé par Enrico Bisceglia lors de sa thèse au LSPM [46], décrit ci-après. Le réacteur plasma doit être équipé de fenêtres en silice fondue adaptées à l'UV, qui ont une transmission de 90% à 205 nm.

### Système laser

Le laser utilisé est un laser à colorant ajustable en longueur d'onde (SirahLasertechnik Cobra-Stretch), pompé par la seconde harmonique d'un laser Nd:YAG (Spectra Physics QuantaRay Lab-Series 170-01). Le laser Nd:YAG est pulsé à 10 Hz, avec un pulse de durée 7 ns et d'énergie 500 mJ/pulse. Au sein de l'Unité de Conversion de Fréquence (UCF), deux cristaux en  $\beta$ -borate

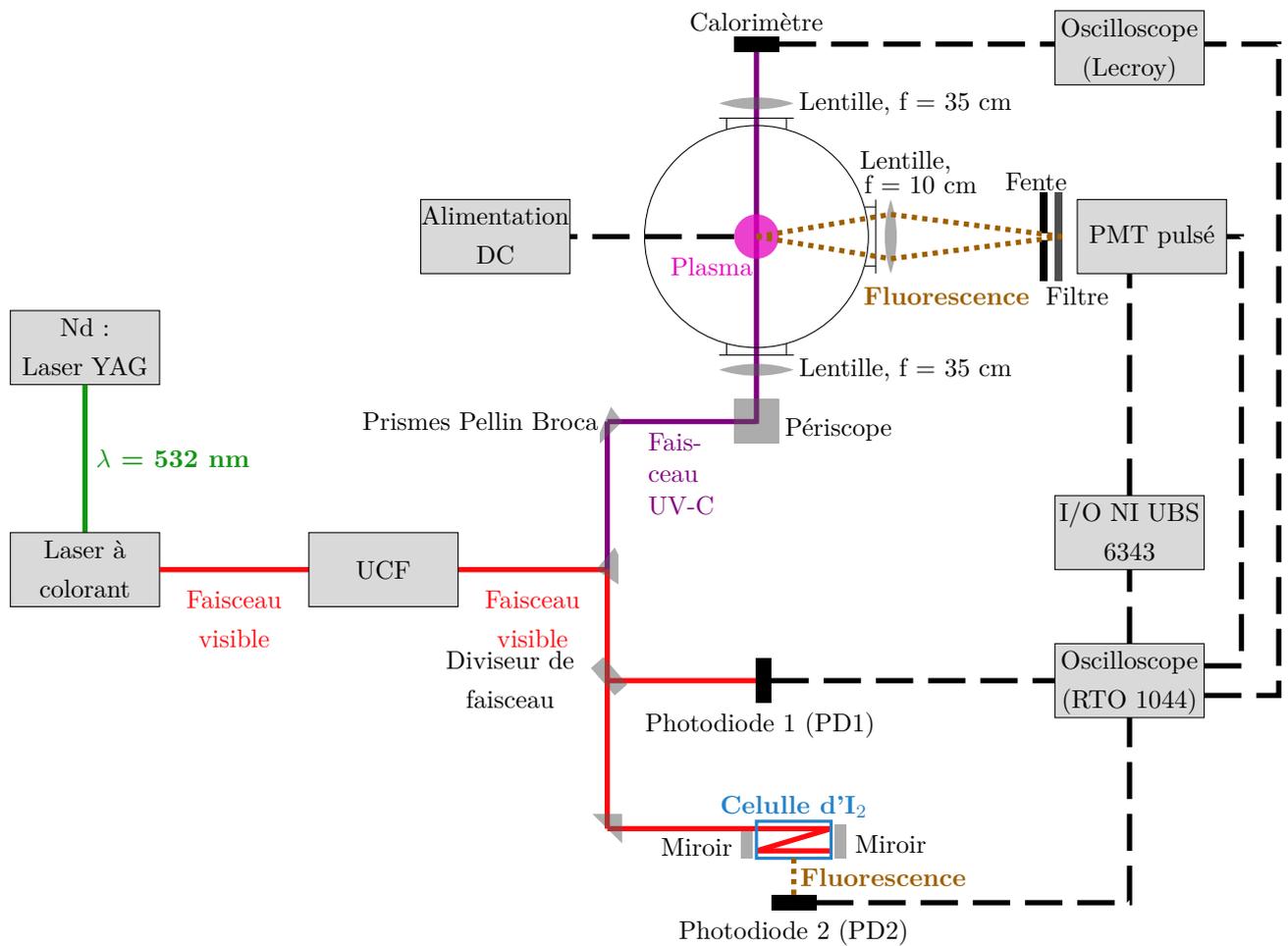


FIGURE II.5 – Montage expérimental pour le diagnostic TALIF. Les lignes pleines vertes, rouges et violettes représentent le faisceau laser, les lignes en tirets représentent les signaux électriques et les lignes en pointillés représentent les fluorescences. UCF : Unité de Conversion de Fréquence. PMT : Photomultiplicateur.

de barium (BBO) traitent le faisceau du laser à colorant pour fournir un faisceau laser à 3 harmoniques. Ces harmoniques sont ensuite séparées grâce à deux prismes Pellin-Broca, en silice fondue, qui sélectionnent spatialement la troisième harmonique utilisée pour sonder le plasma. La longueur d'onde de cette troisième harmonique peut être réglée entre 204 et 207 nm et à une énergie typique de 2.5 mJ/pulse. L'harmonique visible sortant de l'UCF est dirigée vers une cellule d'iode ( $I_2$ ). Soumise au faisceau laser, cette cellule a un profil d'émission de fluorescence connu, qui permet de systématiquement calibrer la longueur d'onde du laser. La troisième harmonique, un faisceau dans l'UV-C, est dirigée vers le réacteur plasma à l'aide d'un périscope et est focalisée au centre du réacteur grâce à une lentille de 35 cm de focale. A la sortie du réacteur, le faisceau laser est collimaté sur un calorimètre, connecté à un oscilloscope (Lecroy WaveJet 354-A, 500 MHz, 2 GS/s) afin de mesurer l'énergie du laser.

### Système de détection de la fluorescence

Une fois excité par le laser, l'atome d'azote se désexcite en émettant un signal de fluorescence qui est détecté grâce à un tube photomultiplicateur pulsé (PMT, Hamamatsu H11526-20-NF). Le signal de fluorescence est focalisé sur le PMT grâce à une lentille de 10 cm de focale, dans un montage 4f ou double diffraction. Une fente de  $600 \mu\text{m}$  de large limite le volume sondé et un filtre passe-bande sélectionne la gamme de longueur d'onde correspondant à la fluorescence. Cela permet notamment d'obtenir un meilleur rapport signal-sur-bruit en éliminant une partie du bruit de fond collecté par le PMT, le fond continu d'émission des plasmas d'azote étant très intense et contraignant [46].

Pour synchroniser le pulse laser, qui induit la fluorescence, avec la porte de commande du PMT, le système d'acquisition est déclenché grâce à la partie visible du faisceau laser. Elle est dirigée sur une photo-diode (PD1, Thorlabs SM05PD2A) connectée à un oscilloscope Rhode&Schwartz RTO 1044 (4 GHz, 20 GS/s). En réponse, l'oscilloscope produit un signal de 1 ms, durée nécessaire pour déclencher la carte d'acquisition I/O National Instrument (USB 6343, 1MHz, 500 kS/s). La carte d'acquisition génère ensuite le signal porte qui commande l'ouverture du PMT. L'ensemble de ces étapes prend du temps et il faut donc 2 pulses laser pour effectuer une mesure : le premier déclenche le système d'acquisition, et le deuxième génère le signal de fluorescence qui est effectivement mesuré. Le délai approprié est imposé entre le pulse laser de déclenchement et la porte de  $5 \mu\text{s}$  du PMT.

Le contrôle de l'ensemble de la plateforme d'acquisition, laser et traitement du signal inclus, sont effectués en utilisant un programme LabView<sup>TM</sup> dédié. Pour chaque mesure, en changeant la longueur d'onde du laser, le profil de la raie d'absorption est scanné autour de sa longueur d'onde centrale (206.65 nm pour l'azote et 204.13 nm pour le krypton, cf. paragraphe suivant). A chaque longueur d'onde, nous enregistrons l'évolution temporelle du signal de fluorescence généré par le laser à la fréquence  $\nu_L$ , l'énergie du pulse laser  $E_l$  et le signal de fluorescence de la cellule d'I<sub>2</sub> pour la calibration en fréquence.

### Calcul de la densité absolue d'azote atomique par calibration au krypton

Pour obtenir une mesure quantitative de la densité d'azote atomique, nous utilisons une technique de calibration utilisant un gaz rare, communément décrite dans la littérature [74]. Pour cela nous comparons le signal de fluorescence obtenu avec l'espèce d'intérêt, au signal de fluorescence obtenu avec un gaz rare de densité connue. Les schémas d'excitation des deux espèces doivent être similaires et proches en termes de longueur d'onde d'excitation laser et de fluorescence émise. De cette manière, le montage optique et son comportement restent les mêmes pour les deux atomes. Dans le cas de l'azote, le krypton (Kr) est habituellement utilisé comme gaz de calibration [75].

La figure II.6 présente les schémas d'excitation utilisés pour le krypton et l'atome d'azote. Nous noterons N l'état fondamental de l'azote ( $2p^3$ )  $4S^0_{3/2}$ , et Kr l'état fondamental du krypton ( $4p^6$ )  $1S_0$ . Les états excités par le laser ( $3p$ )  $4S^0_{3/2}$  et ( $5p'$ )  $[3/2]_2$  sont notés N\* et Kr\* respectivement. L'azote se dé-excite ensuite vers le triplet ( $2s$ )  $4P^0_{1/2;3/2;5/2}$  et produit 3 raies de fluorescence, à 742.364, 744.230 et 746.831 nm, qui sont toutes mesurées en même temps par le PMT. La désexcitation de l'état Kr\* produit 2 raies à 587.09 nm (vers l'état ( $5s$ )  $[3/2]_1$ ) et à 826.32 nm (vers l'état ( $5s$ )  $[1/2]_1$ ), avec une probabilité connue. Le signal de fluorescence est mesuré *via* la

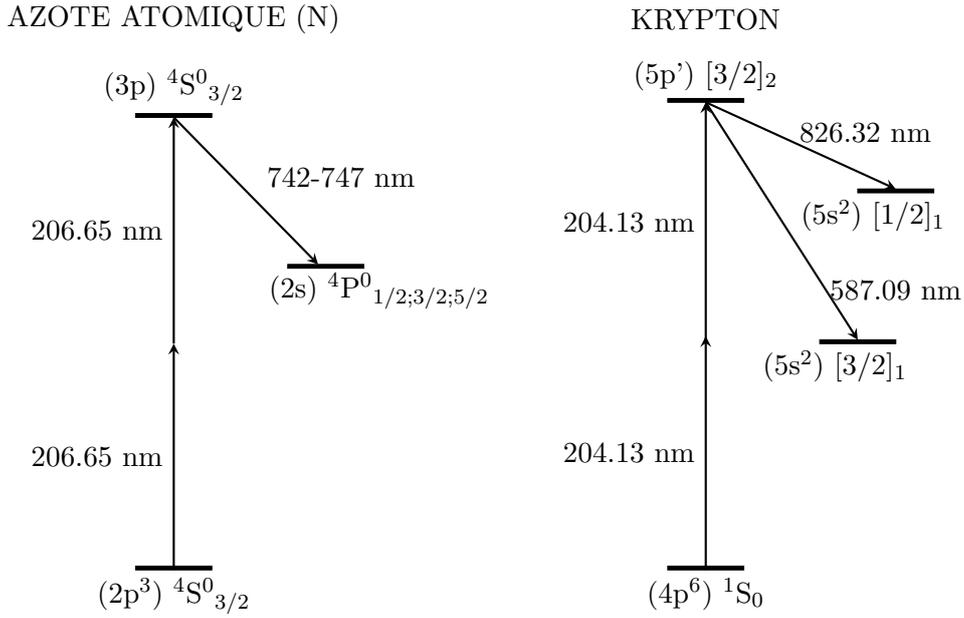


FIGURE II.6 – Schémas d'excitation à deux photons utilisés pour l'azote atomique et le krypton

raie à 587.09 nm, car celle à 826.32 nm peut être confondue avec des photons émanant d'autres états excités. Dans le cas où l'interaction laser-atome est dominée par l'absorption à deux photons, la densité de l'état  $N^*$  (ou  $Kr^*$ ), et donc le signal de fluorescence émis, sont reliés au décalage en fréquence  $\delta\nu_A = 2\nu_L - \nu_A$  où  $\nu_L$  est la fréquence centrale du laser et  $\nu_A$  est la fréquence centrale de la raie d'absorption pour l'atome  $A = N$  or  $Kr$ . La densité de l'état  $Kr$ ,  $n_{Kr}$ , connue, et la densité de l'état fondamental de l'azote  $n_N$  sont alors reliées par la relation [76] :

$$n_N = \frac{\eta_{Kr}}{\eta_N} \frac{T_{Kr} A_{Kr,5p \rightarrow 5s}}{T_N \sum_{i=1}^3 A_{N,i,3p \rightarrow 3s}} \frac{\sigma_{Kr}^{(2)} \tau_{Kr^*}}{\sigma_N^{(2)} \tau_{N^*}} \frac{\int_{\delta\nu_N=-\infty}^{\delta\nu_N=\infty} d\Psi_N}{\int_{\delta\nu_{Kr}=-\infty}^{\delta\nu_{Kr}=\infty} d\Psi_{Kr}} n_{Kr} \quad (\text{II.7})$$

où  $\eta_{Kr}$  et  $\eta_N$  sont les sensibilités du PMT sur la gamme de fréquence de la fluorescence, respectivement, du krypton et de l'azote,  $T_{Kr}$  et  $T_N$  sont les transmittances des optiques utilisées pour collecter la fluorescence du krypton et de l'azote, respectivement,  $A_{Kr,5p \rightarrow 5s}$  est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée, en  $s^{-1}$ , pour la transition  $Kr\ 5p \rightarrow 5s$  mesurée,  $A_{N,i,3p \rightarrow 3s}$  le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la  $i^{eme}$  désexcitation radiative pour la transition  $N\ 3p \rightarrow 3s$ ,  $\sigma_{Kr}^{(2)}$  et  $\sigma_N^{(2)}$  sont les sections efficaces de l'excitation à deux photons ( $m^4$ ) et  $\tau_{Kr^*}$  et  $\tau_{N^*}$  sont les temps de décroissance de la fluorescence, c'est-à-dire la durée de vie des états  $Kr^*$  et  $N^*$  respectivement, dans les conditions de nos expériences.  $d\Psi_N$  et  $d\Psi_{Kr}$  sont les rapports entre le nombre de photons de fluorescence détectés pendant  $dt$  et le carré du nombre de photons laser, pour un laser de fréquence centrale  $\nu_L$  (correspondant au décalage en fréquence  $\delta\nu_A$ ). Ils sont intégrés sur l'ensemble de la gamme de fréquence du laser.

L'équation (II.7) est nommée *Full Excitation Method* (FEM) par *Bisceglia et al.* [76] car il faut enregistrer l'ensemble du profil de raie pour chaque mesure de densité, environ 70 points pour le résoudre correctement, ce qui est très long. Pour réduire le temps d'acquisition, il est possible de

déterminer le facteur  $g(\delta\nu_A)d(\delta\nu_A)$ , avec  $g(\delta\nu_A)$  le facteur statistique de recouvrement entre la raie d'absorption de l'atome et le profil du laser normalisé. Le produit  $g(\delta\nu_A)d(\delta\nu_A)$  représente alors la fraction de l'énergie laser qui est effectivement utilisée pour exciter les atomes, et son intégrale sur l'ensemble de la raie vaut 1. Ce facteur dépend du profil du laser qui est gaussien, de FWHM  $\Delta\nu_L$  et du profil de la raie d'absorption. Les formules définies dans la section II.2.1 estiment les valeurs théoriques des élargissements gaussien et lorentzien de la raie d'absorption. Dans les conditions de nos mesures, l'élargissement lorentzien étant négligeable devant l'élargissement gaussien, on peut alors considérer la raie comme ayant un profil gaussien de FWHM  $\Delta\nu_A$ . Le facteur  $g(\delta\nu_A)d(\delta\nu_A)$  s'exprime alors :

$$g(\delta\nu_A)d(\delta\nu_A) = \frac{d\Psi_A}{\int_{\delta\nu_A=-\infty}^{\delta\nu_A=\infty} d\Psi_A} = \frac{\sqrt{4 \ln 2/\pi}}{\Delta\nu_A^{eff}} e^{-4 \ln 2 \left( \frac{\delta\nu_A}{\Delta\nu_A^{eff}} \right)^2} d(\nu_A) \quad (\text{II.8})$$

avec  $\Delta\nu_A^{eff} = \sqrt{2\Delta\nu_L^2 + \Delta\nu_A^2}$  la FWHM effective, obtenue expérimentalement. En mesurant cette FWHM sur une large gamme de conditions, nous constatons qu'elle est égale à 9.6 pm avec un écart type de seulement 0.8 pm. Cela est dû au fait que la FWHM effective est dominée par l'élargissement instrumental dû au laser, qui est typiquement de 8 pm [76], ce qui est bien plus grand que les valeurs rapportées dans la littérature (1.06 pm dans [77] et 1.53 pm dans [78]). Les conditions de température et pression ont donc peu d'influence sur la FWHM effective. Un écoulement rapide du gaz, comme dans notre jet, pourrait également provoquer une déformation du profil de raie, mais aucune déformation n'a été mesurée ici, pour la même raison.

La FWHM effective ne variant pas, nous utilisons donc la *Peak Excitation Method* (PEM) décrite par *Bisceglia et al.* [76]. Le profil de raie et son intégrale  $\int_{\delta\nu_A=-\infty}^{\delta\nu_A=\infty} d\Psi_A$  sont mesurés une seule fois pour déterminer la valeur de  $g(\delta\nu_A)$ . La densité d'azote atomique est alors déterminée en mesurant une seule fois le signal de fluorescence avec le laser à la fréquence centrale  $\nu_A$  et calculée via la formule :

$$n_N = \frac{\eta_{Kr}}{\eta_N} \frac{T_{Kr} A_{Kr,5p \rightarrow 5s}}{T_N \sum_{i=1}^3 A_{N,i,3p \rightarrow 3s}} \frac{\sigma_{Kr}^{(2)} \tau_{Kr^*}}{\sigma_N^{(2)} \tau_{N^*}} \frac{d\Psi_N}{d\Psi_{Kr}} \frac{g(\delta\nu_{Kr})}{g(\delta\nu_N)} n_{Kr} \quad (\text{II.9})$$

L'incertitude sur la densité d'azote atomique est calculée en utilisant la propagation d'erreur [79]. Nous calculons d'abord l'incertitude totale, qui prend en compte toutes les sources d'incertitudes, selon la méthode présentée dans *Bisceglia et al.* [76]. La source d'erreur principale provient de la mauvaise connaissance du rapport des sections efficaces  $\sigma_{Kr}^{(2)}/\sigma_N^{(2)}$ , qui donne une erreur d'environ 60% sur la densité de N mesurée.

Cependant, il convient de remarquer que cette incertitude totale contient une erreur systématique et une erreur aléatoire. L'erreur systématique provient du rapport des sections efficaces mentionné ci-dessus, des coefficients d'Einstein ( $A_{Kr,5p \rightarrow 5s}$  et  $A_{N,i,3p \rightarrow 3s}$ ), de la transmittance des optiques ( $T_{Kr}$  et  $T_N$ ) et de la sensibilité du PMT ( $\eta_{Kr}$  et  $\eta_N$ ) dont l'erreur est donnée par le constructeur. L'erreur aléatoire, quant à elle, provient des intégrales du signal de fluorescence ( $d\Psi_N$  et  $d\Psi_{Kr}$ ), des temps de décroissance de la fluorescence ( $\tau_{Kr^*}$  et  $\tau_{N^*}$ ) de la FWHM ( $\Delta\nu_A$ ) utilisée pour déterminer  $g(\delta\nu_A)$ . La répétabilité de la décharge contribue également à cette incertitude aléatoire. En répétant une même mesure plusieurs fois, nous obtenons une erreur aléatoire

de 30% au maximum. Ces deux types d'incertitudes pourront être utilisés dans la présentation des résultats, selon que nous nous intéressons aux valeurs absolues de densités, ou aux tendances en fonction des paramètres plasma.

### Vérification de la validité des mesures TALIF

La discussion ci-dessus, ainsi que la validité de l'équation (II.9), reposent sur l'hypothèse que l'interaction laser-atome est dominée par l'absorption à deux photons. D'autres phénomènes peuvent avoir lieu si la densité de puissance, locale et instantanée, du laser est trop élevée, tels que la photo-ionisation, la photo-dissociation et l'émission stimulée [80]. Pour vérifier cette hypothèse, nous mesurons le facteur de dépendance en puissance (*PDF, Power Dependence Factor*) [81]. Ce facteur est la pente de la droite obtenue en traçant l'intégrale du signal de fluorescence en fonction de la puissance laser, sur une échelle logarithmique. Quand l'absorption à deux photons domine les autres phénomènes, le facteur PDF vaut environ 2.

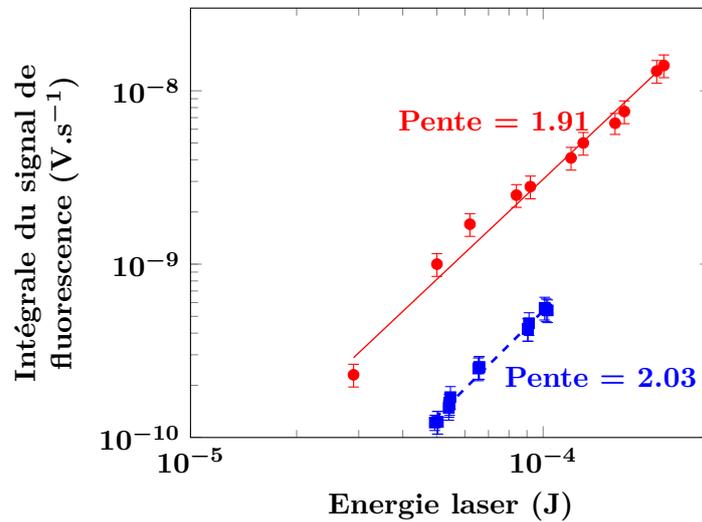


FIGURE II.7 – Intégrale du signal de fluorescence en fonction de l'énergie laser pour Kr (rond rouges) et N (carrés bleus) ainsi que les droites de tendances correspondantes. Les barres d'erreur sont obtenues par la méthode de calcul de l'intégrale du signal de fluorescence.

L'énergie laser est variée à l'aide de densités optiques neutres placées sur la trajectoire du laser et le signal de fluorescence correspondant est mesuré. La figure II.7 présente la courbe log-log obtenue pour N et Kr. Les droites de tendances donnent un facteur de dépendance en puissance de 1.91 pour Kr et de 2.03 pour N, ce qui montre que l'interaction laser-atome est bien dominée par l'absorption à deux photons et donc que l'équation (II.9) peut être utilisée pour la détermination de la densité d'azote atomique.

### Décroissance de la fluorescence et constante de vitesse de désactivation

L'équation (II.9) nous indique que la connaissance des durées de vie radiative effectives  $\tau_{Kr^*}$  et  $\tau_{N^*}$  des états excités  $Kr^*$  et  $N^*$ , respectivement, est nécessaire pour la mesure de la densité d'azote atomique. La connaissance des coefficients de vitesse d'extinction correspondant, nommés communément coefficients de *quenching*, est également intéressante, le *quenching* étant un anglicisme

désignant la désactivation non radiative (par collision) des espèces excitées. Ces données existent dans la littérature pour un environnement d'argon pur, mais le coefficient de quenching de  $N^*$  dans un mélange d'Ar/ $N_2$  n'est pas connu et il nous faut donc le mesurer. La mesure de la durée de  $N^*$  est limitée par la durée de notre pulse laser, qui est de 7 ns. Dans les conditions où la durée de vie est plus courte que cette valeur, les mesures ne seront donc pas possibles avec le laser nanoseconde que nous utilisons et nécessiteraient un laser plus court, picoseconde ou même femtoseconde.

Pour  $Kr^*$ , la mesure de la vitesse de décroissance du signal de fluorescence donne une valeur de  $30.3 \pm 1.8$  ns. Celle-ci est plus grande que la valeur de 28.5 ns obtenue en calculant la durée de vie radiative de  $Kr^*$  à partir des coefficients d'Einstein recommandés par le NIST [72], mais plus faible que la valeur de 34.1 ns [74], communément utilisée dans les diagnostics TALIF. A 1 mbar, nous pouvons donc considérer que le quenching de l'atome  $Kr^*$  est négligeable et la durée de vie de la fluorescence  $\tau_{Kr^*}$  est égale à la durée de vie radiative de  $Kr^*$ .

Pour  $N^*$ , l'ajustement par une exponentielle du signal de fluorescence donne la constante de temps  $\tau_{N^*}$ , qui est la durée de vie effective de l'état  $N^*$ . Cette durée de vie effective est le résultat de la combinaison de deux phénomènes :

- la désexcitation radiative naturelle de l'état, avec la constante de temps  $\tau_{r,N^*} = \frac{1}{\sum_{i=1}^3 A_{N,i,3p \rightarrow 3s}}$
- le coefficient de quenching  $Q$  des atomes  $N^*$  par les molécules  $N_2$  et les atomes d'Ar.

La durée de vie effective  $1/\tau_{N^*}$  s'exprime donc par :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{N^*}} &= \frac{1}{\tau_{r,N^*}} + k_{q_{N_2}}[N_2] + k_{q_{Ar}}[Ar] \\ &= \frac{1}{\tau_{r,N^*}} + P \times \frac{10^{-4}}{k_B T_g} \times \left[ k_{q_{N_2}} x_{N_2} + k_{q_{Ar}} (1 - x_{N_2}) \right] \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

avec  $k_{q_{N_2}}$  et  $k_{q_{Ar}}$  les coefficients de quenching de  $N^*$  par  $N_2$  et Ar, respectivement, en  $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $[N_2]$  et  $[Ar]$  les densités de  $N_2$  et Ar, respectivement, en  $\text{cm}^{-3}$ ,  $P$  la pression en mbar,  $k_B$  la constante de Boltzmann en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ , et  $x_{N_2}$  la fraction de  $N_2$  dans le mélange gazeux.  $\tau_{N^*}$  et  $\tau_{r,N^*}$  sont exprimés en s.

Sur la figure II.8 sont tracés les courbes Stern-Volmer obtenues, c'est-à-dire  $\frac{1}{\tau_{N^*}}$  en  $\text{s}^{-1}$  en fonction de  $P$  en mbar, pour différentes fractions de  $N_2$  dans le mélange gazeux ( $x_{N_2}$ ). Les courbes de Stern-Volmer donnent  $\tau_{r,N^*}$  qui est l'inverse de l'ordonnée à l'origine dans l'équation (II.10) quelque soit le mélange gazeux. La durée de vie radiative de  $N^*$  est alors mesurée égale à  $26.4 \pm 1.2$  ns, ce qui est cohérent avec les valeurs de la littérature, par exemple, 24.04 ns calculé à partir des valeurs de  $A_{N,i,3p \rightarrow 3s}$  recommandées par le NIST [72], et 29.6 ns dans [74].

En utilisant les mesures à  $x_{N_2} = 1$  de la figure II.8, nous obtenons le coefficient de quenching de  $N^*$  par  $N_2$ ,  $k_{q_{N_2}} = 8.75 (\pm 0.8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui est environ 2.1 et environ 1.3 fois plus grand que les valeurs de  $4.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $6.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  rapportées dans [74] et [75] respectivement.

Enfin, les mesures à  $x_{N_2} = 0.2$  et  $0.5$  de la figure II.8, et une autre mesure à  $x_{N_2} = 0.8$  (non tracée pour préserver la lisibilité de la figure) donnent le coefficient de quenching de  $N^*$  par Ar,

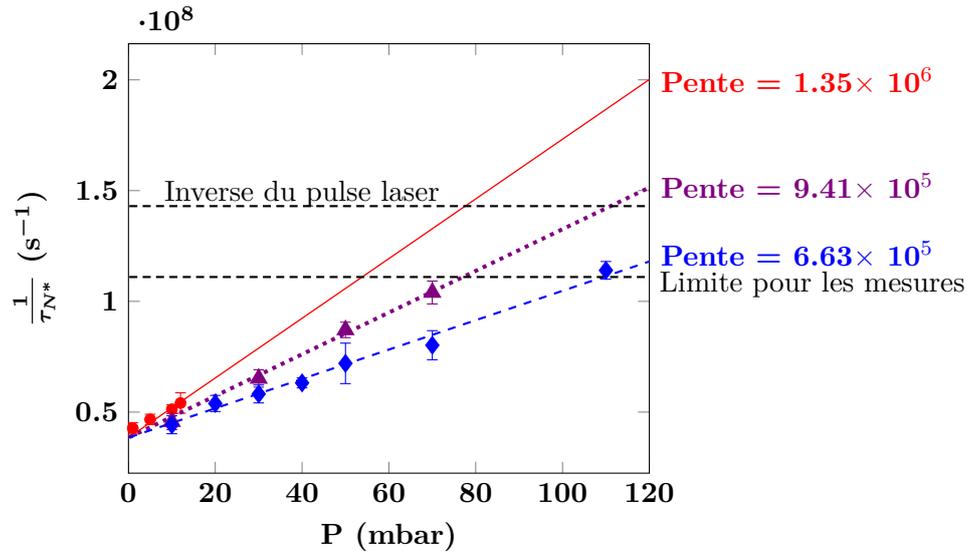


FIGURE II.8 – Courbes de Stern-Volmer pour  $N^*$ , pour différents mélanges Ar/ $N_2$ . Ronds rouges :  $x_{N_2} = 1$ . Triangles violets :  $x_{N_2} = 0.5$ . Losanges bleus :  $x_{N_2} = 0.2$ . Les régressions linéaires correspondantes sont tracées, en traits pleins rouges, pointillés violets et tirets bleus respectivement. La ligne horizontale noire supérieure représente l’inverse de la durée du pulse laser. La ligne horizontale noire inférieure représente l’inverse d’une durée de vie effective de 9 ns, durée de vie minimum pour laquelle des mesures de densité peuvent être faites.

$k_{q_{Ar}} = 2.8 (\pm 0.8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Contrairement à  $k_{q_{N_2}}$ , nous n’avons pas trouvé de valeur de  $k_{q_{Ar}}$  publiée dans la littérature, pour comparaison avec notre mesure.

Ces mesures de durée de vie effective définissent la pression maximale à laquelle des mesures de la densité de N peuvent être réalisées. Nous choisissons de nous limiter à des durées de vie effectives supérieures à 9 ns, pour être en dehors de la marge d’erreur. La limite de pression dépend alors du mélange gazeux utilisé, comme illustré figure II.8 : à 100% de  $N_2$ , des mesures peuvent être réalisées jusqu’à 55 mbar, tandis qu’à 20% de  $N_2$  la pression critique augmente jusqu’à 110 mbar.

### Zone sondée

La zone sondée par la TALIF est définie par le volume d’interaction entre le laser et le plasma, qui est difficile à déterminer précisément. La mesure de densité est alors moyennée sur ce volume. La forme de ce volume est schématisée sur la figure II.9.

Avec un faisceau de 5 mm de diamètre avant la lentille de focalisation de 35 cm de focale, le laser atteint un diamètre minimal de 10  $\mu\text{m}$  [80]. La longueur de Rayleigh, définie comme la longueur à laquelle le diamètre du faisceau est de  $\sqrt{2}w_0$ , est estimée à 300  $\mu\text{m}$ . Alors, 50% du signal de fluorescence provient de la zone située entre  $-L_R$  et  $+L_R$ .

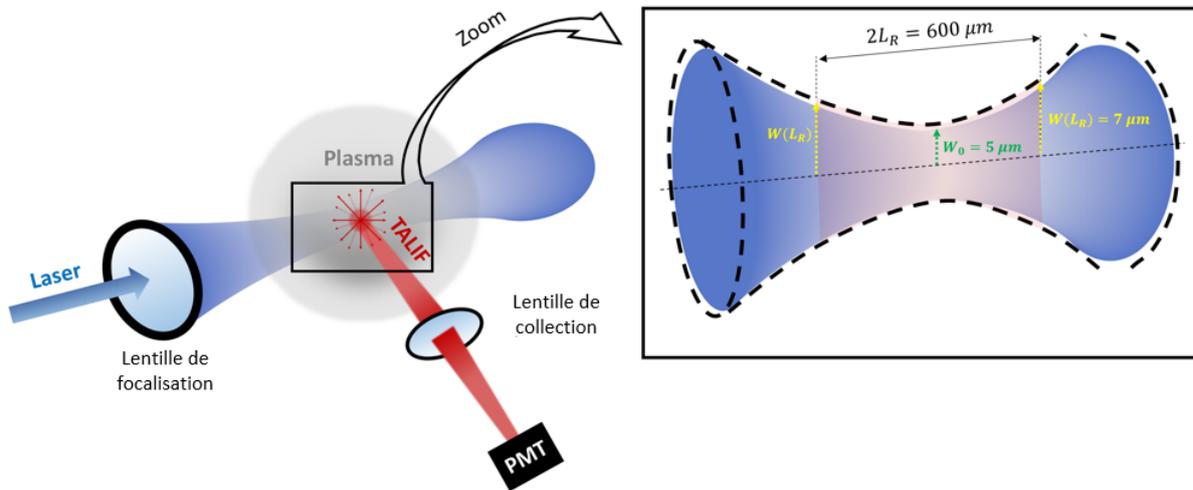


FIGURE II.9 – Schéma de principe de la TALIF avec un zoom sur la zone interaction laser-plasma.  $L_R$  est la longueur de Rayleigh,  $w_0$  est le rayon minimal du faisceau et  $w(L_R)$  est le rayon du faisceau à la distance  $L_R$  de l'emplacement où le rayon du faisceau est minimal [82].

### II.2.3 Spectroscopie d'absorption haute résolution à transformée de Fourier dans l'UV lointain

Comme mentionné au début de la section II.2.2, un autre moyen de mesurer la densité d'azote atomique est de sonder ses transitions dans l'UV lointain, communément nommé *Vacuum Ultra Violet* (VUV) pour ultra-violet dans le vide, parce que ce rayonnement est absorbé par l'atmosphère et nécessite donc de travailler sous un vide poussé. Au cours de cette thèse, nous avons eu la possibilité de réaliser deux campagnes de mesures sur la ligne de lumière DESIRS (*Dichroïsme Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron*) du synchrotron SOLEIL (Saint-Aubain, France), qui permet de travailler à de telles longueurs d'onde. La première campagne, en juin 2019, s'est concentrée sur le diagnostic d'une source MHCD classique, la deuxième, en juin/juillet 2022, sur le diagnostic des jets plasma. Les mesures ont été faites avec l'aide de Laurent Nahon et Nelson De Oliveira, respectivement responsable de la ligne de lumière et ingénieur de la ligne et responsable de la spectroscopie à transformée de Fourier. Les montages expérimentaux et le dépouillement des mesures sont similaires, sauf pour ce qui concerne l'estimation de la longueur d'absorption, ce que nous discuterons.

#### Montage expérimental

La figure II.10 présente la branche de ligne de lumière dédiée à la spectroscopie à transformée de Fourier (FTS). La ligne DESIRS est basée sur un onduleur, qui fournit un rayonnement dans la gamme d'énergie entre 5 et 50 eV. Le faisceau de l'onduleur, dans un tube sous vide, est divisé pour alimenter les différentes branches, avec différents instruments, de la ligne. Sur la branche dédiée à la FTS, le faisceau traverse d'abord un environnement échantillon avant d'atteindre le spectromètre. Ce dernier utilise un interféromètre de Fresnel modifié, décrit en détail dans *De Oliveira et al.* [83]. En faisant varier la différence de marche, on obtient un interférogramme, dont on calcule la transformée de Fourier pour obtenir le spectre en transmission de l'échantillon étudié. Le spectromètre de la ligne DESIRS possède une résolution spectrale très élevée sur une large

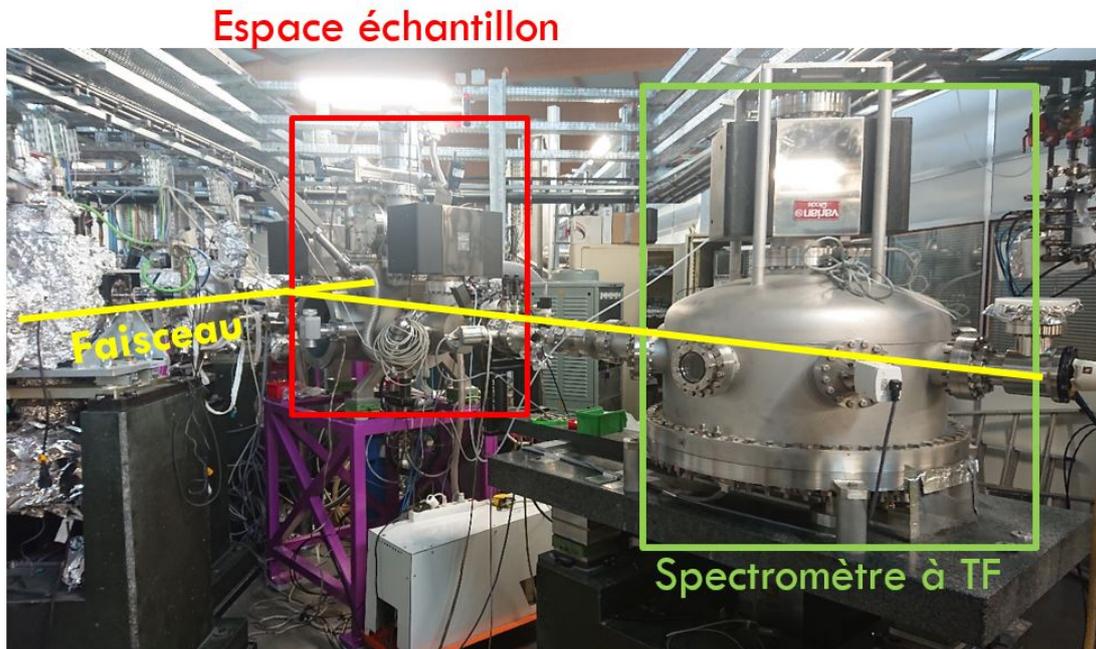


FIGURE II.10 – Photographie de la branche pour la spectroscopie à transformée de Fourier (TF) de la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL.

gamme de longueur d'onde, avec un pouvoir de résolution  $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$  jusqu'à  $10^6$  [84].

Le réacteur plasma est placé dans l'espace échantillon de la ligne et équipé de hublots en  $\text{MgF}_2$ , transparents dans le VUV. Lors de la première campagne en 2019, une très rapide contamination au carbone des hublots a été constatée, provoquant une forte dégradation du rapport signal sur bruit (SNR) des spectres obtenus. La figure II.11a présente une photographie des hublots après plusieurs heures de mesures. Encadrée en rouge, on observe une zone d'opacification rectangulaire de  $2 \times 3$  mm, qui correspond à la zone d'impact du faisceau synchrotron. Une inspection de ce dépôt montre qu'il a lieu sur l'extérieur du réacteur plasma, la contamination provenant donc de l'espace échantillon et pourrait être dû à un contaminant dégazant dans l'espace échantillon à très basse pression.

Afin de remédier à ce problème, différentes actions ont été menées lors de la deuxième campagne de mesures en 2022 : nettoyage à l'acétone de l'extérieur du réacteur et des pièces présentes dans l'enceinte, remplacement des câbles électriques d'alimentation par des câbles adaptés à l'ultra-vide, éloignement de la pompe pour éviter des remontées d'hydrocarbures et introduction d'un flux d'oxygène proche du hublot d'entrée du faisceau (là où son énergie est la plus élevée). Enfin, un piège froid à azote liquide a été placé proche du hublot d'entrée, afin de favoriser la précipitation des hydrocarbures contaminants avant qu'ils ne se fixent aux hublots. Ce piège froid est une bobine de cuivre, visible sur la photographie du montage expérimental de 2022, figure II.11b.

Ainsi, les mesures réalisées en 2022 ont été bien moins impactées par le dépôt sur les hublots que celles réalisées en 2019.

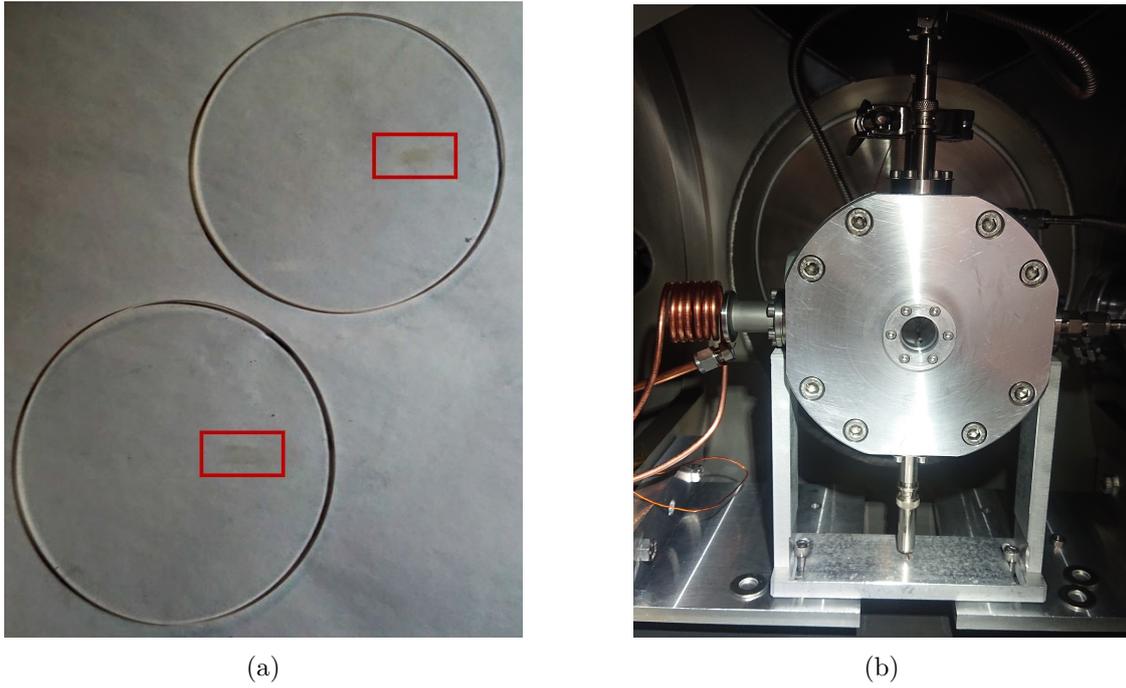


FIGURE II.11 – (a) Photographie des hublots après quelques heures de fonctionnement du faisceau synchrotron. Encadrées en rouge sont les zones où l'on peut observer une opacification sur un rectangle de 2 mm par 3 mm, correspondant à l'impact du faisceau. (b) Photographie du réacteur placé dans l'espace échantillon. La bobine en cuivre, à gauche du réacteur, est le piège froid mis en place en 2022, afin de ralentir la contamination des hublots.

### Détermination de la densité d'azote atomique

La densité d'azote atomique est mesurée en observant la transition entre l'état fondamental de l'azote ( $2p^3 \ ^4S_{3/2}$ ) et le triplet ( $3s \ ^4P_{1/2,3/2,5/2}$ ) autour de 120 nm. Le spectromètre, après transformée de Fourier, fournit le spectre convolué  $T_C(\sigma')$  (avec  $\sigma'$  le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ ) :

$$T_C(\sigma') = T_0(\sigma')[\Phi_I(\sigma' - \sigma) * T(\sigma)] \quad (\text{II.11})$$

avec  $T_0(\sigma')$  le spectre de transmission du synchrotron sans échantillon absorbant,  $\Phi_I(\sigma' - \sigma)$  le profil instrumental et  $T(\sigma)$  le spectre d'absorption de l'échantillon d'intérêt. Pour ce spectromètre, le profil instrumental est une fonction sinc  $\Phi_I(\sigma' - \sigma) = \frac{\sin(\pi(\sigma' - \sigma))}{\pi(\sigma' - \sigma)}$ , avec une FWHM  $\Delta_I$  proportionnelle à l'intervalle d'échantillonnage  $\delta\sigma'$ . Pour nos mesures,  $\Delta_I = 0.53 \text{ cm}^{-1}$ . Les données brutes  $T_C(\sigma')$  sont d'abord normalisées, en divisant par la ligne de base  $T_0(\sigma')$  et déconvoluées de  $\Phi_I(\sigma' - \sigma)$  pour obtenir le spectre de transmission, qui, d'après la loi de Beer-Lambert, est égal à :

$$T(\sigma) = \exp[-\text{Abs}(\sigma)] = \exp[-k(\sigma).l_{\text{abs}}(N)] \quad (\text{II.12})$$

avec  $\text{Abs}(\sigma)$  l'absorbance,  $l_{\text{abs}}(N)$  la longueur d'absorption pour les atomes N étudiés ici et  $k(\sigma)$  le coefficient d'absorption. Pour une raie, entre le niveau supérieur  $u$  et le niveau inférieur  $l$ , au nombre d'onde central  $\sigma_{ul}$ ,  $k(\sigma)$  est donné par [69] :

$$k(\sigma) = k_0 \Phi(\sigma) \left( N_l - \frac{g_l}{g_u} N_u \right) = \frac{g_u}{g_l} \frac{1}{8\pi c \sigma_{ul}^2} A_{ul} \Phi(\sigma) \left( N_l - \frac{g_l}{g_u} N_u \right) \quad (\text{II.13})$$

avec  $g_u$  et  $g_l$  la dégénérescence des niveaux supérieurs et inférieurs,  $N_u$  et  $N_l$  les densités de population correspondantes,  $A_{ul}$  le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la transition et  $\Phi(\sigma)$  le profil de raie normalisé. Étant donné que  $T_g$  est au maximum de 900 K soit 0.08 eV (voir chapitre IV), ce qui est bien plus faible que l'énergie de la transition (9.6 eV), nous pouvons considérer que  $N_u \ll N_l$ , ce qui donne l'expression suivante pour l'absorption :

$$Abs(\sigma) = \frac{g_u}{g_l} \frac{1}{8\pi c \sigma_{ul}^2} A_{ul} \Phi(\sigma) N_l l_{abs}(N) \quad (\text{II.14})$$

Dans nos conditions, le profil de raie  $\Phi(\sigma)$  est quasi-gaussien, avec un élargissement de Van der Waals (lorentzien) de  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  très faible devant l'élargissement Doppler (gaussien)  $\Delta\sigma_D$  entre  $0.35$  et  $0.48 \text{ cm}^{-1}$ , de 500 à 900 K respectivement. Les élargissements sont calculés *via* les équations (II.3) et (II.4).

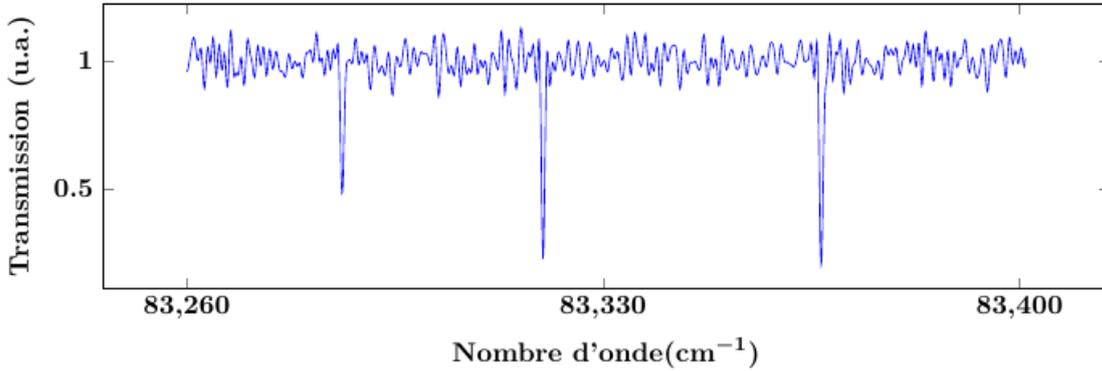


FIGURE II.12 – Spectre en transmission normalisé, non déconvolué du triplet  $N(2p^3 \ ^4S_{3/2} \rightarrow 3s \ ^4P_J)$ . Conditions : Diamètre du trou = 1 mm, côté anodique,  $P = 30 \text{ mbar}$ , 20%  $N_2$ ,  $I_d = 1 \text{ mA}$ .

La figure II.12 présente un spectre en transmission typique, normalisé, non déconvolué, où l'on peut observer les trois raies de la transition entre l'état fondamental ( $2p^3 \ ^4S_{3/2}$ ) et le triplet ( $3s \ ^4P_{1/2,3/2,5/2}$ ), dans le cas d'un trou de 1 mm, un mélange gazeux avec 80% d'Ar et 20% de  $N_2$ , une pression de 30 mbar et un courant de décharge de 1 mA. Chaque raie est ajustée individuellement par la convolution d'un sinus cardinal et d'une fonction de Voigt, en fixant les valeurs de  $\Delta_l$  et  $\Delta\sigma_D$ . Dans certaines conditions expérimentales, la raie d'absorption était saturée. L'ajustement de la raie est alors fait seulement sur les ailes non-saturées du profil, permettant une mesure mais avec une moins bonne précision. Chaque raie donnant une valeur de densité, nous obtenons ainsi une valeur moyenne et une estimation de l'écart standard. La mesure a également été répétée pour certaines conditions plasma, afin d'évaluer la répétabilité de la décharge, qui est effectivement répétable, dans la marge d'erreur donnée par les mesures sur les trois raies.

Pour une partie des conditions, une procédure de dépouillement plus rapide a été employée : la raie n'est pas ajustée par la convolution d'un sinus cardinal et d'une fonction de Voigt, mais nous évaluons simplement son aire. L'équation (II.14) peut alors être remaniée pour remonter à

la densité à partir de l'intégrale de l'absorption (voir section II.2.4). Cette méthode peut apporter une erreur à cause de la fonction instrumentale. Cependant, parce que sa forme est un sinus cardinal, l'impact de cette approximation est minime et cela a été vérifié en comparant avec les résultats obtenus par la méthode précédente. Cette procédure ne peut cependant pas être utilisée dans le cas de spectres saturés.

Avec ces procédures, nous obtenons une erreur sur la densité de colonne  $N_l \cdot l_{abs}(N)$ , due au rapport signal sur bruit, de maximum 20%, selon les conditions expérimentales.

### Estimation de la longueur d'absorption

Les techniques d'absorption permettent d'estimer d'abord une densité de colonne  $N_l \cdot l_{abs}(N)$ . Pour remonter à une densité, il est alors nécessaire d'estimer la longueur d'absorption effective  $l_{abs}(N)$ . La section du faisceau de l'onduleur, utilisé pour les mesures d'absorption, est un rectangle de 2 mm par 3 mm, ce qui nous permet de définir le volume d'interaction avec le plasma, qui est donc un parallélépipède de 2 mm  $\times$  3 mm  $\times$   $l_{abs}(N)$ .

Dans le cas des mesures sans jet plasma, avec la même pression des deux côtés de la MHCD,  $l_{abs}(N)$  peut être estimée par un simple modèle de diffusion des atomes. Ainsi, dans un mélange Ar/N<sub>2</sub>, les pertes des atomes N dans le volume ont lieu seulement par les collisions à trois corps avec les molécules N<sub>2</sub> et les atomes d'Ar, avec des coefficients de réaction de  $k_{N_2} = 8.27 \times 10^{-34} \times \exp(500/T_g(K)) \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$  et  $k_{Ar} = 0.05 \times k_{N_2}$  [85]. Dans nos conditions expérimentales, cela correspond à une durée de vie d'environ 1 minute et ces pertes peuvent donc être négligées. Nous résolvons alors l'équation de diffusion, sans pertes en volume.

La figure II.13a illustre le système étudié, avec la moitié du réacteur représentée. Le rayon du réacteur est de 50 mm (L/2). Les atomes N diffusent dans les 3 dimensions, à partir de la sphère de rayon  $R_0$  (rayon du trou) où la densité est supposée uniforme et égale à  $n_0$ . L'équation de diffusion en coordonnées sphériques, en régime permanent, s'écrit alors :

$$\Gamma(r) = -D \frac{\partial n(r)}{\partial r} \quad (\text{II.15})$$

avec  $\Gamma$  et  $n$  le flux et la densité de N, respectivement et  $D$  le coefficient de diffusion. La conservation des atomes N, quand les pertes en volume sont négligées, s'exprime par :

$$\vec{div}\Gamma = 0 \quad (\text{II.16})$$

En normalisant par  $\Gamma_0 = \frac{n_0 D}{R_0}$  le flux à  $r = R_0$  et en résolvant l'équation, nous obtenons l'expression suivante pour la densité d'atomes N en fonction de la position radiale  $r$  :

$$n(r) = \frac{R_0 n_0}{r} \text{ pour } r > R_0 \quad (\text{II.17})$$

soit, en coordonnées cartésiennes :

$$n(x, y, z) = \frac{R_0 n_0}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (\text{II.18})$$

Le profil des atomes N correspondant est tracé sur la figure II.13b. Pour déterminer la longueur d'absorption effective  $l_{abs}(N)$ , ce profil de densité est ensuite intégré sur l'ensemble du volume traversé par le faisceau. A un nombre d'onde donné  $\sigma$ , le signal d'absorption enregistré est :

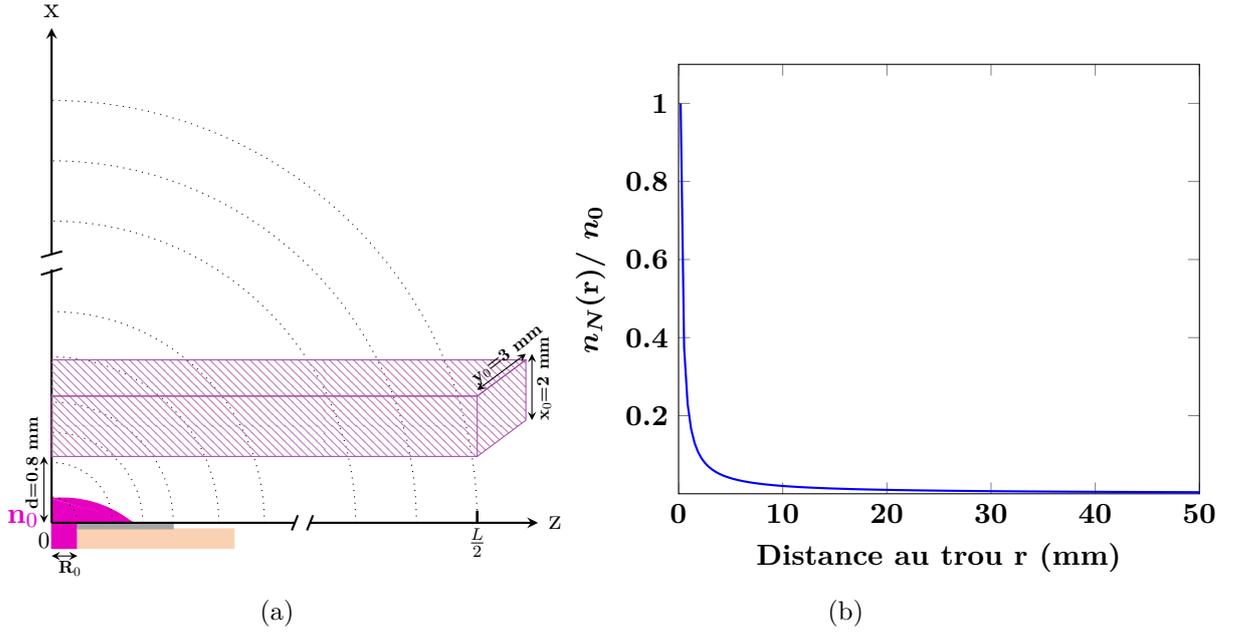


FIGURE II.13 – (a) Schéma de la diffusion des atomes N dans le réacteur. La moitié de la chambre cathodique est représentée. La partie hachurée représente le trajet du faisceau. Les paramètres géométriques pour l'estimation de  $l_{\text{abs}}(N)$  sont notés sur la figure. (b) Densité atomique de N en fonction de la distance au trou de la MHCD, calculée par le modèle de diffusion sphérique.

$$\begin{aligned}
 \text{Abs}(\sigma) &= \frac{k(\sigma)}{x_0 y_0} \int_d^{d+x_0} \int_{-\frac{y_0}{2}}^{\frac{y_0}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} n(x, y, z) dx dy dz \\
 &= k(\sigma) n_0 \frac{R_0}{x_0 y_0} \int_d^{d+x_0} \int_{-\frac{y_0}{2}}^{\frac{y_0}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} dx dy dz \\
 &= k(\sigma) n_0 l_{\text{abs}}(N)
 \end{aligned} \tag{II.19}$$

avec  $x_0 = 2$  mm,  $y_0 = 3$  mm et  $L = 50$  mm les dimensions du volume sondé par le faisceau et  $d$  la distance entre le bord du trou et le faisceau, définis sur la figure II.13a. La longueur d'absorption effective  $l_{\text{abs}}(N)$  est obtenue en intégrant numériquement la triple intégrale et nous obtenons les valeurs suivantes pour les trois tailles de trou étudiées :

$$\begin{aligned}
 l_{\text{abs}}(N) &= 1.58 \text{ mm pour } R_0 = 0.2 \text{ mm} \\
 &= 3.95 \text{ mm pour } R_0 = 0.5 \text{ mm} \\
 &= 7.90 \text{ mm pour } R_0 = 1 \text{ mm}
 \end{aligned} \tag{II.20}$$

En utilisant ces valeurs dans l'équation II.14, nous obtenons une mesure de  $n_0$ , la densité de N à la frontière avec le plasma visible, proche de la zone cathodique.

Dans le cas d'un jet, l'estimation de la longueur d'absorption effective est bien plus difficile à cause de la probable forte inhomogénéité de densité de N. Une possibilité serait de passer par une modélisation 2D, axisymétrique, de l'écoulement en considérant une source continue d'atomes d'azote au niveau du trou de la MHCD avec une densité estimée par les mesures sans écoulement

décrites ci-dessus. Cependant, nous n'avons pas eu le temps de réaliser ce travail conséquent de modélisation au cours de cette thèse, c'est pourquoi les résultats de mesures de  $N$  par absorption seront présentés sous forme de densité de colonne  $N_{l,abs}(N)$  dans le cas d'un jet. Différents alignements du faisceau synchrotron par rapport au jet ont été utilisés, représentés sur la figure II.14, permettant d'accéder à la densité de colonne à quatre positions différentes.

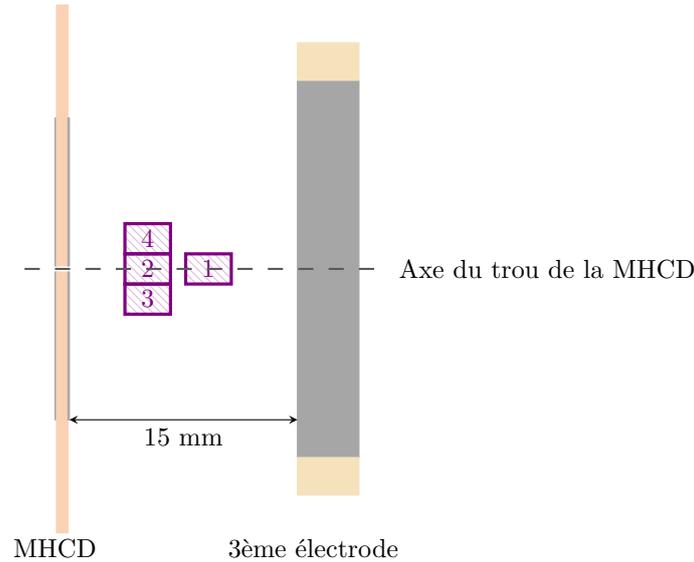


FIGURE II.14 – Schéma à l'échelle des zones sondées par le faisceau synchrotron lors de l'étude du jet. Les rectangles violets représentent la vue en coupe du faisceau, qui traverse l'ensemble du réacteur et mesure la densité de colonne. Ils sont numérotés de 1 à 4, ce qui correspond à l'ordre chronologique dans lequel les mesures ont été faites et servira à les repérer.

## II.2.4 Spectroscopie d'absorption avec une diode laser accordable en longueur d'onde (TDLAS)

Une deuxième technique d'absorption a été utilisée pour sonder les densités de deux états métastables de l'Ar : l'état  $4s\ 3[3/2]_2$ , communément appelé  $Ar^m\ 1s_5$ , de par son nom en notation de Paschen, et l'état  $4s\ 2[1/2]_0$ , appelé  $Ar^m\ 1s_3$ . Pour parler des états métastables de l'argon indifféremment nous utiliserons la notation  $Ar^m$ . Cette méthode repose sur l'utilisation de diodes laser réglables en longueur d'onde et est nommée TDLAS pour *Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy*. Trois raies différentes ont été sondées, rassemblées dans le tableau II.1.

État mesuré	Transition	Longueur d'onde (nm)
$Ar^m\ 1s_5$	$4s\ 3[3/2]_2 \rightarrow 4p\ 2[5/2]_3$	811.531
$Ar^m\ 1s_5$	$4s\ 3[3/2]_2 \rightarrow 4p\ 2[3/2]_1$	772.3761
$Ar^m\ 1s_3$	$4s\ 2[1/2]_0 \rightarrow 4p\ 2[1/2]_1$	772.4201

TABLE II.1 – Transitions des états métastables de l'argon sondées par TDLAS

Deux diodes laser différentes ont donc été utilisées, une autour de 811 nm et une autour de 772 nm. Les deux montages sont présentés ci-après. L'ensemble de ces mesures ont été réalisées au sein du laboratoire LPGP, après y avoir emmené un réacteur d'études.

### Montage pour la raie à 811 nm de l'argon métastable $1s_5$

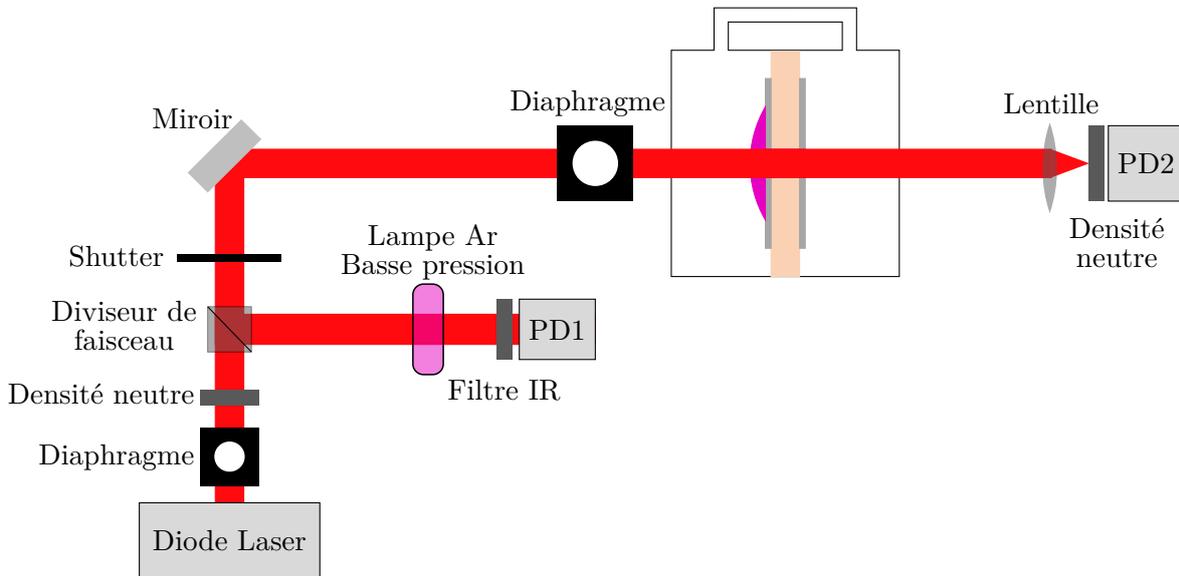


FIGURE II.15 – Schéma du montage expérimental utilisé pour sonder l'état  $\text{Ar}^m 1s_5$  à partir de la transition à 811 nm. PD = Photo Détecteur, IR = Infra Rouge.

La raie à 811 nm de  $\text{Ar}^m$  a été sondée à l'aide du montage expérimental développé par *Gazeli et al* [86] et schématisé figure II.15. Nous utilisons la diode laser Toptica DL 100 DFB-L. La longueur d'onde est ajustée entre 811.501 et 811.561 nm pour couvrir l'ensemble du profil de la raie. Ceci est réalisé en modifiant la température de fonctionnement de la diode, avec la relation entre la température et la longueur d'onde connue. Le faisceau laser passe alors à travers un diaphragme, puis à travers un filtre de densité neutre, afin de limiter l'énergie laser et éviter d'endommager les photo-détecteurs (PD). Le laser est ensuite divisé en deux parties : une première partie passe à travers une lampe d'Ar basse pression qui sert de référence pour la calibration de la longueur centrale de la raie d'absorption, tandis que la deuxième partie est dirigée vers le plasma étudié. La laser qui sonde le plasma est mis en forme à l'aide d'un diaphragme avant l'entrée du réacteur, ainsi, la tâche laser est un cercle de 1 mm de diamètre. Après avoir traversé le plasma étudié, une lentille focalise le laser sur un photo-détecteur (PD2).

### Montage pour les raies à 772 nm de l'argon métastable $1s_5$ et $1s_3$

Les deux raies autour de 772 nm ont été sondées avec une autre diode laser de la gamme Toptica DL100 L 2721. Contrairement à la précédente, celle-ci fonctionne à température constante. Sa longueur d'onde peut être ajustée grossièrement entre 752 nm et 802 nm, en modifiant la position du réseau présent à l'intérieur du boîtier de la diode. Le réglage fin de la longueur d'onde se fait ensuite par modification du courant d'alimentation de la diode laser. La caractéristique

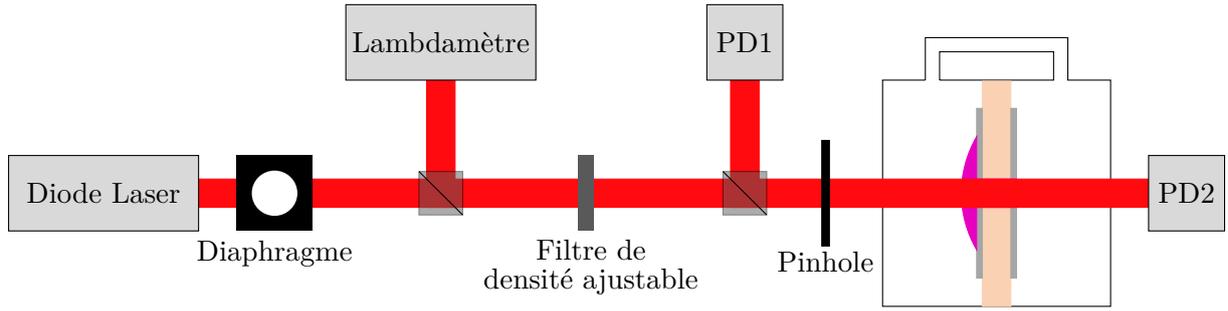


FIGURE II.16 – Schéma du montage expérimental utilisé pour sonder les états  $Ar^m 1s_5$  et  $1s_3$  à partir des transitions à 772 nm. PD = Photo Détecteur.

courant/longueur de la diode n'étant pas reproductible d'un jour à l'autre, un diviseur de faisceau dirige une partie du laser vers un lambda-mètre (HighFinesse/Ångstrom WS-6) utilisé pour régler la longueur d'onde. Lorsque la longueur d'onde du laser varie, sa puissance varie également. Pour remédier à ce problème, nous utilisons un filtre de densité neutre dont l'absorbance est ajustable pour protéger les photo-détecteurs placés en aval. Deux photo-détecteurs sont utilisés afin de mesurer en même temps l'intensité du laser (PD1) et le signal en transmission (PD2). Un "blanc" est réalisé sans plasma : nous mesurons le rapport entre les signaux relevés sur PD1 et PD2, afin de pouvoir remonter au signal laser à chaque mesure d'absorption, à partir de PD1. Enfin, un trou calibré (*pinhole*), de 500  $\mu\text{m}$  de diamètre, est placé devant le réacteur plasma, positionné de manière concentrique au trou de la MHCD.

### Calcul des densités à partir des spectres d'absorption

Avec ces deux montages expérimentaux, quelle que soit la raie, nous obtenons finalement quatre signaux différents pour chaque condition plasma : la transmission  $T$  (laser ON, plasma ON), l'émission plasma  $P$  (laser OFF, plasma ON), le signal du laser  $L$  (laser ON, plasma OFF) et le bruit de fond  $B$  (laser OFF, plasma OFF). L'absorbance ( $Abs$ ) est alors calculée par :

$$Abs(\lambda) = -\frac{T(\lambda) - P(\lambda)}{L(\lambda) - B(\lambda)} \quad (\text{II.21})$$

Comme nous l'avons vu précédemment dans la section II.2.3, l'absorbance est liée à la densité de l'état inférieur *via* l'équation (II.14). Au lieu d'ajuster le profil de raie, nous utilisons ici l'intégrale de l'absorbance :

$$N_l = \frac{g_l}{g_u} \frac{8\pi}{\lambda_{ul}^2} \frac{1}{A_{ul} l_{abs}(Ar^m)} \int_{-\infty}^{+\infty} Abs(\nu) d\nu \quad (\text{II.22})$$

avec  $\lambda_{ul}$  la fréquence centrale de la transition considérée et sachant que l'intégrale du profil de raie normalisé  $\int \Phi(\nu) d\nu$  est égale à 1. Ici,  $\Phi(\nu)$  est un profil de Voigt avec un élargissement Doppler évalué théoriquement (équation (II.3)) entre 1.9 et 2.9 pm (pour une température du gaz entre 300 K et 900 K, cf. chapitre IV) et un élargissement de Van der Waals (équation (II.4)) entre 0.9 et 1.3 pm (pour une pression entre 30 et 90 mbar). Ces paramètres sont fixés pour le calcul de l'intégrale. Dans certains cas, il est possible de les libérer et procéder à un ajustement du profil de raie, afin de remonter à la valeur de température de gaz correspondante [87]. Cependant, les

raies étant très fines ici, la résolution spectrale des diodes laser utilisées n'est pas suffisante pour résoudre correctement les raies et une autre méthode doit être utilisée pour évaluer la température du gaz, comme nous le verrons section II.2.5.

Chaque mesure de densité a été répétée trois fois, donnant une erreur standard sur la densité de colonne  $N_l \cdot l_{abs}(Ar^m)$  entre 20 et 50%, selon les conditions plasma.

### Estimation de la longueur d'absorption

L'ensemble des mesures de TDLAS donne la densité de colonne d' $Ar^m$  le long de l'axe du trou. Les métastables d' $Ar$  sont principalement créés dans la région cathodique (cf. figure I.19) par collision avec les électrons énergétiques, qui sont confinés dans cette région, et perdus aux surfaces. La densité d' $Ar^m$  est donc confinée dans cette région également et la longueur d'absorption est comparable au rayon du trou (par exemple,  $l_{abs}(Ar^m)=200 \mu\text{m}$  pour un diamètre de trou de  $400 \mu\text{m}$ ).

## II.2.5 Spectroscopie d'émission optique (OES)

Les techniques de diagnostic présentées précédemment reposent toutes sur l'interaction d'un laser avec un plasma, afin de sonder les niveaux non radiatifs des atomes présents dans le plasma. Mais un plasma émet également de la lumière, *via* les particules excitées qui le composent, et l'analyse de cette lumière apporte de nombreuses informations sur sa composition. La spectroscopie d'émission est ainsi une technique complètement non intrusive (pas même des photons laser ne pénètrent le plasma). Nous l'avons ici utilisé afin de déterminer les températures rotationnelles de  $N_2(C)$  et  $OH(A)$ , ainsi que l'évolution qualitative de la densité de  $N_2(C)$  en fonction des paramètres de la décharge. Les espèces oxygénées sont présentes en traces à cause de fuites de l'air extérieur vers l'intérieur du réacteur.

### Montage expérimental

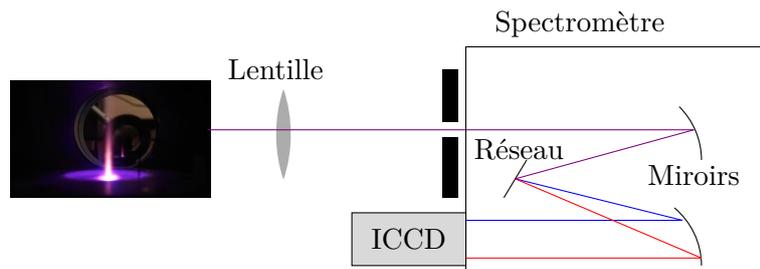


FIGURE II.17 – Schéma du montage expérimental utilisé pour la spectroscopie d'émission optique.

La figure II.17 présente le montage expérimental utilisé. Une lentille, de 5 cm de focale, est placée devant le réacteur pour collecter la lumière émise par le plasma et la focaliser sur la fente d'entrée du spectromètre, de  $25 \mu\text{m}$  de largeur. Le spectromètre (Jobin Yvon THR1000), d'un mètre de focale, diffracte la lumière collectée grâce à un réseau de 100 traits/mm. Le spectre obtenu est collecté par une caméra ICCD (Princeton Instruments Pi Max3 1024i), avec une résolution de 0.005 nm.

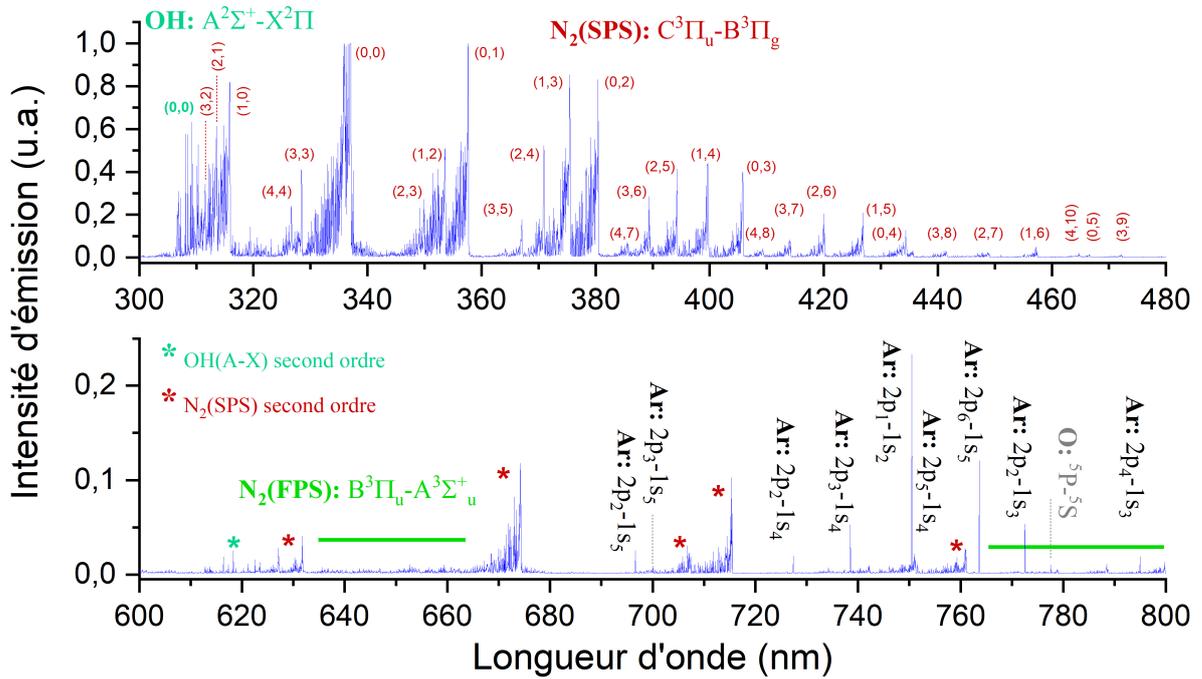


FIGURE II.18 – Exemple de spectre d'émission global de la MHCD. Les raies atomiques et bandes moléculaires sont identifiées. Les couples  $(v', v'')$  sur les bandes du SPS indiquent les niveaux vibrationnels  $v'$  de  $N_2(C)$  et  $v''$  de  $N_2(B)$  impliqués dans la transition. Conditions plasma : 10%  $N_2$ ,  $P = 60$  mbar,  $I_d = 2.5$  mA, 100 sccm.

Ce dispositif permet d'obtenir des spectres d'émission tels que celui présenté sur la figure II.18. Aucune émission n'a été observée entre 480 et 600 nm. Les raies atomiques et bandes moléculaires sont alors identifiées. On observe de l'azote moléculaire excité par le second système positif de l'azote (*Second Positive System* SPS), transition entre les états  $N_2(C)$  et  $N_2(B)$  ( $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ ), et le premier système positif de l'azote (*First Positive System* FPS), transition entre les états  $N_2(B)$  et  $N_2(A)$  ( $B^3\Pi_u - A^3\Sigma_u^+$ ). Les couples  $(v', v'')$  indiquent les niveaux vibrationnels  $v'$  de  $N_2(C)$  et  $v''$  de  $N_2(B)$  impliqués dans la transition. On observe également de nombreuses raies atomiques de l'argon, dont les états inférieurs et supérieurs sont notés en notation de Paschen sur la figure II.18. Enfin, on constate la présence d'espèces oxygénées, dues aux fuites d'air extérieur vers l'intérieur du réacteur. On observe une raie de l'oxygène atomique à 777 nm et une bande moléculaire de OH, OH(A) vers OH(X) ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ) autour de 307 nm.

### Détermination des températures rotationnelles

Contrairement à un atome, une molécule possède des modes de rotation et de vibration. On peut alors définir 3 températures différentes, de la plus élevée à la plus faible (en règle générale) : la température vibrationnelle  $T_{vib}$ , la température rotationnelle  $T_{rot}$  et la température du gaz  $T_{trans}$  la vitesse moyenne en translation des molécules, assimilée à la température du gaz  $T_g$ . Sous certaines conditions, la température rotationnelle peut être proche voire égale à la température du gaz.

Nous déterminons ici la température rotationnelle de OH(A) et  $N_2(C)$  en observant respectivement les bandes des transitions entre OH(A) et OH(X) ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ) autour de 307 nm et

entre  $N_2(C)$  et  $N_2(B)$  ( $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ ) (SPS) autour de 337, 357 et 380 nm. Plusieurs méthodes ont ensuite été utilisées pour déterminer la température rotationnelle. La première méthode consiste à simuler la bande observée et la comparer à la structure du spectre mesuré. La figure II.19a présente un exemple de spectre expérimental et simulé pour OH(A).

Deux programmes différents ont été utilisés pour procéder à l'ajustement des spectres : un programme MATLAB<sup>TM</sup> développé par *Cardoso et al.* [88] et le programme Open-Source MASSIVE OES [89]. Il a été vérifié que les deux programmes donnent des résultats similaires, les valeurs de température étant comparables, dans les barres d'erreur des méthodes d'ajustement. Aussi, seuls les résultats obtenus par le programme Matlab seront présentés.

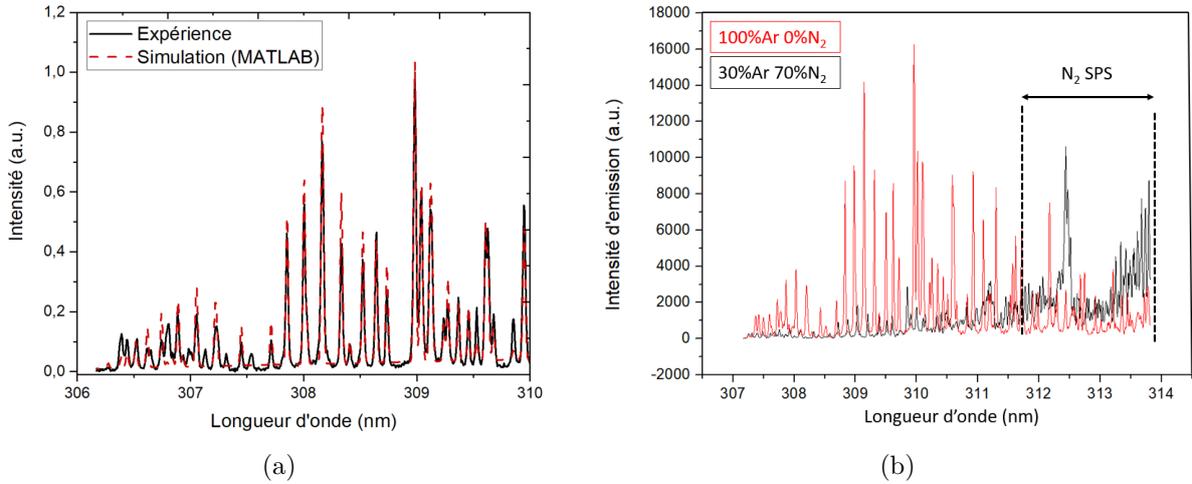


FIGURE II.19 – (a) Exemple d'un spectre expérimental de OH(A) (noir, trait plein) et spectre simulé par le programme MATLAB<sup>TM</sup> (rouge, pointillés), utilisé pour déterminer  $T_{rot}$ . Conditions plasma : MCS D, 100% Ar,  $P_1 = 30$  mbar,  $P_2 = 10$  mbar,  $I_d = 2.5$  mA,  $V_{3E} = 80$  V, à 1 mm de l'anode. (b) Exemple de spectres expérimentaux de OH(A) avec 0% de  $N_2$  (rouge) et 70% de  $N_2$  (noir). A 70% de  $N_2$ , au dessus de 311 nm, nous voyons la perturbation de l'émission du  $N_2(C)$ . Conditions plasma : MHCD,  $P = 50$  mbar,  $I_d = 2.5$  mA.

Pour OH(A), l'utilisation de cette méthode est cependant compromise. Sur la figure II.19b, nous présentons deux spectres expérimentaux de la bande d'OH(A) pour deux mélanges gazeux différents. En argon pur, nous retrouvons le spectre d'OH(A) classique mais avec de l'azote dans le mélange gazeux, ici 70% de  $N_2$ , nous voyons l'apparition d'une bande du SPS à partir 310 nm, ce qui perturbe l'ajustement du spectre et la détermination de la température rotationnelle. C'est pourquoi, pour OH(A), une deuxième méthode de détermination de  $T_{rot}$  a été utilisée : un tracé de Boltzmann, grâce à l'option disponible dans le programme MASSIVE OES. Considérons une transition rotationnelle d'un niveau supérieur  $J'$  vers un niveau inférieur  $J''$ . Si la population du niveau supérieur est en équilibre de Boltzmann, l'intensité de la transition s'exprime alors par [88] :

$$I_{J''}^{J'} = CS_{J''}^{J'} \exp\left(-\frac{E_{J'}}{k_B T_{rot}}\right) \quad (\text{II.23})$$

avec  $J'$  et  $J''$  les nombres quantiques associés au moment angulaire rotationnel total de OH(A,  $v=0-6$ ) et OH(X,  $v=0$ ) respectivement,  $C$  une constante,  $S_{J''}^{J'}$  le facteur de Hold-London et  $E_{J'}$  est approximée par :

$$E_{J'} = hcB_v J'(J' + 1) \quad (\text{II.24})$$

On obtient alors la relation suivante :

$$\ln \left( \frac{I_{J''}'}{S_{J''}'} \right) = \frac{C' B_v}{k_B T_{rot}} J'(J' + 1) \quad (\text{II.25})$$

Le diagramme de Boltzmann correspond alors au tracé de  $\ln \left( \frac{I_{J''}'}{S_{J''}'} \right)$  en fonction de  $J'(J'+1)$  et nous obtenons  $T_{rot}$  à partir de la pente de la droite. Cette méthode permet de distinguer 2 températures rotationnelles différentes : celle provenant de l'excitation par collision électronique (la plus faible) et celle provenant de l'excitation par les métastables d'Ar (la plus élevée). La première est alors la plus proche de la température du gaz  $T_g$ .

### Intensités de raies et volume sondé

Pour les mesures dans l'axe du trou, la lumière collectée provient de l'ensemble du trou, les grandeurs mesurées sont donc le reflet de leur valeur intégrée sur le volume de trou. Dans le cas d'un jet, la lumière provient de la tranche de plasma en face de la fente, de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Pour la mesure qualitative des densités d'espèces en fonction des paramètres, il est possible d'évaluer l'aire de la raie étudiée ou d'utiliser son maximum. Les deux méthodes donnant les mêmes résultats dans toutes nos conditions, nous présenterons les valeurs du maximum de la raie. L'erreur sur le maximum est obtenue par la répétition des mesures sur deux jours différents.

## II.3 Caractérisations de matériaux

Nous présentons ici les méthodes de caractérisation des dépôts réalisés au cours de cette thèse. Ces techniques étant largement répandues [90], nous nous contenterons donc ici d'une brève présentation.

### II.3.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non-destructive, rapide et qui ne requiert aucune préparation de l'échantillon. Elle repose sur l'interaction entre un faisceau laser et les vibrations moléculaires du matériau étudié. Le matériau émet alors en retour des photons avec une longueur d'onde différente du laser d'excitation. Cet écart est le déplacement Raman, exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . La lumière diffusée est analysée par un spectromètre, et l'on obtient un spectre représentant l'intensité en fonction du décalage Raman. Celui-ci donne des informations sur la nature physico-chimique du film, la structure et l'orientation cristalline et la présence de défaut [91, 92]. Le pic caractéristique du h-BN se situe à un décalage de 1369  $\text{cm}^{-1}$  théoriquement [93], mais un léger décalage peut exister en cas de défauts dans le matériau, comme présenté à la figure II.20.

Sur la figure II.20, le spectre d'un substrat de silicium (Si) est tracé en rouge, sur lequel on observe deux pics caractéristiques. En noir, on trace le spectre obtenu après dépôt d'un film de nitrure de bore sur ce même substrat de silicium. En plus des deux pics du silicium, on observe l'apparition d'un troisième pic caractéristique de la liaison B-N du nitrure de bore. Il est possible

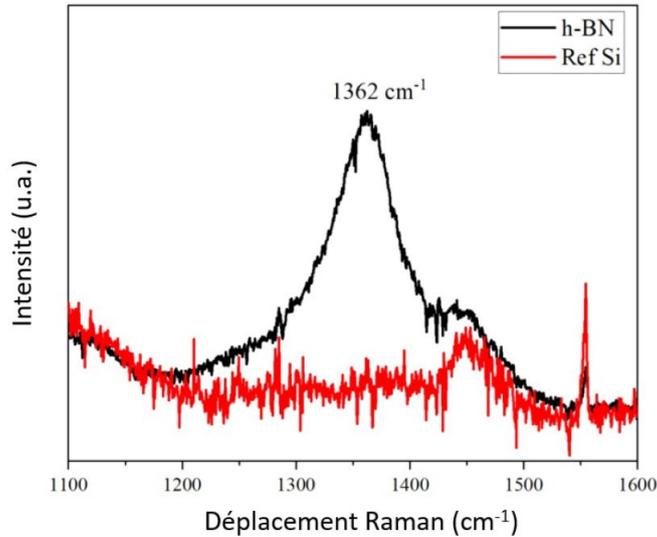


FIGURE II.20 – Exemple d’un spectre Raman d’un film de h-BN déposé par le procédé MHCD (en noir) et spectre de référence du silicium (en rouge) [50].

d’estimer la taille moyenne des grains du film  $L_a$  en Å à partir de la FWHM  $\Delta\sigma_{BN}$  du pic Raman, selon l’équation [94] :

$$\Delta\sigma_{BN}(\text{cm}^{-1}) = 8.7 + 1417/L_a \quad (\text{II.26})$$

Les films de h-BN ont été caractérisés par un spectromètre Raman Jobin-Yvon HR800.

### II.3.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Un microscope à force atomique repose sur l’interaction entre la surface de l’échantillon et une pointe nanométrique. La pointe est placée à l’extrémité d’un micro-levier flexible et balaye la surface de l’échantillon. La force d’interaction est déduite des mouvements du micro-levier et son analyse permet de remonter à la topographie de l’échantillon, avec une résolution spatiale de quelques nm typiquement [90]. Le microscope utilisé est de référence Dimension ICON. Un exemple d’image obtenue est présenté à la figure II.21. Sur cette image, on observe un cristal triangulaire de nitrure de bore hexagonal déposé par le réacteur de dépôt.

L’AFM peut également être utilisée avec une pointe conductrice, ce qui permet de caractériser électriquement des échantillons de faible dimension [95]. Ceci a été fait avec un autre appareil, le Multi mode 8 nanoscope 5 équipé d’une pointe diamant (CDT-FMR-SPL) de l’entreprise Nanosensors<sup>TM</sup>.

### II.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) et microsonde de Castaing (EPMA)

La microscopie électronique à balayage (MEB) repose sur l’interaction électrons-matériaux. L’échantillon est balayé avec un faisceau d’électrons, et les électrons secondaires émis par la surface de l’échantillon sont collectés par un détecteur. On obtient ainsi une image de la surface de

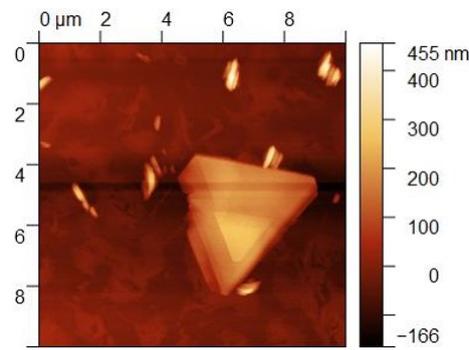


FIGURE II.21 – Exemple d’une image AFM d’un cristal de h-BN déposé par le procédé micro-plasma.

l’échantillon, avec une résolution de quelques nanomètres [91, 92, 96]. Cette technique est quasiment non intrusive et les caractérisations ont été faites grâce au microscopie MEB S360 (marque LEO). Un exemple d’image obtenue est présenté à la figure II.22. On y observe la surface d’un film de nitrure de bore. Les zones claires sont des parties du films délaminiées, qui se sont décollées du substrat.

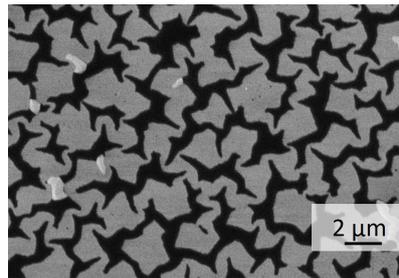


FIGURE II.22 – Exemple d’une image MEB d’un film de BN amorphe, déposé par le procédé microplasma.

Un MEB peut également être équipé d’une micro-sonde de Castaing (*Electron Probe Micro Analyser* EPMA en anglais). Cette méthode consiste à bombarder un échantillon avec un faisceau d’électrons et observer le spectre des rayons X émis par l’échantillon. On peut alors en déduire les concentrations massiques des atomes présents dans l’échantillon.

### II.3.4 Microscopie électronique en transmission (MET) et spectroscopie de perte d’énergie des électrons (EELS)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une autre méthode utilisant un faisceau d’électrons pour étudier un échantillon. Cette fois-ci, ce sont les électrons transmis à travers l’échantillon qui sont étudiés. Celui-ci doit être suffisamment mince pour être transparent. Cette technique de caractérisation implique une préparation complexe des échantillons. La MET offre une résolution inférieure à 0.1 nm et apporte des informations sur la distribution spatiale des phases, les interfaces et la taille de grains [4, 92, 96]. Un exemple d’image d’un film de h-BN est présenté sur la figure II.23. Il s’agit d’une image en coupe d’un film de nitrure de bore (BN) déposé

sur un substrat de silicium (Si), recouvert d'une couche d'oxyde ( $\text{SiO}_2$ ). Une couche de platine (Pt) est déposée sur le film de BN pour permettre la découpe de l'échantillon et sa préparation à l'observation au MET.

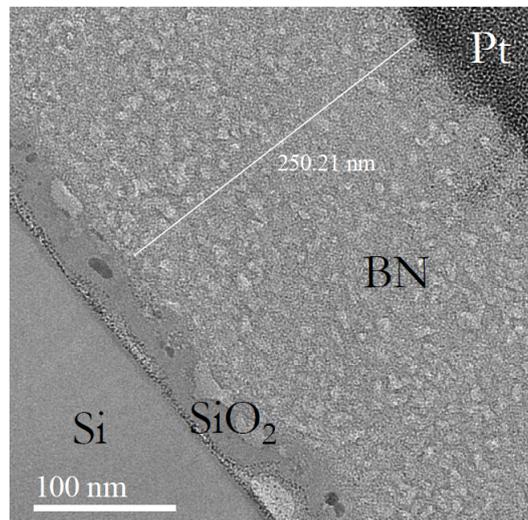


FIGURE II.23 – Exemple d'une image MET d'un film de h-BN, déposé par le procédé microplasma sur un substrat de silicium (Si) avec une couche d'oxyde natif ( $\text{SiO}_2$ ) et recouvert de platine (Pt) utilisé pour la préparation de l'échantillon à l'observation MET [97].

La MET peut également être utilisée pour l'identification qualitative des atomes présents dans les films, grâce à la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS), qui consiste à mesurer l'énergie cédée par le faisceau d'électrons qui traverse l'échantillon. On distingue alors la région des pertes, de 0 à 50 eV, correspondant aux transitions des électrons de valence vers la bande de conduction et aux résonances associées à l'excitation collective de l'échantillon, et celle des pertes lointaines, au delà de 50 eV, correspondant aux transitions des électrons de cœur vers les états inoccupés de la bande de conduction. Les seuils d'absorption pour ces transitions sont caractéristiques des atomes présents dans le matériau [96].

Ces analyses sont faites avec le microscope de marque Joel JEM 2010.

## II.4 Conclusions

Ce chapitre a présenté les deux réacteurs utilisés au cours de ces travaux de thèse : le premier consacré à l'étude fondamentale du plasma et le second utilisé pour réaliser les dépôts de nitrure de bore.

Nous avons ensuite passé en revue les différents diagnostics optiques utilisés pour caractériser le plasma, en s'attardant sur la vérification des différentes hypothèses à vérifier pour pouvoir remonter aux différentes grandeurs dans le plasma : densités absolues des atomes d'azote, des métastables d'argon et température du gaz notamment. Nous avons discuté des zones sondées par chacun des diagnostics pour pouvoir correctement les comparer entre eux.

Enfin, nous avons présenté les outils de caractérisation des matériaux utilisés pour étudier les films de nitrure de bore déposés.

# Chapitre III

## Modélisation d'une MHCD

### Sommaire

---

<b>III.1 Modèle semi-analytique de la gaine cathodique . . . . .</b>	<b>57</b>
III.1.1 Présentation du modèle . . . . .	57
III.1.2 Modèle de gaine ionisante . . . . .	59
III.1.3 Validation du modèle de gaine par le modèle PIC . . . . .	61
III.1.4 Bilan et perspectives . . . . .	66
<b>III.2 Modèle cinétique global . . . . .</b>	<b>67</b>
III.2.1 Présentation du modèle . . . . .	67
III.2.2 Chimie de la décharge . . . . .	68
III.2.3 Bilan de particules et pertes en surface . . . . .	73
III.2.4 Bilan de puissance . . . . .	74
<b>III.3 Conclusions . . . . .</b>	<b>75</b>

---

Les diagnostics expérimentaux sont des outils indispensables à l'étude et la compréhension des plasmas. Cependant, il est parfois difficile d'identifier les phénomènes qui mènent aux grandeurs expérimentales mesurées, de par la complexité inhérente au milieu plasma. Pour aider l'interprétation des résultats expérimentaux et mieux comprendre la physico-chimie impliquée dans la MHCD, nous avons développé, conjointement aux outils de diagnostics, deux modèles numériques ou semi-analytiques de la décharge. Ces modèles se concentrent sur la modélisation d'une MHCD en régime continu, avec la même pression dans les deux chambres, configuration la plus simple. La compréhension de la physique mise en jeu ici est indispensable pour anticiper l'ajout de paramètres supplémentaires pour passer à une configuration permettant le dépôt. Dans ce chapitre, nous présentons l'approche utilisée pour ces modèles. La première section est consacrée au modèle semi-analytique de la gaine cathodique tandis que la deuxième section présente le modèle global utilisé avec la cinétique associée.

### III.1 Modèle semi-analytique de la gaine cathodique

#### III.1.1 Présentation du modèle

Dans ce premier modèle de la décharge, nous avons étendu le travail de *Lazzaroni et al* [98] dans lequel un modèle de gaine ionisante est proposé.

Le plasma, qui est quasi-neutre, est lié aux parois à travers une fine couche chargée, appelée gaine de charge d'espace, due à la différence de mobilité entre les ions et les électrons. Une différence de potentiel apparaît entre le cœur du plasma et la paroi et piège les électrons au cœur du plasma ; la gaine est donc chargée positivement. La différence de potentiel étant la plus importante face à la paroi cathodique, la gaine en cet endroit, dite gaine cathodique, est la plus importante [59]. Une gaine est dite ionisante si le libre parcours moyen des électrons émis à la cathode est beaucoup plus petit que la taille de la gaine. Les électrons sont accélérés par le champ électrique présent dans la gaine et ionisent le gaz ambiant.

Les travaux de *Lazzaroni et al* [98] montrent que ce modèle de gaine ionisante est une bonne approximation d'un modèle auto-cohérent de la décharge, c'est à dire un modèle où le champ électrique dans la gaine est calculé à partir de l'équation de Maxwell-Gauss sans hypothèse supplémentaire. Cela permet alors de conserver des temps de calcul raisonnables et de favoriser la résolution analytique des équations décrivant la physique de la décharge.

Nous transposons ici ce modèle en coordonnées cartésiennes, à une dimension spatiale  $x$ , afin de pouvoir le comparer aux résultats de modélisation d'un modèle PIC (*Particle In Cell*). Dans ce type de modèle, un ensemble de particules individuelles est suivi dans l'espace des phases au cours du temps. Les équations du mouvement ainsi que l'équation de Poisson sont résolues à chaque itération. Le modèle PIC utilisé ici est auto-cohérent mais plus lourd numériquement et il peut être difficile d'en extraire la physique de la décharge. Précédemment utilisé avec succès pour d'autres décharges dans l'argon [99, 100], il a été adapté à la configuration de notre plasma. Ce travail a été fait en collaboration avec Pascal Chabert, du Laboratoire de Physique des Plasmas, École Polytechnique, à Palaiseau, ainsi que Emi Kawamura et Michael A. Lieberman de l'Université de Californie, à Berkeley. Pour simplification, en première approche, seuls des gaz purs, Ar ou  $N_2$ , ont été considérés.

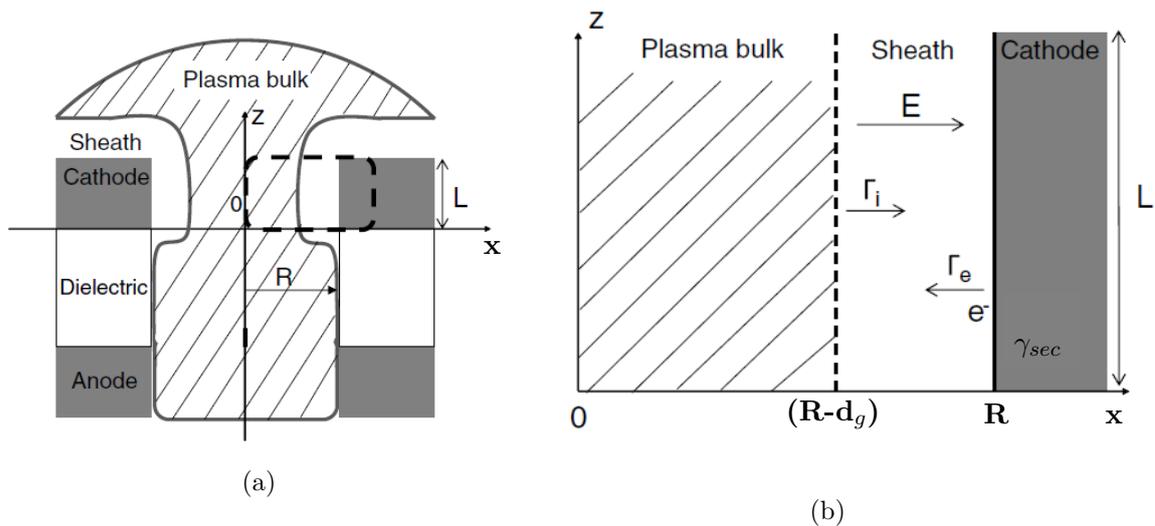


FIGURE III.1 – (a) Schéma de la MHCD. Le plasma est représenté par la zone hachurée et est séparé de la cathode par une gaine positive. La région simulée par le modèle est délimitée en pointillés. (b) Zoom sur la région cathodique, simulée dans le modèle [98].

Le système simulé est présenté à la figure III.1. Nous étudions ici la zone délimitée en tirets sur la figure III.1a, c'est-à-dire la moitié de la zone cathodique car le système est axisymétrique. L'épaisseur de la cathode est  $L = 100 \mu\text{m}$  et  $R$  est le rayon du trou de  $200 \mu\text{m}$ . Un zoom est fait sur la zone modélisée sur la figure III.1b : l'épaisseur de la gaine est notée  $d_g$  et un champ électrique  $E$  existe en son sein. La cathode possède un coefficient d'émission secondaire  $\gamma_{sec}$  et émet des électrons dont le flux est choisi négatif de la cathode vers la lisière de la gaine et noté  $\Gamma_e$ . Enfin,  $\Gamma_i$  est le flux d'ions.

### III.1.2 Modèle de gaine ionisante

Les deux équations de base du modèle de gaine ionisante sont la loi de Maxwell-Gauss et l'équation décrivant l'augmentation du flux d'électrons depuis la cathode jusqu'à la lisière de la gaine. Ces deux équations sont couplées et s'écrivent comme suit :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e}{\epsilon_0} (n_i(x) - n_e(x)) \quad (\text{III.1})$$

$$\frac{d\Gamma_e}{dx} = -\alpha(x)\Gamma_e \quad (\text{III.2})$$

avec  $n_e$  et  $n_i$  les densités des électrons et des ions, respectivement,  $\alpha(x)$  le premier coefficient de Townsend,  $e$  la charge élémentaire et  $\epsilon_0$  la permittivité électrique du vide.  $\alpha(x)$ , qui représente le nombre d'électrons générés par unité de longueur, peut être exprimé par :

$$\alpha(x) = A_X \delta P \exp\left(-\frac{B_X \delta P}{E(x)}\right) \quad \text{avec } \delta = \frac{300}{T_g(K)} \quad (\text{III.3})$$

avec  $P$  la pression du gaz en Torr et  $\delta$  le facteur qui prend en compte le chauffage du gaz dans le trou. Les constantes  $A_X$  et  $B_X$  sont déterminées expérimentalement pour chaque gaz  $X$  ( $= \text{Ar}$  ou  $\text{N}_2$ ) et sont à peu près constantes sur une gamme restreinte de champ réduit  $E/P$ , pour un gaz donné. Nous utilisons les valeurs expérimentales de  $A_X$  et  $B_X$  présentes dans *Principle of Plasma Discharges and Materials Processing* [59]. Les valeurs des coefficients  $A_X$  ont ensuite été modifiées par comparaison au modèle PIC, de façon à faire coïncider le champ électrique obtenu par le modèle de gaine (décrit ci-après) et celui du modèle PIC. Pour l'Ar,  $A_{Ar}$  est ainsi égal à  $1345.5 \text{ m}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$  et  $B_{Ar} = 17600 \text{ V.m}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$ . Pour le  $\text{N}_2$ , nous utilisons  $A_{N_2} = 1451.4 \text{ m}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$  et  $B_{N_2} = 32500 \text{ V.m}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$ .

Les flux des ions et des électrons sont reliés respectivement à la densité des ions et des électrons par :

$$\Gamma_i(x) = en_i(x)\mu_i E(x) \quad (\text{III.4})$$

$$\Gamma_e(x) = en_e(x)\mu_e E(x) \quad (\text{III.5})$$

avec  $\mu_i$  la mobilité des ions et  $\mu_e$  celle des électrons. Nous utilisons les valeurs de  $\mu_e = 0.22 \text{ m.s}^{-1}/(\text{V.m}^{-1})$  pour la mobilité électronique et pour les mobilités ioniques,  $\mu_i = 4.295 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}/(\text{V.m}^{-1})$  pour l'argon et  $\mu_i = 6.246 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}/(\text{V.m}^{-1})$  pour l'azote. Ces valeurs sont obtenues à l'aide du modèle PIC : nous utilisons la valeur de  $\mu_i$  obtenue par le PIC au niveau de la cathode  $\mu_i(R)$ , et la valeur de  $\mu_e$  est la moyenne sur la gaine de la mobilité électronique calculée par le PIC. Il a été montré que dans ce type de décharge, le champ électrique se comporte comme si la densité des ions  $n_i(x)$  était constante dans la gaine, égale à  $n_{i0}$  et la densité des électrons y

était nulle (ce qui n'est néanmoins pas le cas) [98, 101]. En utilisant la quasi-neutralité du plasma à la lisière de la gaine  $n_e(R - d_g) = n_i(R - d_g) = n_{i0}$  et le fait que  $\Gamma_e(R) = -\gamma_{sec}\Gamma_i(R)$ , où  $\gamma_{sec}$  est le coefficient d'émission secondaire de la cathode, une expression peut être donnée pour le champ électrique dans la gaine :

$$E(x) = \frac{en_{i0}}{\epsilon_0}(x - R + \beta d_g) \text{ avec } \beta = \left(1 - (1 + \gamma_{sec})\frac{\mu_i}{\mu_i + \mu_e}\right)^{-1} \approx 1 \text{ car } \mu_i \ll \mu_e \quad (\text{III.6})$$

En combinant les équations III.2 et III.6, nous obtenons :

$$\ln\left(\frac{\mu_i}{\mu_e - \mu_i} \frac{\gamma_{sec} + 1}{\gamma_{sec}}\right) = \int_{R-d_g}^R A_X \delta P \exp\left(-\frac{B_X \delta P (2\beta - 1)}{2V_d} \frac{d_g^2}{x - R + \beta d_g}\right) dx \quad (\text{III.7})$$

Cette équation est similaire à une loi de Paschen, mais prend en compte un champ électrique dépendant de  $x$ , ce qui n'est pas le cas d'une loi de Paschen classique. Ne pas prendre en compte la variation du champ électrique avec  $x$  introduirait une erreur sur le calcul de l'épaisseur de la gaine [98]. Ainsi, l'équation III.7 décrit la tension de décharge minimale  $V_d^{min}$  à laquelle le plasma fonctionne. Cette tension minimale, ainsi que l'épaisseur de gaine correspondante  $d_g^{min}$  sont calculées numériquement. A partir de l'équation de Poisson, il est alors possible de calculer  $n_{i0}$  :

$$n_{i0} = V_d^{min} \frac{2}{2\beta - 1} \frac{\epsilon_0}{e(d_g^{min})^2} \quad (\text{III.8})$$

La continuité du courant dans la gaine s'écrit :

$$I_d = S_C(J_i(x) + J_e(x)) = S_C e(\Gamma_i(x) - \Gamma_e(x)) \quad (\text{III.9})$$

avec  $J_e$  et  $J_i$  les densités de courant ionique et électronique et  $S_C$  qui représente la surface totale à travers laquelle passe le courant. Alors  $\Gamma_i(x) = \Gamma_e(x) + \frac{I_d}{eS_C}$  et nous obtenons une expression pour la densité de courant  $J_d$  :

$$J_d = \frac{I_d}{S_C} = \frac{e^2 n_{i0}^2 \mu_i d_g^{min} \beta (1 + \gamma_{sec})}{\epsilon_0} \quad (\text{III.10})$$

Cette équation peut alors être interprétée selon deux angles différents.

Le premier est de l'interpréter comme une équation qui donne le courant de décharge en fonction de  $S_C$ . En connaissant la surface de l'électrode et en considérant que le courant passe à travers l'intégralité de cette surface, elle permet d'obtenir le courant de décharge. C'est la vision qui est adoptée dans le code PIC, dans lequel la surface à travers laquelle le courant circule est imposée.

La seconde interprétation consiste à la voir comme une équation qui donne  $S_C$  la surface à travers laquelle passe le courant en fonction du courant de décharge. En effet, expérimentalement, en régime normal, la MHCD présente une expansion cathodique qui ne couvre pas l'ensemble de la surface de l'électrode disponible. De plus, la taille de l'expansion varie selon les conditions opératoires du plasma et notamment du courant de décharge. Nous choisissons donc cette interprétation : pour un courant de décharge  $I_d$  imposé en entrée du modèle, qui peut facilement être mesuré expérimentalement, cette équation permet de calculer la taille de l'expansion cathodique

correspondante.

Il est ensuite possible de calculer l'ensemble des grandeurs intéressantes : les flux électroniques et ioniques  $\Gamma_e(x)$  et  $\Gamma_i(x)$ , les densités de courant électronique  $J_e(x)$  et ionique  $J_i(x)$ , les densités de puissance électronique  $p_e(x) = -e\Gamma_e(x)E(x)/d_g^{min} S_C$  et ionique  $p_i(x) = e\Gamma_i(x)E(x)/d_g^{min} S_C$  et les densités électronique  $n_e(x)$  et ionique  $n_i(x)$  à partir des équations III.5 et III.4. Ces grandeurs sont alors comparées à celles obtenues par le modèle PIC.

### III.1.3 Validation du modèle de gaine par le modèle PIC

Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes, le modèle de gaine présenté ici repose sur plusieurs hypothèses fortes. Nous comparons donc ses résultats avec ceux d'un modèle PIC, auto-cohérent et de nombreuses fois éprouvé dans la littérature, où moins d'hypothèses sont faites, afin de vérifier la validité du modèle de gaine.

Le plasma simulé par les deux modèles est à une pression de 100 Torr (133 mbar), dans un gaz pur d'Ar ou de N<sub>2</sub>, à une température constante selon x, égale à 470 K, valeur tirée des travaux de *Lazzaroni et al.* [102]. La nature du gaz est prise en compte par le modèle PIC *via* les sections efficaces des réactions considérées, tandis que pour le modèle de gaine, cela est fait *via* les coefficients  $A_X$  et  $B_X$ , comme expliqué dans la section précédente. La dernière donnée d'entrée est  $V_d^{min}$ , qui est de 140 V pour l'Ar et 225 V pour le N<sub>2</sub>. Le modèle PIC permet alors d'obtenir un courant de décharge  $I_d$ , qui est utilisé dans le modèle de gaine. Comme précisé précédemment, les mobilités des ions  $\mu_i$  et des électrons  $\mu_e$  utilisées dans le modèle de gaine sont données par le modèle PIC, où elles dépendent de la position. Nous utilisons la valeur de  $\mu_i$  donnée par le PIC au niveau de la cathode  $\mu_i(R)$ , et la valeur de  $\mu_e$  est la moyenne sur la gaine de la mobilité électronique calculée par le PIC. Ainsi, les valeurs utilisées sont  $\mu_e = 0.22 \text{ m.s}^{-1}/(\text{V.m}^{-1})$  pour la mobilité électronique et  $\mu_i = 4.295 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}/(\text{V.m}^{-1})$  en argon et  $\mu_i = 6.246 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}/(\text{V.m}^{-1})$  en azote, pour les mobilités ioniques. Enfin, pour le coefficient d'émission secondaire, nous utilisons la valeur  $\gamma_{sec} = 0.07$  [103].

La figure III.2 présente le champ électrique dans la gaine en fonction de la position, obtenu avec chacun des deux modèles, pour l'argon en III.2a et l'azote en III.2b. Le modèle PIC montre que le champ électrique est quasiment linéaire entre la lisière de la gaine et la cathode. Ainsi, le choix d'un champ électrique linéaire à l'équation III.6 est bien validé ici. Une légère déviation est constatée autour de la frontière entre la gaine et le plasma quasi-neutre, provenant des hypothèses simplificatrices du modèle de gaine. Comme indiqué précédemment, les coefficients  $A_X$  ont ici été ajustés pour chaque gaz afin que le modèle de la gaine reproduise au mieux le champ électrique donné par le modèle PIC. Nous constatons que la valeur du champ électrique est plus grande pour le N<sub>2</sub> que pour l'Ar, ce qui est cohérent avec le fait que le N<sub>2</sub> est un gaz plus difficile à ioniser, avec une tension de claquage plus élevée que l'Ar [104]. Ainsi, la valeur du champ à l'électrode est de  $4.6 \times 10^6 \text{ V/m}$  en argon et de  $7.5 \times 10^6 \text{ V/m}$  en azote, pour une épaisseur de gaine de  $60.1 \mu\text{m}$  pour l'argon et  $59.4 \mu\text{m}$  pour l'azote. Une épaisseur de gaz quasiment indépendante de la nature du gaz est un résultat qui peut paraître surprenant, mais cette épaisseur dépend en première approximation du coefficient  $A_X$  (cf. équation (23) de l'article de *Lazzaroni et al.* [98]) et les coefficients  $A_X$  permettant d'avoir un accord entre les champs électriques dans le modèle PIC et dans le modèle de gaine sont très proches.

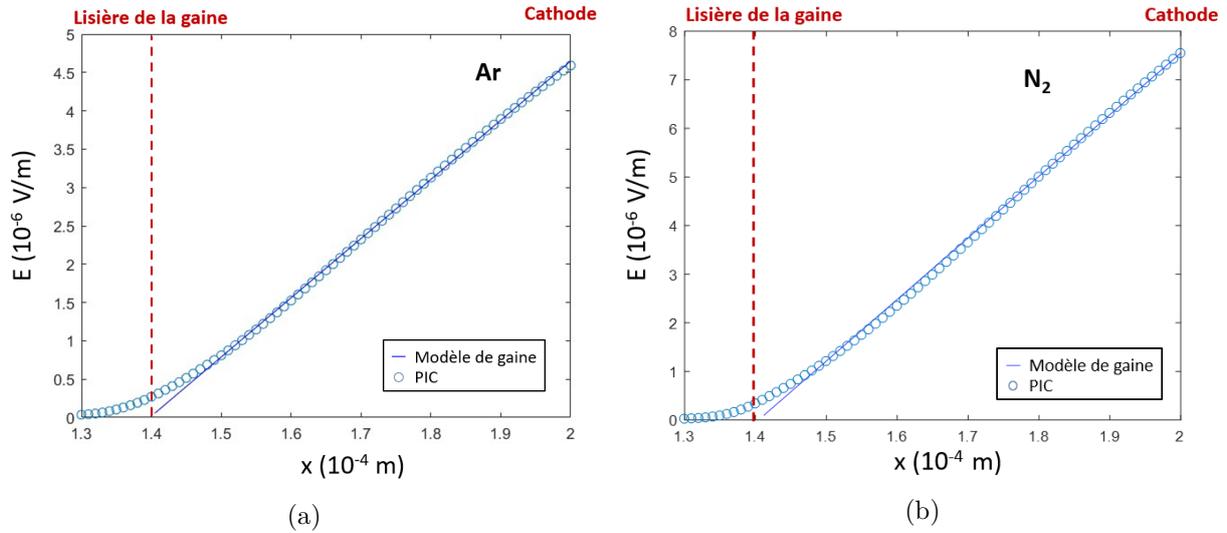


FIGURE III.2 – Champ électrique en fonction de la position  $x$  (a) pour l'Ar et (b) pour le  $N_2$ . Le résultat obtenu par le modèle de gaine est tracé en ligne pleine et celui obtenu par le modèle PIC en ronds bleus.

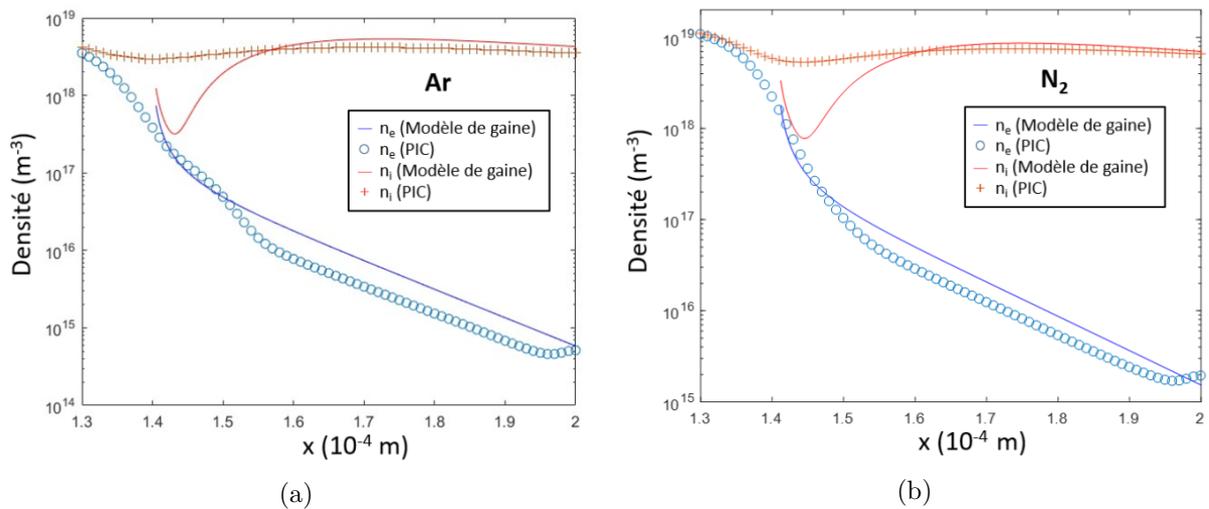


FIGURE III.3 – Densités électronique (en bleu) et ionique (en rouge) en fonction de la position  $x$  (a) pour l'Ar et (b) pour le  $N_2$ . Le résultat obtenu par le modèle de gaine est tracé en ligne pleine et celui obtenu par le modèle PIC en ronds bleus et croix rouges.

La figure III.3 présente les densités électronique et ionique en fonction de la position, obtenues avec chacun des deux modèles, pour l'argon en III.3a et l'azote en III.3b. Les valeurs de densité sont très proches pour les deux gaz, avec moins d'un ordre de grandeur de différence : à la lisière de la gaine, elle est de  $1.2 \times 10^{18} m^{-3}$  pour l'Ar et de  $3.1 \times 10^{18} m^{-3}$  pour le  $N_2$ . Pour chacun des deux gaz, la densité ionique est quasiment constante dans la gaine, tandis que la densité électronique est inférieure de plusieurs ordres de grandeur. Cette dernière chute fortement entre le plasma quasi neutre et la paroi. Ces tendances expliquent le profil du champ électrique, qui se comporte comme

si  $n_e$  était nulle dans la gaine et la densité des ions  $n_i$  y était constante. Le modèle de gaine reproduit correctement les densités prédites par le modèle PIC, ce qui nous indique que l'utilisation du premier coefficient de Townsend  $\alpha$ , et des coefficients  $A_X$  et  $B_X$ , est une bonne manière de décrire la multiplication des électrons et l'ionisation dans la gaine. Des écarts sont observés au niveau de la frontière de la gaine, encore une fois à cause des hypothèses simplificatrices utilisées pour les conditions aux limites dans le modèle de gaine. Il est tout de même remarquable que le modèle PIC prédise également un creux dans la densité des ions au niveau de la frontière plasma/gaine, même s'il est moins marqué que celui prédit par le modèle de gaine. Cela pourrait être dû au fait que l'ionisation, contrôlée par la densité et l'énergie des électrons, devient plus faible car les électrons énergétiques, accélérés depuis la cathode vers le centre de la décharge, sont déjà entrés en collisions avec les neutres plus tôt dans la gaine. De plus, le transport des ions, régi par leur mobilité  $\mu_i$  et le champ électrique  $E$ , devient faible dans cette zone, ce qui pourrait expliquer que les ions ne sont pas efficacement transportés de la zone d'ionisation dans la gaine, vers cette zone de transition entre la gaine et le plasma quasi-neutre où le creux de densité est observé.

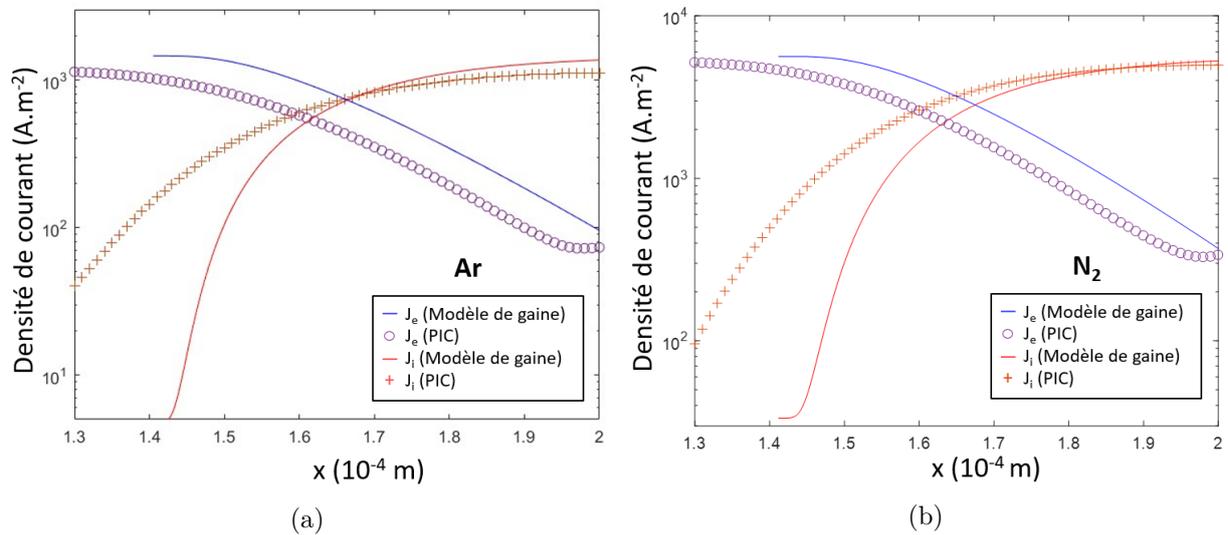


FIGURE III.4 – Densités de courant électronique (en bleu) et ionique (en rouge) en fonction de la position  $x$  (a) pour l'Ar et (b) pour le  $N_2$ . Le résultat obtenu par le modèle de gaine est tracé en ligne pleine et celui obtenu par le modèle PIC en ronds bleus et croix rouges.

Sur la figure III.4, nous traçons les densités de courant électronique  $J_e$  et ionique  $J_i$  en fonction de la position, pour le modèle PIC et le modèle de gaine. Les résultats pour l'argon sont sur la figure III.4a et ceux pour l'azote sur la figure III.4b : les tendances sont similaires pour les deux gaz, avec des densités de courant plus grandes en  $N_2$  qu'en Ar, conséquence du champ électrique et des densités ioniques et électroniques plus élevées en azote. Pour les deux gaz, la densité de courant ionique augmente de deux ordres de grandeur entre la lisière de la gaine et la cathode, car les ions sont accélérés dans la gaine, vers la cathode négative. Ainsi, la valeur de la densité de courant ionique à la cathode est de  $1.2 \times 10^3 \text{ A.m}^{-2}$  pour Ar et de  $5 \times 10^3 \text{ A.m}^{-2}$  pour  $N_2$ . L'écart important entre les résultats du modèle de gaine et du PIC, au niveau de la frontière de la gaine, est dû à l'accumulation des écarts sur le champ  $E$  et sur la densité des ions  $n_i$  à cet endroit. Les prédictions des deux modèles sont proches pour la densité de courant électronique, qui diminue

d'un ordre de grandeur entre la lisière de la gaine et la cathode.

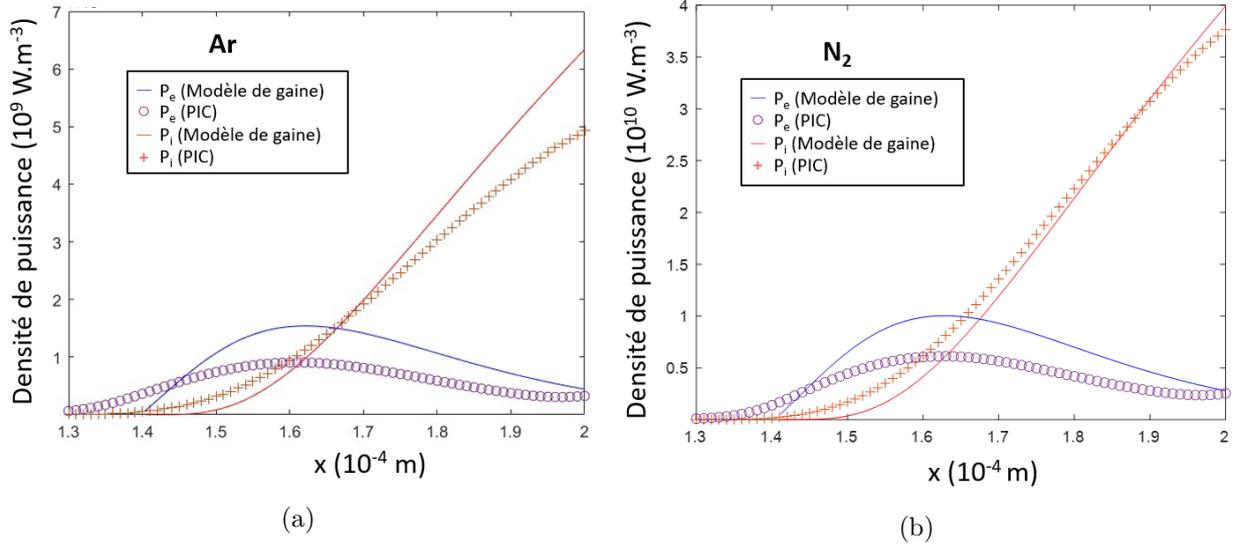


FIGURE III.5 – Valeur absolue de la densité de puissance électronique (en bleu) et ionique (en rouge) en fonction de la position  $x$  (a) pour l'Ar et (b) pour le  $N_2$ . Le résultat obtenu par le modèle de gaine est tracé en ligne pleine et celui obtenu par le modèle PIC en ronds bleus et croix rouges.

Nous présentons la valeur absolue des densités de puissance électronique  $p_e = \frac{-e\Gamma_e(x)E(x)}{d_{min}^g S_C}$  et ionique  $p_i(x) = \frac{e\Gamma_i(x)E(x)}{d_{min}^g S_C}$  en fonction de la position, pour l'argon sur la figure III.5a et pour l'azote sur la figure III.5b, encore une fois avec des tendances similaires pour les deux gaz. La densité de puissance ionique augmente de la lisière de la gaine à la cathode, avec les ions accélérés vers cette dernière. Pour les électrons, nous observons un maximum de la densité de puissance proche de la lisière de la gaine. Dans la gaine, proche de la cathode, la densité électronique est très faible. Elle augmente lorsque l'on se rapproche de la frontière gaine/plasma et les électrons sont accélérés vers le plasma par le champ électrique. Une fois dans le plasma quasi-neutre, le champ électrique devient nul et donc la densité de puissance également.

Nous nous intéressons à la part de la puissance totale détenue par les électrons, qui est une donnée essentielle pour le bilan d'énergie du modèle global (cf section III.2.4). Ainsi, définissons le coefficient suivant, qui décrit la part de la puissance totale absorbée par les électrons :

$$\kappa = \frac{\bar{P}_e}{\bar{P}_e + \bar{P}_i} \quad (\text{III.11})$$

avec  $\bar{P}_e$  et  $\bar{P}_i$  la puissance électronique et ionique moyenne, respectivement. Pour pouvoir évaluer ce coefficient analytiquement, nous devons passer par la simplification qui consiste à considérer un champ électrique constant dans la gaine. Le champ électrique s'écrit alors  $E = CE_0$  avec  $C$  une constante et  $E_0$  le champ au niveau de la cathode [98]. Le premier coefficient de Townsend est alors constant et égal à :

$$\alpha_0 = A_X \delta P \exp\left(-\frac{B_X \delta P}{CE_0}\right) \quad (\text{III.12})$$

L'équation III.2 peut alors être intégrée et permet d'obtenir les expressions des flux électronique et ionique :

$$\Gamma_e(x) = -\frac{\gamma_{sec}}{1 + \gamma_{sec}} \frac{I_d}{eS_C} \exp(\alpha_0(R - x)) \quad (\text{III.13})$$

$$\Gamma_i(x) = \frac{I_d}{eS_c} \left[ 1 - \frac{\gamma_{sec}}{1 + \gamma_{sec}} \exp(\alpha_0(R - x)) \right] \quad (\text{III.14})$$

En calculant  $P_e(x) = -e\Gamma_e(x)E(x)$  et  $P_i(x) = e\Gamma_i(x)E(x)$  puis en moyennant sur le volume de la gaine, et en utilisant la continuité du courant dans la gaine qui donne  $\exp(\alpha_0 d_g) = 1 + \frac{1}{\gamma_{sec}}$ , nous obtenons l'expression des puissances électronique et ionique moyennes :

$$\bar{P}_e = \frac{1}{1 + \gamma_{sec}} \frac{1}{\alpha_0} C E_0 I_d \quad (\text{III.15})$$

$$\bar{P}_i = \left[ d_g - \frac{1}{\alpha_0} \frac{\gamma_{sec}}{1 + \gamma_{sec}} \right] C E_0 I_d \quad (\text{III.16})$$

Nous obtenons alors l'équation suivante pour  $\kappa$  :

$$\kappa = \frac{1}{1 + \gamma_{sec}} \frac{1}{\ln \left( 1 + \frac{1}{\gamma_{sec}} \right)} \quad (\text{III.17})$$

Il est remarquable de constater que ce **coefficient  $\kappa$  ne dépend que de  $\gamma_{sec}$  le coefficient d'émission secondaire**. En utilisant  $\gamma_{sec} = 0.07$ , utilisé dans les deux modèles, nous obtenons, avec l'équation III.17, une valeur de 0.342, obtenue avec l'hypothèse très simple d'un champ  $E$  constant dans la gaine. Lorsque nous utilisons l'équation III.11 pour le même coefficient  $\gamma_{sec}$  à partir des puissances ionique et électronique calculées par le modèle, nous obtenons  $\kappa = 0.338$ , ce qui est très proche de la valeur théorique trouvée ci-dessus. Malgré l'hypothèse forte d'un champ électrique constant, nous parvenons tout de même à saisir une partie de la physique de la décharge, pour ensuite réaliser le bilan de puissance dans le modèle global (cf. section III.2.4). Cette valeur peut alors être utilisée en entrée du modèle global, pour calculer la puissance absorbée par les électrons.

Dans l'équation III.2, nous avons décrit l'ionisation dans la gaine à l'aide du premier coefficient de Townsend  $\alpha$ . Nous pouvons ainsi calculer le taux d'ionisation  $S_{iz}$ , c'est-à-dire le produit  $\alpha \times \Gamma_e$ , en fonction de la position dans la gaine. Les valeurs obtenues sont tracées sur les figures III.6a pour l'Ar et III.6b pour le  $N_2$ .

Pour les deux gaz, nous observons un maximum du taux d'ionisation légèrement après l'entrée dans la gaine. Ceci est cohérent avec la densité ionique calculée et présentée plus tôt, et confirme le fait que le creux de densité ionique est dû à une faible ionisation au niveau de la frontière de la gaine. Cela correspond également aux travaux expérimentaux de *Lazzaroni et al* [60], réalisés dans une MHCD similaire en argon pur. Les mesures expérimentales montrent un pic de l'intensité d'émission des ions  $Ar^+$  dans la gaine qui est interprété comme une conséquence de l'ionisation directe par les électrons secondaires émis à la cathode, qui sont accélérés par le champ électrique de la gaine. Les écarts entre le modèle PIC et le modèle de gaine sont les conséquences des écarts sur le champ électrique et la densité électronique.

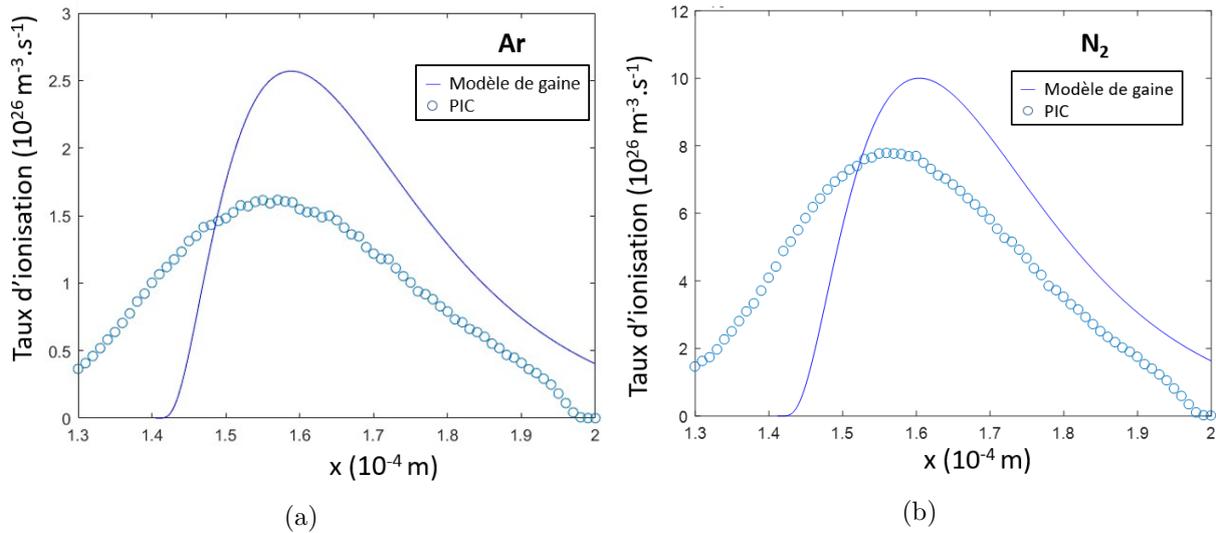


FIGURE III.6 – Taux d'ionisation en fonction de la position  $x$  (a) pour l'Ar et (b) pour le  $N_2$ . Le résultat obtenu par le modèle de gaine est tracé en ligne pleine et celui obtenu par le modèle PIC en ronds bleus.

### III.1.4 Bilan et perspectives

Nous avons vu que le modèle semi-analytique de la gaine, malgré sa simplicité, permet de bien reproduire les résultats du modèle PIC, malgré des hypothèses simplificatrices. Cependant, plusieurs points restent insatisfaisants ou ne reproduisent pas correctement les phénomènes observés expérimentalement. Nous les listons ici et indiquons de possibles pistes d'amélioration.

Dans le modèle PIC, le coefficient de Townsend est calculé *a posteriori* à partir des résultats des calculs des densités des espèces chargées. Dans le modèle de gaine, le coefficient de Townsend est calculé grâce à une expression empirique (équation III.3), dont le coefficient  $A_X$  est ajusté de manière à correspondre aux résultats du modèle PIC. Les deux coefficients de Townsend sont donc égaux dans les modèles par construction. Une autre manière de calculer ce coefficient de Townsend est de passer par la résolution de l'équation de Boltzmann, à partir d'un jeu de sections efficaces d'ionisation. Différents logiciels Open Source et bases de données de sections efficaces existent pour réaliser ce travail. Nous avons utilisé le même jeu de section efficaces que celui utilisé dans le modèle PIC et utilisé le logiciel BOLSIG+, développé au Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), de l'Université Paul Sabatier à Toulouse, afin de procéder au calcul du coefficient de Townsend. Cependant, le coefficient de Townsend obtenu par cette méthode ne correspond pas aux résultats obtenus *a posteriori* des calculs du modèle PIC. Emi Kawamura et Michael A. Lieberman avec qui nous avons travaillé ont déjà observé ce phénomène lors de la modélisation d'autres décharges, une décharge radio-fréquence à basse pression notamment. Cependant, aucune explication n'a été trouvée à ce jour.

Le modèle PIC nous permet de déterminer la tension minimale à laquelle un plasma existe. Nous obtenons  $V_d^{min} = 140$  V pour l'Ar et 225 V pour le  $N_2$ . Ces résultats sont cohérents avec l'expérience, dans le sens où la tension de décharge est plus élevée en azote pur qu'en argon pur. Cependant, la valeur de tension obtenue est très éloignée de celle obtenue expérimentalement en

régime normal, avec environ 250 V de tension de décharge en Ar et 300 V en N<sub>2</sub>. Nous avons néanmoins remarqué que la valeur de tension prédite par les modèles correspond à la valeur de tension minimale obtenue en régime auto-pulsé, lorsque le courant et la tension sont pulsés. Ainsi, comme présenté sur la figure III.7, le minimum de tension de décharge en régime auto-pulsé est de 160 V pour l'Ar, valeur très proche de la valeur de 140 V prédite théoriquement. Dans le régime auto-pulsé, le plasma oscille entre l'intérieur et l'extérieur du trou, et la tension la plus faible correspond donc à l'instant où le plasma est entièrement dans le trou [105]. Cela pourrait nous indiquer que l'écart sur les tensions prédites vient de l'expansion cathodique. Ici, nous avons utilisé  $S_C$ , surface à travers laquelle le courant passe, qui devient plus grande que la surface cathodique à l'intérieur du trou pour prendre en compte une expansion du plasma hors du trou, mais cela ne semble pas suffisant.

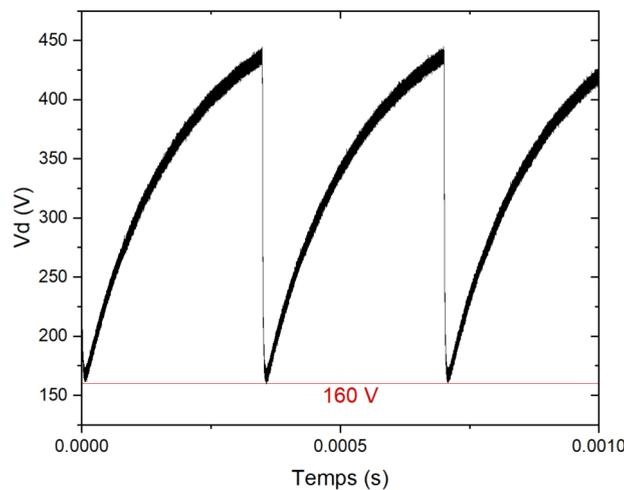


FIGURE III.7 – Évolution temporelle expérimentale de la tension de décharge, en régime auto-pulsé. Conditions plasma : MHCD, 100% Ar, P = 50 mbar, Fréquence = 2800 Hz.

## III.2 Modèle cinétique global

Le modèle de gaine décrit précédemment nous informe sur les flux des espèces chargées, ainsi que sur les grandeurs électriques dans la décharge. Néanmoins, la chimie de la décharge y est complètement négligée puisque seuls les électrons et les ions lourds chargés sont considérés. C'est pourquoi nous utilisons également un modèle cinétique global de la décharge, qui permet de calculer la densité absolue des espèces en présence, ainsi que la température électronique.

### III.2.1 Présentation du modèle

Un modèle global 0D est un modèle moyenné en volume qui décrit l'évolution temporelle des quantités considérées. Par rapport aux modèles fluides ou particulières, la simplicité des modèles globaux permet de conserver un temps de calcul réduit (quelques secondes) et permet ainsi d'explorer un large espace paramétrique. Ils reposent sur la résolution de deux équations d'équilibre, le bilan de particules et le bilan de puissance, qui permettent de déterminer la température électronique et la densité électronique moyennées nécessaires au maintien de la décharge. Le modèle

présenté ici fut d'abord développé par *Lazzaroni et al.* [103,106] puis adapté une première fois à la chimie Ar/N<sub>2</sub> au cours de la thèse de Salima Kasri [50]. La chimie a ici été améliorée et les résultats sont comparés à une large gamme de mesures expérimentales.

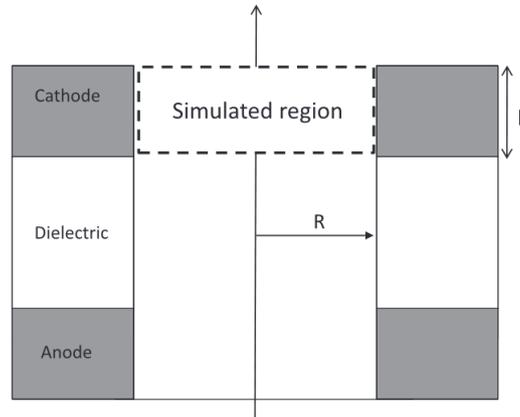


FIGURE III.8 – Schéma de la MHCD modélisée. La zone simulée, sur laquelle le modèle 0D est moyenné, est délimitée en tirets [106].

Les travaux de *Lazzaroni et al.* [103] ont montré que la zone cathodique, délimitée en tirets dans la figure III.8, est la zone où la majorité de la puissance est déposée dans le plasma. En effet, la densité électronique est un ordre de grandeur plus faible dans la colonne positive que dans la zone cathodique. Pour le modèle cinétique, seule la zone cathodique est donc prise en compte, avec un volume de calcul  $V = \pi R^2 L$  avec  $R = 200 \mu\text{m}$  le rayon du trou de la MHCD et  $L = 100 \mu\text{m}$ , l'épaisseur de l'électrode. Ce modèle est implémenté sur le logiciel commercial Matlab<sup>TM</sup>.

### III.2.2 Chimie de la décharge

La chimie Ar/N<sub>2</sub> utilisée dans la thèse de Salima Kasri [50] a été modifiée et prend désormais en compte 14 espèces, contre 11 précédemment. Les états excités électroniquement de l'azote moléculaire N<sub>2</sub>(A)(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>), N<sub>2</sub>(B)(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) et N<sub>2</sub>(C)(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) ont été ajoutés.

Pour l'argon, nous considérons les atomes d'argon dans l'état fondamental Ar, les ions d'argon positifs Ar<sup>+</sup>, les ions moléculaires d'argon Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>, les atomes métastables d'argon Ar<sup>m</sup>, les atomes d'argon résonnants Ar<sup>r</sup> et l'argon excité dans l'état 4p Ar<sup>4p</sup>. Pour l'azote, nous considérons l'azote moléculaire dans l'état fondamental N<sub>2</sub>, les états excités électroniquement de l'azote moléculaire N<sub>2</sub>(A)(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>), N<sub>2</sub>(B)(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) et N<sub>2</sub>(C)(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>), l'azote atomique N, les ions positifs d'azote N<sub>2</sub><sup>+</sup> et N<sub>4</sub><sup>+</sup>. Enfin, les électrons e sont pris en compte. Les espèces considérées sont résumées dans la table III.1.

Ar<sup>r</sup> inclut les deux états résonnants <sup>1</sup>P<sub>1</sub> (1s<sub>2</sub> dans la notation de Paschen) and <sup>3</sup>P<sub>1</sub> (1s<sub>4</sub>) tandis que Ar<sup>m</sup> inclut les états <sup>3</sup>P<sub>2</sub> (1s<sub>5</sub>) et <sup>3</sup>P<sub>0</sub> (1s<sub>3</sub>). Dans la littérature, le ratio entre les densités de 1s<sub>5</sub> et 1s<sub>3</sub> a été mesuré avec des valeurs entre 5 et 8.9 [107–110] ce qui donne une idée de la part de chaque état dans la densité calculée par le modèle. Ayant également mesuré les densités des deux états dans la décharge par spectroscopie d'absorption, nous rediscuterons de ce ratio dans le

Neutres à l'état fondamental	Neutres excités	Ions	Électrons
Ar	$Ar^m$	$Ar^+$	e
$N_2$	$Ar^r$	$Ar_2^+$	
N	$Ar^{4p}$	$N_2^+$	
	$N_2(A)$	$N_4^+$	
	$N_2(B)$		
	$N_2(C)$		

TABLE III.1 – Espèces prises en compte dans le modèle. Les espèces ajoutées par rapport à la version du modèle de la thèse de Salima Kasri [50] sont indiquées en italique.

chapitre IV.

Nous considérons un ensemble de 69 réactions en volume, rassemblées dans la table III.2. Les coefficients de réaction utilisés ainsi que leurs références sont également listés. Le choix de ces coefficients est un point critique qui peut fortement modifier les conclusions du modèle. Nous en discuterons au chapitre IV.

n	Réaction	Coefficient de réaction	Référence
Ionisation par impact électronique			
R1	$e + Ar \rightarrow Ar^+ + e + e$	$2.34 \times 10^{-14} \times T_e^{0.59} \times e^{-\frac{17.44}{T_e}}$	[111]
R2	$e + Ar^m \rightarrow Ar^+ + e + e$	$6.8 \times 10^{-15} \times T_e^{0.67} \times e^{-\frac{4.2}{T_e}}$	[111]
R3	$e + Ar^{4p} \rightarrow Ar^+ + e + e$	$1.8 \times 10^{-13} \times T_e^{0.61} \times e^{-\frac{2.61}{T_e}}$	[111]
R4	$e + N_2 \rightarrow N_2^+ + e + e$	$1.34 \times 10^{-14} \times T_e^{0.7224} \times e^{-\frac{22.38}{T_e}}$	[112]
Excitation et dé-excitation par impact électronique			
R5	$e + Ar \rightarrow Ar^m + e$	$5 \times 10^{-15} \times e^{-\frac{12.64}{T_e}} + 1.4 \times 10^{-15} \times e^{-\frac{12.42}{T_e}}$	[111]
R6	$e + Ar \rightarrow Ar^r + e$	$1.9 \times 10^{-15} \times e^{-\frac{12.6}{T_e}} + 2.7 \times 10^{-16} \times e^{-\frac{12.14}{T_e}}$	[111]
R7	$e + Ar \rightarrow Ar^{4p} + e$	$2.1 \times 10^{-14} \times e^{-\frac{13.13}{T_e}}$	[111]
R8	$e + Ar^m \rightarrow Ar + e$	$4.3 \times 10^{-16} \times T_e^{0.74}$	[111]
R9	$e + Ar^m \rightarrow Ar^r + e$	$3.7 \times 10^{-13}$	[111]
R10	$e + Ar^m \rightarrow Ar^{4p} + e$	$8.9 \times 10^{-13} \times T_e^{0.51} \times e^{-\frac{1.59}{T_e}}$	[111]

Continue sur la page suivante...

n	Réaction	Coefficient de réaction	Référence
R11	$e + \text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar} + e$	$4.3 \times 10^{-16} \times T_e^{0.74}$	[111]
R12	$e + \text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar}^m + e$	$9.1 \times 10^{-13}$	[111]
R13	$e + \text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$	$8.9 \times 10^{-13} \times T_e^{0.51} \times e^{-\frac{1.59}{T_e}}$	[111]
R14	$e + \text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^r + e$	$3 \times 10^{-13} \times T_e^{0.51}$	[111]
R15	$e + \text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^m + e$	$3 \times 10^{-13} \times T_e^{0.51}$	[111]
R16	$e + \text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar} + e$	$3.9 \times 10^{-16} \times T_e^{0.71}$	[111]
R17	$e + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}^m$	$5.95 \times 10^{-17} \times T_e^{0.5}$	[111]
R18	$e + e + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}^m + e$	$5.6 \times 10^{-39} \times T_e^{-4.5}$	[102]
R19	$e + \text{Ar}_2^+ \rightarrow \text{Ar}^m + \text{Ar}$	$5.4 \times 10^{-14} \times T_e^{-2/3}$	[103]
R20	$e + e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}_2 + e$	$5.651 \times 10^{-39} \times T_e(K)^{-0.8}$	[113]
R21	$e + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + e$	$1.959 \times 10^{-12} \times T_e(K)^{-0.7} \times e^{-\frac{1.132 \times 10^5}{T_e(K)}}$	[113]
R22	$e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}_2$	$4.8 \times 10^{-13} \times T_e(K)^{-0.5}$	[114]
Réactions ion molécules			
R23	$\text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$	$2.5 \times 10^{-43}$	[102]
Ionisation Penning			
R24	$\text{Ar}^m + \text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+ + e$	$2.1 \times 10^{-15}$	[111]
R25	$\text{Ar}^{4p} + \text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+ + e$	$5 \times 10^{-16}$	[111]
R26	$\text{Ar}^m + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+ + e$	$6.4 \times 10^{-16}$	[111]
Réactions des neutres			
R27	$\text{Ar} + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}$	$2.1 \times 10^{-21}$	[111]
R28	$\text{Ar}^m + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{Ar}$	$3.6 \times 10^{-17}$	[85]
R29	$\text{Ar}^r + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{Ar}$	$3.6 \times 10^{-17}$	[85]
Recombinaison dissociative			

Continue sur la page suivante...

n	Réaction	Coefficient de réaction	Référence
R30	$e + e + N_4^+ \rightarrow N_2 + N_2 + e$	$5.651 \times 10^{-39} \times T_e(K)^{-0.8}$	[113]
R31	$e + N_2^+ \rightarrow N + N$	$4.8 \times 10^{-13} \times (T_e(K)/300)^{0.5}$	[85]
R32	$e + N_4^+ \rightarrow N_2 + N_2$	$2 \times 10^{-12} \times (T_e(K)/300)^{0.5}$	[85]
Réaction ion neutres			
R33	$Ar^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + Ar$	$4.45 \times 10^{-16}$	[85]
R34	$Ar + N_2^+ \rightarrow N_2 + Ar^+$	$2.81 \times 10^{-16}$	[85]
R35	$N_2^+ + N_2 + Ar \rightarrow N_4^+ + Ar$	$8.9 \times 10^{-42} \times (Tg/300)^{-1.54}$	[112]
R36	$N_4^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + N_2 + N_2$	$2.1 \times 10^{-22} \times (Tg/121)^{-1.54}$	[85]
R37	$N_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$	$6.8 \times 10^{-41} \times (Tg/300)^{1.64}$	[85]
R38	$N_4^+ + Ar \rightarrow Ar^+ + N_2 + N_2$	$1 \times 10^{-17}$	[85]
Radiation			
R39	$Ar^r \rightarrow Ar$	$1.77 \times 10^6$	[115]
R40	$Ar^{4p} \rightarrow Ar^m$	$1.5 \times 10^7$	[111]
R41	$Ar^{4p} \rightarrow Ar^r$	$1.5 \times 10^7$	[111]
Réactions des états de N <sub>2</sub> excités électroniquement			
R42	$N + N + N_2 \rightarrow N_2(A) + N_2$	$1.7 \times 10^{-45}$	[116]
R43	$N + N + N \rightarrow N_2(A) + N$	$1 \times 10^{-44}$	[116]
R44	$N + N + N_2 \rightarrow N_2(B) + N_2$	$2.4 \times 10^{-45}$	[116]
R45	$N + N + N \rightarrow N_2(B) + N$	$1.4 \times 10^{-44}$	[116]
R46	$N_2(A) + N \rightarrow N_2 + N$	$2 \times 10^{-18}$	[116]
R47	$N_2(A) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	$3 \times 10^{-22}$	[116]
R48	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2 + N_2(C)$	$1.5 \times 10^{-16}$	[116]
R49	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2 + N_2(B)$	$3 \times 10^{-16}$	[116]

Continue sur la page suivante...

n	Réaction	Coefficient de réaction	Référence
R50	$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	$3 \times 10^{-17}$	[116]
R51	$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2(A) + N_2$	$5 \times 10^{-17}$	[117]
R52	$N_2(B) \rightarrow N_2(A)$	$1.5 \times 10^5$	[117]
R53	$N_2(C) \rightarrow N_2(B)$	$3 \times 10^7$	[117]
R54	$N_2(C) + N_2 \rightarrow N_2(B) + N_2$	$3 \times 10^{-17}$	[117]
R55	$N_2(C) + N_2 \rightarrow N_2(A) + N_2$	$1.1 \times 10^{-17}$	[117]
R56	$N_2 + Ar^m \rightarrow N_2(C) + Ar$	$3.6 \times 10^{-17}$	[118]
R57	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_4^+ + e$	$1 \times 10^{-19}$	[119]
R58	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2 + N + N$	$3 \times 10^{-17}$	[119]
R59	$N_2(A) \rightarrow N_2$	$5 \times 10^{-1}$	[119]
R60	$N_2(B) + Ar \rightarrow N_2(A) + Ar$	$3 \times 10^{-19}$	[119]
R61	$N_2 + Ar^r \rightarrow N_2(C) + Ar$	$3.6 \times 10^{-17}$	[119]
R62	$N_2(C) + Ar \rightarrow N_2(B) + Ar$	$8 \times 10^{-19}$	[120]
R63	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(A) + N_2(B)$	$4 \times 10^{-17}$	[120]
R64	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(A) + N_2(C)$	$1.5 \times 10^{-17}$	[120]
R65	$N_2(C) + e \rightarrow N_2(B) + e$	$1.5 \times 10^{-17}$	[120]
R66	$N_2(B) + e \rightarrow N_2(A) + e$	$2 \times 10^{-18}$	[120]
R67	$N_2(A) + e \rightarrow N_2 + e$	$2 \times 10^{-18}$	[120]
R68	$N_2 + e \rightarrow N_2(B) + e$	$3 \times 10^{-16}$	[120]
R69	$N_2 + e \rightarrow N_2(C) + e$	$3 \times 10^{-16}$	[120]

TABLE III.2 – Réactions et coefficients de réaction correspondants utilisés dans le modèle 0D.  $T_e$  est la température électronique en eV,  $T_e(K)$  la température électronique en K. La température du gaz  $T_g$  est exprimée en K également. Les coefficients de réaction sont en  $m^3.s^{-1}$  pour les réactions à deux corps, en  $m^6.s^{-1}$  pour les réactions à trois corps et en  $s^{-1}$  pour les radiations.

### III.2.3 Bilan de particules et pertes en surface

Pour chaque espèce  $x$  considérée, l'évolution temporelle de sa densité  $n_x$  est régie par l'équation de bilan de particules :

$$\frac{dn_x}{dt} = G_x - P_x \quad (\text{III.18})$$

où  $G_x$  et  $P_x$  sont les termes de production et de perte de l'espèce  $x$  respectivement, calculés à partir des coefficients de réactions définis précédemment.

Les espèces neutres et les ions sont également perdus en surface. Pour l'espèce neutre  $x$ , le flux de diffusion est calculé par :

$$K_x = \left( \frac{\Lambda^2}{D_x} + \frac{2V(2 - \gamma_{rec,x})}{\gamma_{rec,x}Sv_x} \right)^{-1} \quad (\text{III.19})$$

avec  $\Lambda = [(\pi/L)^2 + (2.405/R)^2]^{-1/2}$  la longueur de diffusion effective,  $V/S$  le rapport volume/surface de la décharge,  $\gamma_{rec,x}$  le coefficient de recombinaison et  $v_x = \sqrt{8k_B T_g / \pi m_x}$  la vitesse moyenne de l'espèce neutre  $x$ , où  $m_x$  est la masse de l'espèce.  $D_x$  est le coefficient de diffusion et est inversement proportionnel à la pression tel que, à la pression  $P$  et à la température  $T_g$  :

$$D_x(P, T_g) = D_x(\text{atm. pressure, 300 K}) \times \frac{1013}{P} \times \left( \frac{T_g}{300} \right)^{1.5}. \quad (\text{III.20})$$

Pour l'ion  $i$ , le flux à la surface est exprimé par :

$$\Gamma_i = h_{Ri} u_{Bi} n_i \quad (\text{III.21})$$

avec  $u_{Bi} = \sqrt{eT_e/m_i}$  la vitesse de Bohm, où  $m_i$  est la masse de l'ion considéré.  $h_{Ri}$  est le rapport entre la densité au centre de la décharge et la densité à l'entrée de la gaine et est calculé par :

$$h_{Ri} = \frac{\chi_{01} J_1(\chi_{01})}{R u_{Bi}} D_{ai} = \frac{\chi_{01} J_1(\chi_{01})}{R u_{Bi}} \frac{k_B T_i}{m_i \nu_i} \left( 1 + \frac{T_e}{T_i} \right) \quad (\text{III.22})$$

avec  $\chi_{01} = 2.405$  le premier zéro de la fonction de Bessel  $J_0$ ,  $J_1(\chi_{01}) = 0.52$ ,  $D_{ai}$  le coefficient de diffusion ambipolaire,  $T_i$  la température de l'ion considérée égale à la température du gaz et  $\nu_i$  la fréquence de collision. Nous utilisons  $\nu_i = n_g \sigma_i \bar{v}_i$  avec  $\sigma_i = 10^{-18} \text{ m}^2$  et  $\bar{v}_i = \sqrt{(8k_B T_i / \pi m_i)}$ .

La température des ions étant considérée égale à la température du gaz et donc la même pour tous les ions,  $h_{Ri}$  ne dépend pas de l'ion considéré et un seul coefficient  $h_R$  est utilisé pour les quatre ions pris en compte :  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$ ,  $\text{N}_2^+$  et  $\text{N}_4^+$ . Cette expression de  $h_R$  est établie en supposant la constante d'ionisation constante radialement et en négligeant la recombinaison dans le volume [121], ce qui est discutable mais ceci est néanmoins une approximation raisonnable dans notre décharge, sur la gamme de conditions considérées. Une façon plus rigoureuse de calculer les flux d'ions aux parois serait de passer par le courant le décharge, selon l'approche utilisée par *Lazzaroni et al.* [106], ce qui sera implémenté à partir de février 2023.

Les réactions de surface considérées et les paramètres utilisés sont rassemblés dans la table III.3. Notons que la valeur du coefficient de recombinaison de N  $\gamma_{rec,N}$  provient d'une étude de la recombinaison sur de l'acier inoxydable à 330 K [122] et n'est donc qu'une première approximation.

n	Réaction	D (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\gamma_{rec,x}$	Référence
R70	Ar <sup>+</sup> → Ar			[123]
R71	Ar <sub>2</sub> <sup>+</sup> → Ar + Ar			[123]
R72	N <sub>2</sub> <sup>+</sup> → N <sub>2</sub>			[123]
R73	N <sub>4</sub> <sup>+</sup> → N <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>			[123]
R74	N → $\frac{1}{2}$ N <sub>2</sub>	9.41 × 10 <sup>-5</sup>	0.07	[124]
R75	N <sub>2</sub> (A) → N <sub>2</sub>	5.47 × 10 <sup>-5</sup>	1	[119]
R76	N <sub>2</sub> (B) → N <sub>2</sub>	5.47 × 10 <sup>-5</sup>	1	[119]
R77	N <sub>2</sub> (C) → N <sub>2</sub>	5.47 × 10 <sup>-5</sup>	1	[119]
R78	Ar <sup>m</sup> → Ar	1.09 × 10 <sup>-5</sup>	1	[123]
R79	Ar <sup>r</sup> → Ar	1.09 × 10 <sup>-5</sup>	1	[123]
R80	Ar <sup>4p</sup> → Ar	1.09 × 10 <sup>-5</sup>	1	[123]

TABLE III.3 – Réactions de surface, coefficients de diffusion correspondants et probabilités de réaction utilisés dans le modèle 0D

### III.2.4 Bilan de puissance

Le bilan de puissance des électrons est décrit par l'équation :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{3}{2} n_e k_B T_e \right) = P_{\text{abs}} - P_{\text{loss}} \quad (\text{III.23})$$

avec  $P_{\text{abs}}$  la puissance absorbée par les électrons et  $P_{\text{loss}}$  la puissance dissipée par les électrons.

La puissance absorbée par les électrons dépend de la nature de l'excitation et de la configuration du système. Ici, elle est exprimée par l'équation [115] :

$$P_{\text{abs}} = \frac{S_0}{S_C} \kappa \frac{V_d \times I_d}{V} \quad (\text{III.24})$$

avec  $S_0$  la surface intérieure de la cathode ( $S_0 = 2\pi RL$ ),  $S_C$  la surface à travers laquelle passe le courant de décharge et  $\kappa$  la fraction de la puissance détenue par les électrons accélérés dans la gaine cathodique. Le rapport  $S_0/S_C$  et  $\kappa$  sont choisis égaux à 0.5 et 0.34, respectivement. La valeur de  $\kappa$  provient du calcul analytique présenté dans la section III.1.3. Le rapport  $S_0/S_C$  est ici considéré constant, ce qui n'est pas le cas expérimentalement, avec une expansion cathodique dont la surface varie notamment avec la pression et le courant de décharge. La détermination de la physique gouvernant la taille de l'expansion grâce au modèle semi-analytique pourra à l'avenir permettre de s'affranchir de cette approximation. Notons néanmoins que la taille de l'expansion dépend fortement du coefficient d'émission secondaire  $\gamma_{sec}$ , introduit dans la section III.1, et donc de l'état de surface de la cathode, qui lui-même varie avec le temps d'exposition au bombardement ionique. La prise en compte fine de ces considérations reste donc difficile.

La puissance dissipée par les électrons dépend quant à elle de la nature du gaz et de la géométrie du système. Les électrons dissipent leur énergie dans le volume du plasma *via* les collisions élastiques et inélastiques avec les neutres, ou aux parois en y transportant leur énergie cinétique. Elle peut donc être décrite par l'expression suivante :

$$P_{\text{loss}} = K_{Ar}^{iz} \varepsilon_{Ar} n_{Ar} n_e + K_{N_2}^{iz} \varepsilon_{N_2} n_{N_2} n_e + K_N^{iz} \varepsilon_N n_N n_e + (e\Phi + 2eT_e) \frac{S_0}{V} \Gamma_e \quad (\text{III.25})$$

avec  $K_x^{iz}$  le coefficient d'ionisation du neutre  $x$  et  $\varepsilon_x$  l'énergie perdue par paire électron-ion créée.  $\Phi$  est le potentiel aux bornes de la gaine et  $\Gamma_e$  le flux électronique à la paroi.

Les trois premiers termes représentent ainsi l'énergie perdue par les électrons lors des collisions inélastiques d'ionisation avec les neutres Ar,  $N_2$  et N respectivement.

Le dernier terme représente quant à lui la perte d'énergie due au flux des électrons à la paroi. Étant donné le fort champ électrique dans la gaine, sa valeur sera faible. Les valeurs de  $\varepsilon_x$  sont obtenues en utilisant la formulation proposée par *Thorsteinsson et al.* [124], et prend en compte les pertes par excitation, dont les pertes liées aux niveaux vibrationnels de  $N_2$  et aux niveaux électroniques de N et  $N_2$ , bien que tous ne soient pas considérés dans la chimie du modèle présenté ici. Ces valeurs sont également calculées à partir d'une fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) considérée Maxwellienne. Cette hypothèse, qui n'est probablement pas respectée ici, est une première étape pour obtenir des résultats préliminaires. L'introduction d'un solveur de Boltzmann, qui permet de calculer la FDEE dans le plasma, sera faite au cours de l'année 2023 et est particulièrement pertinente en présence d'azote.

### III.3 Conclusions

Ce chapitre nous a permis de présenter les deux modèles utilisés dans ces travaux de thèse.

Le premier est un modèle semi-analytique de la gaine qui nous permet de saisir comment l'énergie est distribuée dans le plasma, avec notamment la détermination du coefficient  $\kappa$  qui représente la part de l'énergie totale absorbée par les électrons. Ce coefficient est indispensable à l'établissement du bilan de puissance à la base du modèle global de la décharge.

C'est ce modèle global que nous avons présenté dans la deuxième partie de ce chapitre, en utilisant les résultats du modèle de gaine pour établir l'expression de la puissance absorbée par les électrons. La chimie prise en compte a également été détaillée. Ce modèle nous permet ainsi de calculer les densités moyennes des différentes espèces dans le plasma, et également les taux de réactions pour chacune des relations considérées. Ces résultats seront ensuite confrontés aux mesures expérimentales dans le chapitre IV. Nous y verrons l'intérêt d'une approche combinée expérimentale et de simulation : les résultats expérimentaux nous permettront de détecter les faiblesses du modèle pour pouvoir l'améliorer, et réciproquement, le modèle nous permettra de comprendre l'origine physique des grandeurs et tendances observées expérimentalement.



# Chapitre IV

## Étude fondamentale d'une MHCD en régime continu en mélange Ar/N<sub>2</sub>

### Sommaire

---

<b>IV.1 Influence du diamètre de la décharge</b> . . . . .	<b>78</b>
<b>IV.2 Influence du courant de décharge</b> . . . . .	<b>80</b>
IV.2.1 Température rotationnelle . . . . .	80
IV.2.2 Densité électronique . . . . .	81
IV.2.3 Densité d'azote atomique . . . . .	82
IV.2.4 Densité des métastables d'Ar 1s <sub>5</sub> et 1s <sub>3</sub> . . . . .	83
IV.2.5 Densité relative de N <sub>2</sub> (C) . . . . .	85
<b>IV.3 Influence de la pression</b> . . . . .	<b>86</b>
IV.3.1 Température rotationnelle . . . . .	86
IV.3.2 Densité électronique . . . . .	87
IV.3.3 Densité d'azote atomique . . . . .	88
IV.3.4 Densité des métastables d'Ar 1s <sub>5</sub> . . . . .	89
IV.3.5 Densité relative de N <sub>2</sub> (C) . . . . .	90
<b>IV.4 Influence du mélange gazeux</b> . . . . .	<b>92</b>
IV.4.1 Température rotationnelle . . . . .	92
IV.4.2 Densité électronique . . . . .	93
IV.4.3 Densité d'azote atomique . . . . .	94
IV.4.4 Densité des métastables d'Ar 1s <sub>5</sub> et 1s <sub>3</sub> . . . . .	95
IV.4.5 Densité relative de N <sub>2</sub> (C) . . . . .	97
<b>IV.5 Conclusions</b> . . . . .	<b>98</b>

---

L'objectif final de cette thèse est d'utiliser une MHCD pour le dépôt de nitrure de bore, la MHCD permettant la dissociation du N<sub>2</sub> et ainsi la production de l'azote atomique nécessaire pour synthétiser le matériau visé. Dans cette thèse, nous procédons à l'étude du procédé par étape, en commençant par l'étude de la MHCD sous sa forme la plus simple, avant de la complexifier jusqu'à se rapprocher de la configuration utilisée dans le réacteur de dépôt.

Ainsi, ce premier chapitre de résultats est consacré à l'étude d'une MHCD (configuration de la figure II.2a) en régime normal en mélange Ar/N<sub>2</sub>. Les deux côtés de la MHCD sont à la même

pression  $P$ , le mélange de gaz Ar/N<sub>2</sub> est injecté dans la chambre amont avec un débit total de 100 sccm, une vanne manuelle permet de varier le débit de pompage dans la chambre avale pour adapter la pression. L'alimentation de la MHCD est continue (DC). Expérimentalement, le couple ( $V_d$ ,  $I_d$ ) est déterminé par les conditions plasmas et les deux grandeurs ne sont pas indépendantes. Aussi, nous utilisons le courant de décharge  $I_d$  comme grandeur de référence.

La décharge est caractérisée avec les diagnostics optiques présentés dans la section II.2.1, grâce auxquels nous pouvons suivre de nombreuses grandeurs : les températures rotationnelles des molécules N<sub>2</sub>(C) et OH(A), les densités absolues de l'azote atomique N et des métastables d'argon Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> et les densités relatives de N<sub>2</sub>(C) et des métastables Ar<sup>m</sup> 1s<sub>3</sub>. Nous présentons ici également les mesures de la densité électronique réalisées lors de la thèse de Salima Kasri [50], qui apportent un éclairage intéressant et nécessaire, puisque les électrons sont à la base de la physico-chimie du plasma. La densité électronique est mesurée par spectroscopie d'émission optique, en utilisant l'élargissement Stark de la raie H<sub>β</sub> de l'hydrogène, qui est ajouté en faible quantité dans la décharge pour la mesure. Nous comparons l'ensemble de ces mesures aux résultats du modèle global (section III.2), qui donne des informations sur les réactions majoritaires de production et perte de chacune des espèces.

Nous procédons à une étude paramétrique et étudions l'influence du diamètre du trou, du courant de décharge, de la pression et enfin du mélange gazeux. Selon les contraintes de chaque diagnostic, l'espace paramétrique exploré pour chaque espèce et grandeur peut varier. Nous nous intéressons ici aux grandeurs dans le trou, mais il nous faut garder en tête que le volume sondé par chaque diagnostic et considéré par le modèle varie et nous prendrons des précautions nécessaires dans nos comparaisons.

Une partie des résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans *Journal of Physics D : Applied Physics* [125] : ceux concernant les mesures de la densité absolue d'azote atomique par absorption VUV, les mesures de la densité absolue des Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub>, les mesures de densité électronique et leur comparaison avec résultats du modèle global.

## IV.1 Influence du diamètre de la décharge

Nous commençons par étudier l'impact du diamètre du trou. Nous rappelons que le diamètre du trou indiqué correspond au diamètre du grand côté du trou, qui est conique, comme signalé en section II.1.1.

Nous avons tracé la densité de l'azote atomique, mesurée par spectroscopie d'absorption à transformée de Fourier, sur la figure IV.1a, et de la densité des Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub>, sur la figure IV.1b, en fonction du diamètre du trou. Les densités sont décroissantes lorsque le diamètre du trou augmente. A 0% de N<sub>2</sub> (argon pur), la tension de décharge  $V_d$ , correspondant à un courant de décharge  $I_d$ , reste constante à 250 V quel que soit le diamètre du trou. En revanche, quand de l'azote est ajouté dans le mélange, avec un effet visible dès 1% de N<sub>2</sub> dans le mélange gazeux, la tension de décharge augmente avec le diamètre du trou, de 260 V pour 0.4 mm jusqu'à 330 V à 2 mm, suivant la loi de Paschen. Ceci montre que la chimie du plasma est fortement modifiée par l'ajout d'azote, y compris en faible quantité, ce qui est effectivement documenté dans la littérature [85, 107, 126]. Parce que la tension de décharge augmente légèrement, la puissance injectée

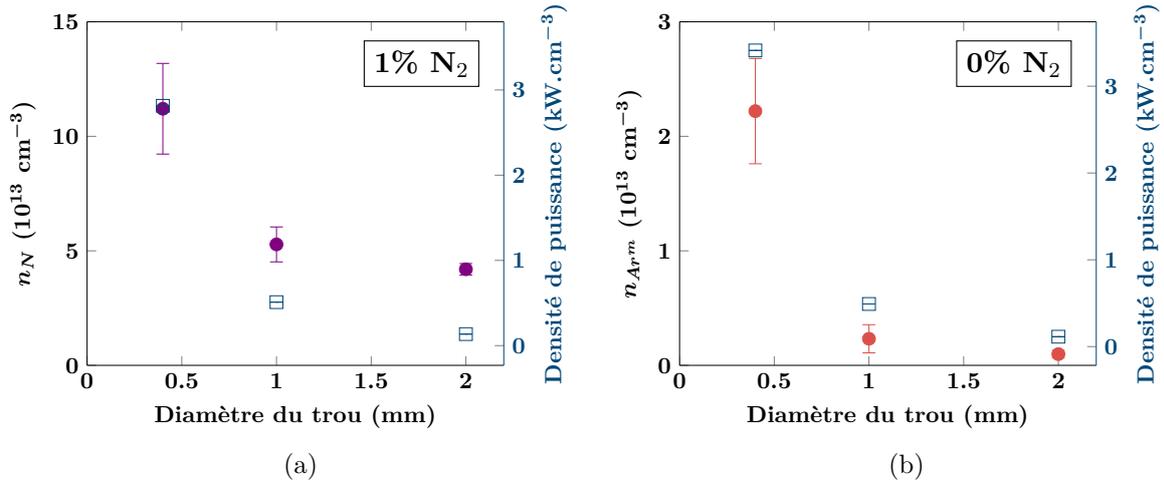


FIGURE IV.1 – Densités mesurées expérimentalement de (a) N (cercles violets) par spectroscopie d'absorption et (b) Ar 1s<sub>5</sub> (cercles rouges) *via* la raie à 811 nm, et densités de puissance dans le trou correspondantes (carrés bleus) pour trois diamètres de trou différents. Conditions : P = 50 mbar, I<sub>d</sub> = 1 mA.

dans la décharge ( $V_d \times I_d$ ) augmente également légèrement avec le diamètre du trou. Cependant, la densité de puissance correspondante  $\frac{V_d \times I_d}{V}$ , où V est le volume de la décharge, décroît avec le diamètre du trou, comme cela est indiqué sur la figure IV.1. Le densité de puissance étant plus faible, les densités d'espèces excitées sont moins élevées, ce qui explique la décroissance observée sur les densités de N et Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub>. Dans la thèse de Xavier Aubert [105], la décroissance de la densité des Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> avec l'augmentation de la taille du trou a également été mesurée, avec une densité multipliée par 1.33 entre un diamètre de 200 μm et 100 μm. Cet effet est également reproduit correctement par le modèle.

Les densités des électrons, de N<sub>2</sub>(C) ou de Ar<sup>m</sup> 1s<sub>3</sub> n'ont pas été mesurées en fonction du diamètre du trou. Néanmoins, des études présentant le même type de tendances existent dans la littérature. Par exemple, *Ueno et al.* [127, 128] montrent que, dans une MHCD en hélium, la densité électronique est 1.5 fois plus faible lorsque le diamètre du trou augmente de 300 μm à 1 mm, et on s'attend à un comportement similaire en mélange Ar/N<sub>2</sub>.

**Pour optimiser la production d'azote atomique pour le dépôt, il faudrait donc un trou de diamètre le plus faible possible.** Une limitation doit néanmoins exister à cause de la recombinaison aux surfaces, mais cela n'a pas été observé expérimentalement jusqu'à 100 μm de diamètre. D'autres raisons peuvent limiter la diminution de la taille du trou, notamment la difficulté de fabrication d'une source avec un trou de faible dimension, ou, dans l'optique d'une application au procédé de dépôt, le maintien d'un flux de gaz suffisant à travers le trou de la MHCD.

Il a été vérifié que l'influence des autres paramètres de la décharge (courant, mélange gazeux, pression) sur les différentes grandeurs mesurées ici (températures rotationnelles, densités électroniques, d'azote atomique et des Ar<sup>m</sup>) reste la même quelle que soit la taille du trou. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, nous présenterons seulement les résultats obtenus avec un diamètre de trou de 400 μm.

## IV.2 Influence du courant de décharge

Nous nous intéressons maintenant à l'impact du courant de décharge  $I_d$ . Les mesures étant faites en régime normal, la tension de décharge est constante quand le courant augmente.

### IV.2.1 Température rotationnelle

La figure IV.2 présente la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) et de OH(A) mesurées par spectroscopie d'émission optique. Sur la figure IV.2a, la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) est constante avec le courant de décharge (entre 1 et 2.5 mA), avec une valeur moyenne de  $636 \pm 28$  K. Sur la figure IV.2b, nous traçons la température rotationnelle de OH(A), déterminée par la méthode du tracé de Boltzmann, en prenant la température la plus faible qui correspond à la température du gaz (cf. section II.2.5). Elle est également constante avec le courant de décharge, avec une valeur moyenne de  $595 \pm 25$  K. Un écart d'une cinquantaine de degrés est donc observé entre la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) et celle de OH(A), qui peut être assimilée à la température du gaz comme discuté en section II.2.5. Cet écart peut être attribué au fait que le niveau N<sub>2</sub>(C) est également peuplé par les métastables Ar<sup>m</sup> et la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) est donc légèrement supérieure à la température du gaz.

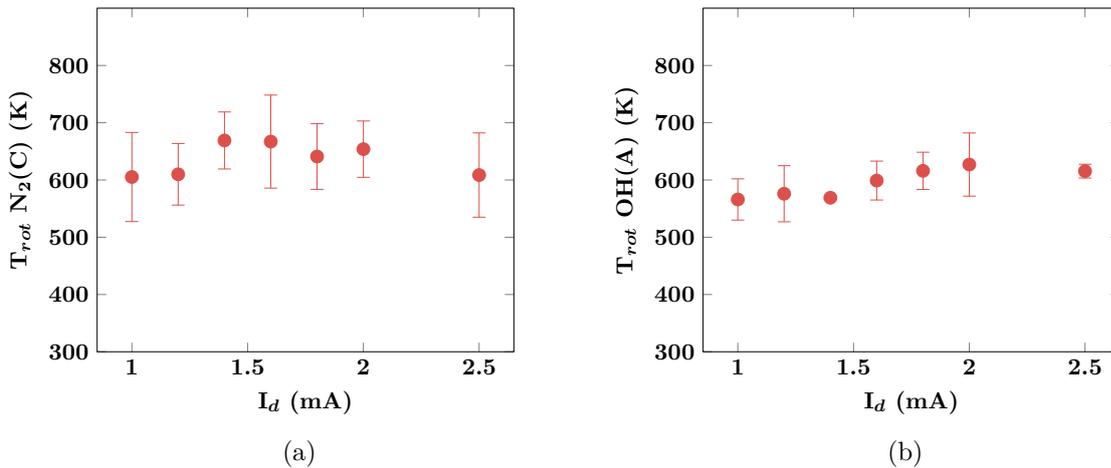


FIGURE IV.2 – Températures rotationnelles de (a) N<sub>2</sub>(C) et (b) OH(A) en fonction du courant de décharge  $I_d$ . Conditions : 10% N<sub>2</sub>, P = 50 mbar.

Il est surprenant de constater que **les températures, rotationnelle comme celle du gaz, ne varient pas avec le courant de décharge** comme l'on pourrait s'y attendre. Cela est d'autant plus étonnant que l'augmentation de la température avec le courant de décharge a effectivement été mesurée dans des MHCD similaires, en argon pur, au cours des thèses de Xavier Aubert [105] et Claudia Lazzaroni [129], dans lesquelles on observe une augmentation d'environ 100 K de la température du gaz par mA. La littérature regorge également de résultats similaires dans des micro-décharges à cathode creuse de géométries variables [130–132]. Felicity Y. Lee a mesuré et modélisé dans ses travaux de thèse [58] l'évolution de la température avec le courant de décharge en argon et en azote pur. Dans les deux cas, une faible dépendance avec le courant de décharge est observée, avec une augmentation de 15 K/mA en Ar et de 33 K/mA en N<sub>2</sub>. Ces variations sont trop faibles pour que nous ayons pu les mesurer étant donné l'incertitude sur nos

mesures. Ces travaux semblent donc concorder avec nos résultats.

Alors, comment peut-on expliquer ces résultats inattendus? Nous pensons qu'un élément de réponse peut se trouver dans la géométrie des MHCD utilisées et notamment dans l'épaisseur de la cathode par rapport à l'épaisseur du diélectrique. La table IV.1 résume les caractéristiques géométriques des MHCDs utilisées dans différents travaux [58, 105, 129–131]. Il semble que le point distinguant les travaux où l'influence du courant sur la température est faible (cette thèse et celle de Felicity Y. Lee [58]) sont ceux où le rapport des épaisseurs  $e_D/e_{cath}$  est le plus grand : 7.5 contre 1.67 ou 2.5 [105, 129, 131]. La température mesurée est une intégration sur l'ensemble du trou de la MHCD, qui comprend donc deux zones aux comportements très différents : la zone cathodique et la colonne positive, qui fait face au diélectrique et à l'anode. Lorsque le ratio  $e_D/e_{cath}$  est plus grand, on observe donc une part de colonne positive plus grande. On peut alors supposer que le courant impacte la température principalement dans la zone cathodique, où la majorité de la puissance électrique est déposée. Lorsque la température est moyennée sur l'ensemble du trou, l'effet du courant dans la zone cathodique pourrait donc être masqué quand la colonne positive devient plus importante.

Référence	Mat <sub>cath</sub>	$e_{cath}$ ( $\mu\text{m}$ )	Mat <sub>D</sub>	$e_D$ ( $\mu\text{m}$ )	$\frac{e_D}{e_{cath}}$	Diamètre du trou ( $\mu\text{m}$ )
Cette thèse	Molybdène	100	Alumine	750	7.5	400
Lee [58]	Acier inoxydable	100	Epoxy	750	7.5	400
Lazzaroni [129]	Molybdène	150	Alumine	250	1.7	400
Aubert [105]	Molybdène	100	Alumine	250	2.5	100, 200
Sismangolu [131]	Molybdène	100	Alumine	250	2.5	200 - 1000

TABLE IV.1 – Comparaison des caractéristiques géométriques des MHCDs utilisées dans cette thèse et la littérature. Mat<sub>cath</sub> et Mat<sub>D</sub> sont les matériaux de la cathode et du diélectrique, respectivement,  $e_{cath}$  et  $e_D$  les épaisseurs de la cathode et du diélectrique, respectivement.

Les valeurs de température du gaz (assimilée à  $T_{rot}$  de OH(A)) mesurées ici sont ensuite utilisées comme données d'entrée du modèle global, qui calcule les densités des espèces en présence.

## IV.2.2 Densité électronique

Sur la figure IV.3, nous traçons la densité électronique mesurée expérimentalement lors de la thèse de Salima Kasri [50], qui est constante entre 1 et 1.5 mA. Cette non-dépendance, qui peut être surprenante, peut s'expliquer par le fait que, en régime normal, une augmentation du courant de décharge s'accompagne également d'une augmentation de la surface de l'expansion cathodique [133], qui fournit les électrons supplémentaires nécessaires. Il en résulte que la densité de courant correspondante est quasiment constante, ce qui explique la faible dépendance de la densité électronique avec le courant de décharge. On peut alors imaginer que si l'augmentation de la surface cathodique était volontairement limitée, on observerait alors un effet de l'augmentation du courant. Une telle étude pourrait être réalisée en travaillant avec une cathode de faible dimension

mais cela n'a pas été réalisé dans le cadre de cette thèse.

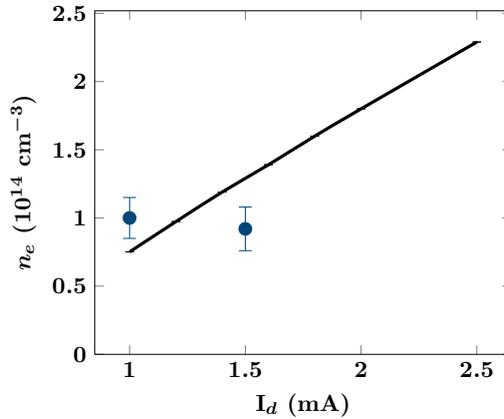


FIGURE IV.3 – Densité électronique mesurée expérimentalement (cercles bleus) en fonction du courant de décharge  $I_d$  [50]. Les densités correspondantes calculées par le modèle global sont également tracées (ligne pleine noire). Conditions : 10% N<sub>2</sub>, P = 70 mbar.

Sur la figure IV.3, les valeurs de la densité électronique calculées par le modèle global sont également tracées en ligne pleine noire. L'ordre de grandeur des densités prédites par le modèle est très proche de celles mesurées expérimentalement. Le modèle prédit une augmentation de la densité électronique avec le courant de décharge, avec une densité électronique multipliée par 3 entre 1 et 2.5 mA. Cette tendance différente de l'expérience s'explique par le fait que la variation de la surface de l'expansion cathodique n'est pas prise en compte dans le modèle, avec un rapport  $S_0/S_C$  considéré constant et égal à 0.5. La poursuite du développement du modèle de gaine cathodique (section III.1) pour décrire la physique de l'expansion et son couplage au modèle global, pourrait corriger ce problème à l'avenir.

La capacité des électrons à produire des espèces excités ne dépend pas que de leur densité mais également de leur énergie, donc de la température électronique. Le modèle global permet de calculer cette dernière, qui est constante quand le courant de décharge varie et est de 1.75 eV. Nous n'avons pas réalisé de mesures expérimentales de la température électronique pour vérifier ces valeurs. Une estimation peut en être faite en analysant l'intensité relative de certaines raies d'émission de l'argon. Une telle étude pourra être menée dans le future.

### IV.2.3 Densité d'azote atomique

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution de la densité d'azote atomique en fonction du courant. Nous n'avons pas fait de mesures de densité atomique en fonction du courant de décharge dans la configuration MHCD. Pour des mesures dans la configuration jet MHCD, le lecteur peut se référer au chapitre V. Nous présentons ici seulement les résultats du modèle global.

La figure IV.4a présente la densité d'azote atomique calculée par le modèle en fonction du courant de décharge. On observe une augmentation de la densité, qui passe de  $2.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour 1 mA, à  $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour 2.5 mA. Cette augmentation s'explique par l'augmentation de la densité électronique également prédite par le modèle (section IV.2.2). Le modèle nous informe également

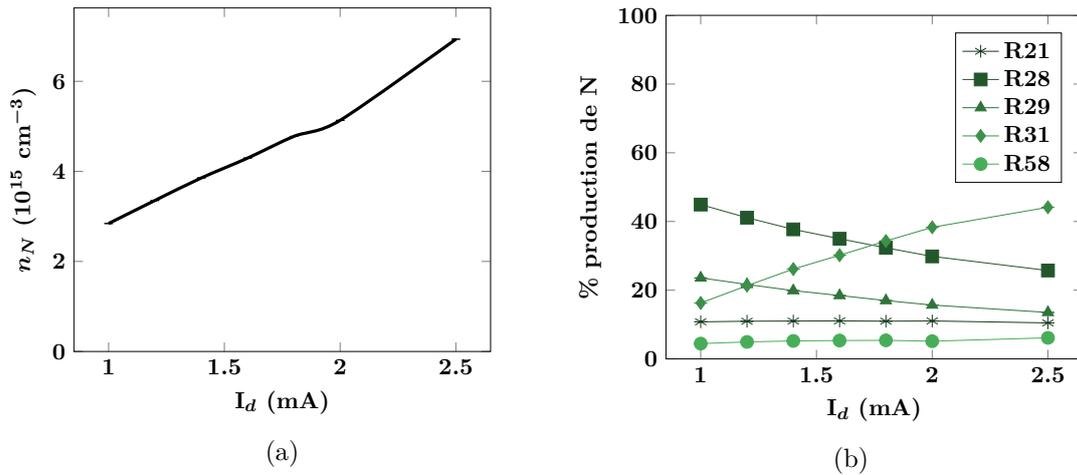


FIGURE IV.4 – (a) Densité d'azote atomique calculée par le modèle global, en fonction du courant de décharge  $I_d$ . (b) Contribution relative des réactions non négligeables de production des atomes N en fonction du courant de décharge  $I_d$ , calculées par le modèle global. Conditions plasma : 10% N<sub>2</sub>, P = 50 mbar

sur les réactions majoritaires de production et perte de chacune des espèces. Celui-ci indique que la perte des atomes d'azote se fait principalement par recombinaison aux parois (R74)  $\text{N} \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2$ .

Sur la figure IV.4b, nous avons tracé les contributions relatives des réactions non-négligeables de production de l'azote atomique. On observe que, à faible courant, la production se fait principalement *via* la réaction (R28)  $\text{Ar}^m + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{Ar}$ . Celle-ci perd progressivement en importance, jusqu'à ce que, au-dessus de 1.8 mA, la production soit dominée par la réaction de recombinaison dissociative (R31)  $\text{e} + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N} + \text{N}$ . (R29)  $\text{Ar}^r + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{Ar}$  perd légèrement en importance sur la gamme étudiée, tandis que les contributions de (R21)  $\text{e} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{e}$  et (R58)  $\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2(\text{A}) \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{N}_2$  ne varient pas. En effet, c'est l'augmentation de la densité électronique qui explique le changement de réaction de production majoritaire. Cependant, comme discuté précédemment, l'augmentation de la densité électronique prédite par le modèle ne semble pas correspondre à la réalité et est due au fait que la variation de l'expansion cathodique y est négligée. Il est donc probable que l'effet réel sur la densité d'azote atomique soit plus faible.

#### IV.2.4 Densité des métastables d'Ar 1s<sub>5</sub> et 1s<sub>3</sub>

Les métastables d'argon Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> et 1s<sub>3</sub> pourraient jouer un rôle dans la production de l'azote atomique dans la décharge. C'est pourquoi nous mesurons également leur densité.

Sur la figure IV.5a, nous traçons la densité des métastables Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> en fonction du courant de décharge, mesurée *via* la raie à 811 nm. Celle-ci est constante entre 0.9 et 1.4 mA. Les valeurs de la densité des Ar<sup>m</sup> (1s<sub>5</sub> + 1s<sub>3</sub>) calculées par le modèle, divisées par un facteur 5, sont tracées, en fonction du courant de décharge. Contrairement à l'expérience, le modèle indique une augmentation de la densité avec le courant de décharge. Nous y reviendrons à la fin de ce paragraphe.

Dans les travaux de la thèse de Xavier Aubert [105], l'évolution de la densité des Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> a

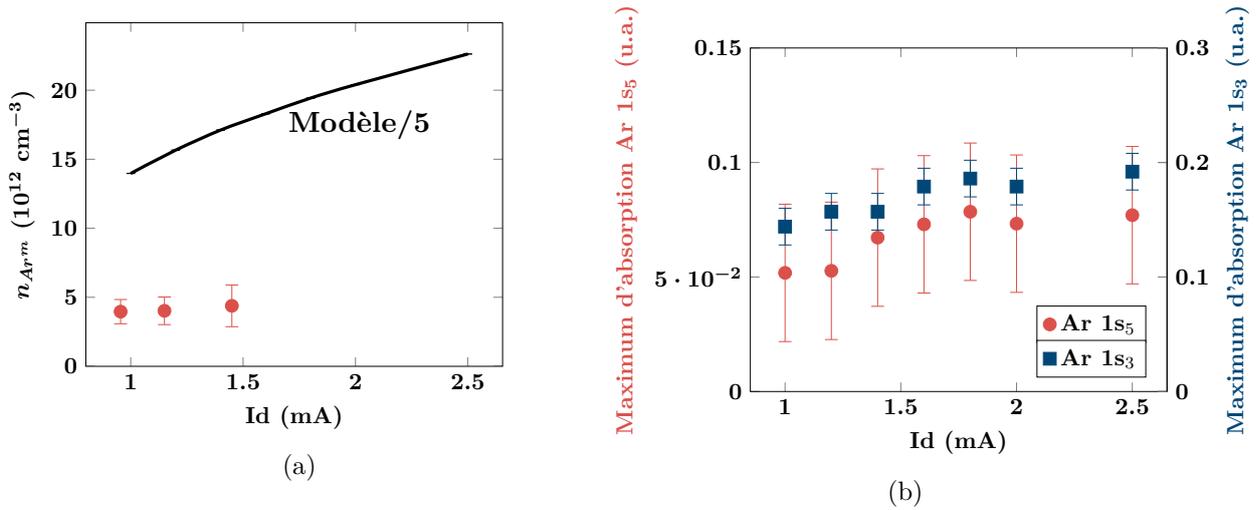


FIGURE IV.5 – (a) Densité de Ar 1s<sub>5</sub> (cercles rouges) en fonction du courant de décharge, mesurée *via* la raie à 811 nm. Les densités correspondantes calculées par le modèle global sont également tracées (ligne pleine noire), divisées par un facteur 5. (b) Maximum d'absorption des raies de Ar 1s<sub>5</sub> (cercles rouges) et Ar 1s<sub>3</sub> (carrés bleus) à 772 nm. Conditions : 10% N<sub>2</sub>, P = 50 mbar.

également été mesurée en fonction du courant de décharge, dans des MHCDs de 100 et 200  $\mu\text{m}$  de diamètre, en argon pur. Dans ces expériences, la densité des métastables diminue légèrement lorsque le courant de décharge augmente, avec une diminution de  $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  entre 1 et 1.5 mA. Cette diminution y est expliquée par la déplétion des neutres due au chauffage du gaz, ce qui n'est clairement pas le cas dans notre décharge, comme discuté dans la section IV.2.1. Ainsi, la température du gaz étant constante ici, nous n'observons pas de diminution de la densité des Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> avec l'augmentation du courant. Notons néanmoins que la diminution observée par Xavier Aubert [105] est inférieure à nos barres d'erreur et qu'une différence de comportement pourrait exister à cause la présence d'azote dans notre décharge, ce qui n'était pas le cas dans les travaux de Xavier Aubert [105].

Sur la figure IV.5b, nous présentons l'évolution qualitative des densités de Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> et 1s<sub>3</sub>, mesurées à l'aide des raies à 772 nm, en fonction du courant de décharge. Pour les Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub>, les barres d'erreurs importantes permettent seulement de dire que la densité est *a priori* constante avec le courant, résultat néanmoins concordant avec les mesures réalisées à partir de la raie à 811 nm de la figure IV.5a. Pour la densité des Ar<sup>m</sup> 1s<sub>3</sub>, on observe une légère augmentation de la densité entre 1 et 2.5 mA. Une mesure plus précise de l'évolution de la densité des Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> en fonction du courant sera une donnée importante pour vérifier que leur comportement est bien le même que celui des Ar<sup>m</sup> 1s<sub>3</sub>. En effet, cette hypothèse est faite dans le modèle global utilisé ici (cf. section III.2) mais également, souvent, dans les modèles décrits dans la littérature [85,99]. En revanche, ce n'est pas toujours le cas expérimentalement [109,134] d'où la nécessité d'une vérification.

Enfin, revenons sur les résultats du modèle global, présentés sur la figure IV.5a. Le modèle indique une augmentation de la densité des Ar<sup>m</sup> (1s<sub>5</sub> et 1s<sub>3</sub>) avec le courant de décharge, en accord donc avec la tendance observée pour les Ar<sup>m</sup> 1s<sub>3</sub> sur la figure IV.5b. On observe également un écart sur la valeur absolue de la densité entre le modèle et l'expérience. On pourrait penser que

l'écart peut s'expliquer par le fait que la densité de Ar<sup>m</sup> mesurée concerne les Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> seulement alors que le modèle inclut les Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> et 1s<sub>3</sub>. Nous avons donc mesuré la densité absolue de Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> et 1s<sub>3</sub> dans une condition plasma particulière. Ainsi, en argon pur, à P = 50 mbar et I<sub>d</sub> = 1.6 mA, nous mesurons une densité de Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> de 9.51×10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup> et une densité de Ar<sup>m</sup> 1s<sub>3</sub> de 3.37×10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>, ce qui donne un ratio 1s<sub>5</sub>/1s<sub>3</sub> égal à 2.83. Rappelons que dans la littérature nous avons trouvé des valeurs de ce ratio entre 5 et 8.9 [107–110] qui sont donc supérieures à celle obtenue ici. Ainsi, en prenant en compte les deux états, nous obtenons une densité expérimentale de Ar<sup>m</sup> 1.35 fois supérieure à celle des Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> seuls. Cependant, ceci n'est pas suffisant pour expliquer le facteur 15 d'écart sur la densité absolue entre le modèle et l'expérience. Une autre piste d'explication est alors le fait que la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) est supposée Maxwellienne dans le modèle. Cette hypothèse est raisonnable en argon pur mais il a été démontré dans la littérature que la FDEE, en mélange Ar/N<sub>2</sub>, est loin d'être Maxwellienne, et présente un fort creux de population des électrons de haute énergie [135].

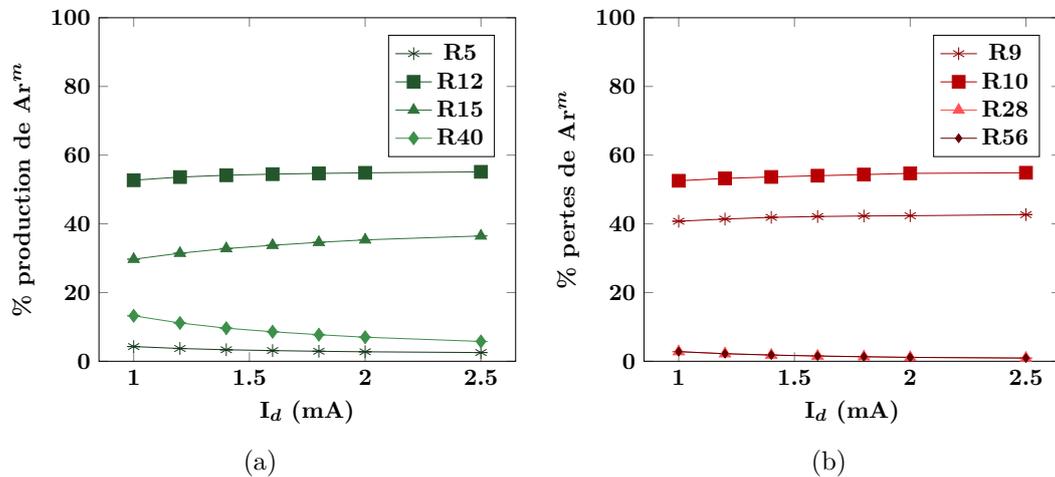


FIGURE IV.6 – Contribution relative des réactions non négligeables de (a) production et (b) perte des Ar<sup>m</sup>, en fonction du courant de décharge I<sub>d</sub>, calculée par le modèle global. Conditions plasma : 10% N<sub>2</sub>, P = 50 mbar.

La figure IV.6 présente la contribution relative des réactions non négligeables de production et perte des Ar<sup>m</sup> en fonction du courant de décharge. On observe, que ce soit pour la production ou la perte, que les réactions majoritaires changent peu lorsque le courant de décharge augmente et le schéma réactionnel reste similaire. On observe une légère augmentation des réactions impliquant les électrons ( (R12) e + Ar<sup>r</sup> → Ar<sup>m</sup> + e, (R15) e + Ar<sup>4p</sup> → Ar<sup>m</sup> + e, (R9) e + Ar<sup>m</sup> → Ar<sup>r</sup> + e et (R10) e + Ar<sup>m</sup> → Ar<sup>4p</sup> + e), due à l'augmentation de la densité électronique.

#### IV.2.5 Densité relative de N<sub>2</sub>(C)

La figure IV.7a présente l'intensité de l'émission du N<sub>2</sub>(C) à 337 nm, qui est constante lorsque le courant de décharge varie entre 1 et 2 mA. La mesure à 2.5 mA n'a malheureusement pas été reproductible entre deux mesures faites sur deux jours différents, d'où l'erreur importante. La figure IV.7b présente les valeurs de la densité de N<sub>2</sub>(C) calculées par le modèle global, en fonction du courant de décharge. Contrairement aux résultats expérimentaux, la densité calculée

augmente proportionnellement au courant de décharge, en étant multipliée par 3 entre 1 et 2.5 mA. D'après le modèle, la production de N<sub>2</sub>(C) se fait principalement par impact électronique (R69)  $N_2 + e \rightarrow N_2(C) + e$  tandis que les pertes sont dominées par la désexcitation radiative (R53)  $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$  et les collisions avec les neutres (R54)  $N_2(C) + N_2 \rightarrow N_2(B) + N_2$ . L'augmentation de la densité des N<sub>2</sub>(C) s'explique alors par l'augmentation de la densité électronique avec le courant de décharge (cf. figure IV.3). Cependant, encore une fois, l'augmentation de la densité électronique n'est pas observée expérimentalement sans doute à cause de la non prise en compte de la variation de la taille de l'expansion cathodique avec le courant. Ceci explique probablement pourquoi aucune variation de la densité de N<sub>2</sub>(C) n'est observée expérimentalement. On comprend alors le caractère critique de la compréhension de la physique de l'expansion cathodique, pour que le modèle global puisse reproduire fidèlement la chimie de la décharge.

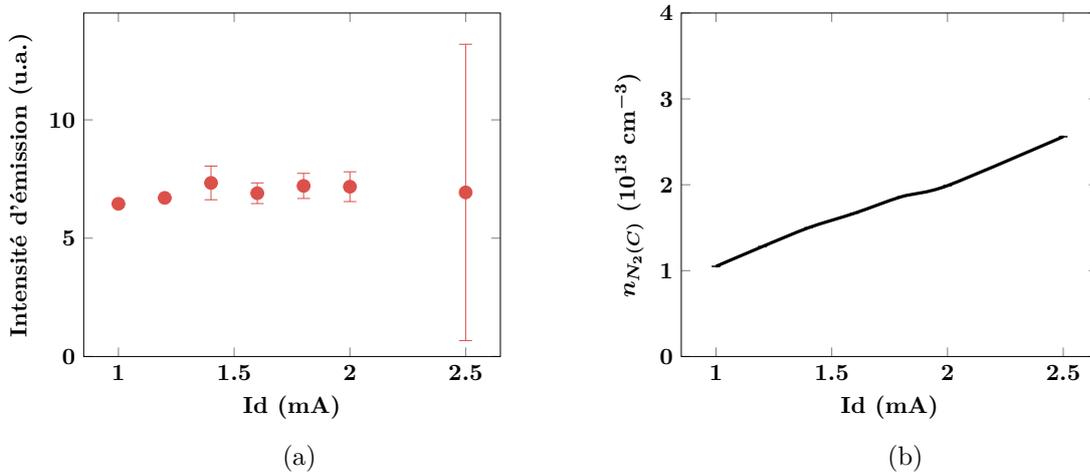


FIGURE IV.7 – (a) Intensité de l'émission de N<sub>2</sub>(C) à 337 nm en fonction du courant de décharge  $I_d$ . (b) Densités de N<sub>2</sub>(C) correspondantes calculées par le modèle global (ligne pleine noire). Conditions : 10% N<sub>2</sub>, P = 50 mbar.

Le fait que la production de N<sub>2</sub>(C) soit dominée par l'excitation électronique selon le modèle explique la faible différence entre la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) et la température du gaz (section IV.2.1). En effet, la distribution rotationnelle n'est pas changée lors de l'impact électronique [136] et celle de N<sub>2</sub>(C) correspond alors à celle de N<sub>2</sub>, qui s'apparente à la température du gaz car l'équilibre thermique est facilement atteint dans la MHCD en régime normal. Cependant, les réactions (R64)  $N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(A) + N_2(C)$  et (R56)  $N_2 + Ar^m \rightarrow N_2(C) + Ar$  sont présentes, même si elles sont loin d'être majoritaires, ce qui pourrait expliquer l'écart de 50 K observé.

### IV.3 Influence de la pression

#### IV.3.1 Température rotationnelle

La figure IV.8 présente la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) et de OH(A). Sur la figure IV.8a, la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) est constante avec la pression (entre 30 et 90 mbar), avec une valeur moyenne de  $640 \pm 26$  K. Sur la figure IV.8b, la température rotationnelle de OH(A)

déterminée par la méthode du tracé de Boltzmann est également tracée en fonction de la pression. Contrairement à la température de N<sub>2</sub>(C), elle présente une augmentation d'une centaine de kelvins entre 30 et 90 mbar. Des évolutions similaires ont été mesurées dans des MHCDs, dans la littérature, avec des augmentations entre 50 et 75 K par 50 mbar [129, 137, 138]. L'**augmentation de la température avec la pression** s'explique par le fait que lorsque la pression augmente, le libre parcours moyen des électrons diminue, ces derniers gagnent alors moins d'énergie entre deux collisions et en transfèrent plus au gaz. La taille de l'expansion cathodique diminue également avec la pression ce qui augmente la densité de puissance dans le plasma et donc la température du gaz. Cependant, l'effet reste modéré grâce au fort rapport surface/volume du plasma (10<sup>4</sup> environ ici) qui permet un refroidissement efficace par transfert conductif aux parois.

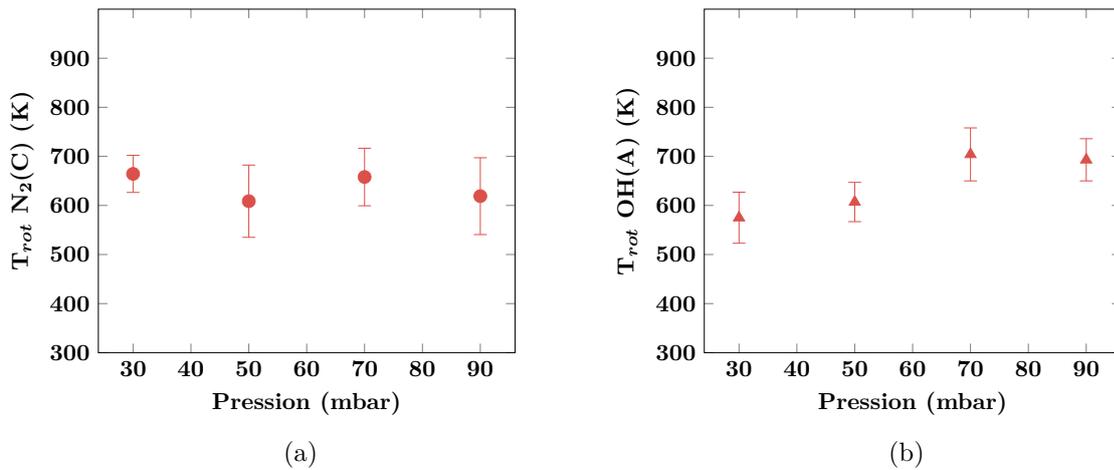


FIGURE IV.8 – Températures rotationnelles de (a) N<sub>2</sub>(C) et (b) OH(A) en fonction de la pression. Conditions : 10% N<sub>2</sub>, I<sub>d</sub> = 2.5 mA.

La température rotationnelle du N<sub>2</sub>(C) n'évolue pas de la même manière que la température du gaz. Elle y est supérieure d'une centaine de kelvins à 30 mbar, tandis qu'elles sont quasiment égales à 90 mbar. On peut penser que cela est dû à une diminution de la densité des Ar<sup>m</sup>, comme nous le verrons ci-après dans la section IV.3.4. Il y a donc une excitation moins importante de N<sub>2</sub>(C) *via* Ar<sup>m</sup> et la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) devient plus proche de la température du gaz.

### IV.3.2 Densité électronique

Sur la figure IV.9, nous présentons l'évolution de la densité électronique en fonction de la pression [50]. La figure IV.9 montre que la densité électronique mesurée augmente légèrement avec la pression, dans la gamme considérée. Le résultat du modèle, également tracé, présente un faible écart avec l'expérience (moins d'un facteur 2), avec une faible augmentation entre 30 et 50 mbar, suivie d'une très faible décroissance entre 50 et 90 mbar. La température électronique prédite par le modèle est également quasiment constante avec la pression. Elle diminue légèrement de 1.89 à 1.6 eV entre 30 et 90 mbar. L'augmentation expérimentale de la densité avec la pression avait déjà été observée au cours de la thèse de Claudia Lazzaroni [129] et s'explique par le fait que la taille de l'expansion cathodique diminue lorsque la pression augmente. La surface à travers laquelle est collectée le courant diminue, ce qui augmente la densité de courant et donc la densité électronique.

L'écart entre le modèle et l'expérience est alors dû au fait que cette variation de la taille de l'expansion n'est pas prise en compte dans le modèle. La diminution de la densité électronique est alors due à l'augmentation des collisions avec les neutres, qui n'y est pas compensée par l'augmentation de la densité de courant.

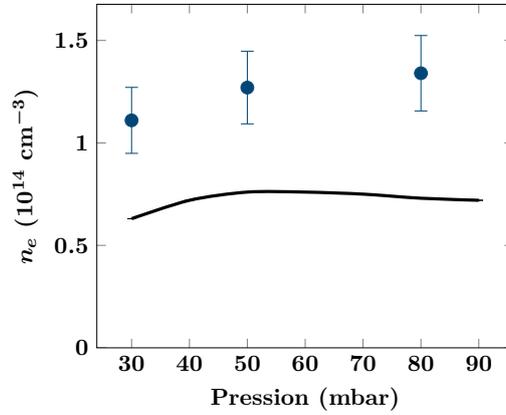


FIGURE IV.9 – Densité électronique mesurée expérimentalement (cercles bleus) en fonction de la pression [50]. Les densités correspondantes calculées par le modèle global sont également tracées (ligne pleine noire). Conditions : 10% N<sub>2</sub>,  $I_d = 1$  mA.

### IV.3.3 Densité d'azote atomique

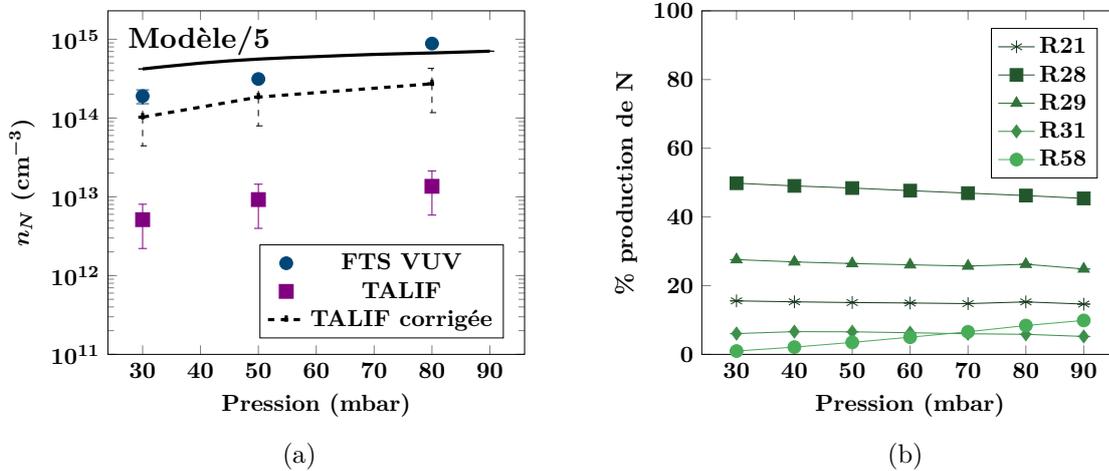


FIGURE IV.10 – (a) Densités d'azote atomique mesurées par spectroscopie d'absorption VUV (cercles bleus) et par TALIF (carrés violets) en fonction de la pression. La ligne noire pointillée représente les mesures par TALIF corrigées pour prendre en compte le fait que la zone sondée par les deux techniques est différente. Les densités correspondantes calculées par le modèle global sont également tracées (ligne pleine noire), divisées par un facteur 5. (b) Contribution relative des réactions non négligeables de production des atomes N en fonction de la pression, calculée par le modèle global. Conditions plasma : 20% N<sub>2</sub>,  $I_d = 1$  mA.

Sur la figure IV.10a, nous avons tracé la densité d'azote atomique en fonction de la pression,

mesurée par TALIF (carrés violets) et par absorption VUV (cercles bleus). On observe une différence de plus d'un ordre de grandeur entre les densités mesurées par les deux techniques. Cela peut s'expliquer par la zone sondée par chacun des deux diagnostics. En effet, comme expliqué dans la section II.2.3, la densité d'azote atomique présente un profil qui décroît avec la position radiale  $r$ , selon l'équation :

$$n_N(r) = \frac{R_0 n_0}{r} \text{ pour } r > R_0 \quad (\text{IV.1})$$

avec  $R_0$  le rayon du trou et  $n_0$  la densité d'azote à  $r=R_0$  (c'est-à-dire les cercles bleus de la figure IV.10a). La spectroscopie d'absorption VUV estime  $n_0$  à  $R_0 = 0.2$  mm. En utilisant l'équation IV.1, nous pouvons également estimer  $n_0$  à partir de la densité mesurée par TALIF à  $r = 4$  mm par la formule  $n_0(\text{TALIF}) = n_N(r = 4 \text{ mm}) \times (4 \text{ mm}/0.2 \text{ mm})$ . Cette estimation est également tracée sur la figure IV.10a, en ligne pointillée et correspond très bien aux mesures par spectroscopie d'absorption VUV.

Pour les deux mesures, on observe une tendance similaire : **la densité d'azote atomique augmente avec la pression**. Cependant, cette augmentation n'est pas linéaire comme ce serait le cas sous le seul effet de la pression, ce qui suggère une modification des réactions majoritaires de création et perte des atomes d'azote. Sur la figure IV.10a, nous comparons les mesures faites par spectroscopie d'absorption VUV aux densités calculées par le modèle 0D. Le modèle reproduit correctement la tendance observée expérimentalement sur l'évolution de la densité en fonction de la pression. On observe néanmoins un écart d'un facteur 5 entre la densité prédite par le modèle et la densité mesurée, qui pourrait venir de la FDEE comme discuté section IV.2.4.

Nous traçons, sur la figure IV.10b, les contributions relatives des réactions non négligeables de production de l'azote atomique. On observe que la réaction (R28)  $\text{Ar}^m + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{Ar}$  est la réaction principale de production des atomes d'azote. Les contributions des processus impliquant les électrons, (R21)  $e + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + e$  et (R31)  $e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N} + \text{N}$  sont quasiment constantes sur la gamme de pression considérée, ce qui est en accord avec l'évolution de la densité électronique discutée en section IV.3.2. A l'inverse, la contribution de la réaction (R58)  $\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2(\text{A}) \rightarrow \text{N}_2 + \text{N} + \text{N}$  augmente avec la pression, ce qui explique partiellement l'augmentation de la densité d'azote atomique sur la figure IV.10. D'autres études de la littérature ont également observé que la réaction R58 gagne en importance avec la pression, de 0.03 à 0.3 mbar dans une décharge à couplage inductif [119].

#### IV.3.4 Densité des métastables d'Ar 1s<sub>5</sub>

La figure IV.11 présente la densité des Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub>, mesurée *via* la raie à 811 nm, en fonction de la pression. La densité globale d'Ar<sup>m</sup> (1s<sub>5</sub> + 1s<sub>3</sub>) calculée par le modèle est également tracée. Nous n'utilisons pas ici la raie à 772 nm pour mesurer expérimentalement la densité des Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> et 1s<sub>3</sub> car le changement de la pression implique un élargissement de Van der Waals qui varie également. La variation de la valeur du pic d'absorption n'est alors plus directement représentative de la variation des densités des espèces sondées. Il faudrait alors passer par la mesure du profil de raie complet, ce que nous n'avons pas eu le temps de faire. Sur la figure IV.11, on observe que la densité des métastables d'argon diminue lorsque la pression augmente, entre 30 et 90 mbar. **Cela est opposé à l'effet que l'on pourrait attendre de la pression, ce qui indique un changement dans les réactions majoritaires de perte et production, comme l'évolution**

de la densité d'azote atomique le laissait penser dans la section précédente. Le modèle reproduit la même tendance, avec un écart d'ordre de grandeur, qui pourrait venir de la FDEE comme discuté en section IV.2.4. La densité d'Ar<sup>m</sup> diminue donc avec la pression, ce qui peut suggérer une consommation des métastables par collision avec les neutres, qui augmente avec la pression.

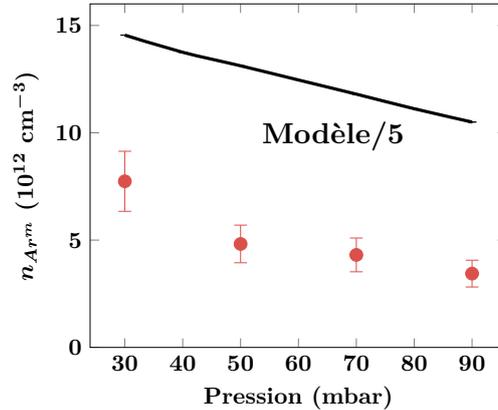


FIGURE IV.11 – Densité de Ar 1s<sub>5</sub> (cercles rouges) en fonction de la pression, mesurée *via* la raie à 811 nm. Les densités correspondantes calculées par le modèle global sont également tracées (ligne pleine noire), divisées par un facteur 5. Conditions : 10% N<sub>2</sub>, I<sub>d</sub> = 1 mA.

Pour tenter d'expliquer cette tendance, nous avons tracé sur la figure IV.12 les contributions relatives des réactions non négligeables de production et perte des Ar<sup>m</sup>. Sur la figure IV.12a, on observe que la part de chaque réaction qui participe à la production des Ar<sup>m</sup> reste quasiment constante lorsque la pression varie. En revanche, la figure IV.12b montre que la réaction d'impact électronique (R10)  $e + Ar^m \rightarrow Ar^{4p} + e$  perd en importance tandis que la réaction (R9)  $e + Ar^m \rightarrow Ar^r + e$  a une contribution quasiment constante quelle que soit la pression (à part une faible augmentation entre 30 et 40 mbar). Remarquons cependant que (R10) n'est pas un processus de perte des Ar<sup>m</sup> efficace, car les Ar<sup>4p</sup> produits se désexcitent rapidement pour redonner des Ar<sup>m</sup> *via* la réaction (R40)  $Ar^{4p} \rightarrow Ar^m$ . **Les contributions des réactions (R28)  $Ar^m + N_2 \rightarrow N + N + Ar$  et (R56)  $Ar^m + N_2 \rightarrow N_2(C) + Ar$ , qui sont superposées, augmentent avec la pression**, ce qui apporte une faible contribution à l'augmentation de la densité d'azote atomique constatée précédemment.

### IV.3.5 Densité relative de N<sub>2</sub>(C)

La figure IV.13a présente l'intensité de l'émission du N<sub>2</sub>(C), qui diminue lorsque la pression augmente, entre 30 et 90 mbar. La figure IV.13b présente les valeurs de la densité de N<sub>2</sub>(C) calculées par le modèle global, en fonction de la pression. Contrairement à ce qui est observé expérimentalement, le modèle prédit que la densité des N<sub>2</sub>(C) augmente avec la pression, en étant multipliée par 3.4 lorsque la pression est multipliée par 3. Nous avons donc deux tendances opposées. Dans le modèle, l'augmentation s'explique par une augmentation de la production des N<sub>2</sub>(C) par collisions entre les neutres excités d'azote, par les réactions (R48)  $N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2 + N_2(C)$  et (R64)  $N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(A) + N_2(C)$  notamment. On s'attend dans le même temps à ce que

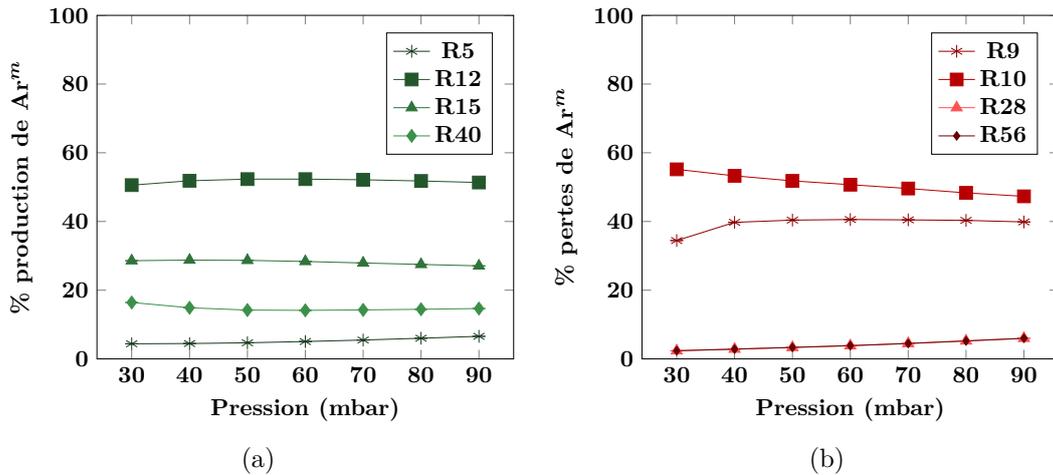


FIGURE IV.12 – Contribution relative des réactions non négligeables de (a) production et (b) perte des Ar<sup>m</sup>, en fonction de la pression, calculée par le modèle global. Conditions plasma : 10% N<sub>2</sub>, I<sub>d</sub> = 1 mA.

les réactions de pertes par collisions avec les neutres augmentent, ce qui est le cas pour la réaction (R54) N<sub>2</sub>(C) + N<sub>2</sub> → N<sub>2</sub>(B) + N<sub>2</sub> mais l'augmentation des pertes est trop faible pour induire une chute de la densité.

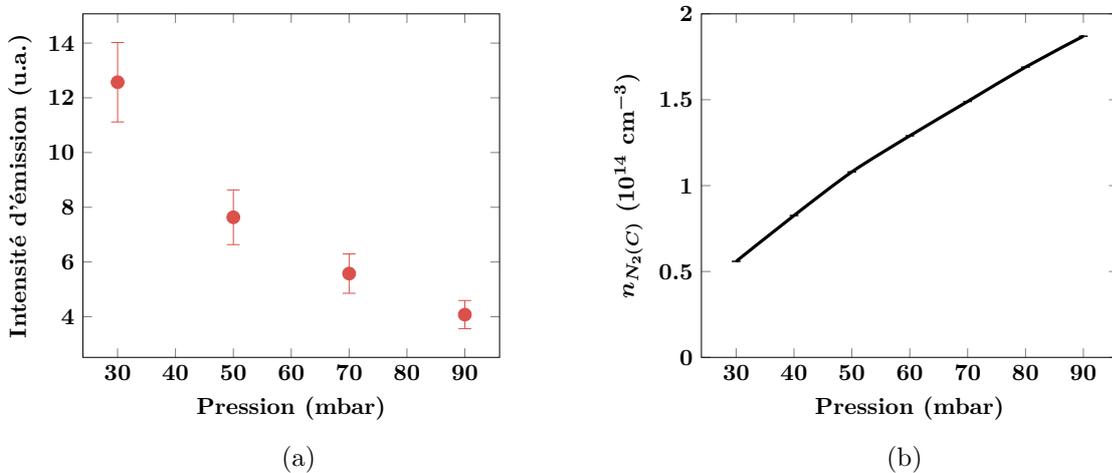


FIGURE IV.13 – (a) Intensité de l'émission de N<sub>2</sub>(C) à 337 nm en fonction de la pression. (b) Densité de N<sub>2</sub>(C) calculée par le modèle global (ligne pleine noire). Conditions : 10% N<sub>2</sub>, I<sub>d</sub> = 2.5 mA.

Il semble donc que des mécanismes de pertes importants manquent dans le modèle et on peut penser notamment à la chimie impliquant les états vibrationnels  $v$  de N<sub>2</sub> ( $X^1\Sigma_g^+$ ,  $v$ ), avec plus de réactions des pertes des N<sub>2</sub>(C) que de production [46] qui pourrait modifier l'équilibre perte/production pour N<sub>2</sub>(C) et donc provoquer une diminution de la densité quand la pression augmente. Le fait que la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) soit proche de la température du gaz est une autre indication que la raison

du désaccord entre expérience et modèle est à chercher du côté des pertes et non de la production, car une production importante par un autre processus que l'impact électronique modifierait la distribution rotationnelle de N<sub>2</sub>(C). Les travaux de Qayyum *et al* [139] mesurent également une diminution de l'intensité de l'émission du SPS à 337 nm lorsque la pression augmente, dans une décharge luminescente en mélange Ar/N<sub>2</sub>, ce qu'ils expliquent par la perte globale d'excitation dans la décharge lorsque les collisions deviennent plus fréquentes.

## IV.4 Influence du mélange gazeux

### IV.4.1 Température rotationnelle

La figure IV.14 présente la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) et de OH(A). Sur la figure IV.14a, la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) est constante avec le pourcentage d'azote, avec une valeur moyenne de  $601 \pm 21$  K. Sur la figure IV.14b, la température rotationnelle de OH(A) déterminée par la méthode du tracé de Boltzmann est tracée. Elle augmente d'environ 200 K, en étant de 620 K en argon pur contre 820 K à 60 % de N<sub>2</sub>.

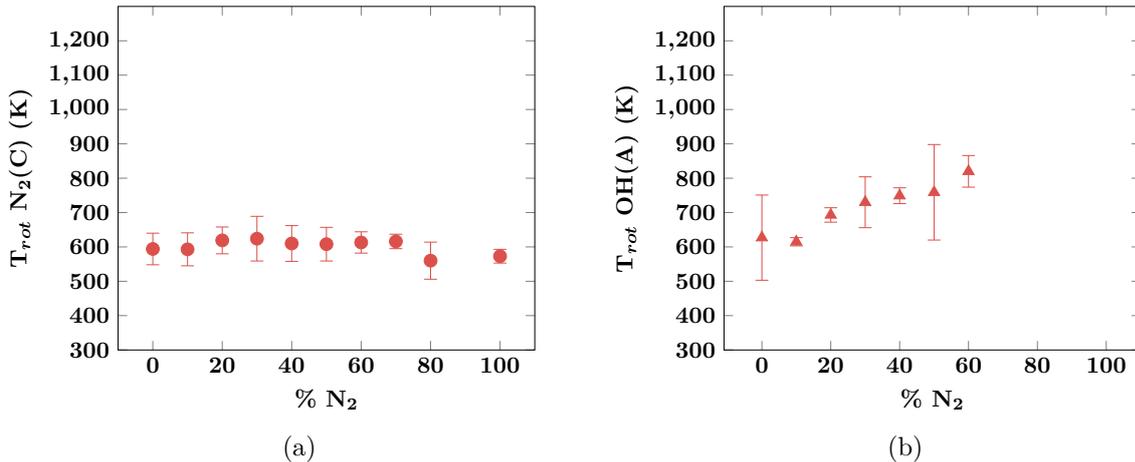


FIGURE IV.14 – Températures rotationnelles de (a) N<sub>2</sub>(C) et (b) OH(A) en fonction du pourcentage de N<sub>2</sub> dans le mélange Ar/N<sub>2</sub>. Conditions : P = 50 mbar, I<sub>d</sub> = 2.5 mA.

L'augmentation de la température rotationnelle de OH(A), qui est représentative de la température du gaz, avec le pourcentage de N<sub>2</sub> s'explique par le fait que la puissance déposée dans la décharge augmente lorsque la fraction d'azote dans le mélange Ar/N<sub>2</sub> augmente. En effet, si nous travaillons à courant de décharge constant, la tension de décharge correspondante augmente avec la fraction d'azote. Cette augmentation de l'énergie déposée, et donc de la température, est également constatée dans la littérature, dans différentes décharges [126, 140]. Quant à l'évolution de la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) observée sur la figure IV.14a, elle peut s'expliquer par le changement d'espèce à l'origine de l'excitation du N<sub>2</sub>(C) [136]. A faible pourcentage de N<sub>2</sub> dans le mélange gazeux, les Ar<sup>m</sup> sont nombreux et excitent les molécules de N<sub>2</sub> à une température supérieure à la température du gaz. Lorsque le pourcentage de N<sub>2</sub> augmente, la densité des Ar<sup>m</sup> diminue (cf section IV.4.4) et la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) se rapproche de la température du gaz, qui elle a augmentée. Ainsi, la température rotationnelle du N<sub>2</sub>(C) évolue peu avec le mélange gazeux, ce qui a également été

observé dans une décharge radio-fréquence par exemple [141].

Si ces explications permettent bien de comprendre les tendances observées pour les deux températures, elles ne sont pas cohérentes avec les valeurs absolues de températures rotationnelles observées. En effet, on aurait alors  $T_{rot} N_2(C) = T_{rot} OH(A)$  pour les mélanges riches en N<sub>2</sub> et  $T_{rot} N_2(C) > T_{rot} OH(A)$  pour les mélanges riches en Ar. Ici, au contraire on observe que  $T_{rot} N_2(C) = T_{rot} OH(A)$  en argon pur, et lorsque l'on ajoute du N<sub>2</sub> dans le mélange,  $T_{rot} N_2(C)$  devient inférieure à  $T_{rot} OH(A)$ . Peut-être cela est-il dû à un biais de mesure et que par exemple la température rotationnelle de OH(A) n'est pas représentative de la température du gaz dans les décharges d'azote, mais cela reste à confirmer.

#### IV.4.2 Densité électronique

L'influence du mélange gazeux sur la densité électronique est illustrée sur la figure IV.15a. La densité électronique reste quasiment constante entre 0% et 20% de N<sub>2</sub>, puis chute d'un ordre de grandeur entre 20% et 40% de N<sub>2</sub>. Au delà de 40%, nous atteignons la limite de détection de la méthode de mesure car la densité électronique devient trop faible. La densité électronique calculée par le modèle est également tracée sur la figure IV.15a : le plateau entre 0% et 20% de N<sub>2</sub> n'est pas présent, mais le modèle reproduit bien une chute de la densité électronique d'un ordre de grandeur lorsque le pourcentage de N<sub>2</sub> dans le mélange augmente.

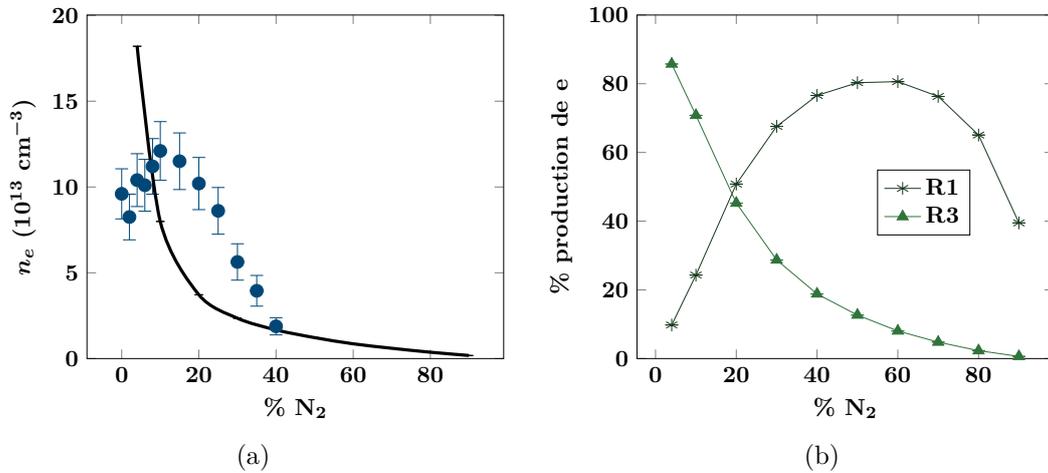


FIGURE IV.15 – (a) Densité électronique mesurée expérimentalement (cercles bleus) en fonction du pourcentage de N<sub>2</sub> [50]. Les densités correspondantes calculées par le modèle global sont également tracées (ligne pleine noire). (b) Contribution relative des réactions non négligeables de production des électrons e, en fonction du pourcentage de N<sub>2</sub>, calculée par le modèle global. Conditions : P = 50 mbar, I<sub>d</sub> = 1 mA.

Pour mieux comprendre ces tendances, la figure IV.15b présente les contributions relatives des réactions non négligeables de production des électrons. On remarque que les électrons sont essentiellement créés par l'ionisation de l'argon et de ses états excités ((R1)  $e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + e + e$  et (R3)  $e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}^+ + e + e$ ), même lorsque l'argon est minoritaire dans le mélange gazeux. La contribution de l'ionisation directe de N<sub>2</sub> (R24)  $e + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + e + e$  (non tracée) reste en revanche

négligeable quelque soit le pourcentage de N<sub>2</sub> dans la décharge. À l'inverse, les processus de perte des électrons principaux (non présenté ici) sont les réactions de recombinaison (R22)  $e + N_2^+ \rightarrow N_2$  et (R31)  $e + N_2^+ \rightarrow N + N$  qui deviennent plus importantes lorsqu'il y a plus de N<sub>2</sub> dans la décharge. Ces deux effets combinés expliquent la forte chute de la densité électronique qui accompagne l'ajout de N<sub>2</sub> dans la décharge.

#### IV.4.3 Densité d'azote atomique

L'évolution de la densité d'azote atomique en fonction du pourcentage de N<sub>2</sub> dans le mélange de gaz est présentée sur la figure IV.16a. Nous traçons les mesures faites par TALIF (carrés violets) et par absorption VUV (cercles bleus). Comme dans la section IV.3.3, on observe une différence de plus d'un ordre de grandeur entre les densités mesurées par les deux techniques, qui s'explique par la différence de la zone sondée. La densité  $n_0$ (TALIF), estimée comme expliqué précédemment, est également tracée sur la figure IV.16a en ligne pointillée. Une fois corrigée, les deux méthodes de mesures donnent des résultats très proches. **La densité d'azote atomique augmente lorsque le pourcentage de N<sub>2</sub> dans le mélange de gaz augmente, mais pas linéairement comme on s'y attendrait sous l'effet seul de l'ajout de N<sub>2</sub> ce qui indique un changement dans les réactions de production et perte de l'azote atomique.**

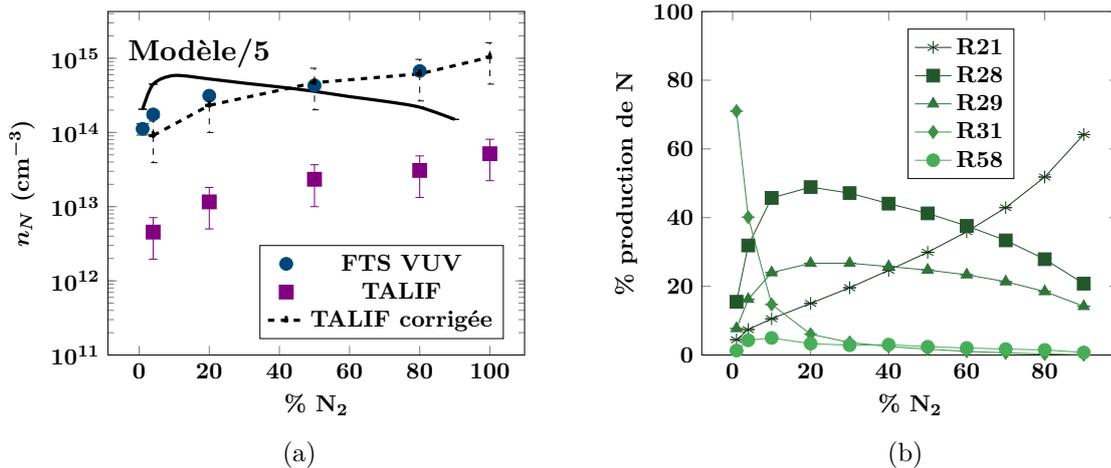


FIGURE IV.16 – (a) Densité d'azote atomique mesurée par spectroscopie d'absorption VUV (cercles bleus) et par TALIF (carrés violets) en fonction du pourcentage de N<sub>2</sub>. La ligne noire pointillée représente les mesures par TALIF corrigées pour prendre en compte le fait que la zone sondée par les deux techniques est différente. Les densités correspondantes calculées par le modèle global sont également tracées (ligne pleine noire), divisées par un facteur 5. (b) Contribution relative des réactions non négligeables de production des atomes N en fonction du pourcentage de N<sub>2</sub>, calculées par le modèle global. Conditions plasma : P = 50 mbar, I<sub>d</sub> = 1 mA.

Sur la figure IV.16a, nous traçons également les mesures faites par spectroscopie d'absorption et les comparons aux densités calculées par le modèle global. Celui-ci prédit une augmentation de la densité entre 0% et 10% de N<sub>2</sub>, avant une décroissance entre 10 et 90% de N<sub>2</sub>.

La figure IV.16b présente les contributions relatives des réactions non négligeables de production des atomes d'azote en fonction du pourcentage de N<sub>2</sub>. À faible pourcentage de N<sub>2</sub>, la produc-

tion d'azote atomique est dominée par la recombinaison dissociative (R31)  $e + N_2^+ \rightarrow N + N$ . Sa contribution décroît rapidement lorsque plus de N<sub>2</sub> est ajouté au mélange, en étant divisée par 7 entre 1 et 10% de N<sub>2</sub>. Cela est dû à la chute de la densité électronique observée précédemment dans la section IV.4.2. La dissociation de N<sub>2</sub> par les métastables d'argon Ar<sup>m</sup> devient ensuite dominante entre 5 et 60% de N<sub>2</sub> à travers la réaction (R28)  $Ar^m + N_2 \rightarrow N + N + Ar$ . La contribution de la dissociation de N<sub>2</sub> par impact électronique (R21)  $e + N_2 \rightarrow N + N + e$  devient comparable à celle de (R28) autour de 60% de N<sub>2</sub> puis devient dominante au delà. Ainsi, malgré la chute importante de la densité électronique, les métastables d'argon prennent le relais et permettent de continuer à produire des atomes d'azote pour les mélanges proches de 50% Ar / 50% N<sub>2</sub>.

Cependant, le modèle prévoit une chute de la densité d'azote atomique (figure IV.16a) car la densité d'Ar<sup>m</sup> et la densité électronique deviennent toutes les deux faibles dans les mélanges riches en argon. Les pertes des atomes d'azote sont quant à elles dominées par les pertes aux parois, qui ne varient pas avec le mélange de gaz. Il semble également peu probable que le fait que la FDEE soit considérée Maxwellienne puisse expliquer cet écart dans les tendances. Ces raisons nous laissent penser que des mécanismes de production sont manquants dans le modèle global, particulièrement importants dans les mélanges de gaz contenant de l'azote. Il est connu dans la littérature, que dans les plasmas de N<sub>2</sub>, la production d'azote atomique se fait principalement par dissociation de molécules de N<sub>2</sub> dans différents état vibrationnels N<sub>2</sub> ( $X^1\Sigma_g^+, v$ ) par impact électronique, ou par collisions entre deux molécules de N<sub>2</sub> dans des états excités électroniquement et vibrationnellement [142]. La prise en compte des état vibrationnels n'a pas été réalisée dans ce travail de thèse mais semble nécessaire et demandera un travail important. En effet, 48 niveaux vibrationnels doivent être considérés, avec les réactions associées. Au delà du 48<sup>eme</sup> niveau vibrationnel, l'énergie du niveau est supérieur à l'énergie de dissociation et peut donc être considéré dissocié [46].

#### IV.4.4 Densité des métastables d'Ar 1s<sub>5</sub> et 1s<sub>3</sub>

Sur la figure IV.17a, la densité des métastables Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> en fonction du pourcentage de N<sub>2</sub> dans le mélange de gaz est présentée. Celle-ci diminue fortement entre 0% et 50% de N<sub>2</sub>, avec au delà de 50% de N<sub>2</sub>, une densité sous la limite de détection du diagnostic. Le modèle, dont les résultats sont tracés par une ligne noire sur la figure IV.17a, reproduit fidèlement l'évolution de la densité d'Ar<sup>m</sup> entre 5 et 90% de N<sub>2</sub>. Cependant, il prévoit une augmentation entre 0 et 5% de N<sub>2</sub> qui n'est pas observée expérimentalement car aucune mesure n'a été faite entre 0 et 5% de N<sub>2</sub>. Notons que l'augmentation prédite par le modèle est faible face aux barres d'erreur expérimentales et serait difficile à observer avec certitude.

Sur la figure IV.17b, nous présentons l'évolution qualitative des densités de Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> et 1s<sub>3</sub>, mesurée à l'aide des raies à 772 nm, en fonction du pourcentage de N<sub>2</sub>. Pour la densité des Ar<sup>m</sup> 1s<sub>3</sub>, on observe une forte décroissance entre 0 et 50% de N<sub>2</sub>, similaire à celle observée pour les Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> sur la figure IV.17a. Pour les Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> mesurés à l'aide de la raie à 772 nm, une augmentation semble exister entre 0 et 10% de N<sub>2</sub>, ce qui correspondrait alors aux prédictions du modèle. Cependant, étant donné l'importance des barres d'erreurs, il est probable que cela soit seulement une erreur de mesure et que l'évolution soit semblable à celle observée grâce à la raie à 811 nm (figure IV.17a). Il est primordial de vérifier que cela est bien le cas et que les Ar<sup>m</sup> 1s<sub>5</sub> et 1s<sub>3</sub> présentent le même comportement, car cette hypothèse est faite dans le modèle global. Comme indiqué dans la section IV.2.4, il sera également important de vérifier si le ratio des densités 1s<sub>5</sub>/1s<sub>3</sub> reste le même lorsque le mélange de gaz est modifié.

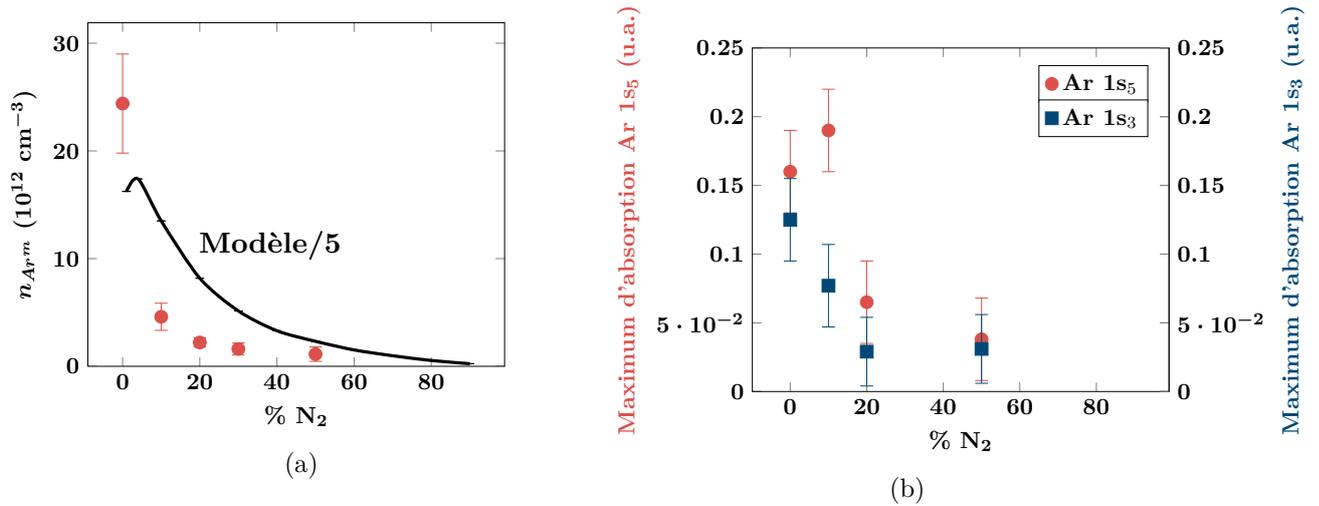


FIGURE IV.17 – (a) Densité de Ar 1s<sub>5</sub> (cercles rouges) en fonction du pourcentage de N<sub>2</sub>, mesurée *via* la raie à 811 nm. Les densités correspondantes calculées par le modèle global sont également tracées (ligne pleine noire), divisées par un facteur 5. Conditions : P = 50 mbar, I<sub>d</sub> = 1 mA. (b) Maximum d'absorption des raies de Ar 1s<sub>5</sub> (cercles rouges) et Ar 1s<sub>3</sub> (carrés bleus) à 772 nm. Conditions : P = 50 mbar, I<sub>d</sub> = 2.5 mA.

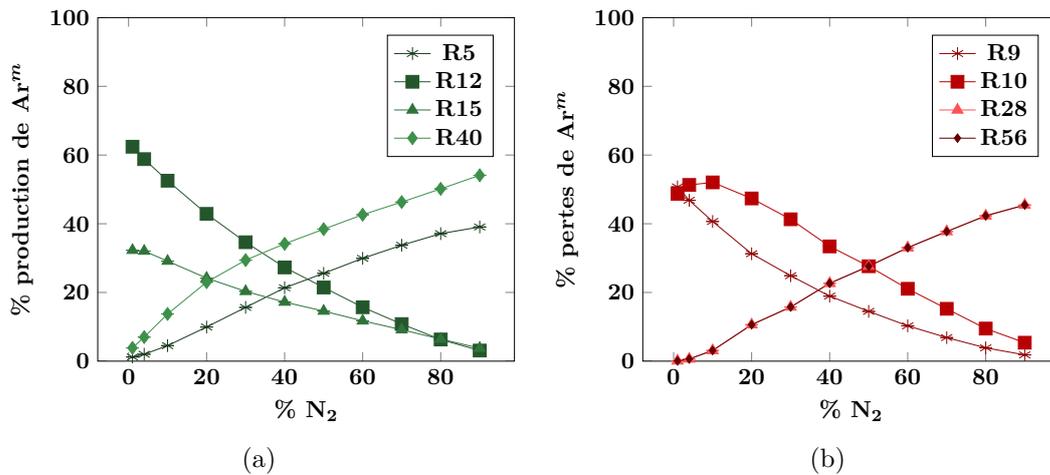


FIGURE IV.18 – Contribution relative des réactions non négligeables de (a) production et (b) perte des Ar<sup>m</sup>, en fonction du pourcentage de N<sub>2</sub>, calculée par le modèle global. Conditions plasma : P = 50 mbar, I<sub>d</sub> = 1 mA.

Les contributions relatives des réactions non négligeables de production et perte des Ar<sup>m</sup> sont présentées sur la figure IV.18. Sur la figure IV.18a, on observe qu'à faible pourcentage de N<sub>2</sub>, les Ar<sup>m</sup> sont produits principalement par impact électronique avec les atomes d'argons résonants Ar<sup>r</sup> (R12) e + Ar<sup>r</sup> → Ar<sup>m</sup> + e. Au dessus de 50% de N<sub>2</sub>, les Ar<sup>m</sup> sont produits par désexcitation radiative de Ar<sup>4p</sup> (R40) Ar<sup>4p</sup> → Ar<sup>m</sup>. Le passage d'un mécanisme de production à l'autre peut être dû à la chute de la densité électronique.

La figure IV.18b montre que, à faible pourcentage de N<sub>2</sub>, les Ar<sup>m</sup> sont perdus par les réactions d'impact électronique (R10)  $e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$  et (R9)  $e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}^r + e$ . Au fur et à mesure que la densité électronique décroît avec l'augmentation de la fraction d'azote, la contribution de ces deux réactions décroît également. Entre 30 et 50% de N<sub>2</sub>, leur contribution devient comparable à celle des réactions de quenching (R28)  $\text{Ar}^m + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{Ar}$  et (R56)  $\text{Ar}^m + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{C}) + \text{Ar}$  (superposées) qui sont les réactions de perte dominantes au dessus de 50% de N<sub>2</sub> dans le mélange gazeux. La désexcitation importante des Ar<sup>m</sup> par collisions avec les molécules de N<sub>2</sub>, ainsi que la chute de la densité électronique, expliquent pourquoi le modèle prévoit une décroissance de la densité d'azote atomique (cf section IV.4.3).

Il nous faut ici soulever une question importante. Nous avons indiqué que les métastables d'argon étaient un chemin de production majeur de l'azote atomique, notamment entre 5 et 60% de N<sub>2</sub> dans le mélange gazeux. La diminution de la densité des métastables avec l'augmentation du pourcentage d'azote semble correctement reproduite par le modèle et conforte cette idée. Cependant, remarquons que, d'après notre modèle, les Ar<sup>m</sup> qui entrent en collision avec une molécule de N<sub>2</sub> donnent à part égale une molécule N<sub>2</sub>(C) ou deux atomes N. Cela est dû au fait que le coefficient de réaction pris en compte dans le modèle est identique pour les deux processus (cf section III.2 comme on peut le voir dans la littérature [85, 118]). Lorsque l'on explore l'origine des valeurs utilisées pour ce coefficient, elles proviennent des travaux de *Piper et al.* [143]. Cette étude expérimentale mesure le taux de quenching des Ar<sup>m</sup> par différents atomes et molécules, dont le N<sub>2</sub>. En revanche, elle ne permet pas de distinguer les produits de la réaction. Aussi, le ratio entre la création de N<sub>2</sub>(C) et la création de deux atomes d'azote n'est pas connue. Il est donc possible que le modèle surestime la production d'azote atomique par les métastables, lorsque l'on ne fait que créer des molécules excitées N<sub>2</sub>(C).

#### IV.4.5 Densité relative de N<sub>2</sub>(C)

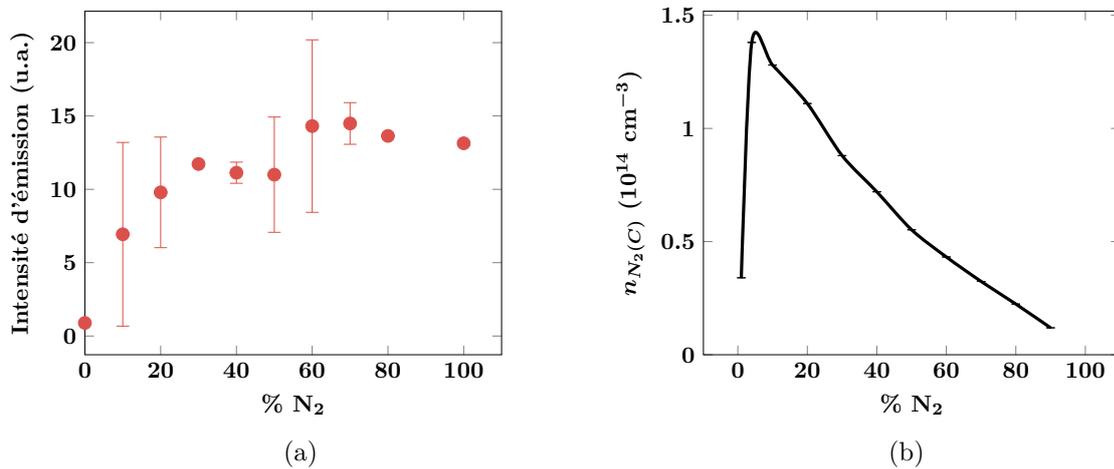


FIGURE IV.19 – (a) Intensité de l'émission de N<sub>2</sub>(C) à 337 nm en fonction du pourcentage de N<sub>2</sub>. (b) Densités de N<sub>2</sub>(C) correspondantes calculées par le modèle global. Conditions : P = 50 mbar, I<sub>d</sub> = 2.5 mA.

La figure IV.19a présente l'intensité de l'émission du N<sub>2</sub>(C) en fonction du pourcentage de N<sub>2</sub> dans le mélange gazeux. Elle augmente d'abord entre 0 et 60% de N<sub>2</sub> dans le mélange de

gaz. Au delà de 60% de N<sub>2</sub>, elle se stabilise et reste quasiment constante jusqu'au cas de l'azote pur (100%). La figure IV.19b présente les valeurs de la densité de N<sub>2</sub>(C) calculées par le modèle global, en fonction du mélange gazeux. On observe d'abord une forte augmentation de la densité des N<sub>2</sub>(C), qui est multipliée par 3 entre 0 et 5% de N<sub>2</sub>. Au delà de 5% de N<sub>2</sub>, la densité décroît jusqu'à 90% de N<sub>2</sub> dans le mélange. La diminution de la densité de N<sub>2</sub>(C) à haut pourcentage d'azote dans le modèle est due à l'augmentation des pertes par collisions avec les neutres. Le pic de la densité est quant à lui dû à l'excitation des N<sub>2</sub>(C) par les métastables Ar<sup>m</sup> et résonnants Ar<sup>r</sup>, le pic correspondant à un compromis entre le moment où la densité de N<sub>2</sub> dans la décharge devient conséquente et avant que la densité des argons excités ne devienne trop faible.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer que le modèle prédise une chute de la densité des N<sub>2</sub>(C) alors qu'elle n'existe pas expérimentalement : leur production par collision avec les Ar<sup>m</sup> peut être sous estimée à cause du ratio entre la création de N<sub>2</sub>(C) et de deux N discuté précédemment (section IV.4.4). Le plateau de la densité entre 60 et 100% de N<sub>2</sub> pourrait alors être dû aux effets opposés des Ar<sup>m</sup> qui excitent efficacement les molécules de N<sub>2</sub> et la quantité de ces derniers qui diminue dans la décharge.

## IV.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons mené une étude comparative approfondie du modèle global et des mesures expérimentales dans le trou du sandwich, dans la configuration MHCD (figure II.1). Les températures rotationnelles de N<sub>2</sub>(C) et OH(A), les densités absolues des électrons, de N et de Ar<sup>m</sup> et les densités relatives de N<sub>2</sub>(C) ont été mesurées en fonction du courant de décharge, de la pression, et du pourcentage de N<sub>2</sub> dans le mélange Ar/N<sub>2</sub>.

On observe que la température du gaz est peu sensible aux différents paramètres de la décharge, et reste en dessous de 900 K. Ceci est très intéressant à la fois d'un point de vue pratique, car aucun refroidissement additionnel de l'enceinte à vide n'est nécessaire, mais aussi pour les applications de dépôt, en permettant d'utiliser des substrats plus sensibles.

Pour l'optimisation de la production d'azote atomique dans l'optique du dépôt de nitrure, les conclusions sont les suivantes pour les différents paramètres plasmas :

- un diamètre de trou petit est préférable car cela augmente la densité de puissance et les densités d'espèces excitées.
- le courant de décharge a peu d'influence sur la densité d'azote atomique (et sur les autres espèces excitées) à cause de la variation de la taille de l'expansion cathodique qui maintient une densité de courant presque constante. Cela signifie que l'on peut travailler à plus faible puissance sans affecter de manière défavorable la production de l'azote atomique.
- une pression plus élevée favorise la production d'azote atomique. Cependant, le dépôt demande un travail à basse pression pour permettre une bonne mobilité de surface pour la cristallisation du film. Cela confirme l'intérêt de travailler avec deux pressions différentes de chaque côté de la MHCD : une haute pression côté cathodique pour favoriser la production d'azote atomique dans la zone cathodique et une basse pression côté anodique, dans la chambre où a lieu le dépôt pour favoriser le transport des espèces actives (jet plasma).
- un mélange Ar/N<sub>2</sub> riche en N<sub>2</sub> permet une plus forte production d'azote atomique, avec des mécanismes de production de N très différents selon le mélange gazeux. L'utilité de

l'ajout d'argon dans la décharge pour la production d'azote atomique est modérée. En effet, aucun des mélanges Ar/N<sub>2</sub> étudié ici (entre 4 et 80% d'Ar) ne présente une densité d'azote atomique supérieure à un plasma d'azote pur. Cependant, il a été noté que l'ajout d'argon permet d'augmenter la durée de vie de la MHCD, comme nous en discuterons au chapitre VI. Cela est d'autant plus vrai pour des MHCDs avec des électrodes de faible épaisseur, comme cela est le cas dans le projet ANR PlasBoNG (ANR-20-CE09-0003) qui s'attelle à l'optimisation du dépôt de nitrure de bore par MHCD en développant des nouvelles sources MHCD en salle blanche. Pour ces sources, un mélange Ar/N<sub>2</sub> pourrait être nécessaire pour obtenir une durée de vie correcte et pour que le procédé de dépôt soit viable.

Enfin, cette étude a permis de mettre en évidence plusieurs faiblesses du modèle global qui seront corrigées à l'avenir :

- la Fonction de Distribution en Énergie des Électrons est considérée ici Maxwellienne mais cette hypothèse est discutable dans le cas des mélanges Ar/N<sub>2</sub>. L'ajout d'un solveur de Boltzmann permettra de correctement décrire l'impact des électrons dans la chimie de la décharge.
- la variation de la taille de l'expansion cathodique impacte fortement les densités des espèces en présence. Le développement d'une physique appropriée avec l'aide du modèle de gaine (cf section III.1) permettra certainement de réduire les écarts entre les expériences et le modèle.
- la chimie des niveaux vibrationnels de N<sub>2</sub> est dominante dans les décharges d'azote pur et donc sans doute non négligeable dans les mélanges Ar/N<sub>2</sub> riches en N<sub>2</sub>. Ils doivent donc être ajoutés à la chimie du modèle global.



## Chapitre V

# Expansion du volume plasma pour le dépôt de matériaux sur de larges surfaces

### Sommaire

---

<b>V.1 Étude paramétrique d'un jet MHCD libre</b> . . . . .	<b>102</b>
V.1.1 Description de la configuration étudiée . . . . .	102
V.1.2 Mesures résolues spatialement . . . . .	103
V.1.3 Influence du courant de décharge . . . . .	105
V.1.4 Influence du mélange gazeux . . . . .	106
V.1.5 Influence de la pression aval $P_2$ . . . . .	107
V.1.6 Influence de la haute pression amont $P_1$ . . . . .	108
V.1.7 Densité d'azote atomique en fonction du temps de résidence dans la région cathodique . . . . .	109
<b>V.2 La MHCD face à un substrat de dépôt : diagnostics résolus spatialement dans les configurations MHCD, jet MHCD et MCSD</b> . . . . .	<b>110</b>
V.2.1 Considérations électriques sur l'allumage de la MCSD . . . . .	111
V.2.2 Températures rotationnelles de $N_2(C)$ et $OH(A)$ dans l'expansion . . . . .	113
V.2.3 Mesures de densités de colonne d'azote atomique par absorption VUV . . . . .	115
V.2.4 Cartographies de la densité absolue d'azote atomique par TALIF . . . . .	116
<b>V.3 Conclusions</b> . . . . .	<b>121</b>

---

Dans le chapitre précédent, nous avons mené une étude fondamentale de la MHCD dans sa configuration la plus simple afin de comprendre la physico-chimie mise en jeu et les paramètres qui contrôlent la production d'azote atomique. Cependant, cette configuration n'est pas adaptée au dépôt de nitrure sur de grandes surfaces, de par le volume réduit de la décharge et le fait que, *a priori*, le dépôt de nitrure requiert une pression plus faible que la gamme de pression de fonctionnement de la MHCD (30 mbar - pression atmosphérique pour un fonctionnement avec la même pression des deux côtés,  $P_1 = P_2$ ). Dans ce chapitre, nous nous intéressons donc à l'impact que ces modifications peuvent avoir sur la physique de la MHCD et déterminons quelles sont les stratégies efficaces pour produire des atomes d'azote dans un grand volume pour le dépôt sur de grandes surfaces. L'idée est de saturer la surface du substrat en azote atomique en assurant le

transport des atomes jusqu'à la surface.

Dans un premier temps, nous introduisons un différentiel de pression entre les deux chambres pour travailler dans la configuration de la figure II.2b. Nous procédons alors à une étude du jet libre, c'est-à-dire sans substrat en face du jet, et étudions l'impact des différents paramètres de la décharge sur la densité d'azote atomique dans le jet pour comprendre comment le différentiel de pression modifie le comportement de la décharge. Dans un deuxième temps, nous comparons les valeurs de la densité d'azote atomique et des températures rotationnelles de  $N_2(C)$  et  $OH(A)$ , résolues spatialement, dans les trois configurations MHCD présentées dans la figure II.2.

## V.1 Étude paramétrique d'un jet MHCD libre

Nous commençons par introduire un différentiel de pression entre les deux chambres pour créer un jet plasma. Le jet est libre, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de substrat en face du jet et le premier obstacle que ce dernier rencontre est la paroi du réacteur, à 5 cm de distance de l'anode dans l'axe du trou. La densité d'azote atomique est mesurée par TALIF, en fonction de la position, du courant de décharge, du mélange gazeux et des pressions dans les deux chambres. Les mesures de densité sont présentées avec seulement l'erreur aléatoire pour mieux faire apparaître les tendances pertinentes, et non avec l'erreur systématique qui est principalement due à la méconnaissance du rapport des sections efficaces  $\sigma_{Kr}^{(2)}/\sigma_N^{(2)}$ . Cette section a fait l'objet d'une publication dans le journal *Physics of Plasma* [144].

### V.1.1 Description de la configuration étudiée

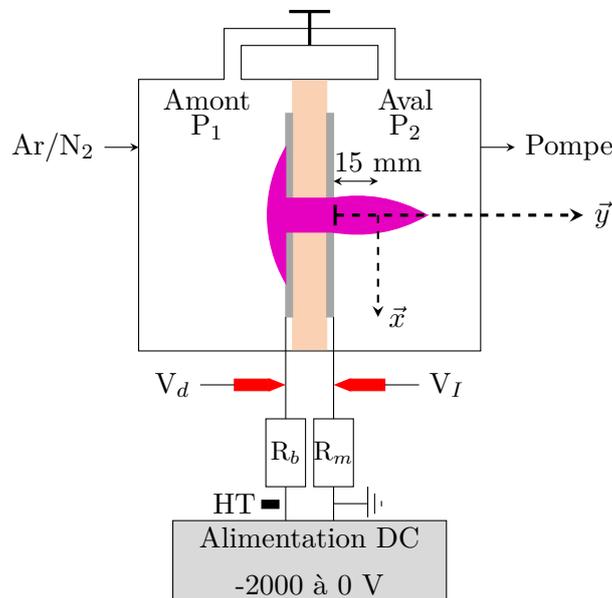


FIGURE V.1 – Schéma du réacteur dans la configuration plasma du jet libre.  $R_b = 480 \text{ k}\Omega$ ,  $R_m = 180 \Omega$ , HT = Haute Tension. La cathode est à gauche, et une tension négative y est appliquée et l'anode, à droite, est reliée à la masse. Les vecteurs  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$ , utilisés pour repérer la position à laquelle sont faites les mesures, sont représentés.

La figure V.1 rappelle la configuration étudiée ici. Le tombac entre les deux chambres est fermé par une vanne et les deux chambres ne communiquent que par le trou de la MHCD. Le mélange de gaz est injecté dans la chambre amont, du côté de la cathode, et pompé en aval de la MHCD, côté anodique. La pression  $P_1$  est la haute pression et varie entre 30 et 110 mbar en modifiant le débit de gaz injecté. La pression  $P_2$  est la basse pression, entre 1 et 10 mbar, et est réglée en modifiant le débit avec lequel le gaz est pompé. On a donc  $P_1 > P_2$ .

Pour repérer la zone sondée par la TALIF, décrite dans la II.2.2, par rapport au trou de la MHCD, nous utilisons les vecteurs  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$  définis sur la figure V.1.

### V.1.2 Mesures résolues spatialement

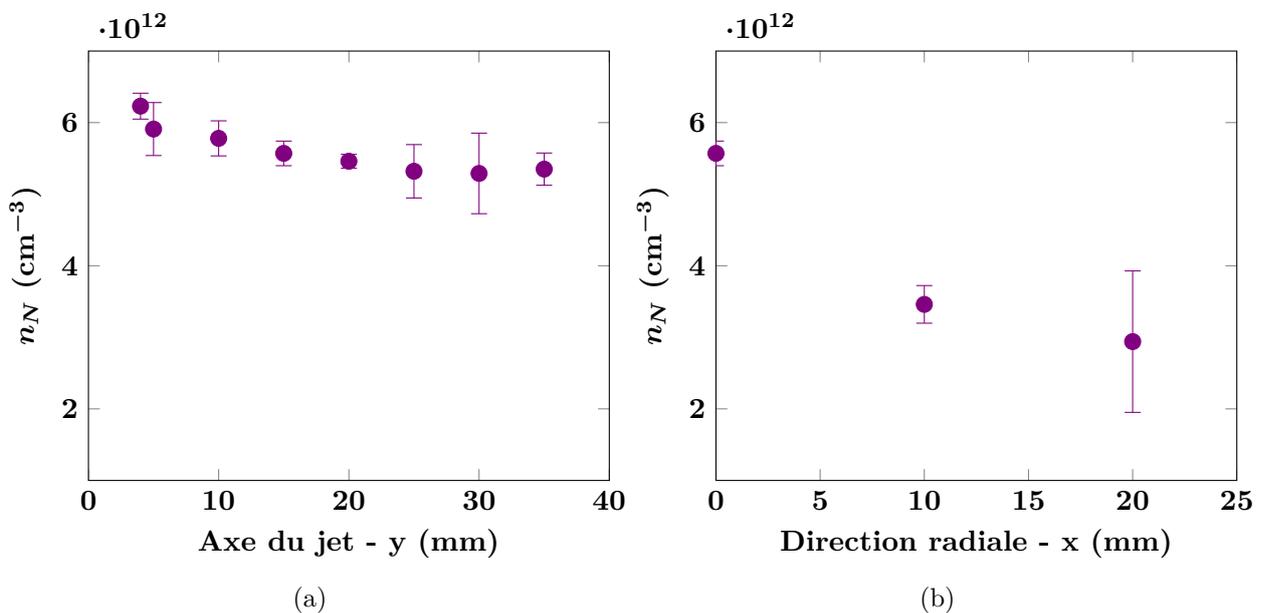


FIGURE V.2 – Densité d’azote atomique en fonction de la position (a) le long de l’axe du jet  $\vec{y}$ , sur l’axe de symétrie du trou ( $x = 0$  mm) et (b) le long de la direction radiale  $\vec{x}$ , à  $y = 15$  mm. Conditions plasma : 20%  $\text{N}_2$ ,  $I_d = 1.6$  mA,  $P_1 = 50$  mbar,  $P_2 = 1$  mbar, débit = 40 sccm.

La figure V.2 présente l’évolution de la densité d’azote atomique en fonction de la position axiale  $y$  et radiale  $x$  dans la chambre en aval. Sur la figure V.2a, la densité d’azote atomique est quasiment constante le long de l’axe du jet et décroît de seulement 16% sur 35 mm. La figure V.2b montre qu’en revanche, la densité diminue brutalement lorsque l’on s’éloigne de l’axe de trou avec la densité en  $x = 20$  mm deux fois plus faible que la densité en  $x = 0$  mm. Cet effet pourrait être compensé en utilisant une matrice de plusieurs trous. Les travaux de thèse de Salima Kasri [50] ont cependant montré une interaction entre les différents jets d’une même matrice qui semble collimater l’émission du jet, comparé à un seul trou où l’émission est plus diffuse. L’aire couverte par un trou n’augmente donc pas linéairement avec le nombre de trou. Néanmoins, cela pourrait permettre d’obtenir une densité d’azote homogène sur une plus grande surface qu’avec un seul trou.

Dans la MHCD sans différentiel de pression, la densité d’azote atomique dans la chambre

anodique était trop faible pour être mesurée par la TALIF et l'absorption VUV. Les travaux de modélisation de la thèse de Felicity Lee [58] ont également montré que, dans ce cas là, la densité d'azote atomique reste localisée dans le trou et diminue de 4 ordres de grandeur 1 mm après l'anode. En comparaison, dans le jet, on observe des atomes d'azote sur une longue distance le long du jet. Il est peu probable que les atomes d'azote soient produits directement à l'intérieur du jet. En effet, la structure du champ électrique dans la MHCD est particulière [58,98] et représentée sur la figure V.3.

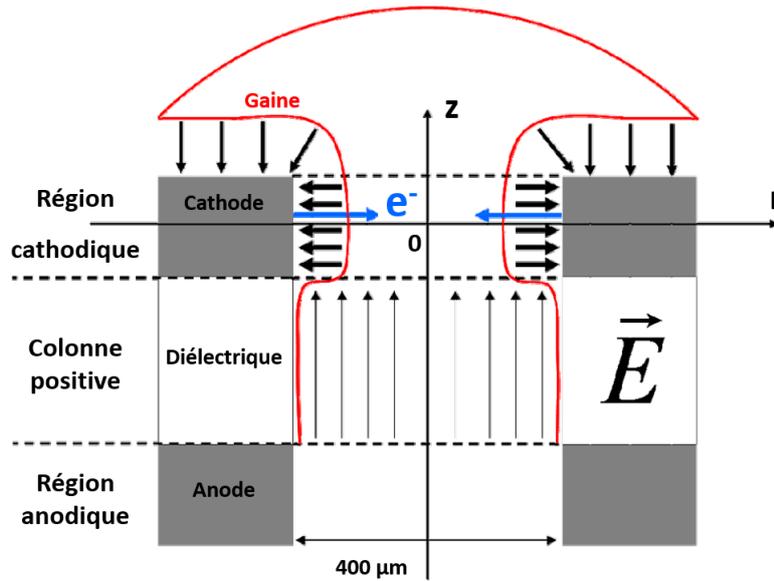


FIGURE V.3 – Lignes de champs électriques schématisées (flèches noires) dans la MHCD [51].

La chute de potentiel est localisée dans la gaine cathodique annulaire, avec un fort champ électrique radial (le long de l'axe  $\vec{x}$  défini dans la figure V.1) dans cette région. Les électrons émis à la cathode sont accélérés dans la gaine cathodique par ce fort champ électrique. En dehors de cette région, dans la colonne positive, les lignes de champ électrique pointent dans la direction axiale (le long de l'axe  $\vec{y}$  défini dans la figure V.1) avec une magnitude beaucoup plus faible. Les électrons sont donc capturés par le champ et accélérés vers l'anode où ils sont collectés. Le mouvement des électrons est contrôlé par la force électrique et non par le gradient de pression, ce qui diminue la possibilité d'avoir des électrons en dehors du trou, du côté anodique. Ainsi, il est probable que les atomes d'azote soient produits dans la région cathodique, où la majorité de la puissance électrique est déposée [103] puis soit diffusent dans la chambre cathodique (dans le cas où il n'y pas de différentiel de pression), soit sont transportés dans la chambre anodique par le différentiel de pression. **Ce résultat est très intéressant pour le dépôt, avec la production d'azote atomique dans une source plasma très compacte, mais avec des espèces excitées qui peuvent être transportées sur plusieurs centimètres dans la chambre aval.** Il est possible qu'il y ait des atomes au delà de 35 mm, mais nous n'avons pas pu le mesurer à cause de la taille limitée de la fenêtre du réacteur.

Les pertes des atomes d'azote dans le volume, en mélange Ar/N<sub>2</sub>, sont dues aux collisions à trois corps avec les atomes d'Ar et les molécules de N<sub>2</sub>. Les taux de réaction de ces processus

sont de  $8.27 \times 10^{-34} \times \exp(500/T_g(K)) \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$  pour  $\text{N}_2$  et moitié moins pour Ar [85] (avec  $T_g$  la température du gaz). Nous pouvons alors en déduire la durée de vie de l'azote atomique qui est d'environ 1 minute et les pertes des atomes de N dans le volume peuvent donc être négligées. On s'attend alors à ce que le profil de la densité de N en fonction de la position y soit dû à des phénomènes fluides et la diminution de la densité mesurée peut être expliquée par le mélange du jet plasma dans le gaz ambiant dans la chambre basse pression.

Dans la suite, pour l'étude de l'influence des autres paramètres sur la production d'azote atomique, nous présentons les mesures réalisées à  $x = 0$  et  $y = 4 \text{ mm}$ .

### V.1.3 Influence du courant de décharge

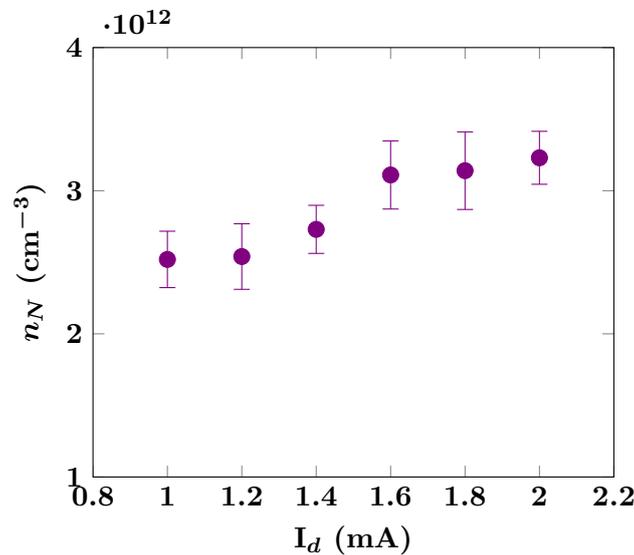


FIGURE V.4 – Densité d'azote atomique en fonction du courant de décharge. Conditions plasma : 10%  $\text{N}_2$ ,  $P_1 = 50 \text{ mbar}$ ,  $P_2 = 1 \text{ mbar}$ , Débit = 100 sccm.

Sur la figure V.4, nous présentons l'évolution de la densité d'azote atomique en fonction du courant de décharge. La densité augmente d'environ 30% lorsque le courant augmente de 1 à 2 mA. L'évolution de la densité d'azote dans le trou en fonction du courant n'avait pas été mesurée mais l'évolution observée ici correspond à l'évolution prédite par le modèle (figure IV.4a). Comme précisé plus tôt, lorsque la MHCD fonctionne en régime normal, ce qui est le cas ici, la tension de décharge est constante lorsque le courant augmente. Dans le même temps, l'augmentation du courant de décharge implique une augmentation de la taille de l'expansion cathodique pour fournir les électrons supplémentaires. La densité de courant varie donc peu lorsque le courant augmente, ce qui explique l'effet limité du courant de décharge sur la densité d'azote atomique, y compris dans le jet. En effet, comme indiqué précédemment, la production d'azote atomique a lieu dans le trou et les atomes sont seulement transportés vers la chambre anodique. **La densité mesurée dans le jet est donc le reflet de celle dans le trou.**

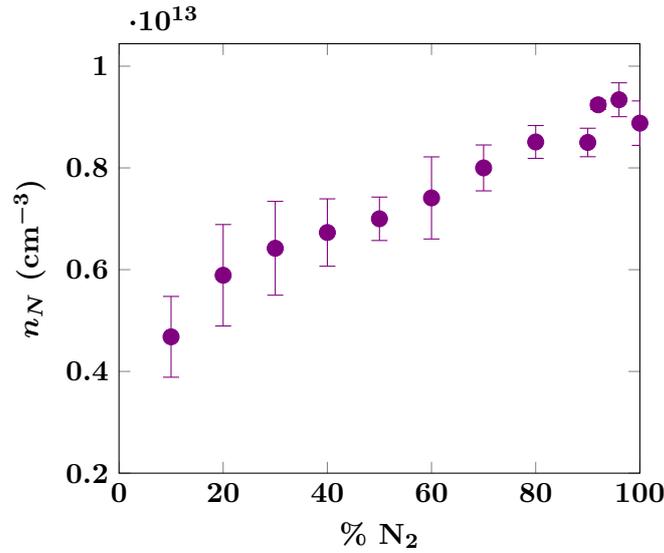


FIGURE V.5 – Densité d’azote atomique en fonction du pourcentage de N<sub>2</sub>. Conditions plasma : I<sub>d</sub> = 1.6 mA, P<sub>1</sub> = 50 mbar, P<sub>2</sub> = 1 mbar, débit = 100 sccm.

#### V.1.4 Influence du mélange gazeux

La figure V.5 présente l’évolution de la densité d’azote atomique en fonction du pourcentage d’azote dans le mélange Ar/N<sub>2</sub>. On observe que la densité augmente fortement entre 10 et 20% de N<sub>2</sub>, puis augmente plus doucement entre 20 et 80% de N<sub>2</sub>. Un maximum semble être atteint vers 95% de N<sub>2</sub> avant de faiblement diminuer à 100% N<sub>2</sub> (azote pur).

On remarque que cette tendance est la même que celle mesurée dans le trou sans différentiel de pression (section IV.4.3), ce qui suggère que la chimie à l’oeuvre est similaire. La production des espèces excitées semble se faire de la même manière dans le trou, avec ou sans différentiel de pression, et seule la manière dont les particules sont ensuite transportées ou non (dans le cas où P<sub>1</sub> = P<sub>2</sub>) vers la chambre anodique est modifiée.

Les données supplémentaires obtenues à haut pourcentage de N<sub>2</sub>, entre 90 % et 100 %, révèlent un maximum qui indique qu’il y a un avantage modéré à ajouter des faibles pourcentages d’argon dans une décharge d’azote pour la production d’azote atomique. A haute pression, les états excités électroniquement de N<sub>2</sub> commencent à jouer à un rôle. Par exemple, la réaction (R58)  $N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N + N$  gagne en importance avec la pression (section IV.3.3 et [119]) bien que ça ne soit pas une source très efficace d’atomes d’azote. Il a été montré que la cinétique du N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) et des autres états électroniques N<sub>2</sub> (B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) et N<sub>2</sub> (C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>), est couplée dans une boucle collisionnelle-radiative dont les principales sorties produisent des états excités vibrationnellement de N<sub>2</sub> [76,145]. Les états vibrationnels et le phénomène d’échelle vibrationnelle sont connus pour être une source significative de production d’atomes d’azote dans les décharges d’azote pur [146].

Ce phénomène pourrait toujours être significatif dans les décharges de N<sub>2</sub> avec de faibles pourcentages d’Ar. Ajouté en faible quantité, les atomes d’Ar pourraient produire des états élec-

troniques tels que  $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$  [147],  $N_2 (B^3\Pi_g)$  et particulièrement  $N_2 (C^3\Pi_u)$  [118], alimentant la boucle collisionnelle-radiative mentionnée précédemment. Cette boucle mène ensuite à la production d'états vibrationnels de  $N_2$ , puis à la production d'atomes N.

Un autre canal de production que l'ajout d'argon pourrait améliorer est la recombinaison dissociative (R31)  $N_2^+ + e \rightarrow N + N$ . En effet, le transfert de charge (R33)  $Ar^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + Ar$  est très efficace [117] et une augmentation de la densité de  $N_2^+$  pourrait se traduire par l'augmentation de la densité d'atomes N. Dans la littérature, il a aussi été mesuré que l'ajout de faibles pourcentages d'argon a un impact limité sur la température électronique dans la décharge [148] et n'impacte donc pas négativement l'efficacité de la recombinaison dissociative.

**Enfin, l'ajout d'argon permet à la décharge de fonctionner à puissance plus faible et améliore la durée de vie de la MHCD, et c'est là le principal intérêt à son ajout.**

Même si l'évolution de la densité d'azote avec et sans différentiel de pression est similaire, on remarque une grande différence dans la valeur absolue de la densité d'atomes d'azote mesurée. Étant donné que la région cathodique est l'endroit où les espèces excitées sont produites, on peut penser que la pression de la chambre cathodique est celle qui va contrôler la production de l'azote atomique, même avec un différentiel de pression. Nous comparons donc les densités mesurées sans différentiel à 50 mbar dans les deux chambres avec les densités mesurées avec différentiel de pression à 50 mbar ( $P_1$ ) dans la chambre cathodique. Avec le même courant de décharge et le même mélange gazeux, la densité mesurée dans le jet ( $P_1 = 50$  mbar et  $P_2 = 1$  mbar) est 60 fois plus faible que celle estimée dans le trou quand il n'y a pas de différentiel de pression (les deux chambres à  $P = 50$  mbar). Par exemple, à 1 mA, 10%  $N_2$ ,  $P = 50$  mbar, la densité dans le trou, sans jet est de  $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  (estimée à partir de la figure IV.16a) tandis qu'elle est de  $2.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  dans le jet (figure V.4). Cette différence peut s'expliquer en partie par le transport des espèces neutres et le mélange avec le gaz ambiant à l'entrée de la chambre basse pression. La recombinaison des atomes de N aux parois peut être une autre explication, de même que le fait que le gaz passe moins de temps dans la région cathodique quand le gradient de pression entre les deux chambres augmente.

Dans les deux sections suivantes, nous explorons l'influence des deux pressions : (i) la basse pression  $P_2$ , dans la chambre où se forme le jet et (ii) la haute pression  $P_1$ , du côté cathodique de la MHCD.

### V.1.5 Influence de la pression aval $P_2$

La figure V.6 représente la densité d'azote atomique en fonction de la basse pression  $P_2$ . La haute pression est fixée à  $P_1 = 50$  mbar, le débit de gaz et du pompage est adapté pour obtenir différentes pressions  $P_2$ . La densité d'atomes de N, mesurée à 4 mm en aval de la MHCD dans le jet, est quatre fois plus grande quand  $P_2$  est augmentée d'un facteur 10. Cela pourrait être dû au fait que, plus la pression  $P_2$  est élevée, plus le gaz passe de temps dans la région cathodique et plus la production d'espèces excitées est maximisée.

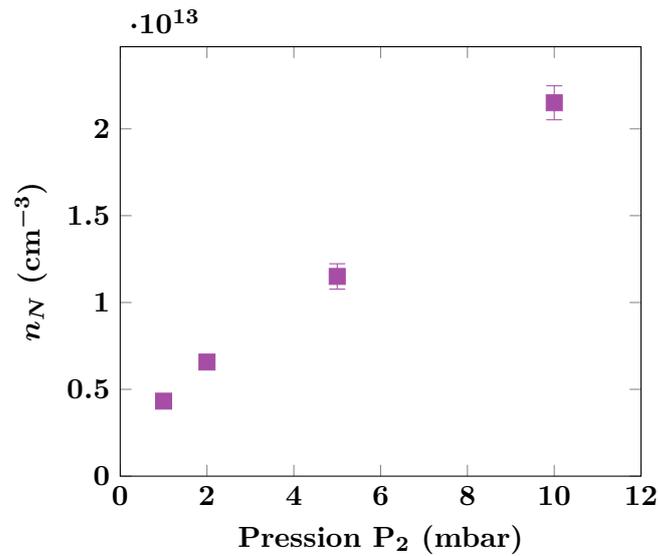


FIGURE V.6 – Densité d’azote atomique en fonction de la pression dans la chambre basse pression. Conditions plasma : 100%  $\text{N}_2$ ,  $I_d = 1.6$  mA,  $P_1 = 50$  mbar, débit de gaz et du pompage adaptés pour réguler la pression (entre 34 and 36 sccm).

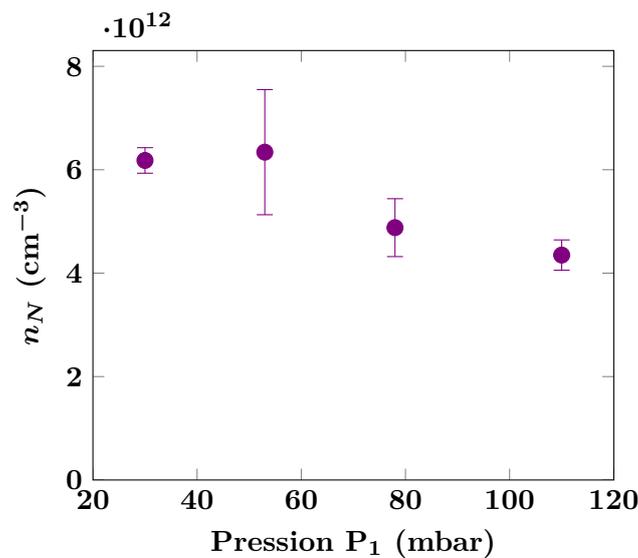


FIGURE V.7 – Densité d’azote atomique en fonction de la pression dans la chambre haute pression. Conditions plasma : 100%  $\text{N}_2$ ,  $I_d = 1.6$  mA,  $P_2 = 2$  mbar, débit de gaz et du pompage adaptés pour réguler la pression (entre 20 et 80 sccm).

### V.1.6 Influence de la haute pression amont $P_1$

Sur la figure V.7, nous traçons l’évolution de la densité d’azote atomique en fonction de la haute pression  $P_1$ . La basse pression est fixée à  $P_2 = 2$  mbar ; le débit de gaz et la force du pompage sont adaptés pour obtenir différentes pressions  $P_1$ . La densité d’atomes de N, mesurée à 4 mm en aval de la MHCD dans le jet, décroît quand  $P_1$  augmente. Cependant, la densité est

beaucoup moins sensible aux variations de  $P_1$  qu'aux variations de  $P_2$  : la densité diminue de seulement 30% sur une gamme de pression de 80 mbar. Le même type de phénomènes pourrait expliquer l'évolution de la densité des atomes de N en fonction de  $P_1$  et  $P_2$ , puisque dans les deux cas, la densité diminue lorsque le différentiel de pression ( $\Delta P = P_1 - P_2$ ) augmente.

### V.1.7 Densité d'azote atomique en fonction du temps de résidence dans la région cathodique

Comme discuté précédemment, un phénomène qui pourrait expliquer les mesures ci-dessus est le temps de résidence du gaz dans la région cathodique, qui varie avec  $\Delta P$ , et un temps de résidence trop faible empêcherait le plasma d'atteindre l'état stationnaire avant que le gaz soit éjecté en dehors de la région cathodique. En utilisant le logiciel commercial Ansys Fluent<sup>TM</sup>, nous avons réalisé des simulations numériques de dynamique des fluides non ionisé, c'est à dire sans plasma, et calculé le profil de vitesse du gaz dans le trou pour estimer son temps de résidence dans la zone cathodique, qui mesure 100  $\mu\text{m}$  de long. Les mesures de densités des sections V.1.5 et V.1.6 sont alors tracées en fonction du temps de résidence du gaz dans la région cathodique.

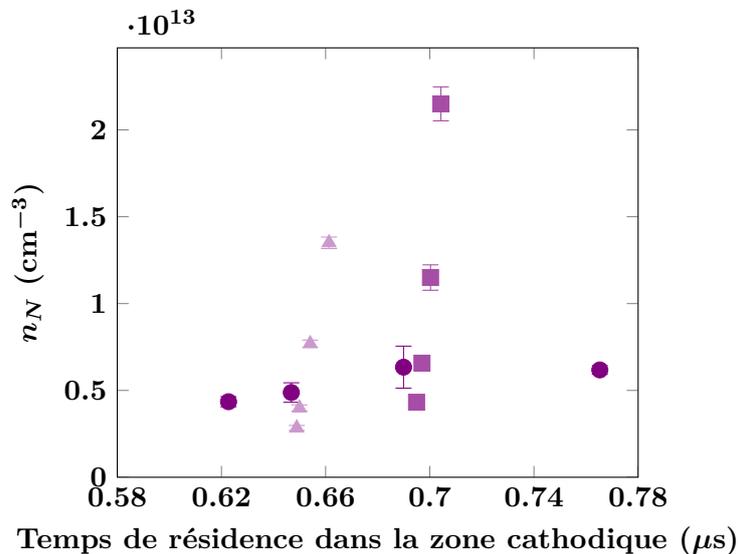


FIGURE V.8 – Densité d'azote atomique en fonction du temps de résidence dans la zone cathodique. Les cercles représentent une série avec  $P_2 = 2$  mbar et  $P_1$  qui varie. Les carrés sont avec  $P_1 = 50$  mbar et  $P_2$  qui varie. Les triangles sont avec  $P_1 = 70$  mbar et  $P_2$  qui varie. Conditions plasma : 100%  $\text{N}_2$ ,  $I_d = 1.6$  mA,  $P_1 = 30$ -110 mbar,  $P_2 = 1$ -10 mbar, débit de gaz et du pompage adaptés pour réguler la pression.

La figure V.8 présente la densité d'azote atomique en fonction du temps de résidence du gaz dans la région cathodique. On remarque qu'il n'y a pas de corrélation globale entre la variation de la densité et le temps de résidence. Nous avons tracé avec différents symboles trois groupes de mesures réalisés avec une des deux pressions constante et l'autre variable.

Les cercles font référence à des mesures avec  $P_2 = 2$  mbar (constante) et  $P_1$  variant entre 30 et 110 mbar. Bien qu'une variation de  $P_1$  implique une grande variation du temps de résidence, nous observons que l'effet sur la densité d'azote atomique est faible, avec une faible augmentation de la

densité pour un temps de résidence qui passe de 0.62 à 0.77  $\mu\text{s}$ . Les carrés et les triangles réfèrent à deux groupes de mesures réalisés avec  $P_1 = 50$  mbar et  $P_1 = 70$  mbar, respectivement, tandis que  $P_2$  varie entre 1 et 10 mbar. On observe que, bien que la variation de  $P_2$  fasse peu varier le temps de résidence, son effet sur la densité d'azote atomique est bien plus prononcé que celui de  $P_1$ .

Le rôle du temps de résidence semble alors négligeable, même si pour une pression  $P_2$  constante (cercles dans la figure V.8) son influence est probablement compensée par une augmentation de la production d'azote atomique dans la région cathodique à haute pression (cf section IV.3.3). Dans la littérature, les jets MHCD sont habituellement utilisés à pression atmosphérique [149] et dans la plupart des cas, le jet émerge du côté cathodique de la MHCD [131, 150]. Dans ces conditions, les pressions de chaque côté de la MHCD ne peuvent pas être contrôlées indépendamment comme dans notre configuration. En faisant l'analogie avec notre configuration, une MHCD à pression atmosphérique fonctionne avec  $P_2$  égale à la pression atmosphérique, une variation du débit de gaz correspond à une variation de  $P_1$ . En revanche, il n'est alors pas possible de varier  $P_2$  et nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'exemple où la basse pression est modifiée. Giuliani *et al.* [151] ont montré que les turbulences dans le jet plasma influencent le plasma à l'intérieur du trou, à cause du refroidissement du gaz, ce qui est aussi suggéré par Pei *et al.* [149]. Ceci pourrait avoir lieu dans nos conditions, avec la pression  $P_2$  qui aurait une plus forte influence sur les turbulences du jet que  $P_1$ , et donc un plus fort impact sur la densité d'azote atomique. Ces pressions peuvent aussi avoir un impact sur la recombinaison des atomes de N dans le trou et dans la chambre anodique, et donc sur leur densité dans le jet.

**L'aérodynamique du jet a alors impact crucial sur la production des atomes d'azote dans le trou de la MHCD**, dont le rôle exact reste alors à éclaircir mais n'est pas seulement dû au temps de résidence du gaz dans la zone du plasma où la puissance est déposée. **La pression dans la chambre de dépôt est celle qui impacte le plus fortement la densité d'azote atomique, qui augmente avec celle-ci.** Un compromis est alors à trouver avec la mobilité de surface des espèces sur le substrat.

## V.2 La MHCD face à un substrat de dépôt : diagnostics résolus spatialement dans les configurations MHCD, jet MHCD et MCSD

Dans la section précédente, une étude paramétrique d'un jet libre nous a permis de comprendre que l'ajout d'un différentiel de pression ne modifie pas la chimie de la création d'atomes d'azote dans le trou, et transporte les espèces réactives en dehors du trou sur de longues distances (35 mm au minimum pour une MHCD de 1 mm de long). L'étude de l'influence des pressions de chaque côté de la MHCD semble indiquer que des effets aérodynamiques rentrent en jeu et influencent la densité d'azote dans le jet. Dans le réacteur de dépôt, la présence du substrat et du porte-substrat sur le trajet du jet à haute vitesse, généré par le différentiel de pression, implique des effets aérodynamiques supplémentaires. Il nous faut également comprendre comment le plasma se comporte face au substrat.

Ainsi, dans cette section, une troisième électrode est placée dans la chambre basse pression du réacteur de diagnostic plasma, pour représenter un porte-substrat. Cette troisième électrode est une pièce d'aluminium, polie pour éviter les points chauds, de 1 pouce (2.5 cm) de diamètre et

se situe à une distance  $d = 15$  mm de la MHCD. Elle est entourée d'un cylindre en téflon assurant l'isolation électrique du reste de l'enceinte. La figure V.9 représente cette troisième électrode dans la chambre basse pression. Remarquons que la position du pompage n'est pas optimale : elle pourrait dévier et perturber le jet. Il nous faudra alors vérifier la symétrie axiale du jet, comme nous le verrons dans la section V.2.3.

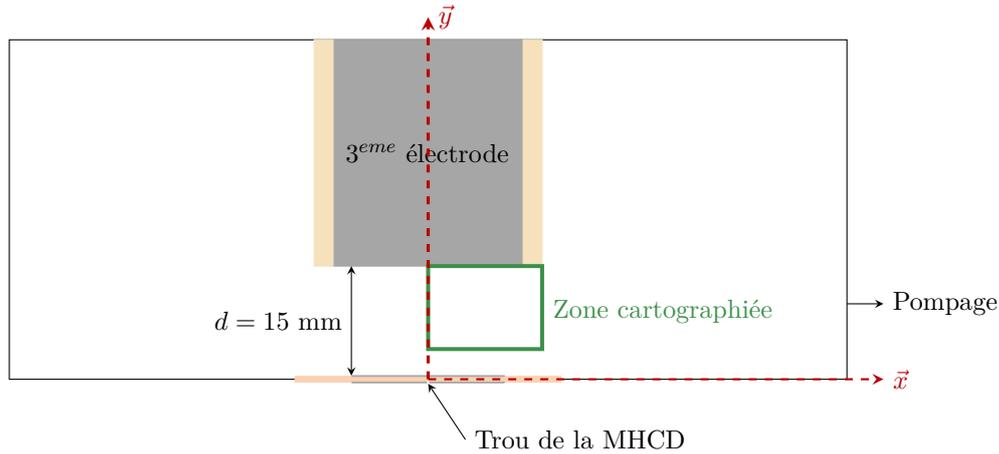


FIGURE V.9 – Schéma à l'échelle de la troisième électrode dans la chambre basse pression du réacteur de diagnostic plasma. La zone encadrée en vert est la zone cartographiée par TALIF. Les vecteurs  $\vec{x}$  (direction radiale) et  $\vec{y}$  (direction axiale) sont utilisés pour repérer la position des différentes mesures.

Les schémas de ces trois configurations sont présentés pour rappel sur la figure V.10. Dans les configurations MHCD et jet MHCD (figure V.10a et V.10b), cette troisième électrode est reliée à la masse. Dans la configuration MCSD (figure V.10c), une tension positive lui est appliquée. La tension de polarisation de la troisième électrode est choisie positive pour attirer les électrons et créer une décharge secondaire. On peut penser qu'une tension négative pourrait également être utilisée pour attirer les ions positifs vers le substrat, nous en discuterons dans la section VI.3.1.

### V.2.1 Considérations électriques sur l'allumage de la MCSD

Dans la configuration MCSD, une tension positive  $V_{3E}$  continue, de quelques dizaines de V, est appliquée à la troisième électrode afin de créer une décharge secondaire, entre le trou de la MHCD et la troisième électrode, qui devient une deuxième anode. Le champ électrique créé entre la MHCD et cette deuxième anode extrait une partie des électrons du trou de la MHCD vers la troisième électrode.

Pour une MHCD opérant sans différentiel de pression, le champ généré par la troisième électrode doit être de l'ordre du champ électrique dans la MHCD. Au delà d'une certaine tension de seuil, la décharge secondaire s'allume avec un courant de décharge égal à celui de la MHCD. Lors de nos expériences, nous mesurons  $I_d$  le courant émis par la cathode (égal au courant de décharge avant la polarisation de la troisième électrode),  $I_A$  le courant collecté par l'anode de la MHCD et  $I_{3E}$  le courant collecté par la troisième électrode. Dans nos conditions,  $I_d = I_A + I_{3E}$  mais il est

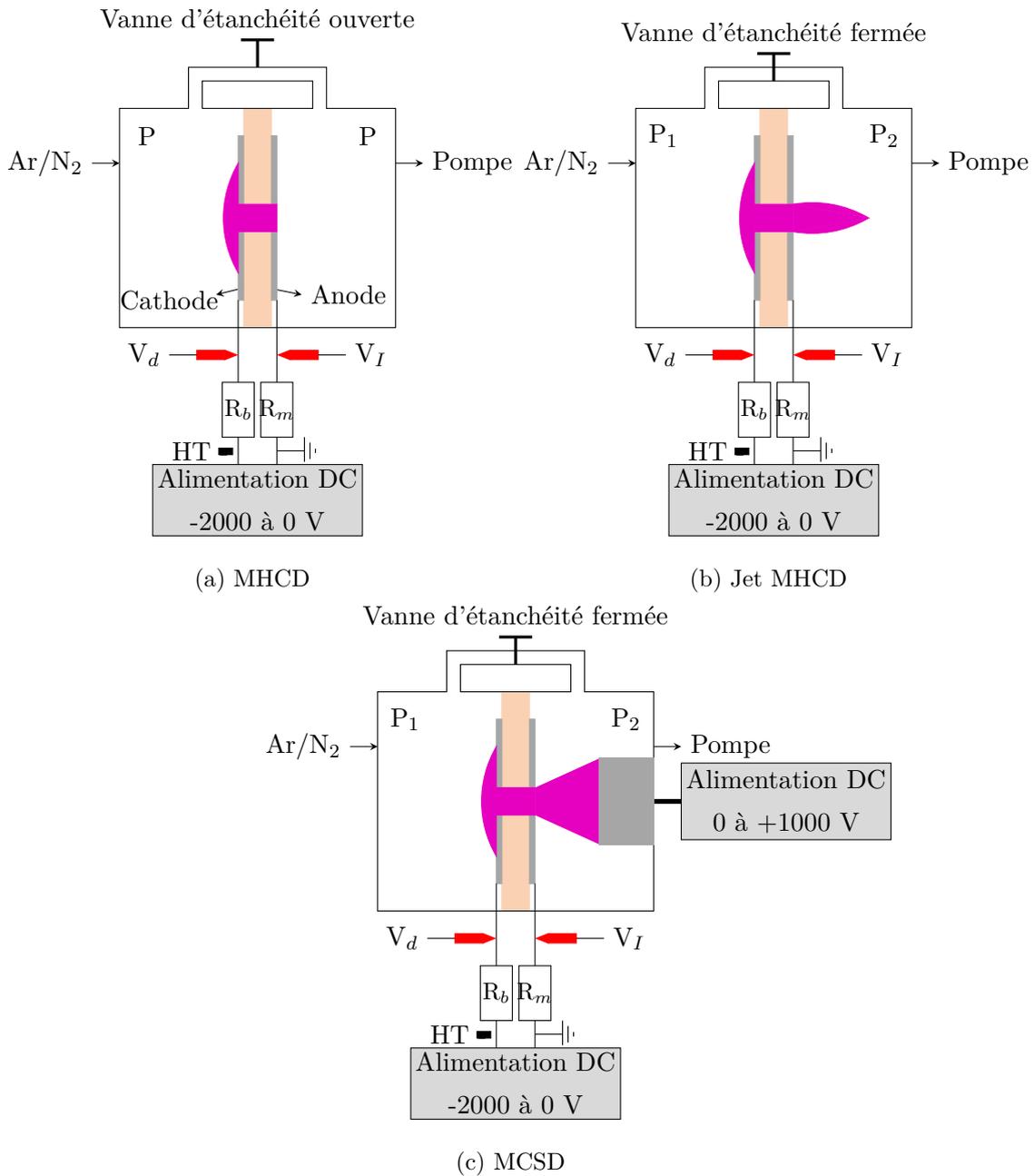


FIGURE V.10 – Schéma du réacteur de diagnostic plasma (a) dans la configuration MHCD, (b) dans la configuration Jet MHCD et (c) dans la configuration MCS D.  $R_b = 480 \text{ k}\Omega$ ,  $R_m = 180 \text{ }\Omega$ , HT = Haute Tension. La cathode est à gauche, où la haute tension négative est appliquée et l'anode est à droite, à la masse.

possible de travailler dans un régime où  $I_A$  devient négatif et  $I_{3E}$  supérieur à  $I_d$  : l'anode de la MHCD se met alors à travailler en cathode et émet des électrons à son tour.

Nous nous intéressons à la part du courant qui passe par la troisième électrode. La valeur de

tension appliquée à la troisième électrode nécessaire pour qu'une majorité du courant passe dans la troisième électrode et non dans l'anode de la MHCD (c'est-à-dire telle que  $I_{3E} > I_A$ ) varie selon les conditions plasma.

### Mélange gazeux

La tension telle que  $I_{3E} > I_A$  augmente avec le pourcentage de  $N_2$  dans la décharge. En effet, nous avons vu que la densité électronique dans la MHCD est plus élevée en Ar qu'en  $N_2$ , ce qui facilite l'allumage de la MCSD.

### Courant émis à la cathode

La tension telle que  $I_{3E} > I_A$  augmente également quand  $I_d$  augmente. Un courant émis à la cathode plus élevé est le reflet d'un champ électrique plus élevé dans la MHCD, et il faut donc un champ produit par la troisième électrode plus élevé pour pouvoir extraire les électrons.

### Différentiel de pression

Enfin, cette tension diminue quand le différentiel de pression augmente. **Sans différentiel de pression, il faut appliquer une tension de l'ordre de quelques centaines de volts pour allumer la MCSD, et d'autant plus pour que  $I_{3E} > I_A$ . En revanche, pour un différentiel de pression avec  $P_1 = 30$  mbar et  $P_2 = 10$  mbar, la tension nécessaire n'est plus que de quelques dizaines de volts.** Nous avons indiqué précédemment dans la section V.1.2 qu'il était peu probable que des électrons suffisamment énergétiques pour dissocier le diazote soient expulsés hors du trou par le différentiel de pression. Cependant, ces tendances sur l'allumage de la MCSD semblent montrer qu'une faible partie des électrons est tout de même éjectée du trou et aide à pré-ioniser le volume de gaz entre la MHCD et la troisième électrode. Il est également possible que des neutres excités à longue durée de vie ( $N_2(A)$ ,  $Ar^m$ ) servent d'apport d'énergie pour faciliter le claquage de la MCSD.

Ces résultats nous permettent de déterminer les conditions les plus favorables pour l'allumage de la MCSD entre la MHCD et la troisième électrode. Ainsi, il est effectivement intéressant de **maintenir un différentiel de pression dans la configuration MCSD car il permet de travailler avec une source de tension plus faible pour la troisième électrode.**

### V.2.2 Températures rotationnelles de $N_2(C)$ et $OH(A)$ dans l'expansion

En utilisant la spectroscopie d'émission optique, nous avons réalisé des mesures des températures rotationnelles de  $N_2(C)$  et  $OH(A)$  à différentes positions dans la chambre basse pression. La zone observée correspond à une tranche du jet de 3 cm dans la direction  $\vec{x}$  et de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dans la direction  $\vec{y}$ . La température obtenue est représentative de la température rotationnelle des atomes émetteurs dans le volume observé, c'est-à-dire dans le jet ou dans la MCSD, le cas échéant, plutôt que sur l'ensemble de la tranche du réacteur observée.

La figure V.11 présente la température rotationnelle de  $N_2(C)$  et de  $OH(A)$  en fonction de la position le long de l'axe  $\vec{y}$ . La MHCD se trouve en  $y = 0$  mm et la troisième électrode est positionnée à  $y = 15$  mm. Pour les mesures notées MHCD jet, la troisième électrode est reliée à la masse et pour  $V_{3E} = 80$  V, la majorité des électrons émis par la cathode de la MHCD passent dans la

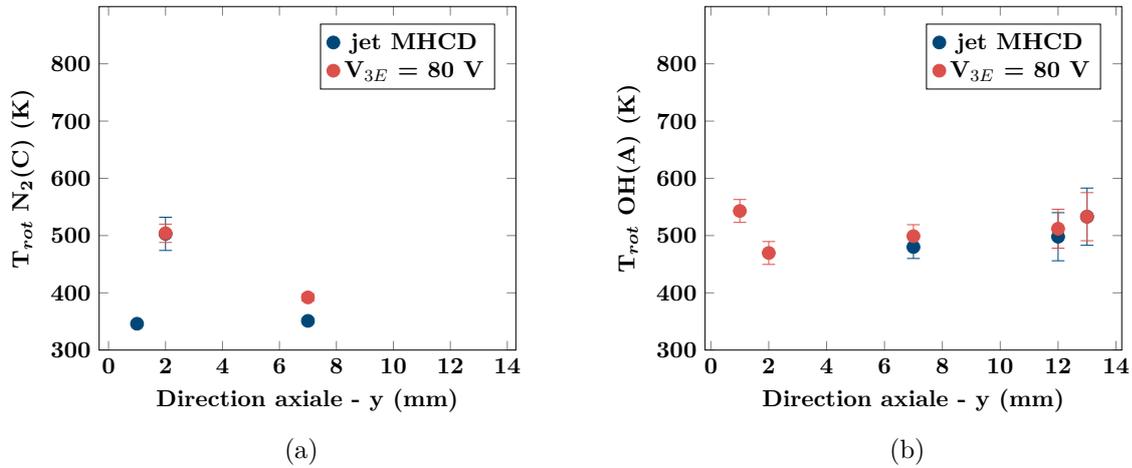


FIGURE V.11 – Températures rotationnelles de (a) N<sub>2</sub>(C) et (b) OH(A) en fonction de la position axiale y. Conditions : 50% N<sub>2</sub>, I<sub>d</sub> = 2.5 mA, P<sub>1</sub> = 30 mbar, P<sub>2</sub> = 10 mbar, débit = 26 sccm.

troisième électrode (I<sub>3E</sub> = 1.6 mA = 0.65 × I<sub>d</sub>). Sur la figure V.11a, l'évolution de la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) est la même que la troisième électrode soit à la masse ou polarisée. La température est faible (350 ± 10 K) à 1 mm du trou de la MHCD, puis augmente à y = 2 mm en atteignant 505 ± 40 K avant de diminuer à nouveau à y = 7 mm. Sur la figure V.11b, on observe que la température rotationnelle de OH(A) n'est pas affectée par l'allumage de la MCS, contrairement à N<sub>2</sub>(C). La température de OH(A) varie peu avec la position. Elle est légèrement plus élevée proche du trou de la MHCD (y = 1 mm), puis diminue à y = 2 mm. A partir de là, elle augmente doucement jusqu'à la troisième électrode.

Le profil de la température rotationnelle de OH(A), qui est une bonne représentation de la température du gaz, est conforme à celui observé dans des MCS de la littérature [62]. La MCS, dans laquelle le champ réduit est faible et les électrons peu énergétiques, chauffe peu le gaz, ce qui explique qu'il n'y ait pas de différence avec le cas où la troisième électrode est à la masse. **L'essentiel du chauffage du gaz se fait donc dans le trou** d'où la température plus élevée à ses abords (y = 1 mm). Nous comparons la valeur à y = 1 mm, qui est de 543 ± 20 K, avec la température qu'on peut attendre dans le trou dans des conditions similaires (50% N<sub>2</sub>, I<sub>d</sub> = 2.5 mA, P = 30 mbar), qui serait autour de 800 K (cf figure IV.14b). Le fait que la température soit plus faible que dans le trou s'explique par la distance au trou, mais surtout par le différentiel de pression, le gaz ayant moins le temps de chauffer lors de son passage dans le trou.

Le profil de la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) est surprenant, notamment car très différent de celui de la température du gaz. En effet, bien que la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) ne soit pas égale à cette dernière, elles sont néanmoins liées. On peut imaginer que le fait que la température de N<sub>2</sub>(C) observée à y = 1 mm soit plus faible que celle à y = 2 mm est dû à la vitesse de l'écoulement du gaz, mais un tel effet devrait impacter de la même manière la température rotationnelle de OH(A). On s'attend également à ce que la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C) soit supérieure à la température du gaz à cause de l'excitation par les métastables d'argon, mais on observe l'inverse ici pour y = 1 et 7 mm. Des mesures complémentaires seront alors nécessaires pour confirmer les profils observés et tâcher de les expliquer.

### V.2.3 Mesures de densités de colonne d'azote atomique par absorption VUV

Lors de la campagne de mesures au Synchrotron Soleil en 2022, de nombreuses mesures ont été réalisées, dans les différentes configurations permettant d'étendre le volume plasma. Cependant, remonter aux profils de densités absolues d'azote atomique est une tâche difficile car le diagnostic moyenne la densité sur l'ensemble de la ligne de visée du laser et que la longue durée de vie des atomes d'azote leur permet d'être présents dans l'ensemble de l'enceinte du réacteur.

Les conditions de pression de chaque côté de la MHCD, mais aussi de tension appliquée à la troisième électrode, c'est-à-dire de champ électrique entre la MHCD et la troisième électrode, peuvent fortement impacter les profils de densité et donc les densités de colonnes mesurées. Ainsi, il est difficile d'obtenir des informations directement à partir des densités de colonne et un lourd travail de modélisation doit être réalisé pour exploiter pleinement les résultats de cette campagne de mesures.

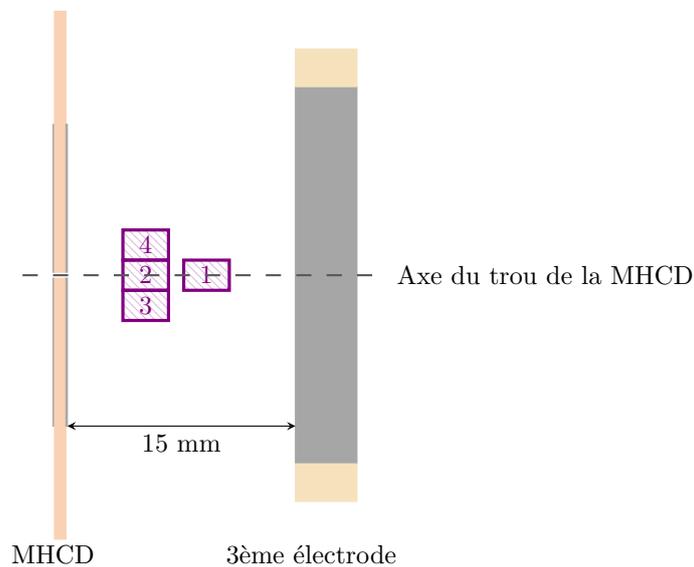


FIGURE V.12 – Schéma à l'échelle des zones sondées par le faisceau synchrotron lors de l'étude du jet. Les rectangles violets représentent la vue en coupe du faisceau, qui traverse l'ensemble du réacteur et mesure la densité de colonne. Ils sont numérotés de 1 à 4, ce qui correspond à l'ordre chronologique dans lequel les mesures ont été faites et servira à les repérer.

Néanmoins, une information peut être tirée facilement des densités de colonnes : la symétrie du jet. Comme présenté dans la section II.2.3, les densités de colonnes ont été mesurées pour quatre positions différentes, dont deux de part et d'autre du jet (positions 3 et 4 sur la figure V.12 présentée pour rappel). Nous comparons donc les mesures de densité de colonnes pour ces deux positions pour différentes conditions plasma.

La table V.1 présente les mesures de densités de colonnes obtenues dans les positions 3 et 4 pour différentes conditions plasma. Les densités de colonnes notées comme environ égales à  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  indiquent une mesure partiellement saturée, la limite de saturation étant de  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . **Dans chacune des conditions plasma, on observe que les densités de colonnes**

% N <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> (mbar)	P <sub>2</sub> (mbar)	I <sub>d</sub> (mA)	V <sub>3E</sub> (V)	N <sub>col</sub> <sup>3</sup> (cm <sup>-2</sup> )	N <sub>col</sub> <sup>4</sup> (cm <sup>-2</sup> )
80	50	50	1.6	1005	6.00 × 10 <sup>12</sup>	6.25 × 10 <sup>12</sup>
80	50	50	1.6	Masse	1.02 × 10 <sup>13</sup>	1.05 × 10 <sup>13</sup>
10	35	5	2.5	55	3.93 × 10 <sup>13</sup>	≈ 5 × 10 <sup>13</sup>
80	30	10	1.6	92	≈ 5 × 10 <sup>13</sup>	4.84 × 10 <sup>13</sup>

TABLE V.1 – Comparaison des mesures de densités de colonnes aux positions 3 (N<sub>col</sub><sup>3</sup>) et 4 (N<sub>col</sub><sup>4</sup>), les positions 3 et 4 étant celles définies dans la figure V.12, dans différentes conditions plasma.

sont égales de part et d'autre du jet, ce qui nous indique une symétrie axiale de la densité d'azote autour de l'axe du jet. Cette confirmation nous permet notamment de diviser par deux le temps de mesures lors de la réalisation de cartographies de la densité d'azote atomique par TALIF, présentées dans la section suivante.

#### V.2.4 Cartographies de la densité absolue d'azote atomique par TALIF

Nous nous intéressons enfin à la répartition des atomes d'azote dans la chambre basse pression, afin de comprendre comment et en quelle quantité ils atteignent le substrat de dépôt. Nous réalisons pour cela une cartographie de la densité absolue d'azote atomique grâce au diagnostic TALIF, dans les différentes configurations. La zone cartographiée est représentée par un rectangle vert sur la figure V.9, et les vecteurs  $\vec{x}$  (direction radiale) et  $\vec{y}$  (direction axiale) sont utilisés pour repérer la position des différentes mesures. Comme vérifié avec les mesures de densité de colonne par absorption VUV, le plasma est axisymétrique, donc seulement une moitié est cartographiée.

#### Configuration MHCD

Nous cartographions en premier la répartition de l'azote atomique dans la configuration MHCD, qui sert de point de départ à notre étude. La cathode de la MHCD est placée face à la troisième électrode, qui est reliée à la masse.

La figure V.13a présente la densité d'azote atomique normalisée, c'est-à-dire divisée par la plus grande valeur mesurée, en fonction de la position dans l'espace. Comme attendu, la densité maximale, de  $5.65 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , est mesurée en face et proche du trou ( $x = 0 \text{ mm}$ ,  $y = 4 \text{ mm}$ ). Lorsque l'on s'éloigne du trou, la densité diminue rapidement, et elle est environ un ordre de grandeur plus faible proche de la troisième électrode (qui est à la masse). Comme cela avait été abordé lors de l'estimation de la longueur d'absorption pour l'absorption VUV (section II.2.3), ce profil de densité s'explique par la diffusion en trois dimensions des atomes d'azotes produits dans le trou. En effet, les pertes en volume des atomes d'azote sont négligeables et si la densité d'azote proche du substrat est faible, ce n'est pas parce que les atomes sont perdus, mais plutôt parce qu'ils sont dilués dans le grand volume de la chambre de dépôt. Pour confirmer cette interprétation, nous représentons sur la figure V.13b les densités d'azote atomique mesurées le long du jet ( $x = 0$ ), ainsi que les densités estimées par l'équation IV.1 de diffusion en trois dimensions. La décroissance observée expérimentalement est similaire à celle attendue. Le léger écart entre les deux peut s'expliquer par le fait que les atomes d'azote ne diffusent pas à partir d'un point unique, comme supposé pour établir l'équation IV.1, mais à partir de l'ensemble de l'expansion cathodique, qui mesure environ 5 mm de diamètre et 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

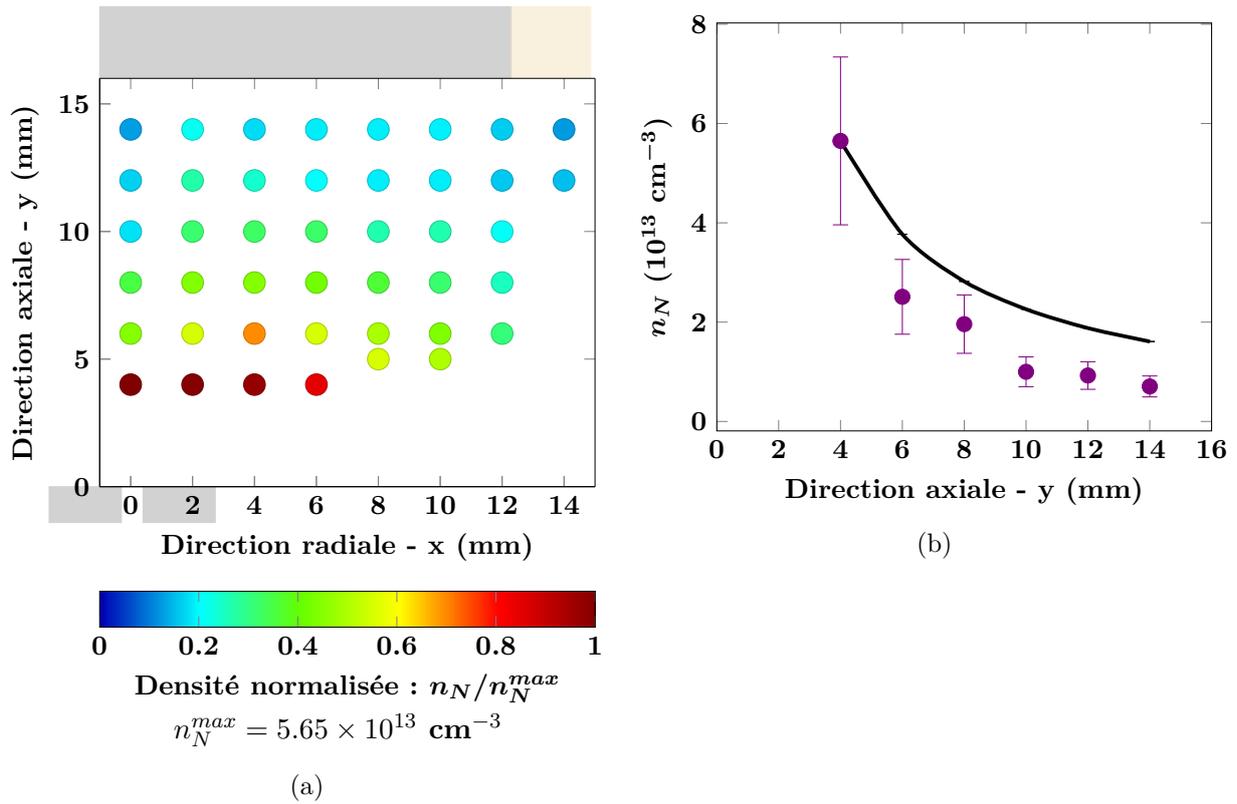


FIGURE V.13 – (a) Densité d'azote atomique normalisée en fonction de la position dans l'espace. Le centre du trou de la MHCD se trouve à  $x = 0$  mm, et  $y = 0$  mm est à la surface de l'électrode de la MHCD. Les emplacements de la MHCD et de la troisième électrode sont indiqués en transparence. Conditions plasma : 80%  $\text{N}_2$ ,  $I_d = 1.6$  mA,  $P = 50$  mbar. (b) Densité d'azote atomique mesurée expérimentalement, le long de l'axe du jet ( $x = 0$ ) en cercles violets, et densités estimées en utilisant l'équation IV.1 (ligne pleine noire).

### Configuration Jet MHCD

Nous introduisons ensuite un différentiel de pression entre les deux chambres et réalisons la même cartographie, toujours dans la chambre où se trouve la troisième électrode mais côté anodique cette fois-ci. Il est probable que les pressions choisies de chaque côté influencent ce profil, mais seule une cartographie pour  $P_1 = 30$  mbar et  $P_2 = 10$  mbar a été réalisée. Dans cette configuration, l'anode de la MHCD est placée face à la troisième électrode, qui est reliée à la masse.

La figure V.14 présente la densité d'azote atomique normalisée, la densité maximale étant de  $2.99 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Les densités les plus élevées sont mesurées à côté de l'axe du trou, à  $x = 2$  mm, mais gardons en tête que les mesures étant discontinues, le maximum peut en réalité se trouver entre  $x = 0$  et  $x = 4$  mm. On observe également un creux de densité à  $x = 0$ , dans l'axe du jet. Enfin, on trouve des densités d'azote atomique importantes proches du substrat, ce qui n'était pas le cas sans différentiel de pression. Ainsi, comme nous l'avons montré dans la section V.1, le différentiel de pression transporte efficacement les atomes d'azote produits dans le trou sur de longues distances.

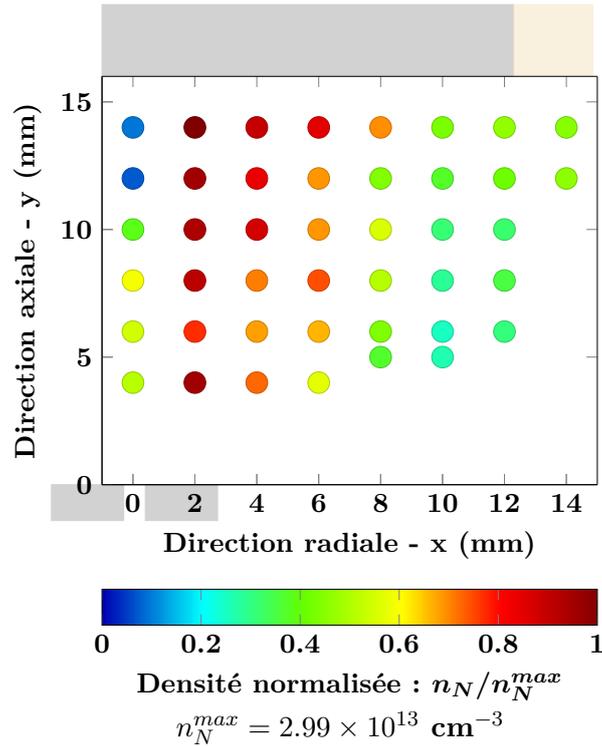


FIGURE V.14 – Densité d’azote atomique normalisée en fonction de la position dans la chambre basse pression (ou anodique). Les emplacements de la MHCD et de la troisième électrode sont indiqués en transparence. Conditions plasma : 80%  $\text{N}_2$ ,  $I_d = 1.6 \text{ mA}$ ,  $P_1 = 30 \text{ mbar}$ ,  $P_2 = 10 \text{ mbar}$ , débit = 26 sccm.

Il est difficile d’expliquer ce profil particulier, et notamment le creux de densité dans l’axe du trou. Une piste d’explication est l’aérodynamique du jet. Odhisea Gazeli, doctorant au sein des laboratoire FOOS *Research Center for Sustainable Energy* et ENAL *Electromagnetics and Novel Applications Lab*, du département *Electrical and Computer Engineering* à l’Université de Chypre, a réalisé à notre demande une simulation aérodynamique du jet avec le logiciel COMSOL<sup>TM</sup>. Ces simulations n’étant que préliminaires, l’écoulement a été modélisé en argon pur. L’azote et l’argon ayant des propriétés aérodynamiques proches (densité, viscosité notamment), une simulation avec de l’argon pur à la place du mélange de gaz reste néanmoins proche de la réalité. Cette simulation ne prend en compte que les équations fluides, et donc aucun effet plasma (c’est-à-dire électromagnétique ou réactif) n’est pris en compte.

La figure V.15a représente le profil de la vitesse d’écoulement du gaz  $v_g$  dans la chambre basse pression. Nous utilisons l’unité  $x'$  pour la position horizontale pour signaler le changement d’origine. Ainsi, la position  $x = 0 \text{ mm}$  correspond à  $x' = 55.1 \text{ mm}$ . Les vecteurs tracés permettent de visualiser la direction des vecteurs vitesse, tandis que l’échelle de couleur représente l’amplitude de  $v_g$ , entre 0 et  $140 \text{ m.s}^{-1}$ . Le gaz sort du trou de la MHCD à  $140 \text{ m.s}^{-1}$  et ralentit progressivement avant de présenter un point d’arrêt lorsqu’il rentre en contact avec le substrat. Le gaz s’écoule ensuite à la surface du substrat, parallèlement à celle-ci, à la vitesse élevée de  $70 \text{ m.s}^{-1}$ . Enfin, on

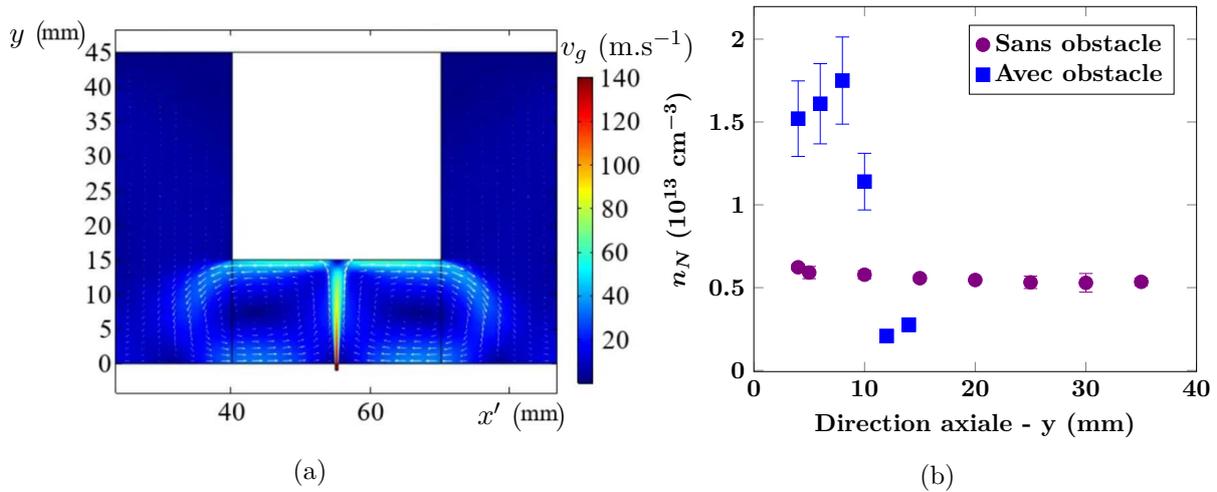


FIGURE V.15 – (a) Profil de vitesse du gaz dans la chambre basse pression. 100% Ar,  $P_1 = 30$  mbar,  $P_2 = 10$  mbar. (b) Densité d'azote atomique mesurée expérimentalement le long de l'axe du jet ( $x = 0$ ) pour un jet libre (cercles violets) et pour un jet face à un substrat placé à  $y = 15$  mm (carrés bleus). Conditions plasma : 80%  $\text{N}_2$ ,  $I_d = 1.6$  mA,  $P_1 = 30$  mbar,  $P_2 = 10$  mbar, débit = 26 sccm.

observe la formation de vortex de chaque côté du jet.

Connaissant le profil de l'écoulement, on peut alors interpréter le profil de densité d'azote atomique de la figure V.14. La durée de vie de l'azote atomique étant longue, les atomes peuvent alors être piégés et s'accumuler sur les côtés du jet. Alors, ce que l'on observe sur la figure V.14 ne serait pas un creux de densité dans l'axe du jet mais plutôt un surplus d'atomes sur les côtés du jet, causé par la présence du substrat sur son chemin.

Pour confirmer cette hypothèse, nous comparons l'évolution de la densité d'azote atomique le long de l'axe du jet ( $x = 0$  mm) avec et sans la présence du substrat. La figure V.15b présente cette évolution, sans obstacle (c'est-à-dire pour un jet libre, sans substrat) en cercles violets et avec obstacle (c'est-à-dire avec le substrat placé à  $y = 15$  mm) en carrés bleus. Sans obstacle, la densité d'azote atomique est quasiment constante sur 35 mm. En revanche, en présence de l'obstacle, on observe que la densité présente d'abord un plateau sur environ 8 mm, avec une valeur de densité plus élevée que celle observée pour le jet libre. Puis la densité chute brutalement et devient inférieure à celle observée pour un jet libre lorsque l'on est proche de l'obstacle, à moins de 4 mm. Ainsi, pour le jet libre, les atomes d'azote sont transportés sans perte dans le volume et avec peu de dilution dans le gaz environnant. Lorsque l'obstacle est ajouté, la dépression qui apparaît lorsque le jet entre en contact avec sa surface explique pourquoi la densité mesurée proche du substrat est plus faible que pour le jet libre. Les vortex sur les côtés du jet, quant à eux, réinjectent les atomes d'azote à la base du jet, ce qui explique le plateau de densité observé.

Dans la perspective d'une application au dépôt, **le jet MHCD permet d'amener des atomes d'azote jusqu'au substrat. Cependant, le profil de densité proche du substrat reste très inhomogène**, ce qui pourrait mener à un dépôt inhomogène en épaisseur et en composition, et n'est donc pas satisfaisant.

### Configuration MCSD

Pour tâcher d'homogénéiser la densité le long du substrat, nous ajoutons donc une polarisation du substrat et passons à la configuration MCSD. La troisième électrode, qui figure un substrat, est alors reliée à une alimentation de tension positive et continue.

On observe deux régimes de fonctionnement différents. En effet, la troisième électrode fonctionne alors comme une deuxième anode, et les électrons émis de la cathode peuvent être collectés soit à l'anode de la MHCD, soit à la troisième électrode. Nous mesurons le courant à l'anode  $I_A$  et à la troisième électrode  $I_{3E}$ , et la proportion de courant qui passe dans chacune dépend de la tension appliquée à la troisième électrode. Dans nos conditions plasma particulières étudiées ici, pour  $V_{3E} = 50$  V, la majorité du courant est collecté par l'anode (84%), tandis que pour  $V_{3E} = 80$  V, la majorité du courant est collecté par la troisième électrode (70%). Nous mesurons le profil de la densité d'azote atomique dans chacun de ces deux régimes.

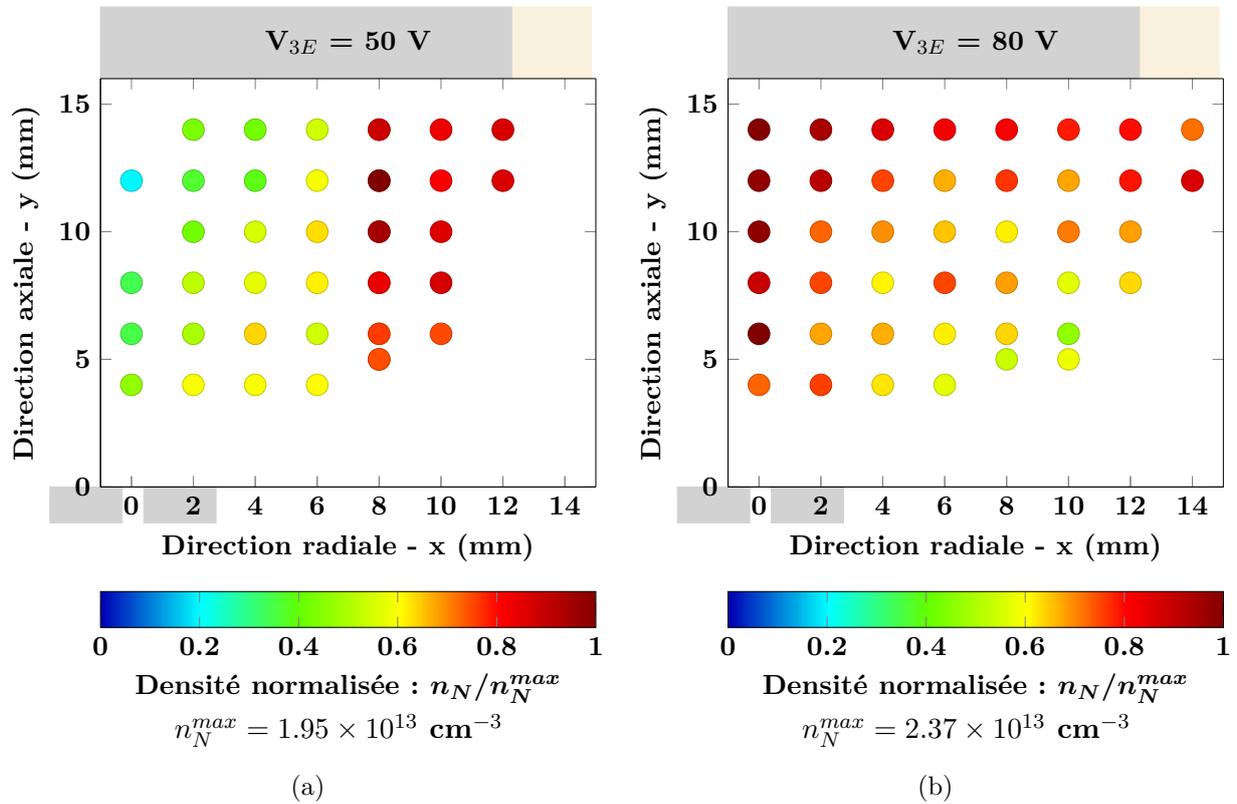


FIGURE V.16 – Densité d'azote atomique normalisée en fonction de la position dans l'espace. Les emplacements de la MHCD et de la troisième électrode sont indiqués en transparence. Conditions plasma : 80%  $N_2$ ,  $I_d = 1.6$  mA,  $P_1 = 30$  mbar,  $P_2 = 10$  mbar, débit = 26 sccm (a)  $V_{3E} = 50$  V et (b)  $V_{3E} = 80$  V

La figure V.16 présente le profil de la densité d'azote atomique normalisée dans la configuration MCSD, pour  $V_{3E} = 50$  V sur la figure V.16a, où la densité maximale est de  $1.95 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , et pour  $V_{3E} = 80$  V sur la figure V.16b, où la densité maximale est de  $2.37 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . A  $V_{3E} = 50$  V, quand la majorité du courant passe dans l'anode, on observe que la densité a été légèrement

homogénéisée, avec un facteur 5 entre la densité la plus élevée et la plus faible, en comparaison avec le cas du jet (figure V.14) où le rapport entre la densité la plus élevée et la plus faible est de 10. On observe toujours une densité plus faible au centre du jet, mais cette zone est plus grande que pour le jet et s'étend jusqu'à  $x = 6$  mm. On trouve les densités les plus élevées sur les côtés de cette zone. La densité maximale est également plus faible que pour le jet. Ce profil pourrait s'expliquer par une pré-ionisation du gaz au centre de la décharge qui va s'allumer entre le trou de la MHCD et le substrat, avec un effet plus prononcé dans l'axe du trou où la distance entre la MHCD et le substrat est la plus faible.

A  $V_{3E} = 80$  V, quand la majorité du courant passe dans le substrat, on observe que la densité d'azote atomique est quasiment homogène sur l'ensemble de la zone cartographiée mais surtout, elle est homogène sur l'ensemble de la surface du substrat. La densité maximale semble légèrement plus faible que dans le cas du jet, mais il est difficile de conclure en prenant en considération les erreurs sur les mesures. Il est étonnant que l'ajout d'un champ électrique ait une influence sur la distribution spatiale des atomes d'azote, qui sont neutres. Deux phénomènes peuvent alors entrer en jeu et expliquer ce changement de profil. D'une part, un champ électrique peut modifier l'écoulement, ce qui est typiquement exploité dans des applications plasma en aéronautique, afin de diminuer les turbulences [152, 153]. L'impact réel du champ électrique de la MCSD sur l'écoulement sera donc à étudier à l'avenir. D'autre part, le profil de la densité d'azote atomique peut changer car des atomes sont produits dans le volume de la MCSD. Étant donné le faible champ réduit (quelques dizaine de Td) et la faible densité électronique ( $10^{12}$  cm $^{-3}$ ) typiques des MCSD [62], il est peu probable que des atomes d'azote y soit produits directement par impact électronique. Les mécanismes de production plus probables sont alors les collisions avec les métastables d'argon, quoiqu'incertains comme discuté section IV.4.4, ou le pompage par les électrons de faible énergie des niveaux vibrationnels de N $_2$ , qui par échelle vibrationnelle mènent ensuite à la dissociation du N $_2$ .

Pour l'application au dépôt de nitrure, on constate donc que **la configuration MCSD permet d'obtenir une densité d'azote atomique importante sur toute la surface d'un substrat placé à 15 mm de la MHCD, de 1 pouce de diamètre**. Ceci est très intéressant dans l'objectif d'un dépôt sur de grandes surfaces, puisqu'une seule MHCD, alimentée en continu, permet de couvrir une surface importante. Il nous faudra ensuite étudier les limites de cette expansion du volume plasma, en explorant la distance optimale entre MHCD et substrat et la surface maximale de substrat qu'une seule MHCD peut couvrir avec une homogénéité satisfaisante. Pour couvrir une surface plus importante, une matrice de MHCD pourra ensuite être utilisée. Il reste à vérifier si la surface couverte par une densité homogène augmente linéairement avec le nombre de trous dans la matrice de MHCDs (1 trou = 1 pouce de dépôt homogène, 2 trous = 2 pouces de dépôt homogène, etc...). En effet, les travaux de thèse de Salima Kasri [50] ont montré qu'il existe une interaction entre les différents jets d'une matrice de MHCDs et il faudra en vérifier les conséquences sur la répartition de l'azote atomique.

### V.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié différentes manières d'étendre le volume plasma de la MHCD dans l'optique d'une application au dépôt de nitrure de bore sur de grandes surfaces.

Une étude paramétrique d'un jet MHCD libre nous a permis de démontrer que la chimie au sein de la MHCD n'est pas modifiée par l'ajout du différentiel de pression, et ainsi que les recommandations faites au chapitre IV pour l'optimisation de la production d'azote atomique restent valables en terme de mélange gazeux et courant de décharge. Cependant, nous avons observé un grand impact des caractéristiques de l'écoulement du gaz dans le trou sur les densités d'azote atomique observées dans le jet. Ainsi, il semble peu intéressant de chercher à maximiser la pression côté cathodique, puisque celle-ci n'a qu'une faible influence sur la densité d'azote atomique que l'on retrouve ensuite dans la chambre basse pression. En revanche, il semble plus important de privilégier une pression plus importante dans la chambre de dépôt pour y obtenir des densités d'azote atomique plus élevées, et un compromis devra être trouvé avec le fait de maintenir une bonne mobilité des atomes à la surface du substrat. La détermination des pressions optimales devra donc se reposer sur la qualité des films déposés.

Enfin, nous avons placé la MHCD face à une surface figurant un substrat et étudié la répartition des atomes d'azote dans la chambre basse pression, où aura lieu le dépôt. Nous avons confirmé que la configuration MHCD classique ne convient pas pour le dépôt sur des grandes surfaces, avec des atomes d'azote qui restent trop confinés dans le trou. **L'ajout d'un jet permet de transporter les atomes du trou vers la surface du substrat, mais avec une répartition très inhomogène due à des effets aérodynamiques. Enfin, la polarisation du substrat permet d'homogénéiser la densité d'azote atomique sur une large surface de substrat et sera donc la configuration à privilégier pour le dépôt.** Il est très intéressant de travailler à la fois avec le différentiel de pression et la polarisation, afin d'aider au claquage de la MCSD et travailler avec une tension de polarisation plus faible.

Notons qu'à l'issue de cette section, la configuration prise en compte n'est pas exactement celle utilisée dans le réacteur de dépôt, avec trois différences majeures dont l'influence n'a pas été étudiée ici. **Premièrement, dans le réacteur de dépôt, le substrat est chauffé à une température typique de 800°C et polarisé à une tension de 200 V. Ce chauffage et les forts gradients de température qu'il implique dans la chambre basse pression, auront des conséquences sur la morphologie de l'écoulement gazeux et donc sur les profils de la densité d'azote atomique.** Deuxièmement, la MHCD y est alimentée par une alimentation pulsée, choisie dans la perspective de l'utilisation de matrices de MHCDs, et qui impactera la production d'azote à l'intérieur du trou. Enfin, nous nous sommes concentrés ici sur l'azote atomique et la caractérisation de sa production et diffusion, car la dissociation du  $N_2$  représente un défi important pour le dépôt de nitrure. **Néanmoins, les atomes de bore sont bien nécessaires au dépôt de nitrure de bore et si leur obtention par dissociation thermique du  $BBr_3$  semble acquise, il n'en est pas de même de leur accès au substrat après l'injection du  $BBr_3$  dans la chambre de dépôt.** Il est également possible que cet écoulement de gaz supplémentaire ait des conséquences sur la décharge MCSD.

# Chapitre VI

## Application à la synthèse de nitrure de bore

### Sommaire

---

<b>VI.1 Description du protocole de dépôt</b>	<b>124</b>
<b>VI.2 Premiers films déposés</b>	<b>127</b>
VI.2.1 Identification du nitrure de bore hexagonal	128
VI.2.2 Influence de la durée de dépôt	129
VI.2.3 Impuretés présentes dans les films	130
VI.2.4 Premières modifications du réacteur de dépôt	131
<b>VI.3 Exploration des pistes d'optimisation du dépôt</b>	<b>133</b>
VI.3.1 Influence de la polarisation	133
VI.3.2 Influence du substrat de dépôt	133
VI.3.3 Influence du diamètre du trou de la MHCD	134
VI.3.4 Influence de la distance MHCD-Substrat	135
VI.3.5 Influence du débit de $BBr_3$	136
VI.3.6 Introduction d'hydrogène	137
<b>VI.4 Caractérisation et intégration de films de nitrure de bore amorphe</b>	<b>140</b>
<b>VI.5 Considérations sur la durée de vie des sources MHCD</b>	<b>141</b>
<b>VI.6 Conclusions</b>	<b>144</b>

---

Dans le chapitre IV, nous avons sondé une MHCD afin de comprendre les paramètres qui contrôlent la production d'azote atomique au niveau de la source. Puis, dans le chapitre V, nous avons étudié différentes configurations permettant de transporter ces atomes d'azote de sorte à couvrir une grande surface de dépôt, en s'orientant sur l'utilisation combinée d'un jet et d'une polarisation du substrat. En effet, un jet seul permet de transporter les atomes d'azote sur plusieurs centimètres mais la densité d'azote atomique mesurée proche de la surface du substrat est inhomogène. L'ajout d'une polarisation positive du substrat permet alors d'homogénéiser cette densité.

Dans ce dernier chapitre, nous passons à la mise en application de cette dernière configuration et son utilisation pour le dépôt de nitrure de bore. L'étude du plasma et celle du dépôt ayant été faites en parallèle, les recommandations issues de l'étude plasma n'ont pas pu être directement appliquées au procédé de dépôt, ce qui sera fait à l'avenir. Ce chapitre consacré au dépôt de nitrure de bore reste donc une étude exploratoire de l'influence des paramètres sur les films

déposés. Cette étude permet de mettre en lumière les pistes intéressantes qui seront ensuite à prioriser dans l'étude fondamentale du plasma. Suite à la preuve de faisabilité du dépôt de nitrure de bore hexagonal obtenue lors de la thèse de Salima Kasri [50] et dans le cadre du post-doctorat de Hiba Kabbara [97], le processus d'optimisation du dépôt a ainsi commencé par des ajustements généraux du protocole et du réacteur et non par un réglage précis des paramètres de dépôt. Si l'objectif initial était la production de films épais de nitrure de bore hexagonal de haute qualité cristalline, une nouvelle collaboration avec Clément Barraud et Maria Luisa Della Roca du laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ) de l'Université de Paris Cité a révélé l'intérêt pour les physiciens du solide d'explorer des matériaux alternatifs peu étudiés, parce que considérés comme imparfaits, pour découvrir de nouveaux potentiels.

Les travaux présentés ici ont été réalisés dans le cadre du post-doctorat de Hiba Kabbara, du stage de Master 2 de Chaimaa Mahi, réalisés tous les deux au sein du LSPM, puis dans le cadre du post-doctorat de Manoël Jacquemin, financé par le Labex SEAM (*Science and Engineering for Advanced Materials and devices*) en tant que projet émergent aux laboratoires LSPM et MPQ.

## VI.1 Description du protocole de dépôt

Comme décrit dans le chapitre II, le réacteur de dépôt se compose de deux chambres, séparées par la MHCD. Nous utilisons une seule MHCD, utilisée avec une alimentation pulsée. Cela pourrait permettre d'atteindre un taux de dissociation plus élevé grâce à une puissance instantanée injectée plus élevée mais avec une puissance moyenne plus faible, et limiter ainsi le chauffage du gaz, une température élevée pouvant endommager la MHCD. Le réacteur est mis à l'air et ouvert pour y introduire le substrat, de 2 pouces (5 cm) de diamètre, dans la chambre de dépôt, au niveau du porte substrat. Le réacteur est placé sous vide, par un pompage d'une nuit. Le substrat est ensuite chauffé à une température typique de 800°C sous flux d'azote. Un préchauffage de 30 min permet la montée en température et la stabilisation du chauffage, qui reste allumé durant toute la durée du dépôt. Le flux d'azote durant le préchauffage permet de créer une atmosphère inerte, pour éviter toute réaction du substrat avant le début du dépôt.

Le mélange plasmagène est introduit dans la chambre supérieure, et contient 50% d'Ar et 50% de N<sub>2</sub>. Le choix de ces proportions est un héritage des résultats préliminaires obtenus lors de la thèse de Salima Kasri [50], qui s'appuient sur une littérature démontrant que l'émission du FPS peut être utilisée comme marqueur de la présence d'azote atomique dans des post-décharges en azote [154, 155]. En effet, la population vibrationnelle de l'état N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, *v*) est hors équilibre avec une surpopulation de l'état *v* = 11. Cette surpopulation est due à la recombinaison à trois corps des atomes d'azote N + N + N<sub>2</sub> ou Ar → N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, *v* = 11) + N<sub>2</sub> ou Ar. La densité de N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, *v* = 11), notée entre crochets, est alors proportionnelle au carré de la densité d'azote atomique [154] :

$$[N_2(B^3\Pi_g, v = 11)] = \frac{k_r}{k_Q} n_N^2 \quad (\text{VI.1})$$

avec  $k_r = (1 \pm 0.3) \times 10^{-33} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$  [156] le coefficient de réaction de la recombinaison à trois corps N + N + N<sub>2</sub> → N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, *v* = 11) + N<sub>2</sub> et  $k_Q = (2.8 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  [157] le coefficient de quenching de N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, *v* = 11) par N<sub>2</sub>. On peut alors utiliser l'émission de la transition N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, *v* = 11) → N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, *v* = 7) autour de 580 nm pour évaluer la variation de la densité

d'azote atomique.

Kasri *et al.* [158] ont alors établi, en mesurant l'évolution de l'émission à 580 nm en fonction du mélange gazeux, que la densité d'azote maximale serait obtenue pour un mélange 50% d'Ar et 50% de N<sub>2</sub>. Cependant, les résultats obtenus dans les chapitres IV et V montrent que cette interprétation ne semble pas correcte dans notre décharge. En effet, à 4 mm du trou dans le jet, le maximum de la densité d'azote atomique est obtenu pour les décharges très riches en azote et avec une chimie très proche de celle dans le trou où les pertes par recombinaison à trois corps dans le volume sont négligeables face aux pertes aux parois. De plus, l'ajout de la polarisation crée une décharge secondaire, de champ réduit certes faible, mais qui semble produire à nouveau des atomes d'azote et peut donc sans doute créer des états excités de N<sub>2</sub> et l'on sortirait alors des hypothèses utilisées pour établir la corrélation entre l'émission à 580 nm et la présence d'azote atomique. La proportion des deux gaz n'a cependant pas été modifiée pour le moment car, bien qu'elle ne soit *a priori* pas optimale, elle s'est montrée apte à créer une quantité suffisante d'azote atomique pour obtenir des films de nitrure de bore quasiment stœchiométriques [97]. Néanmoins, elle reste un paramètre important à explorer dans la suite du processus d'optimisation car une plus grande quantité d'azote atomique pourrait permettre d'obtenir une vitesse de croissance plus élevée par exemple.

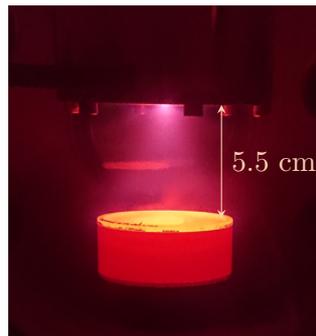


FIGURE VI.1 – Photographie de la MCHD dans la chambre basse pression. La MHCD est située en haut. Le cylindre rougeoyant est le porte-substrat chauffé à 800°C.

Une fois le mélange Ar/N<sub>2</sub> introduit dans la chambre supérieure, les pressions dans les deux chambres doivent être réglées. Le réglage des pressions est fait grâce à deux pompes, une pour chaque chambre, chacune accompagnée d'une vanne manuelle qui permettent de varier le débit de pompage dans chacune des chambres et donc les deux pressions indépendamment. Le débit d'injection du mélange Ar/N<sub>2</sub> est constant et de 100 sccm. Cependant, remarquons que ce mode de fonctionnement n'est pas idéal pour la reproductibilité des conditions de dépôt. En effet, il ne permet pas de contrôler avec précision le passage du gaz dans le trou de la MHCD, avec un écoulement des gaz dans le réacteur qui peut fortement varier d'une expérience à l'autre. La méthode à mettre en place à l'avenir serait donc, comme dans le réacteur de diagnostic plasma, d'utiliser une seule pompe qui pompe la chambre basse pression et de varier le débit d'injection des gaz dans la chambre haute pression pour faire le réglage des deux pressions. La pression dans la chambre haute pression est de quelques dizaines de mbar (20 - 50 mbar) et celle dans la chambre basse pression (c'est-à-dire de dépôt) de l'ordre du mbar (0.7 - 1.2 mbar).

Diamètre du trou de la MHCD	400, 800 $\mu\text{m}$
% $\text{N}_2$ dans le mélange Ar/ $\text{N}_2$	50 %
Haute pression	20 - 50 mbar
Basse pression	0.7 - 1.2 mbar
Amplitude du pulse de tension	- 1000 kV
Durée du pulse	500 ns
Fréquence de répétition	10 kHz
Énergie déposée par pulse	70 - 150 $\mu\text{J}$
Température du substrat	800°C
Tension de polarisation	+ 200 V
Débit de $\text{BBr}_3$	1 - 10 $\mu\text{mol}/\text{min}$
Distance MHCD - substrat	3 - 7 cm
Durée du dépôt	0.5 - 7 h

TABLE VI.1 – Résumé des paramètres de dépôt.

Le plasma est ensuite allumé dans le trou de la MHCD en appliquant un pulse de tension négative, de 1 kV d'amplitude, 500 ns de durée et à une fréquence de répétition de 10 kHz, sur la cathode de la MHCD qui se trouve dans la chambre haute pression. L'anode de la MHCD, dans la chambre basse pression, est reliée à la masse. L'énergie de décharge déposée par impulsion est réglée à une valeur comprise entre 70 et 150  $\mu\text{J}$ . Remarquons que les paramètres du pulse de tension (durée, amplitude, fréquence) n'ont pas été optimisés pour la production d'azote, ni pour le dépôt de nitrure, et il s'agit là d'une étude qui reste à faire. Néanmoins, il a été démontré qu'une fréquence de répétition plus faible ( $< 20$  kHz) permet d'augmenter la durée de vie de la MHCD [158].

Le porte-substrat, placé à la distance  $d$  qui varie entre 3 et 7 cm de la MHCD, est polarisé par une tension continue positive de 200 V afin de travailler en configuration MCSD et couvrir l'intégralité du substrat, comme présenté sur la figure VI.1. Le cas échéant, le débit souhaité d'hydrogène est injecté dans la chambre basse pression, typiquement de 40 sccm. Le précurseur de bore, le  $\text{BBr}_3$ , est ensuite introduit dans la chambre de dépôt avec un débit compris entre 1 et 10  $\mu\text{mol}/\text{min}$  et le dépôt débute. Il est intéressant de comparer ce débit de précurseur de bore au débit d'atomes d'azote que l'on peut attendre de la MHCD. Le mélange 50% Ar/ 50%  $\text{N}_2$  est introduit dans la chambre haute pression avec un débit total de 100 sccm. Si l'ensemble de ce gaz passe dans le trou de la MHCD, avec un taux de dissociation de 0.12% déductible des données du chapitre IV, on obtient un débit d'environ 3  $\mu\text{mol}$  d'atomes d'azote par minute. Cependant, à cause de la présence des deux pompes pour le réglage de la pression, le mélange Ar/ $\text{N}_2$  ne passe pas intégralement dans le trou de la MHCD et cette estimation constitue donc une limite haute.

À l'issue de la durée de dépôt, entre 30 min et 7h, la polarisation du porte-substrat, l'alimentation de la MHCD et le flux du précurseur de bore et d'hydrogène sont coupés. La température du porte-substrat est réduite progressivement jusqu'à température ambiante, avec une baisse de la température de 5°C par minute, sous flux de 50% Ar/ 50%  $\text{N}_2$ . L'ensemble des paramètres de dépôt et leurs valeurs sont résumés dans la table VI.1.

## VI.2 Premiers films déposés

Nous rapportons ici les résultats obtenus sur les premiers films de nitrure de bore déposés et qui ont ainsi prouvé la faisabilité du dépôt assisté par MHCD. Ils sont le point de départ qui a ensuite dirigé les modifications du réacteur de dépôt et l'optimisation du procédé.

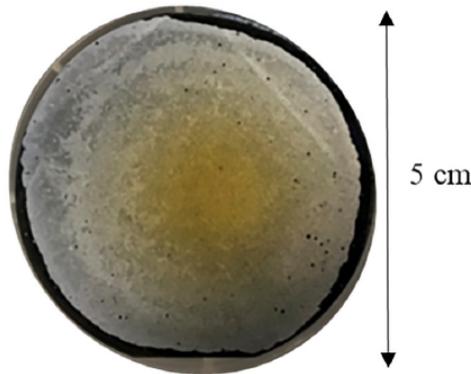


FIGURE VI.2 – Photographie d'un film de BN déposé sur un substrat de silicium de 2 pouces de diamètre [97].

La figure VI.2 présente un film obtenu par dépôt sur un substrat de silicium orienté (100), de 2 pouces de diamètre. Le dépôt couvre presque la totalité du substrat de 5 cm de diamètre, montrant que malgré des dimensions différentes par rapport au réacteur d'étude plasma (distance MHCD - substrat de 5.5 cm au lieu de 1.5 cm, substrat de 5 cm de diamètre au lieu de 2.5 cm) **la configuration MCSD parvient effectivement à couvrir une grande surface de dépôt** comme discuté dans la section V.2.4. On observe une hétérogénéité de couleur, due à une hétérogénéité en épaisseur, qui avait été comprise par Kabbara *et al.* comme le résultat de la présence d'un gradient de température entre le centre et le bord du substrat. Le silicium possède en effet une mauvaise conductivité thermique ( $0.4 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), qui pourrait expliquer un tel gradient. Cependant, étant donnée la faible épaisseur de l'échantillon ( $350 \mu\text{m}$ ), on peut supposer qu'il serait de faible amplitude. Une autre explication de cette variation en épaisseur est la légère inhomogénéité en densité d'azote atomique observée sur la figure V.16b, qui serait plus prononcée pour ce substrat de diamètre supérieur. Il s'agit là d'une limitation de la configuration MCSD qui, si elle permet de couvrir une surface très grande comparée aux dimensions de la MHCD, demandera tout de même d'être accompagnée par une matrice de MHCD pour pouvoir espérer réaliser des dépôts homogènes.

Sur la figure VI.2, on observe également des trous, où aucun dépôt n'a eu lieu. Une image en coupe obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB), sur la figure VI.3, montre que le film déposé est décollé de la surface du silicium. Nous avons donc une faible adhérence du film sur le silicium ce qui peut causer des déformations et ceci n'est pas satisfaisant.

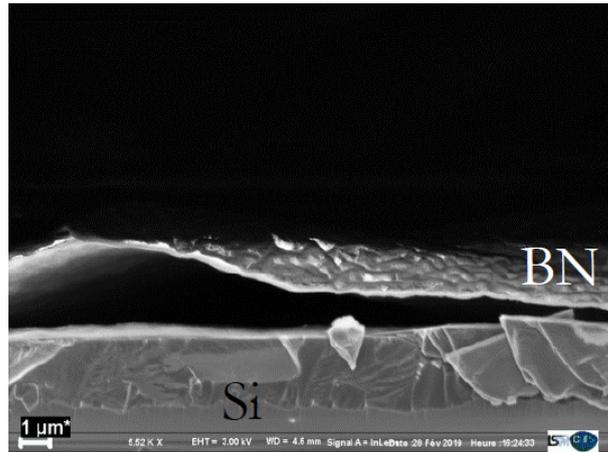


FIGURE VI.3 – Image MEB en coupe du film de nitrure de bore au dessus du substrat de silicium [159].

### VI.2.1 Identification du nitrure de bore hexagonal

Pour déterminer la nature du film déposé, un spectre Raman de l'échantillon a été réalisé.

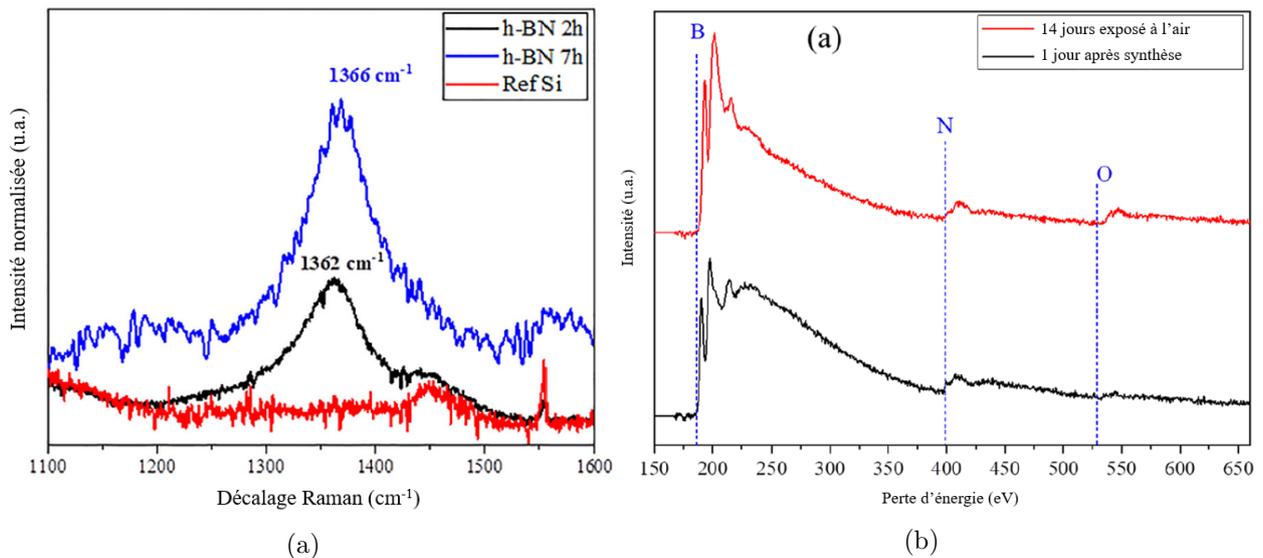


FIGURE VI.4 – (a) Spectre Raman, obtenu un jour après dépôt, des films de h-BN déposés après un dépôt de 2h (en noir) et 7h (en bleu). Le spectre du substrat de silicium est donné en rouge pour référence. (b) Spectre EELS du film de h-BN réalisé avec un dépôt de 2h, obtenu 1 jour après la synthèse (en noir) et 14 jours après la synthèse (en rouge) [97].

La figure VI.4a présente les spectres Raman, obtenus un jour après la synthèse, des films déposés en 2h (noir) de dépôt. Le spectre du substrat de silicium (Si) est également tracé en rouge pour référence. Le spectre Raman présente un pic caractéristique du h-BN autour de  $1369\text{ cm}^{-1}$  [93]. Il est alors possible d'évaluer la taille de grains  $L_a$  en Å à partir de la valeur de la FWHM

$\Delta\sigma_{BN}$  du spectre Raman :

$$\Delta\sigma_{BN}(\text{cm}^{-1}) = 8.7 + 1417/L_a \quad (\text{VI.2})$$

Pour une FWHM mesurée de  $55 \text{ cm}^{-1}$ , nous obtenons une taille de grains d'environ 3 nm. Cette valeur est faible, et est interprétée comme une conséquence de la nucléation incontrôlée du h-BN sur les substrats de Si et d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), qui est présent nativement à la surface du Si [97, 160].

Sur la figure VI.4b, nous traçons les spectres EELS du film déposé en 2h de dépôt, obtenu un jour après la synthèse et quatorze jours après la synthèse. Un jour après synthèse, le spectre présente la marque des atomes de bore et d'azote et on peut en déduire la concentration atomique en chacun des deux éléments. Ainsi, le film est proche de la stœchiométrie, avec 56% de B et 44% de N. En revanche, après 14 jours de stockage à l'air ambiant, une nouvelle analyse EELS montre que le film présente 44% de B, 23% de N et 33% d'oxygène. Cela pourrait est dû à la faible qualité cristalline du h-BN, ce qui le rend plus sensible à l'oxygène et à la vapeur d'eau en favorisant la pénétration de l'oxygène dans le film [161, 162].

## VI.2.2 Influence de la durée de dépôt

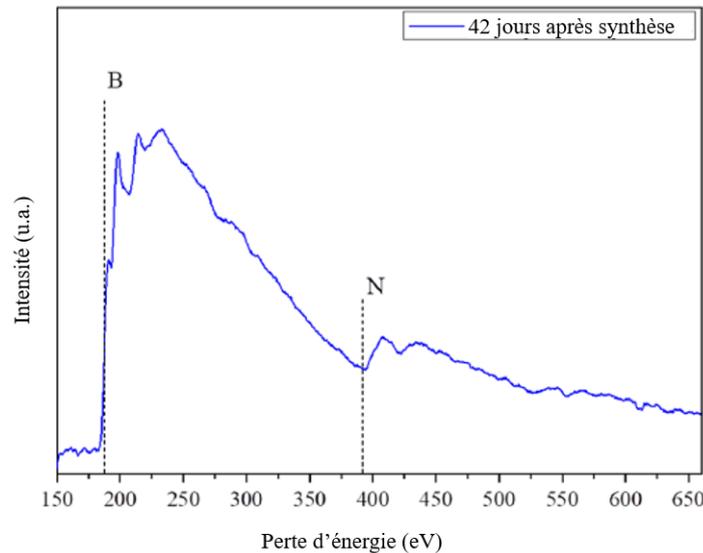


FIGURE VI.5 – Spectre EELS du film de h-BN réalisé avec un dépôt de 7h, obtenu 42 jours après la synthèse (en bleu) [97].

Dans l'objectif d'améliorer la stabilité des couches dans le temps, un dépôt de 7h a été réalisé, avec les mêmes paramètres de dépôt que pour celui de 2h. Le spectre Raman de la figure VI.4a, en bleu, nous confirme toujours la présence du h-BN. Sa FWHM est légèrement plus faible que pour le dépôt de 2h et le film présente donc une taille de grain légèrement plus élevée. L'intensité du pic est plus élevée que pour le film déposé en 2h, car le film déposé est plus épais. La figure VI.5 présente le spectre EELS obtenu pour ce film, obtenu 42 jours après la synthèse. On constate que, même après 42 jours d'exposition à l'air ambiant, on n'observe pas le pic associé à l'oxygène.

Sankaran *et al.* ont montré que la croissance de h-BN sur substrat de Si est précédée d'une croissance de nitrure de bore amorphe, qui sert de précurseur à la nucléation du h-BN. En effet, la seule liaison énergiquement stable de h-BN à une surface de Si (001) est celle où les plans de h-BN sont perpendiculaires à la surface du substrat [163]. Cela crée une couche de BN désordonnée sur laquelle le nitrure de bore hexagonal peut ensuite se déposer. Cependant, les images TEM en coupe des couches déposées en 7h ne mettent pas en évidence de changement de structure du dépôt au cours de la croissance (cf. VI.6 (a)).

### VI.2.3 Impuretés présentes dans les films

En plus des analyses EELS qui permettent de connaître la nature des atomes présents dans les couches et leur concentration atomique relative, des cartographies élémentaires dans les couches ont été réalisées, avec le TEM haute résolution de l'Institut Jean Lamour à Nancy.

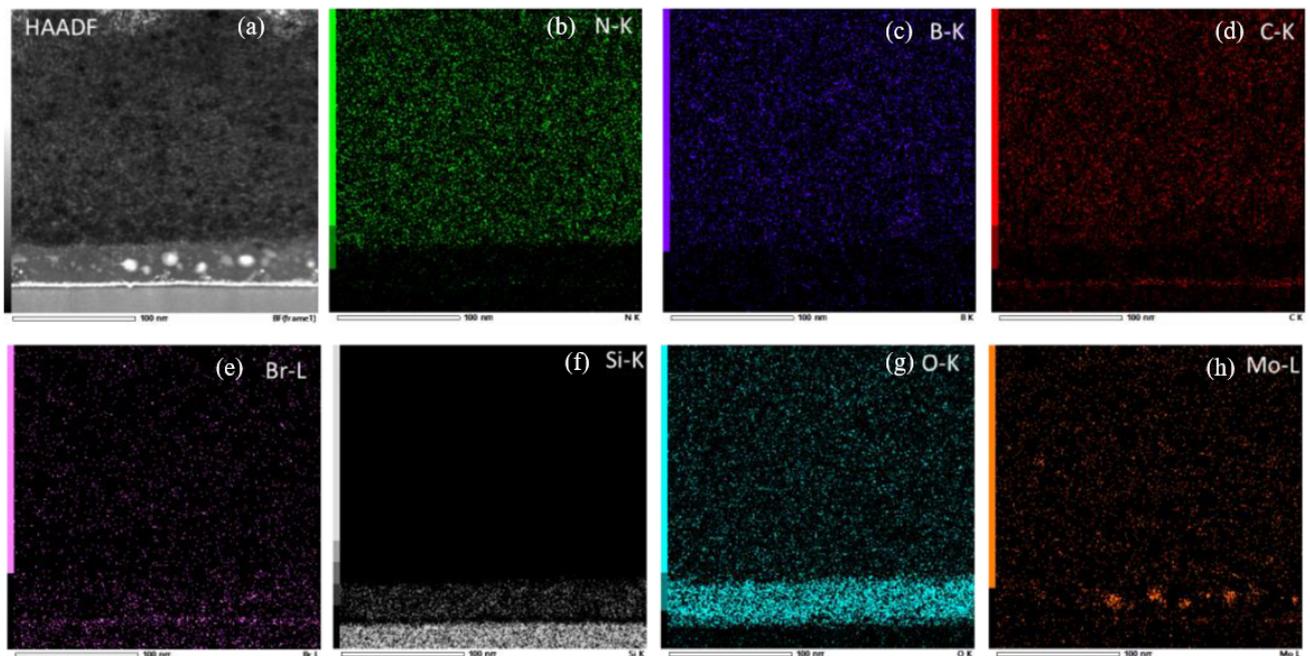


FIGURE VI.6 – (a) Image MET, en mode champ clair, du film de h-BN déposé en 7h, du substrat de Si et de la couche de  $\text{SiO}_2$  entre les deux. Cartographies élémentaires correspondantes pour les atomes (b) d'azote N, (c) de bore B, (d) de carbone C, (e) de brome Br, (f) de silicium Si, (g) d'oxygène O et (h) de molybdène Mo [164].

La figure VI.6 (a) présente une image TEM en coupe de l'empilement avec le substrat de Si, une couche d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  et le film de h-BN déposé en 7h. Les figures VI.6(b à h) représentent respectivement les cartographies élémentaires dans les 3 couches pour les atomes d'azote N, de bore B, de carbone C, de brome Br, de silicium Si, d'oxygène O et de molybdène Mo.

Sur la figure VI.6 (a), on observe en bas une partie du substrat de Si. Au dessus, on trouve la couche de  $\text{SiO}_2$  de 40 nm d'épaisseur puis le film de nitrure de bore de 250 nm d'épaisseur, ce qui correspond à une vitesse de croissance de 30 nm/h environ. Nous observons que la couche de

SiO<sub>2</sub> est épaisse, trop pour être une couche de SiO<sub>2</sub> natif qui apparaît lors du stockage à l'air des substrats, dont l'épaisseur se limite à environ 2 nm [165].

Sur la figure VI.6 (h), nous observons également des inclusions de Mo dans cette couche ce qui suggère qu'elle a été créée dans le réacteur de dépôt, avant le début du dépôt de BN. En effet, le protocole de dépôt commence par un préchauffage du substrat pour atteindre la température de 800°C souhaitée et avec la MCSD allumée en mélange Ar/N<sub>2</sub> pendant une trentaine de minutes, le dépôt de BN ne commençant qu'après l'injection du précurseur de bore. Des atomes de Mo provenant du porte-substrat ainsi que des électrodes de la MHCD, et des atomes d'oxygène pouvant provenir de traces d'air restantes après la mise à l'air du réacteur pour l'introduction du substrat et un vide pas suffisamment poussé, sont alors présents dans l'enceinte. Sous l'action du chauffage et du plasma, une couche de SiO<sub>2</sub> contaminée au Mo peut alors croître sur le substrat.

La couche de BN contient de l'azote (figure VI.6 (b)) et du bore (figure VI.6 (c)), équitablement répartis spatialement. Cependant, on observe également une présence importante de carbone (figure VI.6 (d)), d'oxygène (figure VI.6 (g)), de brome (figure VI.6 (e)) et de Mo (figure VI.6 (h)). Le carbone peut être présent dans l'enceinte du réacteur soit de par la résistance en graphite utilisée pour le chauffage du porte substrat, soit de par la colle à base de graphite utilisée pour l'assemblage des sources MHCD. L'incorporation du carbone dans les dépôt de BN, lorsqu'il est présent dans l'atmosphère gazeuse, a été observée dans la littérature mais il est habituellement présent sous forme d'agglomérats [166, 167]. Malgré sa forte présence sur la cartographie élémentaire, sa concentration atomique doit être faible puisqu'il n'apparaît pas sur les spectres EELS. La concentration atomique d'oxygène doit également être faible, car il n'apparaît pas non plus sur le spectre EELS. Les pics EELS du Br sont présents en dessous de 150 eV et au delà de 1500 eV [168] et il ne peut donc pas être observé dans la gamme couverte par le spectre de la figure VI.5. Le molybdène possède deux pics à 227 et 230 eV [168] qui apparaissent dans la figure VI.5, en partie masquée par celui du bore. Il semble donc que le film de BN contienne de nombreuses contaminations, par différents atomes. Différents travaux ont montré que le bombardement ionique par des ions Ar<sup>+</sup> ou N<sub>2</sub><sup>+</sup> peut briser les liaisons B-N du h-BN et créer des lacunes dans lesquelles des inclusions d'atomes peuvent apparaître [169–171]. Avec une énergie de liaison entre 7 et 8 eV dans le h-BN [172], cela demande des ions énergétiques et il n'est pas évident qu'ils atteignent un énergie suffisante dans la MCSD, d'autant plus que la polarisation du substrat est positive ce qui ne permet donc pas de bombardement d'ions positifs. L'hypothèse d'inclusions dues au bombardement ionique brisant les liaisons semble donc peu probable ici, et la contamination a sans doute lieu par un autre phénomène, au cours de dépôt.

## VI.2.4 Premières modifications du réacteur de dépôt

A partir l'observation des premiers films déposés, des premières modifications ont été faites sur le réacteur de dépôt. Pour supprimer la contamination à l'oxygène, une pompe turbomoléculaire a été ajoutée. Après l'introduction du substrat, l'enceinte est vidée pendant une nuit entière avec la pompe turbomoléculaire, atteignant ainsi une pression résiduelle de 10<sup>-6</sup> mbar, contre 10<sup>-3</sup> mbar auparavant avec une pompe à palette.

Comme mentionné précédemment, plusieurs sources sont suspectées d'apporter du carbone dans l'enceinte du dépôt : la résistance chauffante en graphite et la colle utilisée pour assembler la MHCD, qui lors des premiers films était une colle céramique à base de graphite. La résistance

chauffante en graphite peut être remplacée par une résistance recouverte d'une couche de nitrure de bore, mais dont le coût est très important. Nous avons donc commencé par chercher à changer la colle utilisée. Des essais ont été faits avec une colle epoxy, qui contient un polymère et donc du carbone, résistante jusqu'à 150°C. Contre-intuitivement, cela suffit à résister au chauffage du gaz dans le trou et au rayonnement thermique du substrat chauffé, les deux électrodes de la MHCD restant solidaires du diélectrique. En revanche, les films déposés présentaient une contamination encore plus importante au carbone.

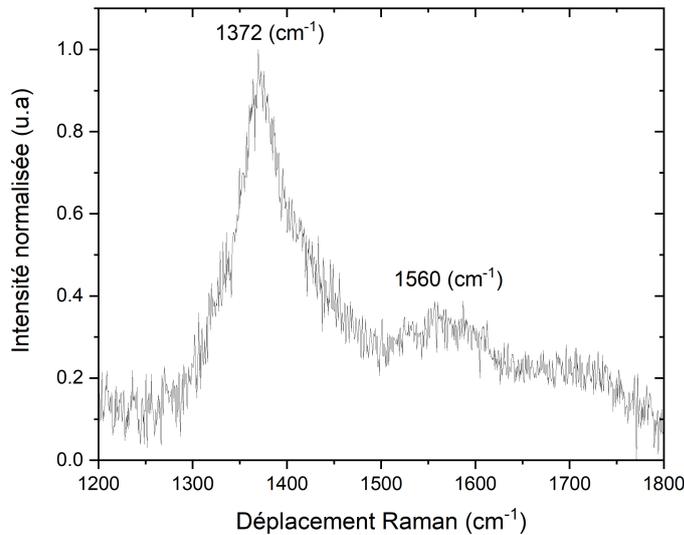


FIGURE VI.7 – Spectre Raman du film de h-BN obtenu avec une MHCD assemblée avec une colle epoxy.

Le figure VI.7 présente le spectre Raman d'un film de h-BN déposé en utilisant une MHCD assemblée avec une colle epoxy. On observe le pic caractéristique du h-BN à 1372  $\text{cm}^{-1}$ , dont la FWHM est représentative d'une taille de grain de 3 nm environ. Un pic supplémentaire à 1560  $\text{cm}^{-1}$  est également présent, proche du pic Raman du graphite à 1582  $\text{cm}^{-1}$  [173]. La colle epoxy étant moins résistante en température que la colle céramique à base de graphite utilisée précédemment, sa dégradation est plus importante sous le bombardement ionique du plasma et la température du gaz. Cela crée une atmosphère riche en C dans le réacteur, et les atomes de C se retrouvent donc en quantité importante dans le dépôt. Ceci nous confirme qu'**une contamination du film est bien possible à partir des matériaux constituant la MHCD**. Pour éliminer complètement le carbone des matériaux présents dans la MHCD, nous avons donc utilisé une colle céramique à base d'alumine, résistante jusqu'à 1650°C. Celle-ci est plus difficile d'utilisation, à cause d'une adhésion moins forte à l'alumine et d'une mauvaise fluidité. La marque du graphite n'a ainsi plus été visible dans les spectres Raman des films, ni dans les analyses élémentaires par microsonde de Castaing, mais les cartographies élémentaires par TEM qui nous ont initialement permis de les repérer n'ont pas été renouvelées pour le moment.

## VI.3 Exploration des pistes d'optimisation du dépôt

De par les difficultés rencontrées dans la manipulation du réacteur de dépôt, il a été difficile de conduire une étude paramétrique exhaustive pour mener à bien l'optimisation fine du dépôt de nitrure de bore. Néanmoins, par des couples ou triplets d'expériences rapprochées, l'influence de différents paramètres sur le dépôt a pu être étudiée. Ainsi, dans chacune des sections qui suivent, les paramètres de dépôts sont les mêmes pour tous les films présentés, sauf le paramètre dont on étudie l'influence. En revanche, les résultats ne sont pas nécessairement comparables d'une section à l'autre, avec plusieurs paramètres qui peuvent varier à la fois.

### VI.3.1 Influence de la polarisation

Nous avons vu dans le chapitre V que des atomes d'azote sont transportés sur de longues distances et peuvent être présents proches de la surface du substrat, même en l'absence d'une polarisation de celui-ci. De plus, si dans la configuration MCSD, la polarisation de la troisième électrode est appliquée avec une tension de signe opposé à celle de la cathode de la MHCD (sans quoi la décharge secondaire n'existe pas), on peut penser que pour le dépôt, il ne faut pas nécessairement un plasma mais simplement un apport d'espèce azotées. Dans notre configuration, une polarisation négative du substrat pourrait alors attirer des ions  $N^+$ , mais aussi  $Ar^+$  et  $N_2^+$ , vers le substrat et permettre un dépôt. Des essais de dépôt ont alors été faits sans polarisation, et avec une polarisation de -200 V appliquée au substrat, mais dans chacun des deux cas, aucun dépôt de nitrure de bore n'a été observé. Ceci nous indique que la **présence d'azote atomique à proximité du substrat n'est pas suffisante pour obtenir un dépôt de nitrure de bore. Le champ électrique de la MCSD doit alors jouer un rôle crucial** qui reste à élucider.

### VI.3.2 Influence du substrat de dépôt

Nous avons vu dans la section VI.2 que le substrat de Si est recouvert d'une couche de  $SiO_2$  sur laquelle le BN est en réalité déposé.

La figure VI.8a présente un film de BN déposé sur un substrat de Si recouvert d'une couche de  $SiO_2$  natif. Le film adhère très peu au substrat, avec des portions de film entières (jusqu'à 1 cm de diamètre) qui ont été décollées et forment des trous dans la couche. L'ensemble du film est froissé et déformé. Cela peut être dû aux faibles interactions à l'interface h-BN/ $SiO_2$  [174], bien que des cas de croissance de h-BN sur  $SiO_2$  aient été rapportés sans mention de décollement des films [160, 175, 176].

Pour enlever la couche de  $SiO_2$ , les substrats de Si ont été pré-traités grâce à un plasma à couplage inductif sous 3 mTorr (0.004 mbar) de trifluorométhane  $CHF_3$ , qui est connu pour graver sélectivement le  $SiO_2$  [177]. Le substrat de Si dont la couche d'oxyde a été gravée est ensuite utilisé comme substrat de dépôt pour le BN, dans les mêmes conditions que le film de la figure VI.8a, et le film obtenu est présenté sur la figure VI.8b. **L'ensemble du film est solidaire du substrat de Si, sans déformation ou décollement observables.** D'autres groupes ont montré que le Si est un substrat convenable pour la croissance de h-BN polycristallin à basse température (650 - 900°C) avec une faible rugosité de surface [178, 179]. La différence de comportement pourrait venir des coefficients d'expansion thermique des différents matériaux. En effet, le coefficient d'expansion thermique du  $SiO_2$  est légèrement inférieur à celui du h-BN, tandis que celui du Si y est légèrement

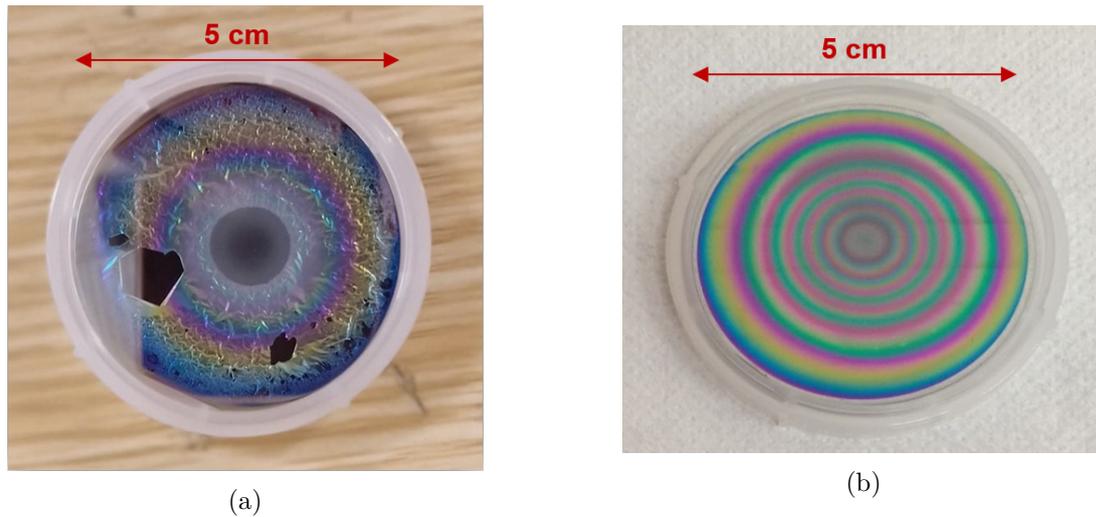


FIGURE VI.8 – (a) Photographie d'un dépôt de BN sur substrat de Si avec  $\text{SiO}_2$  natif sur la surface et (b) photographie d'un dépôt de BN sur substrat de Si traité au préalable par un plasma ICP de  $\text{CHF}_3$ .

supérieur [180].

### VI.3.3 Influence du diamètre du trou de la MHCD

Des dépôts ont été réalisés avec une MHCD avec un trou de  $400 \mu\text{m}$  de diamètre et de  $800 \mu\text{m}$  de diamètre.

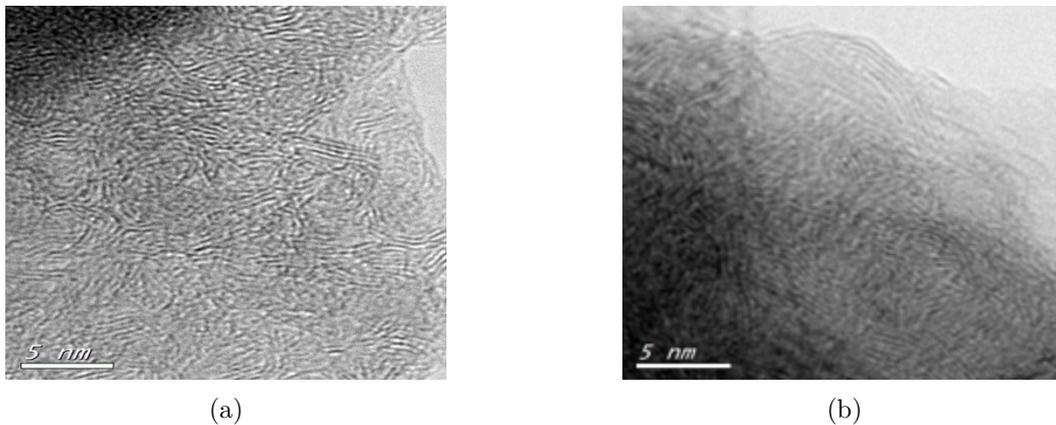


FIGURE VI.9 – Image TEM des dépôts de nitrure de bore réalisés avec une MHCD dont le diamètre du trou est de (a)  $400 \mu\text{m}$  et (b)  $800 \mu\text{m}$ .

La figure VI.9 présente les images TEM des films obtenus avec chacune des deux MHCDs, celle de  $400 \mu\text{m}$  de diamètre sur la figure VI.9a et celle de  $800 \mu\text{m}$  de diamètre sur la figure VI.9b. Les deux films ont un aspect très similaire, fortement polycristallin, avec des grains de  $3 \text{ nm}$  environ, confirmé par un spectre Raman (non présenté ici). Grâce aux analyses élémentaires EELS des deux films, nous obtenons la concentration atomique des deux atomes B et N dans chacun des

films. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI.2.

Diamètre du trou de la MHCD ( $\mu\text{m}$ )	% N	% B	Rapport N/B
800	49	51	0.96
400	44	56	0.79

TABLE VI.2 – Concentrations atomiques déterminées par EELS des atomes de B et N dans les films déposés avec différents diamètres du trou de la MHCD. La distance MHCD-substrat est de 5.5 cm.

Le ration N/B est plus proche de 1 pour un trou de 800  $\mu\text{m}$  que pour une trou de 400  $\mu\text{m}$ . Pourtant, nous avons vu dans la section IV.1 que **la densité d'azote atomique produite diminue lorsque le diamètre du trou augmente. Cela ne se traduit pas dans les concentrations atomiques présentes dans les films**, ce qui suggère que la quantité d'azote atomique produite ne serait finalement pas le facteur limitant dans le dépôt. Il nous faut donc chercher les autres facteurs qui contrôlent la stoechiométrie des films. Chercher à augmenter la densité d'azote produite (en augmentant la proportion de  $\text{N}_2$  dans le mélange Ar/ $\text{N}_2$  comme le démontre les résultats du chapitre IV) n'aura sans doute pas d'effet bénéfique.

#### VI.3.4 Influence de la distance MHCD-Substrat

Nous avons réalisé différents dépôts en modifiant la distance entre la MHCD et le substrat. Les concentrations atomiques des atomes de B et N, déterminées par micro-sonde de Castaing, sont résumées dans le tableau VI.3.

Distance MHCD-substrat (cm)	% N	% B	Rapport N/B
5.5	51	49	0.96
4.7	52	48	0.92
3.8	57	43	0.74

TABLE VI.3 – Concentrations atomiques déterminées par microsonde de Castaing des atomes de B et N dans les films déposés avec différentes distances MHCD-substrat. Le diamètre du trou est de 400  $\mu\text{m}$ .

**On observe que la concentration d'azote dans le film augmente lorsque la distance MHCD diminue, jusqu'à obtenir un clair excédent d'atomes d'azote pour une distance MHCD-substrat de 2.8 cm.** Il est probable que cela ne soit pas dû à un surplus d'azote mais plutôt à un manque de bore, dont le transport vers le substrat peut s'avérer insuffisant. En effet, comme présenté dans le chapitre II, l'injection du précurseur de bore se fait sur les côtés de la chambre de dépôt. Il doit ensuite diffuser et se mélanger au jet de gaz en provenance de la MHCD pour finalement atteindre le substrat. Lorsque que la distance MHCD-substrat diminue, les turbulences sur les côtés du jet, observées dans la simulation de la figure V.15a, doivent devenir trop importantes et empêcher le bore d'atteindre en concentration suffisante le substrat. On en retrouve ainsi en déséquilibre stoechiométrique dans les films déposés. Cette hypothèse pourra être

explorée à l'avenir par une étude de simulation de l'écoulement des différents gaz dans le réacteur pour étudier le mélange du précurseur de bore dans le jet plasma. Des études similaires existent dans la littérature dans des réacteurs de dépôt de matériaux et démontrent l'importance de l'étude précise de l'écoulement des gaz lors du design d'un réacteur [181].

Les dépôts présentés dans les parties suivantes ont été réalisés avec une distance MHCD-substrat de 2.8 cm, pour essayer de d'améliorer la valeur de N/B peu satisfaisante.

### VI.3.5 Influence du débit de $\text{BBr}_3$

Nous avons ensuite fait varier le débit de précurseur de bore injecté dans la chambre de dépôt. Les dépôts présentés ici sont réalisés sur un substrat de saphir (0001).

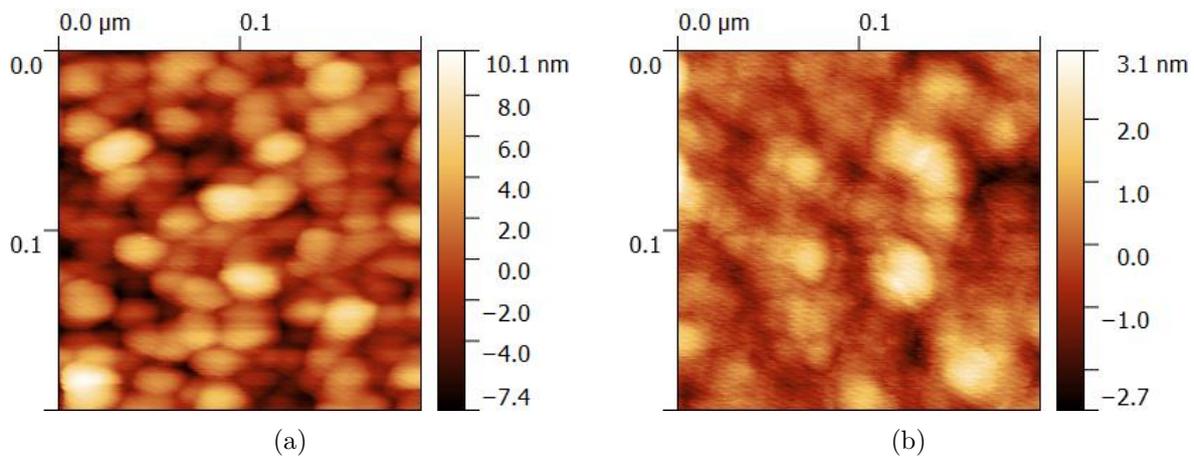


FIGURE VI.10 – Image AFM des dépôts de nitrure de bore réalisés avec un débit de  $\text{BBr}_3$  de (a)  $7 \mu\text{mol}/\text{min}$  et (b)  $1.4 \mu\text{mol}/\text{min}$ .

La figure VI.10 présente les images AFM de films de BN déposés pour différents débit de  $\text{BBr}_3$  injectés dans la chambre de dépôt. La figure VI.10b présente un film réalisé avec  $1.4 \mu\text{mol}/\text{min}$   $\text{BBr}_3$  injecté et le dépôt possède une rugosité de moins de 3 nm environ et des grains de 30 nm de diamètre en moyenne, et est d'une épaisseur de 32 nm, déterminée par ellipsométrie. La figure VI.10a présente un film réalisé avec  $7 \mu\text{mol}/\text{min}$   $\text{BBr}_3$  injecté. Le dépôt a une rugosité plus faible, moins d'un nm, et des grains plus étendus et moins définis, pour une épaisseur de 16 nm. Pour les deux films, une analyse élémentaire indique une composition d'environ 40% de B et 60% de N, qui ne dépend donc pas du flux. Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent, c'est la distance MHCD-substrat qui contrôle la stœchiométrie ici. En considérant une durée de dépôt de 5h, nous pouvons calculer la vitesse de dépôt, qui est de 6.5 nm/h pour le dépôt avec un débit de  $\text{BBr}_3$  de  $7 \mu\text{mol}/\text{min}$ , contre 3.2 nm/h pour le dépôt avec un débit de  $\text{BBr}_3$  de  $1.4 \mu\text{mol}/\text{min}$ . On observe donc que **la vitesse de dépôt diminue lorsque le débit de précurseur de bore diminue**. Ceci indique que l'apport de bore est le facteur limitant pour la vitesse de dépôt. Le changement d'aspect de surface entre les deux films peut être le reflet de l'épaisseur déposée. En effet, ces deux dépôts ont été faits sur un substrat de saphir, dont la surface est atomiquement plate avec seulement quelques marches atomiques. La rugosité ne vient donc pas du substrat mais sans doute de la nucléation du BN sur lui même, et augmente donc avec la quantité de BN déposée. Une

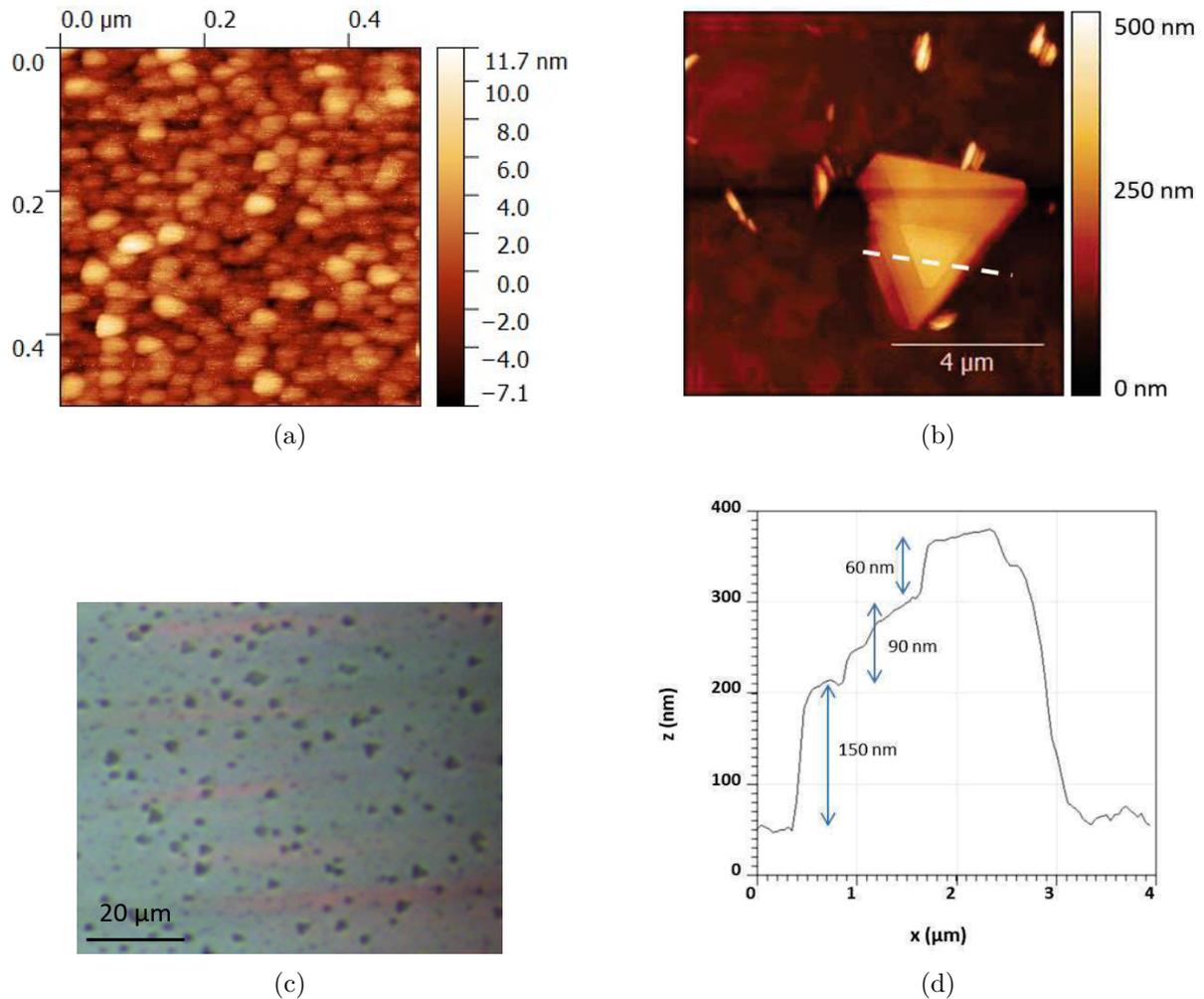


FIGURE VI.11 – Image AFM des dépôts de nitrure de bore réalisés (a) sans  $H_2$  introduit dans la chambre de dépôt et (b) avec 40 sccm de  $H_2$  introduit dans la chambre de dépôt. (c) Image globale au microscope optique de la surface du saphir sur lequel le dépôt de la figure (b) a été déposé. (d) Profil du grain de h-BN le long de la ligne pointillée blanche de la figure (b).

analyse Raman nous indique que les deux dépôts de la figure VI.10 sont complètement amorphes.

### VI.3.6 Introduction d'hydrogène

Nous avons remarqué que, dans la littérature, les précurseurs gazeux utilisés pour la synthèse de h-BN contiennent systématiquement des atomes d'hydrogène :  $NH_3$  [176],  $H_2$  [182],  $BH_3-NH_3$  [174, 175], borazine  $B_3N_3H_6$  [183], etc... Notre choix de précurseur, Ar/ $N_2$  pour N et  $BBr_3$  pour B, implique qu'il n'y a pas d'atomes d'hydrogène dans l'atmosphère de dépôt. Nous choisissons donc d'en réintroduire volontairement pour étudier son influence sur le dépôt, sous la forme d'un débit de 40 sccm de  $H_2$ , injecté directement dans la chambre de dépôt.

Pour comparaison, nous rappellerons d'abord la morphologie des films obtenus sans introduction de  $H_2$ . La figure VI.11a présente l'image AFM d'un film de BN déposé sur saphir ( $Al_2O_3$ ,

choisi pour sa structure hexagonale et sa relation d'épitaxie avec le BN hexagonal), sans ajout d' $H_2$  dans le mélange gazeux. Comme pour les films présentés dans la section précédente, le film est complètement amorphe, avec une morphologie granulaire dont les grains mesurent une trentaine de 30 nm de diamètre en moyenne. Une analyse élémentaire indique qu'il est composé de 40% de B et 60% de N. La figure VI.11b présente l'image AFM d'un film déposé dans des conditions similaires mais avec l'ajout d'un débit de 40 sccm de  $H_2$  injecté dans la chambre de dépôt. On observe alors un grain triangulaire de 4  $\mu m$  de côté. La figure VI.11c est une image au microscope optique d'une plus grande zone du substrat duquel le dépôt de la figure VI.11b est tiré. Des grains similaires sont observés sur l'ensemble de la surface du substrat, séparés d'une dizaine de  $\mu m$  en moyenne. La figure VI.11d présente le profil du grain de la figure VI.11b le long de la ligne pointillée blanche. Il présente une structure en escalier avec des marches de hauteur décroissante lorsque l'on s'éloigne du substrat, l'épaisseur totale du grain étant de 300 nm ce qui correspond à environ 750 couches atomiques. Malheureusement, parce que le film est discontinu, l'analyse élémentaire par micro-sonde de Castaing n'a pas été possible.

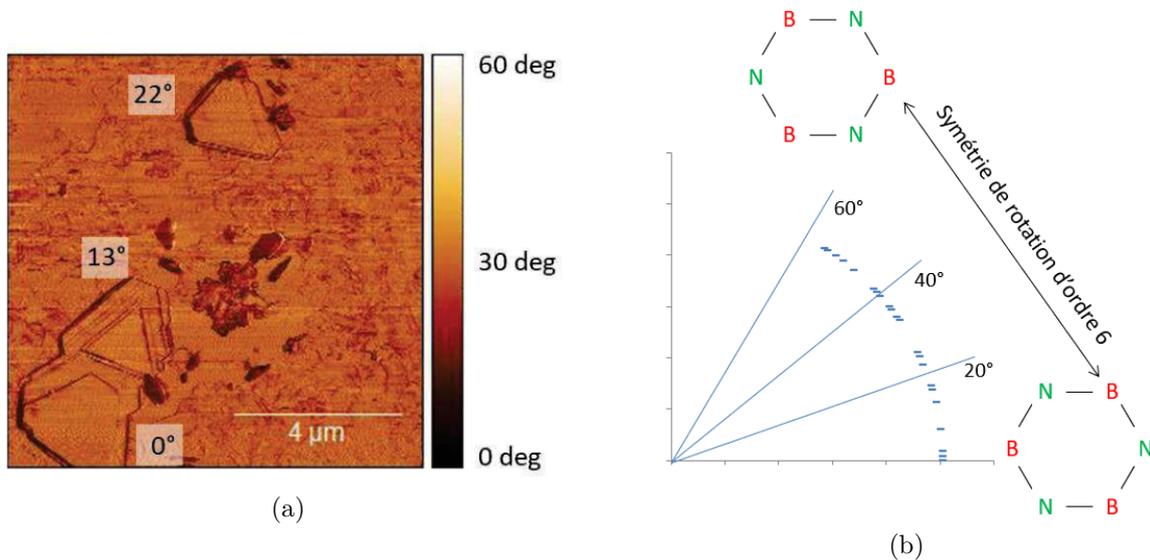


FIGURE VI.12 – (a) Image de phase obtenue par AFM de 3 grains de h-BN, dont deux qui coalescent. (b) Distribution de l'orientation des grains de h-BN sur un cercle trigonométrique.

La figure VI.12a présente d'autres grains du même dépôt que la figure VI.11b. On observe deux grains de forme hexagonale. Ces structures hexagonales et triangulaires des grains sont typiques de l'épitaxie d'un matériau de maille hexagonale sur un autre matériau de maille hexagonale, ce qui nous indique que le BN est ici cristallisé sous sa forme hexagonale. En effet, les plans du saphir (0001) utilisé comme substrat ici ont une maille hexagonale et on obtient une orientation hors du plan du h-BN qui croît selon l'axe c de la maille du saphir. Pour étudier l'orientation des grains dans le plan du substrat, nous prenons l'orientation d'un grain particulier comme référence et rassemblons l'orientation relative de 22 grains de l'échantillon sur un cercle trigonométrique sur la figure VI.12b. Il n'y a pas d'orientation préférentielle, avec une répartition aléatoire des orientations entre 0 et 56°. Remarquons que même s'il peut exister une différence d'orientation des grains, on observe tout de même la coalescence de deux grains désorientés de 13° sur la figure VI.12a. Ceci nous indique que pour une densité de nucléation plus élevée, il serait possible d'obtenir un film

continu de h-BN. Cependant, celui-ci serait polycristallin à cause de la répartition aléatoire de l'orientation dans le plan des grains. Il faudrait alors chercher à diminuer la densité de nucléation et trouver une solution pour que les grains puissent accroître leur taille dans le plan.

Il semble donc que **la présence d'hydrogène permette à la fois la sélection de la phase hexagonale du h-BN et limite sa croissance latérale**. Les travaux de Lu *et al.* [184] indiquent en effet que l'hydrogène est capable de passiver les bords des grains de h-BN, ce qui mène à la création de structures verticales de h-BN. Les travaux de modélisation de Zhang *et al.* [185] vont également dans ce sens. Une discussion avec Kristof M. Bal, du département de Chimie et du NANOlabor *Center of Excellence* à l'Université de Antwerp en Belgique, a également mené à la réalisation de travaux préliminaires de modélisation par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density-Functional Theory*). Nous nous intéressons à l'influence de H sur la cristallisation de h-BN, en étudiant sa capacité à guérir un défaut Stone-Walles (5775) (SW) dans une maille de h-BN, qui est un défaut classique qui introduit de l'armorphisme dans un matériau cristallin. Le nom 5775 de ce défaut Stone-Walles indique que quatre hexagones sont devenus deux pentagones (5) et deux heptagones (7). La figure VI.13a présente un schéma de ce défaut dans une maille de h-BN.

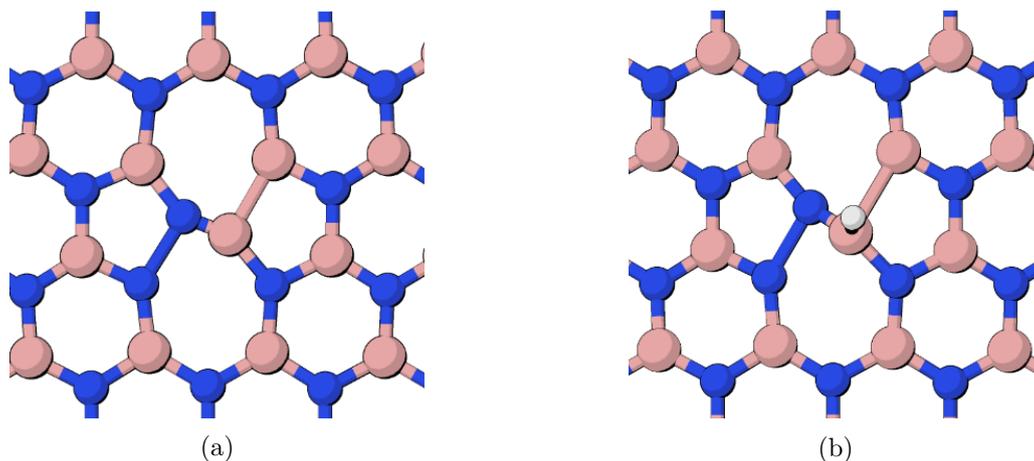


FIGURE VI.13 – (a) Schéma d'un défaut Stone-Walles (5775) dans une maille de h-BN et (b) schéma d'un défaut Stone-Walles (5775) dans une maille de h-BN, avec un atome d'hydrogène adsorbé, localisé au-dessus d'un atome de bore. Pour les deux figures, les atomes de N sont en bleu, ceux de B en rose et celui de H en blanc [186].

L'énergie de formation de ce défaut est de 7.88 eV et la barrière énergétique pour sa réparation est de 1.33 eV. Nous introduisons alors un atome de H dans la simulation. Les calculs de Kristof Bal montrent alors que le H sera adsorbé préférentiellement sur un atome de B et plus facilement sur un défaut SW, que sur une maille sans défaut, comme représenté sur la figure VI.13b. L'énergie de formation de ce défaut avec le H adsorbé est alors abaissée à 6 eV et la barrière énergétique pour sa réparation est abaissée également à 0.26 eV. L'atome de H est ensuite facilement désorbé de la surface du h-BN car il y est faiblement lié. Ces travaux préliminaires montrent que l'hydrogène peut avoir un effet réparateur sur les défauts pouvant mener à un film de BN amorphe, ce qui participerait à la sélection de la phase hexagonale.

## VI.4 Caractérisation et intégration de films de nitrure de bore amorphe

Nos échanges avec Clément Barraud et Maria Luisa Della Roca, du laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ) de l'Université de Paris Cité, ont révélé l'intérêt des physiciens du solide pour l'étude de matériaux peu étudiés dans la littérature car *a priori* pas recherchés. Quelques travaux dans la littérature ont exploré les propriétés du nitrure de bore amorphe, qui est stable à haute température, insensible à l'humidité et un très bon isolant électrique [187,188]. Nous avons donc poursuivi la caractérisation des dépôts de nitrure de bore amorphe obtenus sur substrat de silicium (111) couvert d'oxyde natif.

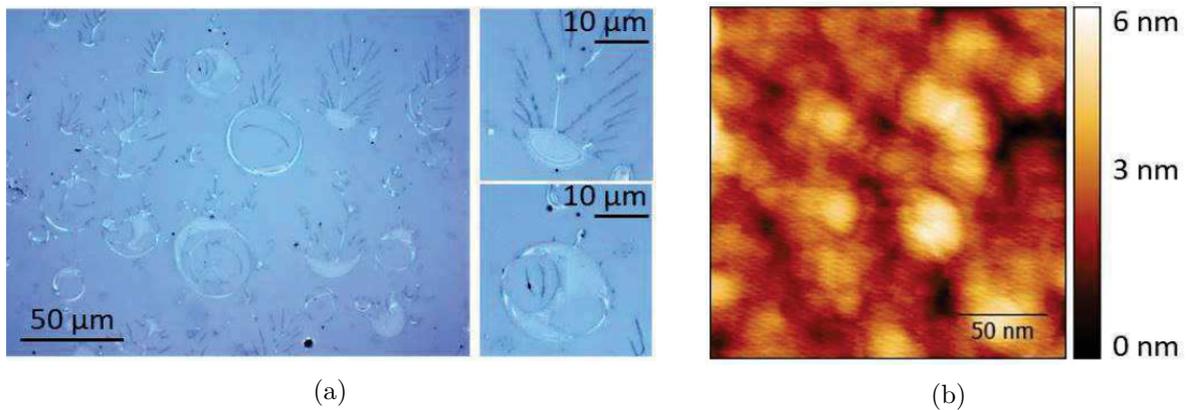


FIGURE VI.14 – (a) Image au microscope optique de délamination circulaire de films de a-BN sur substrat de silicium. (b) Image AFM de la surface d'un film de a-BN.

La figure VI.14a présente une image au microscope optique de la surface du film de a-BN obtenu et la figure VI.14b une image AFM de sa topographie. Le film est une couche continue de BN, de 16 nm d'épaisseur au centre du substrat et 13 nm à la périphérie. La figure VI.14a montre que la surface est recouverte de bulles éclatées. Les fines lignes plus sombre au centre des bulles indique que le film s'est redéposé sur lui-même. La composition du film est  $B_{0.69}N$ , c'est à dire 40% de B et 60% de N. La surface du film présente une rugosité de 0.63 nm et a un aspect granulaire, avec un taille de grains de 25 nm. Le spectre Raman ne présente pas de pic à  $1369\text{ cm}^{-1}$ , confirmant que le film est amorphe.

Les bulles représentent une opportunité pour l'exfoliation et le transfert de flocons de a-BN. Le transfert est réalisé en utilisant une couche de PDMS (PolyDiMéthylSiloxane) que nous venons poser sur un flocon de a-BN de sorte à le décoller puis le poser sur le substrat visé. Le substrat cible est un substrat de Si/SiO<sub>2</sub> avec des pistes en or (Au). L'image optique de la figure VI.15a montre que les flocons transférés ont une forme annulaire, qui correspond à la partie délaminée des bulles de la figure VI.14a. La partie de la bulle qui s'est redéposée sur le substrat y reste attachée, indiquant que la force d'adhésion entre SiO<sub>2</sub> et a-BN est plus forte que celle entre le PDMS et a-BN. L'image AFM de VI.15b montre que l'intégralité de l'épaisseur du film a été transférée, avec la même épaisseur de film mesurée avant et après transfert.

La marche formée par les bords de la piste d'or est forte mais peut être couverte par le flocon de

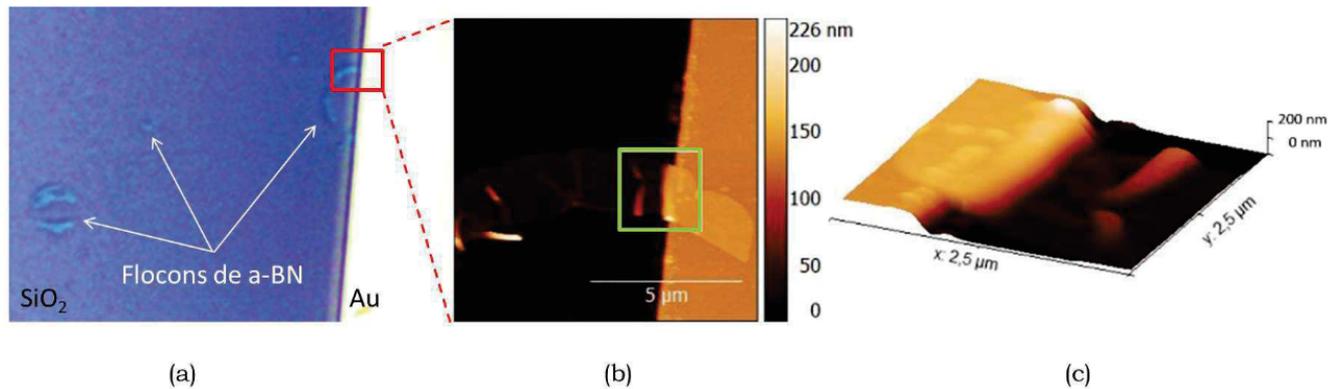


FIGURE VI.15 – (a) Image au microscope optique de flocons de a-BN sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub> avec piste d’or. (b) Zoom sur la zone délimitée par le carré rouge. (c) Zoom 3D sur la zone délimitée par le carré vert.

a-BN. La jonction flottante, entourée en vert sur la figure VI.15b mesure 350 nm de long et forme donc un angle de 22° avec le substrat. Pour évaluer l’adhérence du flocon à l’or, nous essayons de l’arracher avec une pointe diamant. La force normale appliquée à la pointe a été augmentée de 500 nN à 3000 nN sans qu’aucun signe de déchirure ou déformation plastique n’ait été observé. En comparaison, le graphène présente une adhérence à l’or beaucoup plus faible : il peut en être séparé avec une force normale de seulement 120 nN [189].

Les propriétés électriques des flocons ont été évaluées par un AFM en mode résiscope. Un flocon de  $12 \times 3 \mu\text{m}^2$  a été sélectionné. La topographie présentée sur la figure VI.16a montre qu’il comporte des plis et imperfections. En dehors de ces défauts, l’épaisseur moyenne du flocon est de 13.5 nm. La figure VI.16b présente une image AFM à pointe conductrice du flocon. La résistivité de l’or est comprise entre 90 et 200 kΩ tandis que celle du flocon de a-BN est comprise entre 1.6 et 30 TΩ. Nous présentons sur la figure VI.16c la caractéristique courant-tension du a-BN. Ce dernier présente un comportement d’**isolant électrique** (avec moins de  $5 \times 10^{-14}$  A de courant traversant) entre -6 et +6 V, ce qui correspond à une **tension de claquage de 0.48 V/nm**. Cette valeur diminue légèrement avec l’augmentation de la force normale, avec une tension de claquage de 0.44 V/nm pour une intensité de 1500 nN. Cela indique probablement une déformation ou une modification de l’épaisseur du film.

Les films de a-BN seront prochainement caractérisés mécaniquement (plasticité, force d’adhésion, contrainte) par AFM électrique et thermique.

## VI.5 Considérations sur la durée de vie des sources MHCD

Un point important dans l’optique d’une possible industrialisation du procédé de dépôt est la durée de vie des différents éléments du réacteur de dépôt. Nous avons constaté une dégradation avec le temps des sources MHCD utilisées, aussi bien dans le réacteur de dépôt que dans le réacteur de diagnostic plasma. De telles dégradations sont peu mentionnées et étudiées dans la littérature [190–194], et les performances des MHCDs sont peu satisfaisantes, avec des durées de vies de quelques minutes [191] et jusqu’à 4 jours [192]. Cependant, aucune étude dans le cas

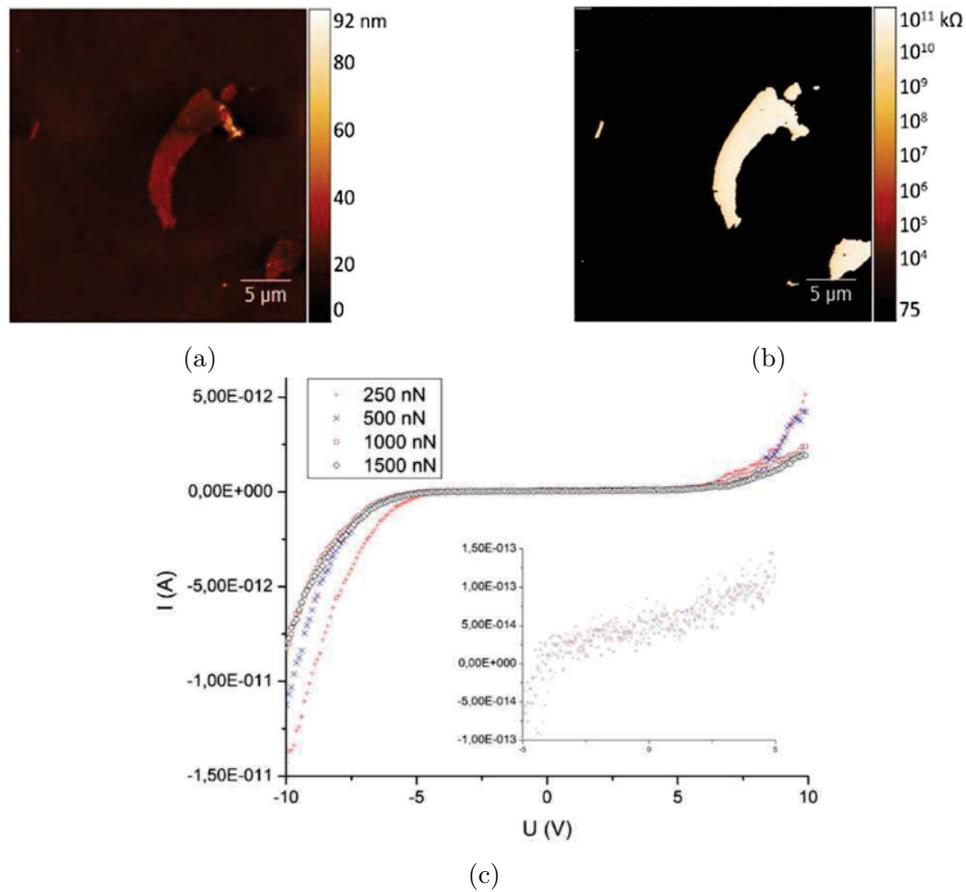


FIGURE VI.16 – (a) Topographie d'un flocon de a-BN sur une piste d'or. (b) Image AFM à pointe conductrice du flocon. (c) Caractéristique courant-tension en fonction de la force normale appliquée à la pointe.

spécifique d'une MHCD en Mo et alumine sous plasma d'Ar/N<sub>2</sub> n'a été rapportée dans la littérature et les mécanismes de dégradations sont bien sûr très dépendants des matériaux et gaz utilisés.

Comme indiqué au chapitre II, le Mo et l'alumine ont été choisis pour leur forte résistance au bombardement ionique. Ce choix a effectivement fait ses preuves dans nos travaux pour résister à un plasma d'Ar pur, avec aucune défaillance constatée sur nos durées d'utilisation. En revanche, lorsque de l'azote est ajouté dans la décharge, la durée de vie de nos MHCD diminue drastiquement et atteint une durée de vie de 150 h environ. La fin de vie d'une MHCD se traduit par une extinction du plasma dans le trou, et la MHCD se comporte comme si les deux électrodes étaient connectées électriquement, en court-circuit. En effet, un courant circule dès les premiers volts de différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes, sans besoin d'atteindre la tension de claquage du gaz comme dans une MHCD fonctionnant normalement. Un multimètre mesure alors une résistance de quelques MΩ entre les deux électrodes, contre une résistance "infinie" auparavant.

La figure VI.17 présente les images MEB des trous de MHCD ne fonctionnant plus. Les figures VI.17a et VI.17b proviennent d'une MHCD du réacteur de dépôt, utilisée avec une alimentation pulsée, tandis que les figures VI.17c et VI.17d proviennent d'une MHCD du réacteur de diagnostic

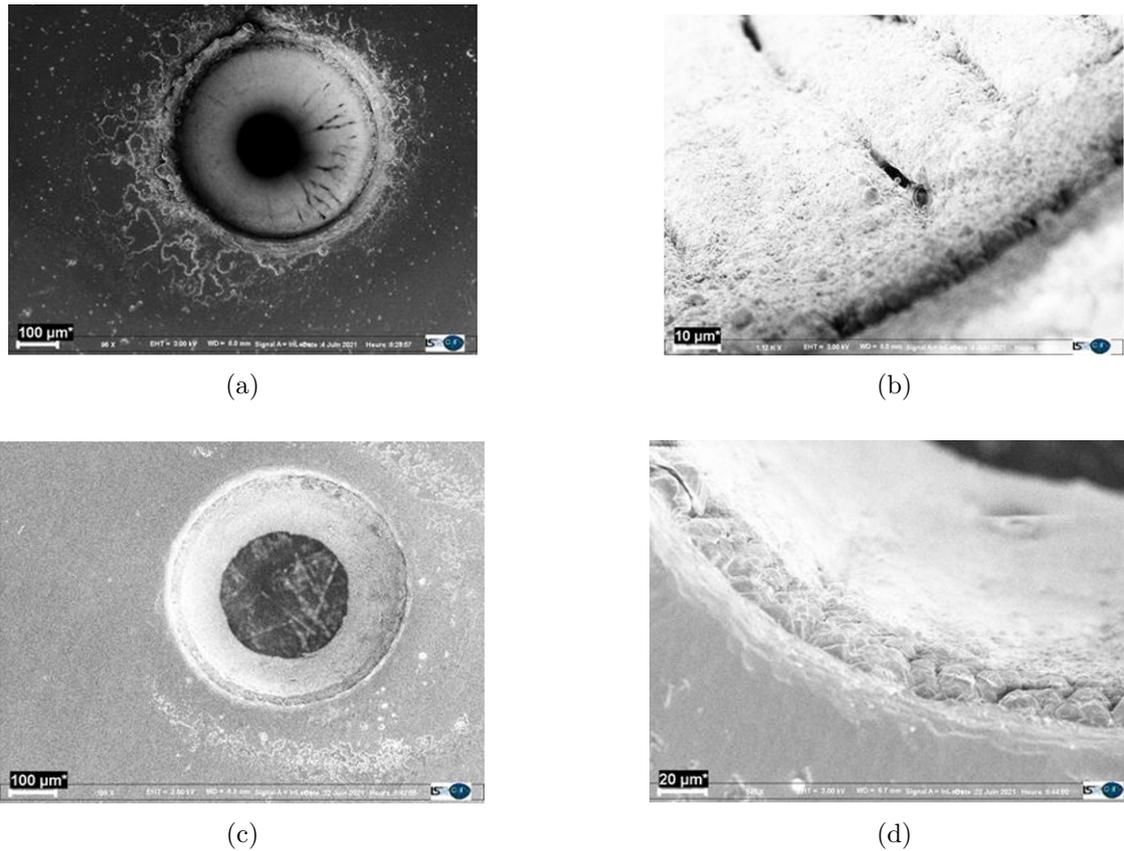


FIGURE VI.17 – (a) Image MEB du trou d'une MHCD utilisée dans le réacteur de dépôt. (b) Zoom sur la paroi du trou d'une MHCD utilisée dans le réacteur de dépôt. (c) Image MEB du trou d'une MHCD utilisée dans le réacteur de diagnostic plasma. (d) Zoom sur la paroi du trou d'une MHCD utilisée dans le réacteur de diagnostic plasma.

plasma, utilisée avec une alimentation continue. Sur les deux MHCDs, on constate une dégradation de la surface en Mo de la cathode, qui a été en partie pulvérisée. La dégradation de l'alumine est très différente selon l'alimentation utilisée. Avec une alimentation pulsée, des sillons ont été creusés dans la surface de l'alumine dans le trou (figure VI.17b) et sont remplis d'une matière conductrice électriquement (qui apparaît donc sombre au MEB) et qui relie donc les deux électrodes. Ces canaux n'apparaissent pas lorsque la MHCD est alimentée en continu (figure VI.17d) et la surface de l'alumine ne semble pas modifiée ou couverte de matière conductrice. De récents travaux au sein du laboratoire LAPLACE (LABoratoire PLAsma et Conversion d'Énergie) de l'Université de Toulouse III - Paul Sabatier, présentés lors de la conférence ESCAMPIG (Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases) en juillet 2022, ont néanmoins mis en lumière que l'alumine peut être affectée par un contact avec un plasma d'azote.

Nous avons constaté que nettoyer la surface intérieure du trou, soit mécaniquement avec un fil de tungstène (W), soit chimiquement avec une solution oxydante, soit encore par laser, permet de réparer la MHCD. Ces observations nous poussent à émettre l'hypothèse que **les électrodes en Mo sont pulvérisées sous l'action du plasma de N<sub>2</sub> et que de la matière est redéposée dans le trou**, créant ainsi un canal conducteur entre les deux électrodes.

Nous sommes ici limités par le dépôt de matière conductrice entre les deux électrodes, et non par la pulvérisation de l'électrode, car nos électrodes sont épaisses (100  $\mu\text{m}$ ). Cependant, il sera important de se pencher plus avant sur la pulvérisation des électrodes dans le cadre du projet ANR PlasBoNG où les électrodes sont de faible épaisseur ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ) et des durées de vie très faibles ont été constatées en azote (quelques minutes), ce qui est incompatible avec un procédé industriel censé être robuste pour des milliers d'heures.

## VI.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude exploratoire de l'influence des paramètres de dépôt.

L'étude des premiers dépôts, qui ont prouvé la faisabilité du dépôt de nitrure de bore assisté par micro-décharge à cathode creuse, a permis des premières modifications du réacteur initial. Pour éliminer les impuretés d'oxygène, un pompage poussé par une pompe turbomoléculaire a été ajouté, après la mise à l'air du réacteur pour l'introduction du substrat. La présence d'impuretés de carbone s'est avérée venir de la colle utilisée pour l'assemblage de la MHCD. **La MHCD subissant un bombardement ionique important, il faut choisir une colle résistante aux hautes températures même si la température du gaz dans le plasma reste faible. Cela est également vrai des matériaux composant les électrodes et le diélectrique. Nous avons vu que si le molybdène est connu pour sa résistance au bombardement ionique, un plasma d'azote semble capable de le pulvériser, ce qui réduit fortement la durée de vie des MHCDs.** De récents travaux au sein du laboratoire LAPLACE (LABoratoire PLAsma et Conversion d'Énergie) en juillet 2022, ont également mis en lumière que l'alumine peut également être affectée par un contact avec un plasma d'azote. De plus, les qualités d'alumine varient fortement selon des fournisseurs, ce qui peut avoir un impact important sur la décharge. Un partage d'expérience avec leurs équipes pourrait être fortement utile à l'amélioration de nos sources MHCD.

Nous avons ensuite déterminé l'influence de différents paramètres du dépôt sur les films de nitrure de bore déposés. **Nous avons observé que, malgré une production d'azote atomique moindre, une MHCD de plus grand diamètre n'impacte pas négativement la stoechiométrie des films déposés. En revanche, lorsque le substrat est rapproché de la MHCD, la proportion d'azote dans les films déposés augmente.** Nous avons aussi mis en évidence le rôle crucial de l'hydrogène sur la cristallinité du dépôt. Sans hydrogène présent dans la chambre de dépôt, le nitrure de bore déposé a une structure polycristalline, avec une taille de grain très faible et pas de relation d'épitaxie avec le substrat. **Lorsque de l'hydrogène est introduit dans la chambre de dépôt, le film prend la forme de cristaux triangulaires ou hexagonaux, dont la taille latérale s'auto-limite à environ 4  $\mu\text{m}$  et se met alors à pousser verticalement.** L'ensemble de ces résultats ont montré la versatilité du procédé, avec la possibilité de créer des dépôts aux propriétés très différentes : du nitrure de bore hexagonal stoechiométrique au nitrure de bore amorphe riche en azote.

**Nous avons ensuite procédé à la caractérisation poussée de films de nitrure de bore amorphe, de composition  $\text{B}_{0.69}\text{N}$ . Peu étudié, nos travaux ont mis en évidence ses propriétés intéressantes, en tant qu'isolant électrique flexible et à la grande résistance mécanique.**

La qualité des films obtenus (homogénéité, stabilité, etc...) ainsi que la compréhension fine des mécanismes qui la contrôlent restent à améliorer. En s'appuyant les résultats de la caractérisation de la MHCD, une étude paramétrique détaillée doit alors être réalisée pour déterminer si les conditions permettant d'optimiser la production d'azote atomique dans la MHCD et la MCSD ont bien un effet bénéfique sur les films. **Pour mieux comprendre le rôle de l'hydrogène, des travaux de simulations en dynamique moléculaire peuvent être poursuivis pour déterminer précisément les mécanismes de nucléation et dépôt du nitrure de bore. Enfin, les résultats de l'étude applicative ont mis en évidence des aspects de l'étude du plasma dont l'étude est à poursuivre : l'étude de l'écoulement des gaz en présence du plasma, la dissociation du  $\text{BBr}_3$  dans la MCSD et la dégradation de la MHCD.**

Ce travail d'optimisation sera poursuivi dans le cadre de la thèse de Belkacem Menacer qui débutera en novembre 2022.



# Conclusion générale

Le travail réalisé durant ces trois années de thèse et six mois de stage de Master 2 a porté sur l'étude fondamentale d'une MHCD en mélange Ar/N<sub>2</sub> et son application à un procédé de synthèse de nitrure de bore.

Un procédé de synthèse de nitrure de bore hexagonal a été développé. Parmi les nombreuses options offertes par le principe de la PECVD, nous avons choisi d'utiliser le BBr<sub>3</sub> comme précurseur de bore et un mélange Ar/N<sub>2</sub> comme précurseur d'azote. Pour dissocier le N<sub>2</sub>, le choix de source plasma s'est porté sur une micro-décharge à cathode creuse, accompagnée d'une MCSD pour étendre son volume plasma. Pour définir les paramètres maximisant la production d'azote atomique et optimiser le procédé de dépôt de BN, il nous fallait alors remplir plusieurs objectifs :

- Caractériser avec précision la MHCD en mélange Ar/N<sub>2</sub> pour évaluer la densité d'azote atomique qu'elle est capable de produire. Ainsi, il nous fallait déterminer les conditions de décharge permettant d'optimiser la production d'azote atomique mais également, d'un point de vue fondamental, comprendre les processus qui mènent à la dissociation du N<sub>2</sub> dans ce type de décharge.
- Étudier l'expansion du volume plasma pour vérifier que les méthodes proposées permettent effectivement de produire une densité d'azote atomique homogène sur une grande surface. Nous devons déterminer comment le passage en configuration MCSD affecte la MHCD et la production d'azote atomique en son sein.
- Synthétiser des films de nitrure de bore et les caractériser pour en déterminer la qualité cristalline.

Pour pouvoir comprendre d'un point de vue fondamental les processus qui mènent à la dissociation de l'azote, nous avons d'abord utilisé une approche de modélisation.

Dans un premier temps, nous avons établi un modèle semi-analytique de la MHCD. Il a notamment permis de déterminer la part de la puissance totale du plasma qui est absorbée par les électrons, donnée nécessaire pour le bilan de puissance utilisé dans les modèles cinétiques. Nous avons démontré que cette part de la puissance absorbée par les électrons ne dépend que du coefficient d'émission secondaire de la cathode.

Les résultats du modèle semi-analytique ont ensuite été utilisés pour établir le bilan de puissance dans un modèle global de la décharge. Un système de réactions chimiques a été développé pour refléter la chimie du plasma en mélange Ar/N<sub>2</sub>. Ce modèle permet de calculer les densités des différentes espèces, ainsi que la température et la densité électronique, mais également de déterminer les chemins réactionnels qui mènent aux densités observées. Ces résultats sont comparés aux mesures expérimentales réalisées sur le plasma, dans le double but, d'une part, de vérifier la validité du modèle et sa capacité à reproduire les résultats expérimentaux et, d'autre part, d'expliquer les mécanismes qui mènent aux tendances observées expérimentalement.

Pour pouvoir déterminer les conditions de décharge permettant d'optimiser la production d'azote atomique, nous avons combiné l'approche de modélisation précédente à une étude expérimentale.

Dans un deuxième temps, nous avons donc réalisé une étude paramétrique expérimentale de la MHCD fonctionnant en régime normal en mélange Ar/N<sub>2</sub>. De nombreuses grandeurs ont été mesurées : la température rotationnelle de N<sub>2</sub>(C), la température rotationnelle de OH(A) (présent dans la décharge à cause de légères fuites d'air) qui est représentative de la température du gaz dans la décharge et la densité absolue d'azote atomique et du métastable d'Ar 1s<sub>5</sub>. L'observation de l'émission du N<sub>2</sub>(C) et de l'absorption des métastables d'Ar 1s<sub>3</sub> ont également permis de déterminer l'évolution qualitative de la densité de ces espèces en fonction des paramètres de la décharge. Enfin, les mesures de densités électroniques réalisées au cours de la thèse de Salima Kasri ont également apporté des indications supplémentaires. L'évolution de ces différentes grandeurs a alors été mesurée en fonction du diamètre du trou de la MHCD, du courant de décharge, de la pression et du mélange gazeux, c'est à dire du pourcentage d'azote dans le mélange Ar/N<sub>2</sub>. Ces mesures expérimentales ont ensuite été comparées au résultats du modèle 0D de la décharge.

Les principales conclusions pour l'optimisation de la production d'azote atomique sont les suivantes :

- il a été montré que **la température du gaz est peu sensible aux différents paramètres et reste toujours inférieure à 900 K**. Un tel résultat nous indique la possibilité d'utiliser des substrats sensibles dans le procédé de dépôt.
- pour optimiser la production d'azote atomique, ces travaux ont montré qu'il faut **travailler avec un diamètre de trou le plus petit possible afin d'augmenter la densité de puissance dans la décharge**.
- le courant de décharge a peu d'influence sur la densité d'azote atomique. Cela est dû au fait que l'augmentation du courant de décharge s'accompagne d'une augmentation du diamètre de l'expansion cathodique, ce qui maintient une densité de puissance quasiment constante dans le plasma. Il est donc **possible de travailler à plus faible courant, donc plus faible puissance, sans impacter négativement la densité d'azote atomique produite par le plasma**.
- une pression élevée favorise également la production d'azote atomique. Le dépôt devant avoir lieu à basse pression, il est alors recommandé de travailler avec des pressions différentes de chaque côté de MHCD. **Côté cathodique, une haute pression permettra d'optimiser la production d'azote atomique. Côté anodique, une basse pression permet de réaliser le dépôt en assurant une bonne mobilité des espèces à la surface du substrat**.
- **un mélange Ar/N<sub>2</sub> riche en N<sub>2</sub> augmente la densité d'azote atomique produite**. L'intérêt de l'ajout d'argon dans une décharge d'azote pour la dissociation de N<sub>2</sub> semble donc limité, malgré la présence des métastables d'argon dont l'énergie est suffisante pour casser la triple liaison du diazote. Cependant, il a été observé que **l'ajout d'argon permet à la fois de maintenir le plasma avec une puissance électrique plus faible, mais également de maximiser la durée de vie des MHCD**. Pour une application industrielle, ce point devient vite critique.

Néanmoins, les mécanismes de production de l'azote restent difficiles à déterminer, le modèle global présentant certains résultats en contradiction avec l'expérience. Cette étude a mis en évi-

dence plusieurs points qui restent à étudier. Premièrement, la fonction de distribution en énergie des électrons, supposée Maxwellienne ici, s'écarte trop de cette hypothèse pour donner des résultats satisfaisants. Il est alors nécessaire de **coupler un solveur de Boltzmann au modèle 0D pour pouvoir calculer la FDEE**. Deuxièmement, la variation de la taille de l'expansion cathodique impacte fortement les densités des espèces dans la décharge. Cependant, sa physique est aujourd'hui mal comprise et reste à déterminer pour pouvoir prédire sa surface théoriquement. Enfin, ces travaux ont mis en évidence que **la chimie des niveaux vibrationnels de  $N_2$  a une importance non négligeable dans les mélanges Ar/ $N_2$** . Ils devront donc être ajoutés dans la chimie du modèle global à l'avenir.

Cette étude a ainsi défini les paramètres de décharges idéaux pour optimiser la production d'azote atomique dans la MHCD. Cependant, pour pouvoir réaliser un dépôt de nitrure de bore sur une grande surface, il est nécessaire d'augmenter le volume de la décharge.

Nous avons donc ensuite étudié l'expansion du volume plasma pour vérifier que les méthodes proposées permettent effectivement de produire une densité d'azote atomique homogène sur une grande surface. La troisième partie de la thèse a donc été consacrée aux stratégies d'expansion du volume plasma.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude paramétrique d'un jet MHCD libre. En effet, nous avons vu que pour obtenir une haute densité d'azote atomique de dépôt, nous devons introduire un différentiel de pression entre les deux côtés de la MHCD. Cette étude nous a permis d'établir que la chimie au sein de la MHCD n'est pas modifiée par l'ajout du différentiel de pression, et ainsi que les recommandations faites précédemment pour l'optimisation de la production d'azote atomique restent valables en terme de mélange gazeux et courant de décharge. Cependant, nous avons observé un grand impact des caractéristiques de l'écoulement du gaz dans le trou sur les densités d'azote atomique observées dans le jet. Ainsi, **il semble peu intéressant de chercher à maximiser la pression côté cathodique**, puisque celle-ci n'a qu'une faible influence sur la densité d'azote atomique que l'on retrouve ensuite dans la chambre basse pression. En revanche, il semble plus important de **privilégier une pression plus importante dans la chambre de dépôt pour y obtenir des densités d'azote atomique plus élevées**, et un compromis devra être trouvé avec le fait de maintenir une bonne mobilité des atomes à la surface du substrat. La détermination des pressions optimales devra donc se reposer sur la qualité des films déposés.

Ensuite, nous avons placé la MHCD face à une surface simulant un substrat de dépôt. Nous avons alors étudié la répartition spatiale des atomes d'azote dans la chambre basse pression, où aura lieu le dépôt. Nous avons confirmé que la configuration MHCD classique ne convient pas pour le dépôt sur des grandes surfaces, avec des atomes d'azote qui restent trop confinés dans le trou. L'ajout d'un jet permet de transporter les atomes du trou vers la surface du substrat, mais avec une répartition très inhomogène due à des effets aérodynamiques. Enfin, **la polarisation du substrat permet d'homogénéiser la densité d'azote atomique sur une large surface de substrat et sera donc la configuration à privilégier pour le dépôt**. Il est très intéressant de travailler à la fois avec le différentiel de pression et la polarisation, afin d'aider au claquage de la MCSD et travailler avec une tension de polarisation plus faible.

La configuration étudiée ici diffère cependant de la configuration utilisée dans le réacteur de dépôt. L'influence de ces modifications sera donc à étudier à l'avenir, ce qui conduit aux

perspectives suivantes :

- Premièrement, dans le réacteur de dépôt, le substrat est chauffé à une température typique de 800°C et polarisé à une tension de 200 V. Ce chauffage et les forts gradients de température qu'il implique dans la chambre basse pression, auront des conséquences sur la morphologie de l'écoulement gazeux et donc sur les profils de la densité d'azote atomique. **Une modélisation fluide en 2D des écoulements de gaz dans la chambre de dépôt semble alors une étape nécessaire à la bonne compréhension de la façon dont les précurseurs et les atomes issus de leur dissociation atteignent le substrat.**
- Deuxièmement, dans le réacteur de dépôt, la MHCD est alimentée par une alimentation pulsée. Choisie dans la perspective de l'utilisation de matrices de MHCDs, elle impactera la dynamique de la production d'azote atomique dans la MHCD. **Des études fondamentales supplémentaires sont donc à réaliser en régime impulsif forcé, grâce à des diagnostics optiques résolus temporellement.** Ainsi, il est possible d'adapter le dispositif TALIF, mais également TDLAS et de spectroscopie d'émission pour obtenir des mesures de densité d'azote atomique, densité des métastables d'argon, densité électronique et température du gaz résolues en temps.
- Enfin, dans ces travaux de thèse, nous nous sommes concentrés sur la production d'azote atomique, en caractérisant sa production et son transport. Cet angle a été adopté à cause de la difficulté avérée de dissociation de l'azote moléculaire. Néanmoins, les atomes de bore sont également nécessaires au dépôt de nitrure de bore et si leur obtention par dissociation thermique du  $\text{BBr}_3$  semble acquise, il n'en est pas de même de leur transport jusqu'au substrat après l'injection du  $\text{BBr}_3$  dans la chambre de dépôt. Il est également possible que ce gaz supplémentaire ait des conséquences sur la décharge MCS. **Des mesures expérimentales de fluorescence induite par absorption laser (LIF) pourront être réalisées dans le volume de la MCS, pour déterminer la densité d'atomes de bore résolue spatialement.**

Pour finir, dans une dernière partie, nous nous sommes penchés sur la synthèse et la caractérisation de films de nitrure de bore, en réalisant une étude exploratoire des paramètres de dépôt.

L'étude des premiers dépôts, qui ont prouvé la faisabilité du dépôt de nitrure de bore assisté par micro décharge à cathode creuse, a permis des premières modifications du réacteur initial.

Pour éliminer les impuretés d'oxygène, un pompage poussé par une pompe turbomoléculaire est nécessaire après la mise à l'air du réacteur pour l'introduction du substrat. **Des impuretés de carbone peuvent également être présentes dans les films, en provenance des matériaux utilisés dans la fabrication de la MHCD.** La MHCD subissant un bombardement ionique important, il est important de choisir avec précaution les matériaux la composant. Cela est vrai de la colle utilisée pour l'assembler, qui doit être résistante aux hautes températures même si la température du gaz dans le plasma reste faible. Cela est également vrai des matériaux composant les électrodes et le diélectrique. Nous avons vu que **si le molybdène est connu pour sa résistance au bombardement ionique, un plasma d'azote semble capable de le pulvériser, ce qui réduit fortement la durée de vie des MHCDs.** Une attention particulière devra également être portée à l'alumine qui peut être affectée par un contact avec un plasma d'azote, notamment avec des qualités d'alumine variant fortement selon des fournisseurs. Un partage d'expérience avec leurs équipes pourrait être fortement utile à l'amélioration de nos sources MHCD.

Nous avons ensuite mené une étude exploratoire pour déterminer l'influence de différents pa-

ramètres du dépôt sur les films de nitrure de bore déposés. Nous avons observé que malgré une production d'azote atomique moindre, une MHCD de plus grand diamètre n'impacte pas négativement la stœchiométrie des films déposés. En revanche, lorsque le substrat est rapproché de la MHCD, la proportion d'azote dans les films déposés augmente. Nous avons aussi découvert **le rôle crucial de l'hydrogène sur la cristallinité du dépôt**. Sans hydrogène présent dans la chambre de dépôt, le nitrure de bore déposé a une structure polycristalline, avec une taille de grain très faible et pas de relation d'épitaxie avec le substrat. Lorsque de l'hydrogène est introduit dans la chambre de dépôt, le film prend la forme de cristaux triangulaires ou hexagonaux, dont la taille latérale s'auto-limite à environ  $4 \mu\text{m}$  et se met alors à pousser verticalement.

L'ensemble de ces résultats ont montré la versatilité du procédé, avec la possibilité de créer des dépôts aux propriétés très différentes : du nitrure de bore hexagonal stœchiométrique au nitrure de bore amorphe riche en azote. Nous avons ensuite procédé à la caractérisation poussée de films de **nitrure de bore amorphe, de composition  $\text{B}_{0,69}\text{N}$** . Peu étudié, nos travaux ont mis en évidence ses propriétés intéressantes, en tant qu'**isolant électrique flexible à la grande résistance mécanique**.

La qualité des films obtenus (homogénéité, stabilité, etc...) ainsi que la compréhension fine des mécanismes qui la contrôlent restent à améliorer. En s'appuyant sur les résultats de la caractérisation de la MHCD, une étude paramétrique détaillée doit alors être réalisée pour déterminer si les conditions permettant d'optimiser la production d'azote atomique dans la MHCD et la MCSD ont bien un effet bénéfique sur les films. **Pour mieux comprendre le rôle de l'hydrogène, des travaux de simulations de dynamique moléculaire peuvent être poursuivis pour déterminer précisément les mécanismes de nucléation et dépôt du nitrure de bore**. Enfin, les résultats de l'étude applicative ont mis en évidence des aspects du comportement du plasma dont l'étude est à poursuivre : l'étude de l'écoulement des gaz en présence du plasma, la dissociation du  $\text{BBr}_3$  dans la MCSD et la dégradation de la MHCD.

Ce travail de thèse a permis de démontrer que les MHCD peuvent être utilisées pour dissocier l'azote moléculaire et produire de l'azote atomique, et leur volume plasma peut également être étendu afin de produire des dépôts de nitrure de bore sur de grandes surfaces. Il souligne la complémentarité des approches expérimentales et de modélisation, mais également des approches fondamentales et applicatives.



# Bibliographie

- [1] National Research Council, Division on Engineering and Physical Sciences, Board on Physics Astronomy, , Plasma Science Committee, and Plasma 2010 Committee. *Plasma Science : Advancing Knowledge in the National Interest*. National Academies Press, 2008.
- [2] I. Adamovich, S. Agarwal, E. Ahedo, L. L. Alves, S. Baalrud, N. Babaeva, A. Bogaerts, A. Bourdon, P. J. Bruggeman, C. Canal, E. H. Choi, S. Coulombe, Z. Donkó, D. B. Graves, S. Hamaguchi, D. Hegemann, M. Hori, H.-H. Kim, G. M. W. Kroesen, M. J. Kushner, A. Laricchiuta, X. Li, T. E. Magin, S. Mededovic Thagard, V. Miller, A. B. Murphy, G. S. Oehrlein, N. Puac, R. M. Sankaran, S. Samukawa, M. Shiratani, M. imek, N. Tarasenko, K. Terashima, E. Thomas Jr, J. Trieschmann, S. Tsikata, M. M. Turner, I. J. van der Walt, M. C. M. van de Sanden, and T. von Woedtke. The 2022 Plasma Roadmap : low temperature plasma science and technology. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 55(37):373001, 2022.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [4] A. Plaud. *Excitons dans le nitrure de bore lamellaire : étude des phases hexagonale, rhomboédrique et dhétérostructures 2D*. PhD Thesis, Université Paris-Saclay, 2020.
- [5] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *PNAS*, 102(30):10451–10453, 2005.
- [6] F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey, and A. Ramasubramaniam. Two-dimensional material nanophotonics. *Nature Photonics*, 8(12):899–907, 2014.
- [7] Z. Xie, B. Zhang, Y. Ge, Y. Zhu, G. Nie, Y. Song, C.-K. Lim, H. Zhang, and P. N. Prasad. Chemistry, Functionalization, and Applications of Recent Monoelemental Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures. *Chemical Reviews*, 122(1):1127–1207, 2022.
- [8] A. K. Geim and I. V. Grigorieva. Van der Waals heterostructures. *Nature*, 499(7459):419–425, 2013.
- [9] S.J. Liang, B. Cheng, X. Cui, and F. Miao. Van der Waals Heterostructures for HighPerformance Device Applications : Challenges and Opportunities. *Advanced Materials*, page 1903800, 2019.
- [10] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. Leist, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and L. A. Ponomarenko. Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures. *Science*, 335(6071):947–950, 2012.
- [11] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, 5(10):722–726, 2010.

- [12] R. Decker, Y. Wang, V. W. Brar, W. Regan, H.-Z. Tsai, Q. Wu, W. Gannett, A. Zettl, and M. F. Crommie. Local Electronic Properties of Graphene on a BN Substrate via Scanning Tunneling Microscopy. *Nano Letters*, 11(6):2291–2295, 2011.
- [13] W.H. Balmain. XLVI. Observations on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 21(138):270–277, 1842.
- [14] L. F. Dobrzhinskaya, R. Wirth, J. Yang, I. D. Hutcheon, P. K. Weber, and H. W. Green. High-pressure highly reduced nitrides and oxides from chromitite of a Tibetan ophiolite. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(46):19233–19238, 2009.
- [15] K. Watanabe and T. Taniguchi. Hexagonal Boron Nitride as a New Ultraviolet Luminescent Material and Its Application : Optical Properties of hBN and Its Application. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8(5):977–989, 2011.
- [16] C. B. Samantaray and R. N. Singh. Review of synthesis and properties of cubic boron nitride (c-BN) thin films. *International Materials Reviews*, 50(6):313–344, 2005.
- [17] A. F. Rigosi, A. L. Levy, Michael R. Snure, and N. R. Glavin. Turn of the decade : versatility of 2D hexagonal boron nitride. *Journal of Physics : Materials*, 4(3):032003, 2021.
- [18] X.-F. Jiang, Q. Weng, X.-B. Wang, X. Li, J. Zhang, D. Golberg, and Y. Bando. Recent Progress on Fabrications and Applications of Boron Nitride Nanomaterials : A Review. *Journal of Materials Science & Technology*, 31(6):589–598, 2015.
- [19] T. Ishii and T. Sato. Growth of single crystals of hexagonal boron nitride. *Journal of Crystal Growth*, 61(3):689–690, 1983.
- [20] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Materials*, 3(6):404–409, 2004.
- [21] Y. Kubota, K. Watanabe, and T. Taniguchi. Synthesis of Cubic and Hexagonal Boron Nitrides by Using Ni Solvent under High Pressure. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(1R):311, 2007.
- [22] Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, and T. Taniguchi. Deep Ultraviolet Light-Emitting Hexagonal Boron Nitride Synthesized at Atmospheric Pressure. *Science*, 317(5840), 2007.
- [23] Y. Li, V. Garnier, P. Steyer, C. Journet, and B. Toury. Millimeter-Scale Hexagonal Boron Nitride Single Crystals for Nanosheet Generation. *ACS Applied Nano Materials*, 2020.
- [24] Y. Yao, Z. Lin, Z. Li, X. Song, K.-S. Moon, and C. Wong. Large-scale production of two-dimensional nanosheets. *Journal of Materials Chemistry*, 22(27):13494–13499, 2012.
- [25] N. R. Glavin, M. L. Jespersen, M. H. Check, J. Hu, A. M. Hilton, T. S. Fisher, and A. A. Voevodin. Synthesis of few-layer, large area hexagonal-boron nitride by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 572:245–250, 2014.
- [26] P. Sutter, J. Lahiri, P. Zahl, B. Wang, and E. Sutter. Scalable Synthesis of Uniform Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Dielectric Films. *Nano Letters*, 13(1):276–281, 2013.
- [27] J. Sun, C. Lu, Y. Song, Q. Ji, X. Song, Q. Li, Y. Zhang, L. Zhang, J. Kong, and Z. Liu. Recent progress in the tailored growth of two-dimensional hexagonal boron nitride *via* chemical vapour deposition. *Chemical Society Reviews*, 47(12):4242–4257, 2018.
- [28] K. Yi, D. Liu, X. Chen, J. Yang, D. Wei, Y. Liu, and D. Wei. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Two-Dimensional Materials for Applications. *Accounts of Chemical Research*, 54(4):1011–1022, 2021.

- [29] D. Liu, X. Chen, Y. Yan, Z. Zhang, Z. Jin, K. Yi, C. Zhang, Y. Zheng, Y. Wang, J. Yang, X. Xu, J. Chen, Y. Lu, D. Wei, A. T. S. Wee, and D. Wei. Conformal hexagonal-boron nitride dielectric interface for tungsten diselenide devices with improved mobility and thermal dissipation. *Nature Communications*, 10(1):1188, 2019.
- [30] D. Liu, X. Chen, Y. Zhang, D. Wang, Y. Zhao, H. Peng, Y. Liu, X. Xu, A. T. S. Wee, and D. Wei. Graphene FieldEffect Transistors on HexagonalBoron Nitride for Enhanced Interfacial Thermal Dissipation. *Advanced Electronic Materials*, 6(7):2000059, 2020.
- [31] A. Abdellaoui, A. Bath, B. Bouchikhi, and O. Baehr. Structure and optical properties of boron nitride thin films prepared by PECVD. *Materials Science and Engineering : B*, 47(3):257–262, 1997.
- [32] J. L. Andújar, E. Bertran, and M. C. Polo. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of boron nitride thin films from  $B_2H_6H_2NH_3$  and  $B_2H_6N_2$  gas mixtures. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 16(2):578–586, 1998.
- [33] I. S. Merenkov, I. A. Kasatkin, and M. L. Kosinova. X-ray diffraction study of vertically aligned layers of h-BN, obtained by PECVD from borazine and ammonia or helium mixtures. *Journal of Structural Chemistry*, 56(6):1173–1175, 2015.
- [34] M.N.P Carreño, J.P Bottecchia, and I Pereyra. Low temperature plasma enhanced chemical vapour deposition boron nitride. *Thin Solid Films*, 308-309:219–222, 1997.
- [35] J.-H. Park, S. H. Choi, J. Zhao, S. Song, W. Yang, S. M. Kim, K. K. Kim, and Y. H. Lee. Thickness-controlled multilayer hexagonal boron nitride film prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Current Applied Physics*, 16(9):1229–1235, 2016.
- [36] K. Zhang, F. L. Yap, K. Li, C. T. Ng, L. J. Li, and K. P. Loh. Large Scale Graphene/Hexagonal Boron Nitride Heterostructure for Tunable Plasmonics. *Advanced Functional Materials*, 24(6):731–738, 2014.
- [37] S. Gay, B. Mutel, O. Dessaux, and P. Goudmand. Synthèse d’un film mince à base de h-BN par réaction du diborane avec un plasma d’azote dans la zone d’ionisation secondaire. Caractérisation de ce dépôt. *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy*, 325(3):149–156, 1997.
- [38] B. Bolin and E. Arrhenius. Nitrogen : An Essential Life Factor and a Growing Environmental Hazard Report from Nobel Symposium No. 38. *Ambio*, 6(2/3):96–105, 1977.
- [39] C. Sparacino-Watkins, J. F. Stolz, and P. Basu. Nitrate and periplasmic nitrate reductases. *Chem. Soc. Rev.*, 43(2):676–706, 2014.
- [40] H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, M. Tignor, E.Z. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegria, M. Craig, S. Langsdorf, S. Löschke, V. Möller, A. Okem, B. Rama, and (eds.). In : Climate Change 2022 : Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Technical report, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2022.
- [41] M. Nic, J. Jirat, and B. Kosata. Bond Dissociation Energy (IUPAC, Oxford, UK), (online edition). 6(21), 2006.
- [42] Mario J. Pinheiro. Plasma : the genesis of the word, 2007.
- [43] I. Langmuir. Oscillations in Ionized Gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 14(8):627–637, 1928.
- [44] L. Tonks. The Birth of Plasma. *American Journal of Physics*, 35(9):857–858, 1967.

- [45] S. Alohmsi. *Etudes de plasmas RF et DC-pulsés et de leurs interactions avec une surface métallique*. PhD Thesis, Université Paris Saclay, 2021.
- [46] E. Bisceglia. *Enhancement of nitrogen atom density using microwave pulsed discharges : Methodology combining laser-induced fluorescence and collisional-radiative model*. PhD Thesis, Université Paris-Nord - Paris XIII, 2021.
- [47] N. A. Popov. Dissociation of nitrogen in a pulse-periodic dielectric barrier discharge at atmospheric pressure. *Plasma Physics Reports*, 39(5):420–424, 2013.
- [48] C. Dumitrache, A. Gallant, N. Minesi, S. Stepanyan, G. D. Stancu, and C. O. Laux. Hydrodynamic regimes induced by nanosecond pulsed discharges in air : mechanism of vorticity generation. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 52(36):364001, 2019.
- [49] J. Choi, F. Iza, H. J. Do, J. K. Lee, and M. H. Cho. Microwave-excited atmospheric-pressure microplasmas based on a coaxial transmission line resonator. *Plasma Sources Science and Technology*, 18(2):025029, 2009.
- [50] S. Kasri. *Développement de sources microplasma en mélange  $N_2/Ar$  pour la production d'azote atomique en vue d'une application aux procédés de dépôt de nitrures*. PhD Thesis, Université Paris XIII Sorbonne Paris Cité, 2019.
- [51] C. Lazzaroni. *Etude théorique et expérimentale d'une micro décharge à cathode creuse à pression intermédiaire dans l'argon*. PhD Thesis, Ecole Polytechnique, 2011.
- [52] K. H. Schoenbach, A. El-Habachi, W. Shi, and M. Ciocca. High-pressure hollow cathode discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 6(468):11, 1997.
- [53] K. H. Schoenbach, R. Verhappen, T. Tessnow, F. E. Peterkin, and W. W. Byszewski. Microhollow cathode discharges. *Appl. Phys. Lett.*, 68(1):3, 1996.
- [54] X. Aubert, G. Bauville, J. Guillon, B. Lacour, V. Puech, and A. Rousseau. Analysis of the self-pulsing operating mode of a microdischarge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 16(1):23–32, 2007.
- [55] M. Gueye. *Caractérisation par infrarouge à transformée de fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-alinopropyltriéthoxsilane (APTES)*. PhD Thesis, Université de Lorraine, 2016.
- [56] J. P. Boeuf, L. C. Pitchford, and K. H. Schoenbach. Predicted properties of microhollow cathode discharges in xenon. *Applied Physics Letters*, 86(7):071501, 2005.
- [57] T. Deconinck and L. L. Raja. Modeling of Mode Transition Behavior in Argon Microhollow Cathode Discharges. *Plasma Processes and Polymers*, 6(5):335–346, 2009.
- [58] Felicity Y. L. *Investigation of Micro-Hollow Cathode Plasma Discharges*. PhD Thesis, Australian National University, 2022.
- [59] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley & Sons, 2005.
- [60] C. Lazzaroni, P. Chabert, A. Rousseau, and N. Sadeghi. Sheath and electron density dynamics in the normal and self-pulsing regime of a micro hollow cathode discharge in argon gas. *The European Physical Journal D*, 60:555–563, 2010.
- [61] L. Minnhagen. Spectrum and the energy levels of neutral argon, Ar i. *JOSA*, 63(10):1185–1198, 1973.

- [62] J. Santos Sousa. *Microplasma generation of high fluxes of singlet delta oxygen at atmospheric pressure for biomedical applications*. PhD Thesis, Université Paris Sud XI, Universidad Técnica de Lisboa, 2012.
- [63] R. H. Stark and K. H. Schoenbach. Direct current high-pressure glow discharges. *Journal of Applied Physics*, 85(4):2075–2080, 1999.
- [64] K. Makasheva, E. Muñoz Serrano, G. Hagelaar, J.-P. Boeuf, and L. C. Pitchford. A better understanding of microcathode sustained discharges. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 49(12B):B233, 2007.
- [65] E. Rokuta, Y. Hasegawa, K. Suzuki, Y. Gamou, C. Oshima, and A. Nagashima. Phonon Dispersion of an Epitaxial Monolayer Film of Hexagonal Boron Nitride on Ni(111). *Physical Review Letters*, 79(23):4609–4612, 1997.
- [66] R. Singhal, E. Echeverria, D. N. McIlroy, and R. N. Singh. Synthesis of hexagonal boron nitride films on silicon and sapphire substrates by low-pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 733:138812, 2021.
- [67] V. Martin. *Etude de microdécharges comme source de rayonnement ultraviolet intense*. PhD Thesis, Université Paris Sud, 2011.
- [68] J.-M. Gillet. *Éléments de physique quantique et de physique statistique*, Notes de cours, 2017.
- [69] N. Sadeghi. 6. molecular spectroscopy techniques applied for processing plasma diagnostics. *Journal of Plasma and Fusion Research*, 80(9):767–776, 2004.
- [70] Herbert L. Anderson. *A physicist's desk reference*. American Inst. of Physics, New York, 2. ed edition, 1989.
- [71] Hans R. Griem. *Plasma spectroscopy*. McGraw-Hill, New York, 1964.
- [72] NIST Atomic Spectra Database : <https://physics.nist.gov/asd>.
- [73] C. O. Laux, T. G. Spence, C. H. Kruger, and R. N. Zare. Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 12(2):125–138, 2003.
- [74] K. Niemi, V. Schulz-von der Gathen, and H. F. Döbele. Absolute calibration of atomic density measurements by laser-induced fluorescence spectroscopy with two-photon excitation. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 34(15):2330–2335, 2001.
- [75] Steven F. Adams and Terry A. Miller. Two-photon absorption laser-induced fluorescence of atomic nitrogen by an alternative excitation scheme. *Chemical Physics Letters*, 295(4):305–311, 1998.
- [76] E. Bisceglia, S. Prasanna, K. Gazeli, X. Aubert, C. Y. Duluard, G. Lombardi, and K. Hassouni. Investigation of N (4S) kinetics during the transients of a strongly emissive pulsed ECR plasma using ns-TALIF. *Plasma Sources Science and Technology*, 30(9):095001, 2021.
- [77] S. Mazouffre, C. Foissac, P. Supiot, P. Vankan, R. Engeln, D. C. Schram, and N. Sadeghi. Density and temperature of N atoms in the afterglow of a microwave discharge measured by a two-photon laser-induced fluorescence technique. *Plasma Sources Science and Technology*, 10(2):168–175, 2001.
- [78] E. Es-Sebbar, C. Sarra-Bournet, N. Naudé, F. Massines, and N. Gherardi. Absolute nitrogen atom density measurements by two-photon laser-induced fluorescence spectroscopy in atmospheric pressure dielectric barrier discharges of pure nitrogen. *Journal of Applied Physics*, 106(7):073302, 2009.

- [79] S. P. Venkateshan. *Mechanical Measurements*. John Wiley & Sons edition, 2015.
- [80] G. D. Stancu. Two-photon absorption laser induced fluorescence : rate and density-matrix regimes for plasma diagnostics. *Plasma Sources Science and Technology*, 29(5):054001, 2020.
- [81] S. Agrup, F. Ossler, and M. Aldén. Measurements of collisional quenching of hydrogen atoms in an atmospheric-pressure hydrogen oxygen flame by picosecond laser-induced fluorescence. *Applied Physics B Lasers and Optics*, 61(5):479–487, 1995.
- [82] Kristaq Gazeli. Echanges privés, 2022.
- [83] N. de Oliveira, D. Joyeux, D. Phalippou, J. C. Rodier, F. Polack, M. Vervloet, and L. Nahon. A Fourier transform spectrometer without a beam splitter for the vacuum ultraviolet range : From the optical design to the first UV spectrum. *Review of Scientific Instruments*, 80(4):043101, 2009.
- [84] N. de Oliveira, D. Joyeux, M. Roudjane, J.-F. Gil, B. Pilette, L. Archer, K. Ito, and L. Nahon. The high-resolution absorption spectroscopy branch on the VUV beamline DESIRS at SOLEIL. *Journal of Synchrotron Radiation*, 23(4):887–900, 2016.
- [85] A. Bogaerts. Hybrid Monte Carlo Fluid model for studying the effects of nitrogen addition to argon glow discharges. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 64(2):126–140, 2009.
- [86] K. Gazeli, G. Bauville, M. Fleury, P. Jeanney, O. Neveu, S. Pasquiers, and J. Santos Sousa. Effect of the gas flow rate on the spatiotemporal distribution of Ar(1s<sub>5</sub>) absolute densities in a ns pulsed plasma jet impinging on a glass surface. *Plasma Sources Science and Technology*, 27(6):065003, 2018.
- [87] P. J. Bruggeman, N. Sadeghi, D. C. Schram, and V. Linss. Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas : a review. *Plasma Sources Science and Technology*, 23(2):023001, 2014.
- [88] R. P. Cardoso, T. Belmonte, P. Keravec, F. Kosior, and G. Henrion. Influence of impurities on the temperature of an atmospheric helium plasma in microwave resonant cavity. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(5):1394–1400, 2007.
- [89] MASSIVEOES [https://bitbucket.org/OES\\_muni/massiveoes/src/master/](https://bitbucket.org/OES_muni/massiveoes/src/master/).
- [90] C. R. Brundle and C. A. Evans. *Encyclopedia of Materials Characterization*. Butterworth-Heinemann, 1992.
- [91] T. Levert. *Growth and transfer of graphene and hexagonal boron nitride by chemical vapor deposition. Applications to thermally efficient flexible electronics*. PhD Thesis, Université de Lille, 2019.
- [92] L. Schue. *Propriétés optiques et structurales du nitrure de bore en hybridation sp<sup>2</sup> : des cristaux massifs aux feuillets atomiques*. PhD Thesis, Université Paris-Saclay, 2017.
- [93] K. Ba, W. Jiang, J. Cheng, J. Bao, N. Xuan, Y. Sun, B. Liu, A. Xie, S. Wu, and Z. Sun. Chemical and Bandgap Engineering in Monolayer Hexagonal Boron Nitride. *Scientific Reports*, 7(1):45584, 2017.
- [94] R. J. Nemanich, S. A. Solin, and Richard M. Martin. Light scattering study of boron nitride microcrystals. *Physical Review B*, 23(12):6348–6356, 1981.
- [95] F. Houzé, R. Meyer, O. Schneegans, and L. Boyer. Imaging the local electrical properties of metal surfaces by atomic force microscopy with conducting probes. *Applied Physics Letters*, 69(13):1975–1977, 1996.

- [96] T. Tavsanoğlu. *Deposition and characterization of single and multilayered boron carbide and boron carbonitride thin films by different sputtering configurations*. PhD Thesis, Ecole des Mines de Paris et Université Technique d'Istanbul, 2009.
- [97] H. Kabbara, S. Kasri, O. Brinza, G. Bauville, K. Gazeli, J. Santos Sousa, V. Mille, A. Tallaire, G. Lombardi, and C. Lazzaroni. A microplasma process for hexagonal boron nitride thin film synthesis. *Applied Physics Letters*, 116(17):171902, 2020.
- [98] C. Lazzaroni and P. Chabert. Electrical characteristics of micro-hollow cathode discharges. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(45):455203, 2013.
- [99] J. T. Gudmundsson, Janez Krek, De-Qi Wen, E. Kawamura, and M. A. Lieberman. Surface effects in a capacitive argon discharge in the intermediate pressure regime. *Plasma Sources Science and Technology*, 30(12):125011, 2021.
- [100] D. Wen, J. Krek, J. T. Gudmundsson, E. Kawamura, M. A. Lieberman, and J. P. Verboncoeur. Benchmarked and upgraded particle-in-cell simulations of a capacitive argon discharge at intermediate pressure : the role of metastable atoms. *Plasma Sources Science and Technology*, 30(10):105009, 2021.
- [101] James Dillon Cobine. *Gaseous conductors ; theory and engineering applications*. New York, Dover Publications, 1958.
- [102] C. Lazzaroni, P. Chabert, A. Rousseau, and N. Sadeghi. The excitation structure in a micro-hollow cathode discharge in the normal regime at medium argon pressure. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(12):124008, 2010.
- [103] C. Lazzaroni and P. Chabert. A global model of micro-hollow cathode discharges in the stationary regime. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(44):445202, 2011.
- [104] Yuri P. Raizer. *Gas discharge physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [105] Aubert X. *Etude expérimentale de microplasmas*. PhD Thesis, Université Paris Sud, 2008.
- [106] C. Lazzaroni and P. Chabert. A comparison between micro hollow cathode discharges and atmospheric pressure plasma jets in Ar/O<sub>2</sub> gas mixtures. *Plasma Sources Science and Technology*, 25(6):065015, 2016.
- [107] M. Fiebrandt, B. Hillebrand, S. Spiekermeier, N. Bibinov, M. Böke, and P. Awakowicz. Measurement of Ar resonance and metastable level number densities in argon containing plasmas. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 50(35):355202, 2017.
- [108] L. M. Isola, M. López, J. M. Cruceño, and B. J. Gómez. Measurement of the Ar(1s<sub>y</sub>) state densities by two OES methods in ArN<sub>2</sub> discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 23(1):015014, 2014.
- [109] Y. Hayashi, S. Hirao, Y. Zhang, T. Gans, D. O'Connell, Z. Petrovi, and T. Makabe. Argon metastable state densities in inductively coupled plasma in mixtures of Ar and O<sub>2</sub>. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(14):145206, 2009.
- [110] J. Xue, J. E. Cooley, and R. S. Urdah. Density of metastable atoms in the plume of a low-pressure argon microplasma. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 45(36):365201, 2012.
- [111] J. T. Gudmundsson and E. G. Thorsteinsson. Oxygen discharges diluted with argon : dissociation processes. *Plasma Sources Science and Technology*, 16(2):399–412, 2007.
- [112] M. A. Lieberman. Analytical model of atmospheric pressure, helium/trace gas radio-frequency capacitive Penning discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 24(2):025009, 2015.

- [113] X. Yuan and L.L. Raja. Computational study of capacitively coupled high-pressure glow discharges in helium. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 31(4):495–503, 2003.
- [114] Y. Sakiyama and David B. Graves. Nonthermal atmospheric rf plasma in one-dimensional spherical coordinates : Asymmetric sheath structure and the discharge mechanism. *Journal of Applied Physics*, 101(7):073306, 2007.
- [115] C. Lazzaroni and P. Chabert. A global model of the self-pulsing regime of micro-hollow cathode discharges. *Journal of Applied Physics*, 111(5):053305, 2012.
- [116] F. Debal, J. Bretagne, M. Jumet, M. Wautelet, J. P. Dauchot, and M. Hecq. Analysis of DC magnetron discharges in Ar- gas mixtures. Comparison of a collisional-radiative model with optical emission spectroscopy. *Plasma Sources Science and Technology*, 7(2):219–229, 1998.
- [117] Yu A. Lebedev, T. B. Mavrudov, I. L. Epstein, A. V. Chvyreva, and A. V. Tatarinov. The effect of small additives of argon on the parameters of a non-uniform microwave discharge in nitrogen at reduced pressures. *Plasma Sources Science and Technology*, 21(1):015015, 2012.
- [118] M. Touzeau and D. Pagnon. Vibrational excitation of  $N_2(C)$  and  $N_2(B)$  by metastable argon atoms and the determination of the branching ratio. *Chemical Physics Letters*, 53(2):355–360, 1978.
- [119] N. Kang, F. Gaboriau, S. Oh, and A. Ricard. Modeling and experimental study of molecular nitrogen dissociation in an  $ArN_2$  ICP discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(4):045015, 2011.
- [120] J. F. Loiseau, P. Pignolet, and B. Held. Numerical simulation of Ar- $N_2$  excitation transfer in flowing afterglow. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 25(5):745–750, 1992.
- [121] P. Chabert and N. Braithwaite. *Physics of Radio-Frequency Plasmas*. Cambridge University Press, 2011.
- [122] H. Singh, J. W. Coburn, and D. B. Graves. Recombination coefficients of O and N radicals on stainless steel. *Journal of Applied Physics*, 88(6):3748–3755, 2000.
- [123] H. W. Ellis, R. Y. Pai, E. W. McDaniel, E. A. Mason, and L. A. Viehland. Transport properties of gaseous ions over a wide energy range. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 17(3):177–210, 1976.
- [124] E. G. Thorsteinsson and J. T. Gudmundsson. A global (volume averaged) model of a nitrogen discharge : I. Steady state. *Plasma Sources Science and Technology*, 18(4):045001, 2009.
- [125] A. Remigy, K. Salima, T. Darny, H. Kabbara, L. William, G. Bauville, K. Gazeli, S. Pasquiers, J. Santos Sousa, N. De Oliveira, N. Sadeghi, G. Lombardi, and C. Lazzaroni. Cross-comparison of diagnostic and 0d modeling of a micro-hollow cathode discharge in the stationary regime in an Ar/ $N_2$  gas mixture. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 55(105202), 16pp.
- [126] A. Durocher-Jean, N. Delnour, and L. Stafford. Influence of  $N_2$ ,  $O_2$ , and  $H_2$  admixtures on the electron power balance and neutral gas heating in microwave Ar plasmas at atmospheric pressure. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 52(47):475201, 2019.
- [127] K. Ueno, K. Kamebuchi, J. Kakutani, L. Matsuoka, S. Namba, K. Fujii, T. Shikama, and M. Hasuo. Spatially Resolved Measurements of Metastable Atom Density and Electric Field Strength in a Microhollow Cathode Helium Plasma by Laser Absorption Spectroscopy. *Plasma and Fusion Research*, 13:3406070, 2018.
- [128] K. Ueno, K. Kamebuchi, J. Kakutani, L. Matsuoka, S. Namba, K. Fujii, T. Shikama, and M. Hasuo. Spatially resolved laser absorption spectroscopy on a micro-hollow cathode He plasma. *Japanese Journal of Applied Physics*, 58(SA):SAAB03, 2018.

- [129] Lazzaroni C. *Etude théorique et expérimentale d'une micro-décharge à cathode creuse à pression intermédiaire dans l'argon*. PhD Thesis, Ecole Polytechnique, 2011.
- [130] S. Iseni, R. Michaud, P. Lefauchaux, G. B. Sretenovi, V. Schulz-von der Gathen, and R. Dusart. On the validity of neutral gas temperature by emission spectroscopy in micro-discharges close to atmospheric pressure. *Plasma Sources Science and Technology*, 28(6):065003, 2019.
- [131] B. N. Sismanoglu, K. G. Grigorov, R. Caetano, M. V.O. Rezende, and Y. D. Hoyer. Spectroscopic measurements and electrical diagnostics of microhollow cathode discharges in argon flow at atmospheric pressure. *The European Physical Journal D*, 60(3):505–516, 2010.
- [132] Prashanth S. Kothnur and Laxminarayan L. Raja. Two-dimensional simulation of a direct-current microhollow cathode discharge. *Journal of Applied Physics*, 97(4):043305, 2005.
- [133] Dufour T. *Etude expérimentale et simulation des micro-plasmas générés dans les micro-cathodes creuses*. PhD Thesis, Université d'Orléans, 2010.
- [134] D. Han, Y. Liu, F. Gao, W. Liu, J. Xu, and Y. Wang. Measurements of argon metastable density using the tunable diode laser absorption spectroscopy in Ar and Ar/O<sub>2</sub>. *Chinese Physics B*, 27(6):065202, 2018.
- [135] E. Kawamura, M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, and P. Chabert. Particle-in-cell simulations of the alpha and gamma modes in collisional nitrogen capacitive discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 30(3):035001, 2021.
- [136] L. Isola, M. López, and B. J. Gómez. Study of the excitation mechanisms of the second positive system in the negative glow of a N<sub>2</sub>Ar discharge. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(37):375204, 2011.
- [137] M. Miclea, K. Kunze, U. Heitmann, S. Florek, J. Franzke, and K. Niemax. Diagnostics and application of the microhollow cathode discharge as an analytical plasma. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(11):1709–1715, 2005.
- [138] C. Penache, M. Miclea, A. Bruning Demian, O. Hohn, S. Schüssler, T. Jahnke, K. Niemax, and H. Schmidt-Böcking. Characterization of a high-pressure microdischarge using diode laser atomic absorption spectroscopy. *Plasma Sources Science and Technology*, 11(4):476–483, 2002.
- [139] A. Qayyum, Shaista Zeb, M.A. Naveed, N.U. Rehman, S.A. Ghauri, and M. Zakaullah. Optical emission spectroscopy of ArN<sub>2</sub> mixture plasma. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 107(3):361–371, 2007.
- [140] J. Henriques, E. Tatarova, F. M. Dias, and C. M. Ferreira. Wave driven N<sub>2</sub>Ar discharge. II. Experiment and comparison with theory. *Journal of Applied Physics*, 91(9):5632–5639, 2002.
- [141] N. Britun, M. Gaillard, A. Ricard, Y. M. Kim, K. S. Kim, and J. G. Han. Determination of the vibrational, rotational and electron temperatures in N<sub>2</sub> and ArN<sub>2</sub> rf discharge. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(4):1022–1029, 2007.
- [142] A. V. Volynets, D. V. Lopaev, T. V. Rakhimova, A. A. Chukalovsky, Yu A. Mankelevich, N. A. Popov, A. I. Zotovich, and A. T. Rakhimov. N<sub>2</sub> dissociation and kinetics of N(<sup>4</sup>S) atoms in nitrogen DC glow discharge. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 51(36):364002, 2018.
- [143] L. G. Piper, J. E. Velazco, and D. W. Setser. Quenching cross sections for electronic energy transfer reactions between metastable argon atoms and noble gases and small molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 59(6):3323–3340, 1973.

- [144] A. Remigy, X. Aubert, S. Prasanna, K. Gazeli, L. Invernizzi, G. Lombardi, and C. Lazzaroni. Absolute N-atom density measurement in an Ar/N<sub>2</sub> micro-hollow cathode discharge jet by means of ns-two-photon absorption laser-induced fluorescence. *Phys. Plasmas*, 29(113508), 2022.
- [145] V. Guerra, P. A. Sá, and J. Loureiro. Kinetic modeling of low-pressure nitrogen discharges and post-discharges. *European Physical Journal Applied Physics*, 28:125–152, 2004.
- [146] M. Capitelli, G. Colonna, G. D’Ammando, V. Laporta, and A. Laricchiuta. Nonequilibrium dissociation mechanisms in low temperature nitrogen and carbon monoxide plasmas. *Chemical Physics*, 438:31–36, 2014.
- [147] J. Henriques, E. Tatarova, V. Guerra, and C.M. Ferreira. Nitrogen dissociation in N<sub>2</sub>Ar microwave plasmas. *Vacuum*, 69(1-3):177–181, 2002.
- [148] J. Ma and Y. Pu. Tuning the electron temperature of a nitrogen plasma by adding helium and argon. *Physics of Plasmas*, 10(10):4118–4122, 2003.
- [149] X. Pei, J. Kredl, X. Lu, and J. F. Kolb. Discharge modes of atmospheric pressure DC plasma jets operated with air or nitrogen. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 51(38):384001, 2018.
- [150] Z. Duan, P. Li, F. He, R. Han, and J. Ouyang. Study on the characteristics of helium plasma jet by pulsed micro-hollow cathode discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 30(2):025001, 2021.
- [151] L. Giuliani, M. Xaubet, D. Grondona, F. Minotti, and H. Kelly. Electrical studies and plasma characterization of an atmospheric pressure plasma jet operated at low frequency. *Physics of Plasmas*, 20(6):063505, 2013.
- [152] P. Magnier. *Etude expérimentale du contrôle d’écoulement aérodynamiques subsoniques par action de plasma froids surfaciques à pression atmosphérique*. PhD Thesis, Université d’Orléans, 2007.
- [153] J. P. Boeuf and L. C. Pitchford. Electrohydrodynamic force and aerodynamic flow acceleration in surface dielectric barrier discharge. *Journal of Applied Physics*, 97(10):103307, 2005.
- [154] A. Salmon, N. A. Popov, G. D. Stancu, and C. O. Laux. Quenching rate of N(<sup>2</sup>P) atoms in a nitrogen afterglow at atmospheric pressure. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 51(31):314001, 2018.
- [155] J. Berkowitz, W. A. Chupka, and G. B. Kistiakowsky. Mass Spectrometric Study of the Kinetics of Nitrogen Afterglow. *The Journal of Chemical Physics*, 25(3):457–466, 1956. Publisher : American Institute of Physics.
- [156] A. Ricard, J. Tetreault, and J. Hubert. Nitrogen atom recombination in high pressure Ar-N<sub>2</sub> flowing post-discharges. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 24(5):1115, 1991.
- [157] L. G. Piper. Statetostate N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) energy pooling reactions. II. The formation and quenching of N<sub>2</sub>(B<sub>g</sub><sup>Π</sup>, v=112). *The Journal of Chemical Physics*, 88(11):6911–6921, 1988.
- [158] S. Kasri, L. William, X. Aubert, G. Lombardi, A. Tallaire, J. Achard, C. Lazzaroni, G. Bauville, M. Fleury, K. Gazeli, S. Pasquiers, and J. Santos Sousa. Experimental characterization of a ns-pulsed micro-hollow cathode discharge (MHCD) array in a N<sub>2</sub> /Ar mixture. *Plasma Sources Science and Technology*, 28(3):035003, 2019.

- [159] H. Kabbara, S. Kasri, V. Mille, A. Tallaire, O. Brinza, G. Lombardi, and C. Lazzaroni. Hexagonal boron nitride thin films synthesis by micro hollow cathode discharges. International Symposium on Plasma Chemistry, Naples, Italy, 2019.
- [160] R. Y. Tay, S. H. Tsang, M. Loeblein, W. L. Chow, G. C. Loh, J. W. Toh, S. L. Ang, and E. H. T. Teo. Direct growth of nanocrystalline hexagonal boron nitride films on dielectric substrates. *Applied Physics Letters*, 106(10):101901, 2015.
- [161] J. Dai, Y. Wang, Z. Xu, and L. He. Degradation of boron nitride interfacial coatings fabricated by chemical vapor infiltration on SiC fibers under ambient air/room temperature conditions. *Ceramics International*, 45(6):6937–6943, 2019.
- [162] N. Jacobson, S. Farmer, A. Moore, and H. Sayir. High-Temperature Oxidation of Boron Nitride : I, Monolithic Boron Nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(2):393–398, 2004.
- [163] W. S. Verwoerd. Structural models for epitaxy of hexagonal phases of boron nitride on Si(O01). *Thin Solid Films*, page 6, 1997.
- [164] H. Kabbara, S. Kasri, O. Brinza, G. Bauville, K. Gazeli, J. Santos Sousa, V. Mille, A. Tallaire, G. Lombardi, and C. Lazzaroni. Supplementary Materials : A microplasma process for hexagonal boron nitride thin film synthesis. *Applied Physics Letters*, 116(17):171902, 2020.
- [165] C. Bohling and W. Sigmund. Self-Limitation of Native Oxides Explained. *Silicon*, 8(3):339–343, 2016.
- [166] K. Suenaga, F. Willaime, A. Loiseau, and C. Colliex. Organisation of carbon and boron nitride layers in mixed nanoparticles and nanotubes synthesised by arc discharge. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 68(3):301–308, 1999.
- [167] P.A. Caban, P.P. Michalowski, I. Wlasny, J. Gaca, M. Wojcik, P. Ciepielewski, D. Teklinska, and J.M. Baranowski. Carbon incorporation in boron nitride grown by MOCVD under N<sub>2</sub> flow. *Journal of Alloys and Compounds*, 815:152364, 2020.
- [168] EELS Atlas.
- [169] X. J. Dai, Y. Chen, Z. Chen, P. R. Lamb, L. H. Li, J. du Plessis, D. G. McCulloch, and X. Wang. Controlled surface modification of boron nitride nanotubes. *Nanotechnology*, 22(24):245301, 2011.
- [170] M. Petravic, R. Peter, I. Kavre, L. H. Li, Y. Chen, L.-J. Fan, and Y.-W. Yang. Decoration of nitrogen vacancies by oxygen atoms in boron nitride nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(47):15349–15353, 2010.
- [171] M. Petravic, R. Peter, L. J. Fan, Y. W. Yang, and Y. Chen. Direct observation of defects in hexagonal boron nitride by near-edge X-ray absorption fine structure and X-ray photoemission spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 619(1):94–97, 2010.
- [172] N. Ooi, A. Rairkar, L. Lindsley, and J. B. Adams. Electronic structure and bonding in hexagonal boron nitride. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(1):97–115, 2005.
- [173] S. Reich and C. Thomsen. Raman spectroscopy of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824):2271–2288, 2004.
- [174] S. Entani, M. Takizawa, S. Li, H. Naramoto, and S. Sakai. Growth of graphene on SiO<sub>2</sub> with hexagonal boron nitride buffer layer. *Applied Surface Science*, 475:6–11, 2019.

- [175] S. Behura, P. Nguyen, S. Che, R. Debbarma, and V. Berry. Large-Area, Transfer-Free, Oxide-Assisted Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Films and Their Heterostructures with MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 137(40):13060–13065, 2015.
- [176] X. Sun, Y. Feng, F. Wang, P. Wang, W. Gao, and H. Yin. Direct growth of h-BN multilayers with controlled thickness on non-crystalline dielectric substrates without metal catalysts. *Chemical Communications*, 58(70):9750–9753, 2022.
- [177] I. I. Amirov, M. O. Izyumov, and O. V. Morozov. Etching of Silicon and Silicon Dioxide in Dense Low-Pressure Inductively Coupled Radiofrequency Discharge Fluorocarbon Plasmas. *High Energy Chemistry*, 37(5):328–332, 2003.
- [178] C. Rohr, J.-H. Boo, and W. Ho. The growth of hexagonal boron nitride thin films on silicon using single source precursor. *Thin Solid Films*, 322(1-2):9–13, 1998.
- [179] H. Dumont, B. Bayle, B. Bonnetot, and J. Bouix. Deposition and characterization of BN/Si(0 0 1) using tris(dimethylamino)borane. *Materials Research Bulletin*, 37(9):1565–1572, 2002.
- [180] G. Wen, G.L. Wu, T.Q. Lei, Y. Zhou, and Z.X. Guo. Co-enhanced SiO<sub>2</sub>-BN ceramics for high-temperature dielectric applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(12):1923–1928, 2000.
- [181] G.P. Gakis, H. Vergnes, E. Scheid, C. Vahlas, B. Caussat, and A.G. Boudouvis. Computational Fluid Dynamics simulation of the ALD of alumina from TMA and H<sub>2</sub>O in a commercial reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 132:795–811, 2018.
- [182] K. J. Sankaran, D. Q. Hoang, S. Kunuku, S. Korneychuk, S. Turner, P. Pobedinskas, S. Drijkoningen, M. K. Van Bael, J. D Haen, J. Verbeeck, K. Leou, I. Lin, and K. Haenen. Enhanced optoelectronic performances of vertically aligned hexagonal boron nitride nanowalls-nanocrystalline diamond heterostructures. *Scientific Reports*, 6(1):29444, 2016.
- [183] A. Gibb, N. Alem, and A. Zettl. Low pressure chemical vapor deposition synthesis of hexagonal boron nitride on polycrystalline metal foils. *Physica Status Solidi (B)*, 250(12):2727–2731, 2013.
- [184] Z. Lu, Q. Yao, H. Ying, T. Li, J. Zhang, and L. Wang. One-pot synthesis of vertical graphene/h-BN heterostructure utilizing the passivation role of hydrogen. *Results in Physics*, 35:105404, 2022.
- [185] J. Zhang, W. Zhao, and J. Zhu. Missing links towards understanding the equilibrium shapes of hexagonal boron nitride : algorithm, hydrogen passivation, and temperature effects. *Nanoscale*, 10(37):17683–17690, 2018.
- [186] Kristof Bal. Echanges privés, 2022.
- [187] S. Hong, C.-S. Lee, M.-H. Lee, Y. Lee, K. Y. Ma, G. Kim, S. I. Yoon, K. Ihm, K.-J. Kim, T. J. Shin, S. W. Kim, E.-C. Jeon, H. Jeon, J.-Y. Kim, H.-I. Lee, Z. Lee, A. Antidormi, S. Roche, M. Chhowalla, H.-J. Shin, and H. S. Shin. Ultralow-dielectric-constant amorphous boron nitride. *Nature*, 582(7813):511–514, 2020.
- [188] N. R. Glavin, C. Muratore, M. L. Jespersen, J. Hu, P. T. Hagerty, A. M. Hilton, A. T. Blake, C. A. Grabowski, M. F. Durstock, M. E. McConney, D. M. Hilgert, T. S. Fisher, and A. A. Voevodin. Amorphous Boron Nitride : A Universal, Ultrathin Dielectric For 2D Nanoelectronics. *Advanced Functional Materials*, 26(16):2640–2647, 2016.
- [189] B. Vasi, A. Matkovi, R. Gaji, and I. Stankovi. Wear properties of graphene edges probed by atomic force microscopy based lateral manipulation. *Carbon*, 107:723–732, 2016.

- 
- [190] S.-J. Park, C.J. Wagner, and J.G. Eden. Performance of microdischarge devices and arrays with screen electrodes. *IEEE Photonics Technology Letters*, 13(1):61–63, 2001.
- [191] M. K. Kulsreshath. *Development and study of microdischarge arrays on silicon*. PhD Thesis, Université d'Orléans, 2013.
- [192] S. Kunuku, K. J. Sankaran, C.-L. Dong, N.-H. Tai, K.-C. Leou, and I.-N. Lin. Development of long lifetime cathode materials for microplasma application. *RSC Advances*, 4(88):47865–47875, 2014.
- [193] Peter J. Lindner, Eugene Bender, and R. S. Besser. Failure analysis of novel microhollow cathode discharge microplasma reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(31):18084–18091, 2014.
- [194] O. Taylan, D. Pinero, and H. Berberoglu. Effects of reactor geometry on dissociating CO<sub>2</sub> and electrode degradation in a MHCD plasma reactor : Original Research Article : Effects of reactor geometry on dissociating CO<sub>2</sub> and electrode degradation in a MHCD plasma reactor. *Greenhouse Gases : Science and Technology*, 8(4):701–712, 2018.

# Cross-comparison of diagnostic and 0D modeling of a micro-hollow cathode discharge in the stationary regime in an Ar/N<sub>2</sub> gas mixture

Alice Remigy<sup>1</sup> , Salima Kasri<sup>1</sup>, Thibault Darny<sup>2</sup>, Hiba Kabbara<sup>1</sup>, Ludovic William<sup>1</sup>, Gérard Bauville<sup>2</sup>, Kristaq Gazeli<sup>2</sup> , Stéphane Pasquiers<sup>2</sup>, João Santos Sousa<sup>2</sup> , Nelson De Oliveira<sup>3</sup> , Nader Sadeghi<sup>4</sup>, Guillaume Lombardi<sup>1</sup> and Claudia Lazzaroni<sup>1,\*</sup> 

<sup>1</sup> Université Sorbonne Paris Nord, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, LSPM, CNRS, UPR 3407, F-93430 Villetaneuse, France

<sup>2</sup> Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, 91405 Orsay, France

<sup>3</sup> Synchrotron Soleil, Orme des Merisiers, St. Aubin, BP 48, CEDEX, 91192 Gif sur Yvette, France

<sup>4</sup> LTM (URA5129) and LIPhy (URA5588), Université Grenoble-Alpes and CNRS, Grenoble, France

E-mail: [claudia.lazzaroni@lspm.cnrs.fr](mailto:claudia.lazzaroni@lspm.cnrs.fr)

Received 28 July 2021, revised 9 November 2021

Accepted for publication 23 November 2021

Published 6 December 2021



CrossMark

## Abstract

A micro-hollow cathode discharge (MHCD) operated in Ar/N<sub>2</sub> gas mixture, working in the normal regime, was studied both experimentally and with a 0D (volume-averaged) model in this work. This source provides high electron densities (up to 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>) at low injected power (1 W). To understand the mechanisms leading to the production of N atoms, the densities of electrons, N atoms and argon metastable atoms (Ar\*) were monitored over a wide range of experimental conditions. Electrons, N atoms and Ar\* densities were probed by means of optical emission spectroscopy, vacuum ultra violet Fourier transform spectroscopy and tunable diode laser absorption spectroscopy, respectively. Measurements showed that using a smaller hole diameter enables to work with less injected power, while increasing the power density inside the hole and, subsequently, increasing the densities of excited species. Varying the percentage of N<sub>2</sub> in the gas mixture highlighted that, up to 80%, the density of N atoms increases although the dissociation rate drops. Looking at the processes involved in the production of N atoms with the help of the 0D model, we found that at very low N<sub>2</sub> fraction, N atoms are mostly produced through dissociative electron-ion recombination. However, adding more N<sub>2</sub> decreases drastically the electron density. The density of N atoms does not drop thanks to the contribution of Ar\* atoms, which are the main species dissociating N<sub>2</sub> between 5% and 55% of N<sub>2</sub> in the gas mixture. A reasonable agreement is found between the experiments and the model results. This study shows that, with this MHCD, it is possible to significantly modify the production of N atoms when modifying the physical parameters, making it particularly relevant for applications requiring a N atoms source, such as nitride deposition.

Keywords: optical emission spectroscopy, absorption spectroscopy, global model, Ar/N<sub>2</sub> discharge, microplasma

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

\* Author to whom any correspondence should be addressed.

## 1. Introduction

Microplasmas, defined by a micrometric scale of at least one of their dimensions, have drawn attention in recent years with applications in various fields, such as thin film deposition and nanomaterial synthesis [1–3], surface treatment [4, 5], sterilization [6, 7], lighting [8–10] and micro-propulsion [11]. Thanks to their small size, microplasmas can be generated at high pressure (up to atmospheric) with low injected power (1 W). Furthermore, they yield high power densities up to  $100 \text{ kW cm}^{-3}$  and even higher in some cases [12]. Those are significant advantages compared to conventional non-thermal plasma sources.

Micro hollow cathode discharge (MHCD) is a particular geometry of a microplasma source. It consists of an electrode-dielectric-electrode assembly that is drilled, at least partially, with a hole between a few tens and hundreds of micrometers in diameter. It was first introduced in the 1990s by Schoenbach *et al* [13, 14]. At very low discharge current ( $<0.1 \text{ mA}$ ), the DC MHCD works in the abnormal regime where the plasma is confined inside the hole. Despite the use of DC power supply, a self-pulsing regime appears at intermediate current values (typically between 0.1 and 0.5 mA) and the plasma oscillates between the interior and the exterior of the hole. The normal regime, attained at higher currents, is characterized by an expansion of the plasma on the cathodic surface. MHCDs provide high electronic densities (up to  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [15]), which is expected to yield high precursor dissociation. This would be especially suited for the production of N atoms, which are needed for many applications, among which the synthesis of novel nanomaterials [16] and large band gap nitrides such as hexagonal boron nitride (h-BN) for high power electronics [17]. To shift from the harmful nitrogen-containing precursors currently used in the industry (ammonia  $\text{NH}_3$ , borazine  $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$ ) to molecular nitrogen ( $\text{N}_2$ ), one has to overcome its high bonding energy (9.5 eV), which prevents dissociation rates higher than a few percents at low processing temperatures ( $<800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [18]. Efforts to improve the production of nitrogen atoms (N) showed that the controlled addition of argon (Ar) in the operating gas mixture enhances the dissociation of  $\text{N}_2$  [19, 20]. For the deposition of h-BN, our team opted for boron tribromide ( $\text{BBR}_3$ ) as the boron precursor [1]. It is added downstream of the MHCD and dissociated thermally.

In this paper, we have experimentally studied the production of N atoms in a MHCD working in the normal regime, in an Ar/ $\text{N}_2$  gas mixture. To obtain complete understanding of the chemistry at stake, a volume averaged (0D) model of the discharge was developed. The density of N atoms was monitored by means of two different absorption spectroscopy methods. The challenging vacuum ultra violet (VUV) spectral range of N atoms dipole transitions ( $\approx 120 \text{ nm}$ ) led us to use the state-of-the-art Fourier transform spectrometer (FTS) of the SOLEIL synchrotron. In addition, the density of argon atom metastables (Ar( $1s_5$ ), hereafter denoted as Ar\*) was monitored, by means of tunable diode laser absorption spectroscopy, since those species may lead to the dissociation of  $\text{N}_2$  through the reaction  $\text{Ar}^m + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{Ar}$  [21]. The electronic density was probed as well, using optical emission

spectroscopy (OES), to understand how the electrons (e) participate in the dissociation process.

Section 2 describes the three experimental setups as well as the 0D model employed to characterize the discharge. Section 3 discusses the influence of different experimental parameters (hole diameter, gas pressure and mixture) on the production of N atoms.

## 2. Experimental setup and description of the model

### 2.1. Plasma source

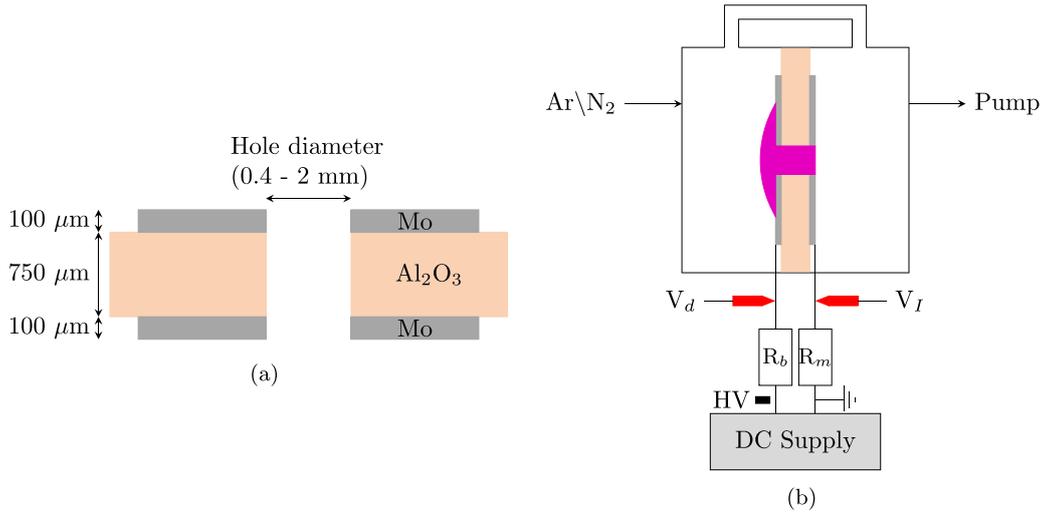
The MHCD device, schematized in figure 1(a), uses alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) as the dielectric ( $750 \text{ } \mu\text{m}$  thick), which is placed between two molybdenum electrodes ( $100 \text{ } \mu\text{m}$  thick each). The dielectric and electrodes are assembled together using an epoxy glue suited for high-temperature operation. A hole is drilled through the assembly using a marking laser. Three different hole diameters have been used in this study: 0.4, 1 and 2 mm. This MHCD device is placed in the reactor illustrated in figure 1(b), at the junction between two vacuum chambers. A gas mixture of Ar/ $\text{N}_2$ , with varying proportions of each gas, is injected in the upstream chamber (left hand side) at a constant total flow rate of 100 sccm. A pipe links the two chambers, maintaining them at the same pressure. This pressure, ranging from 30 to 90 mbar, is regulated using a pump and manual valve, pumping in the downstream chamber (right hand side).

The MHCD is then ignited using a negative DC power supply (0–1000 V). The electrode in the upstream chamber is connected to the negative high voltage of the power supply, being thus the cathode, while the anode is connected to the ground and faces the downstream chamber, as represented in figure 1(b). The electrical parameters of the discharge are monitored through two voltage probes. The first probe is located post the ballast resistor  $R_b = 480 \text{ k}\Omega$ , used to limit the discharge current, and measures the discharge voltage  $V_d$  delivered to the plasma. The second probe is used to record the voltage  $V_I$  across the  $180 \text{ } \Omega$  resistor  $R_m$ , in order to measure the discharge current  $I_d$ . Because the pair  $(V_d, I_d)$  is determined by the discharge conditions, a current  $I_d = 1 \text{ mA}$  is used as a reference, while the voltage  $V_d$  is not set by the operator and its value adapts to fit the conditions. At such discharge current, the MHCD operates in the normal regime, with continuous discharge voltage and current.

Three different optical diagnostics were used to evaluate the density of electrons, N atoms and argon metastables in the plasma, respectively, as described in sections 2.2–2.4.

### 2.2. OES: stark broadening of $H_\beta$ for electron density determination

The electron density was measured using the Stark broadening of the  $H_\beta$  line at  $\lambda_{H_\beta} = 486.135 \text{ nm}$ , which is very sensitive to this type of broadening. To observe the line, 1% of hydrogen gas was added into the gas mixture. It should be noted that, at this low percentage, hydrogen does not affect the discharge behavior, with no modification of its current–voltage characteristic.



**Figure 1.** Scheme of (a) the MHCD configuration and (b) the reactor used in the experiments.

A SOPRA Ebert-Fasti monochromator with a 2 m focal length, with a 1200 groves per mm grating, was used. It is backed by a PIMAX3-1024i (Roper Scientific) CCD camera with a  $12.8 \times 12.8 \mu\text{m}^2$  pixel size. A lens with a 30 mm focal length focuses the light emitted by the plasma into the entry slit,  $100 \mu\text{m}$  wide, of the monochromator. The  $H_\beta$  line is recorded at the third diffraction order of the grating, for which the reverse dispersion is  $60.7 \text{ pm mm}^{-1}$ , yielding to  $0.7765 \text{ pm}$  per pixel. Two filters placed before the monochromator eliminate the light from other diffraction orders of the grating. A low-pass filter, with a  $550 \text{ nm}$  cutoff wavelength, filters out the emission in the second diffraction order, and a high-pass filter, with a  $400 \text{ nm}$  cutoff wavelength, suppresses the intense emission of molecular nitrogen second positive system. To avoid the contribution of the light coming from the emission of the cathodic expansion, the monochromator is facing the anodic side. The  $H_\beta$  line profile results from different physical phenomena:

- the apparatus function ( $\Delta\lambda_I$ ) that depends on the width of the slit, the grating, the CCD and the optical aberration. In our case, the instrumental broadening induces a Gaussian profile and  $\Delta\lambda_I$  is measured to be of  $7.5 \text{ pm}$ , using an argon ionic line.
- the Doppler broadening ( $\Delta\lambda_D$ ), due to the thermal agitation of the particles, also induces a Gaussian profile and is calculated as follows [22]:

$$\Delta\lambda_D = \lambda_{H_\beta} \sqrt{8 \ln(2) \frac{k_B T_g}{c^2 M}} = 7.16 \times 10^{-7} \times \lambda_{H_\beta} \sqrt{\frac{T_g}{M}} \quad (1)$$

where  $T_g$  is the gas temperature,  $c$  the speed of light,  $M$  the mass of the hydrogen atom and  $k_B$  the Boltzmann constant. With  $T_g$  estimated to be of  $470 \text{ K}$  based on previous measurements on a similar source [23], we obtain  $\Delta\lambda_D = 7 \text{ pm}$ .

- the Van der Waals broadening ( $\Delta\lambda_{vdW}$ ) is caused by the collisions with perturbing particles with similar energy levels

as the emitting particle. It induces a Lorentzian profile and is expressed by [24, 25]:

$$\Delta\lambda_{vdW} = 6.8 \times \frac{P_{Ar}}{T_g^{0.7}} + 2.4 \times \frac{P_{N_2}}{T_g^{0.7}} \quad (2)$$

with  $P_{Ar}$  and  $P_{N_2}$  the partial pressure of Ar and  $N_2$ , respectively, in Torr and  $\Delta\lambda_{vdW}$  in pm.

- the Stark broadening ( $\Delta\lambda_{Stark}$ ) is due to the interaction between the emitting atoms, ions and free electrons in the plasma, through the electric fields generated by these particles and it is expressed by [22]:

$$\Delta\lambda_{Stark} = 4.7333 \times 200 \left( \frac{n_e}{10^{22}} \right)^{1/1.49} \quad (3)$$

with  $n_e$  in  $\text{m}^{-3}$  and  $\Delta\lambda_{Stark}$  in pm. The convolution of the above-described contributions leads to a Voigt profile of width  $\Delta\lambda_{exp}$ , which is measured experimentally. Figure 2 shows a typical  $H_\beta$  line profile recorded and the associated Voigt fit used to determine  $\Delta\lambda_{exp}$ .

Subsequently, the value of the Stark broadening is calculated as follows [26]:

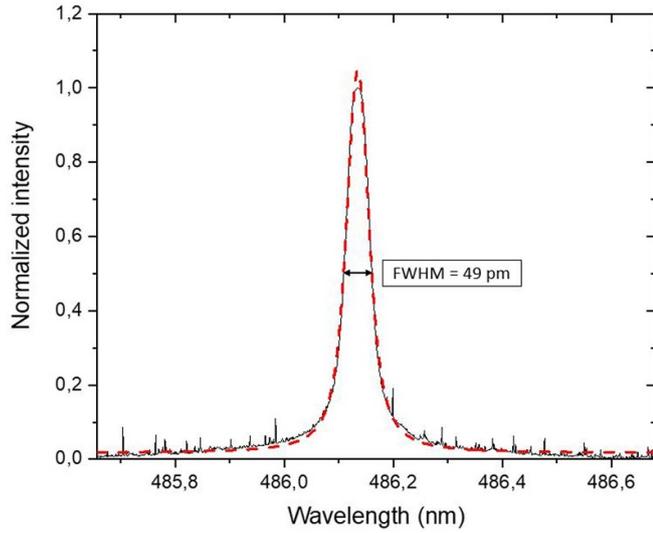
$$\Delta\lambda_{Stark} = \left( \Delta\lambda_{exp}^{1.4} - \Delta\lambda_{DI}^{1.4} \right)^{1/1.4} - \Delta\lambda_{vdW} \quad \text{with} \quad \Delta\lambda_{DI} = \sqrt{\Delta\lambda_I^2 + \Delta\lambda_D^2} \quad (4)$$

The electron density is then linked to the Stark broadening  $\Delta\lambda_{Stark}$  (in pm) through:

$$n_e = 10^{22} \times \left( \frac{\Delta\lambda_{Stark}}{4.7333 \times 200} \right)^{1.49} \text{ m}^{-3}. \quad (5)$$

### 2.3. Fourier transform spectrometry vacuum ultra-violet absorption for N atom density determination

The N atom density determination was carried out with the VUV high-resolution FTS of the DESIRS (Dichroïsme



**Figure 2.** Normalized  $H_\beta$  emission line spectrum (solid black) and corresponding Voigt fit (red dashed). Plasma conditions: hole diameter = 0.4 mm,  $P = 50$  mbar, 0%  $N_2$ ,  $I_d = 1$  mA.

Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron) beamline at the SOLEIL synchrotron facility. The microplasma reactor was placed in the sample environment chamber of the FTS branch. The usual borosilicate windows were replaced with  $MgF_2$  windows, transparent in the near VUV spectral range. The VUV Fourier transform spectroscopy (VUV FTS) setup is described in details in [27, 28]. This spectrometer covers the full VUV range down to 40 nm and allows for a very high spectral resolution to be achieved. It records the photo-absorption spectra over the full range, with a resolving power  $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$  up to  $1 \times 10^6$ .

The N atom density is probed using the transition between the ground state ( $2p^3 \ ^4S_{3/2}$ ) and the triplet state ( $3s \ ^4P_{1/2,3/2,5/2}$ ) around 120 nm. The spectrometer yields the full convoluted transmission spectrum  $T_C(\sigma')$  (with  $\sigma'$  the wavenumber in  $cm^{-1}$ ):

$$T_C(\sigma') = T_0(\sigma') [\Phi_I(\sigma' - \sigma) * T(\sigma)] \quad (6)$$

where  $T_0(\sigma')$  is the transmission spectrum without absorbent,  $\Phi_I(\sigma' - \sigma)$  the instrumental profile and  $T(\sigma)$  the actual absorption spectrum of the sample. In the case of this spectrometer, the instrumental function is a sinc function  $\Phi_I(\sigma' - \sigma) = \frac{\sin(\pi(\sigma' - \sigma))}{\pi(\sigma' - \sigma)}$ , with a full width at half maximum (FWHM)  $\Delta_I$  that is proportional to the sampling interval  $\delta\sigma'$ . In our case,  $\Delta_I = 0.53 \text{ cm}^{-1}$ . The raw data  $T_C(\sigma')$  are first normalized to the baseline  $T_0(\sigma')$  and deconvoluted from  $\Phi_I(\sigma' - \sigma)$  to obtain the transmission spectrum, which, according to Beer–Lambert law, is equal to:

$$T(\sigma) = \exp[-\text{Abs}(\sigma)] = \exp[-k(\sigma).l_{\text{abs}}(N)] \quad (7)$$

with  $\text{Abs}(\sigma)$  the absorbance,  $l_{\text{abs}}(N)$  the absorption length for the  $N$  atoms considered here and  $k(\sigma)$  the absorption coefficient. For a single line, between an upper level  $u$  and a lower level  $l$ , with a central transition wavenumber  $\sigma_{ul}$ ,  $k(\sigma)$  is given by [29]:

$$\begin{aligned} k(\sigma) &= k_0 \Phi(\sigma) \left( N_l - \frac{g_l}{g_u} N_u \right) \\ &= \frac{g_u}{g_l} \frac{1}{8\pi c \sigma_{ul}^2} A_{ul} \Phi(\sigma) \left( N_l - \frac{g_l}{g_u} N_u \right) \end{aligned} \quad (8)$$

with  $g_u$  and  $g_l$  the statistical weights of the upper and lower levels,  $N_u$  and  $N_l$  the corresponding population densities,  $c$  the speed of light,  $A_{ul}$  the Einstein coefficient of the transition and  $\Phi(\sigma)$  the normalized line profile. Because the gas temperature  $T_g$ , estimated to be of 470 K (0.05 eV), is much lower than the energy of the transition (10 eV), we can consider that  $N_u \ll N_l$ , which thus yields:

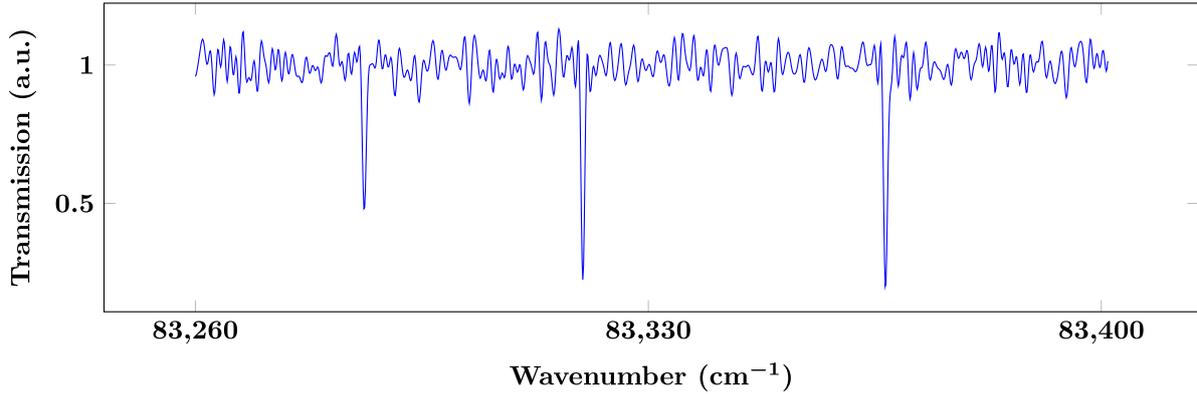
$$\text{Abs}(\sigma) = \frac{g_u}{g_l} \frac{1}{8\pi c \sigma_{ul}^2} A_{ul} \Phi(\sigma) N_l.l_{\text{abs}}(N). \quad (9)$$

In the general case, the line profile  $\Phi(\sigma)$  is a Voigt profile, i.e. the convolution of a Gaussian and a Lorentzian line profiles. The latter is related to the species lifetime and includes the pressure broadening (estimated to be of  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  in our conditions). The former reflects the thermal motion of the absorbent atoms, of mass  $M = 14$ , with a Doppler FWHM  $\Delta\sigma_D = \sigma_{ul} \sqrt{8 \ln(2) k_B T_g / M c^2} = 0.35 \text{ cm}^{-1}$  at  $T_g = 470 \text{ K}$ , assumed to be equal to the gas temperature because of the high collision rate.

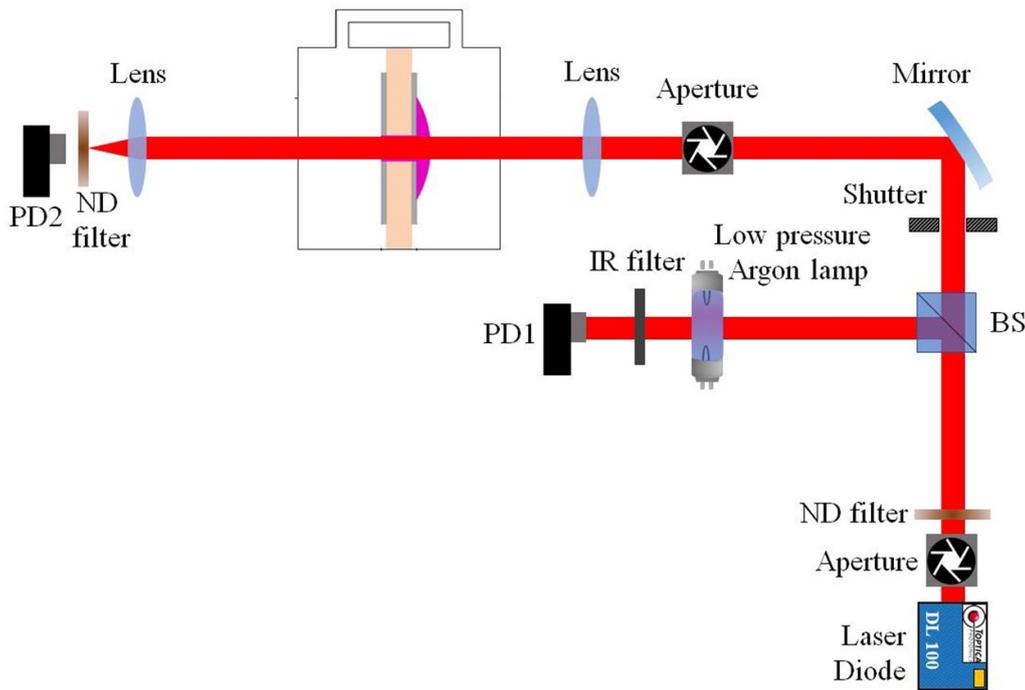
Figure 3 shows the normalized, non deconvoluted transmission spectrum of the three transitions from the ground state of nitrogen ( $2p^3 \ ^4S_{3/2}$ ) to the triplet state ( $3s \ ^4P_{1/2,3/2,5/2}$ ), for the case of a 1 mm diameter hole, a gas mixture of 80% Ar and 20%  $N_2$ , a pressure of 30 mbar and a discharge current of 1 mA. Each line is individually fitted with a convolution of a sinc function and a Voigt profile, with fixed values for the instrumental function FWHM  $\Delta_I$  and the Doppler broadening  $\Delta\sigma_D$ . In all of our experimental conditions, grazing the cathodic side, with percentages of  $N_2$  as low as 1%, we faced a saturation of the absorption line. The line fitting was done only on the non-saturated wings of the Voigt profile, allowing us to still obtain a measurement but with less precision. Fitting each line individually grants us with a mean value and a standard error. The error on the column density  $N_l.l_{\text{abs}}(N)$ , which is due to the signal-to-noise ratio obtained in each condition, can reach up to 20%, depending on the experimental conditions. This measurement is not affected by the reproducibility of the discharge since only one set of measurements has been performed, due to time constraints.

#### 2.4. Tunable diode laser absorption spectroscopy for $Ar^*$ density determination

The determination of the  $Ar^*$  density was carried out with an experimental setup based on that previously reported in [30] and illustrated in figure 4. The transition probed is the one at 811.531 nm between the metastable states ( $4s \ ^3P_2$ ) and ( $4p \ ^3D_3$ ) (transition referred as ( $1s_5 \rightarrow 2p_9$ ) in Paschen's notation), using the commercial diode laser Toptica DL 100 DFB-L. The wavelength of the laser is adjusted between 811.501 and 811.561 nm to scan the entire line profile. This is done by modifying the operating current of the laser. The laser



**Figure 3.** Normalized, non deconvoluted, transmission spectrum of the  $N(2p^3 \ ^4S_{3/2} \rightarrow 3s \ ^4P_J)$  triplet transition. Plasma conditions: hole diameter = 1 mm, grazing the anodic side,  $P = 30$  mbar, 20%  $N_2$ ,  $I_d = 1$  mA.



**Figure 4.** Experimental setup used for the determination of the  $Ar^*$  density. PD = photodiode, ND filter = neutral density filter, IR filter = infra-red filter, BS = beam splitter.

beam passes through an aperture and a neutral optical density (ND filter in figure 4) to sufficiently attenuate its intensity and avoid any saturation of the optical transition. The beam is then divided in two parts with a beam splitter: the first part passes through a low-pressure argon lamp used as a reference for the determination of the central wavelength of the transition, and the second part goes through the microplasma source. The beam probing the plasma is shaped by the aperture put before the reactor. Hence, the laser spot probing the medium is circular with a 1 mm diameter. After passing through the plasma, the laser beam is focused with a lens into a photodiode (PD2).

To record the absorbance of the plasma as a function of the laser wavelength, four signals are recorded for each plasma condition: the transmission  $T$  (laser ON, plasma ON), the plasma emission  $P$  (laser OFF, plasma ON), the laser emission  $L$  (laser ON, plasma OFF) and the background noise  $B$  (laser

OFF, plasma OFF). The absorbance ( $Abs$ ) is then calculated as follows:

$$Abs(\lambda) = -\frac{T(\lambda) - P(\lambda)}{L(\lambda) - B(\lambda)}. \quad (10)$$

As seen previously in section 2.3, the absorbance is related to the population density of the lower level through equation (9). However, instead of fitting the line profile, we directly used the integral of the absorbance:

$$N_l = \frac{g_l}{g_u} \frac{8\pi}{\lambda_{ul}^2} \frac{1}{A_{ul} I_{abs}(Ar^*)} \int Abs(\nu) d\nu \quad (11)$$

with  $\nu$  the frequency,  $\lambda_{ul}$  the central wavelength of the line and given that the integral of the normalized line profile  $\int \Phi(\nu) d\nu = 1$ . This allows us to make no assumption on the

shape of the line profile. Each experience was repeated at least three times, yielding a standard deviation on the column density  $N_l I_{\text{abs}}(\text{Ar}^*)$  between 20% and 50%, depending on the experimental conditions. The error increases with the percentage of  $\text{N}_2$  in the discharge since the density of  $\text{Ar}^*$  decreases and, consequently, the signal-to-noise ratio decreases as well. The reproducibility of the discharge from day to day is another source of error for this diagnostic.

## 2.5. 0D model

The experimental results obtained have been compared to those given by a 0D model of the discharge, yielding the volume averaged densities of species (including electrons), reaction rates and electron temperature. The model is based on a previous one [31, 32], upgraded with an adapted chemistry to study the  $\text{Ar}/\text{N}_2$  gas mixture. 14 species are taken into consideration: ground-state argon atoms  $\text{Ar}$ , argon positive ions  $\text{Ar}^+$ , argon molecular ions  $\text{Ar}_2^+$ , metastable argon atoms  $\text{Ar}^m$ , resonant argon atoms  $\text{Ar}^r$ , excited argon atoms in the 4p state  $\text{Ar}^{4p}$ , ground-state molecular nitrogen  $\text{N}_2$ , electronically excited  $\text{N}_2$  molecules ( $\text{N}_2(\text{A})(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $\text{N}_2(\text{B})(B^3\Pi_g)$  and  $\text{N}_2(\text{C})(C^3\Pi_u)$ ), nitrogen atoms  $\text{N}$ , the positive nitrogen ions  $\text{N}_2^+$  and  $\text{N}_4^+$ , and the electrons  $e$ . The  $\text{Ar}^r$  includes the two resonant states  $^1\text{P}_1$  and  $^3\text{P}_1$ , while the  $\text{Ar}^m$  state includes both the  $^3\text{P}_2$  ( $1s_5$  in Paschen's notation) and the  $^3\text{P}_0$  ( $1s_3$  in Paschen's notation). We bring to the reader's attention that our absorption spectroscopy measurements relate to the density of metastable argon in the  $^3\text{P}_2$  ( $1s_5$ ) only. In the literature, the density ratio between the  $1s_5$  and  $1s_3$  states have been measured and found between 6.25 and 8.9 [33, 34], which gives an idea of the expected discrepancy between the experimental and the model results. On the basis of previous works [21, 23, 31, 35–44] in similar gas mixtures, we are considering 69 reactions in the plasma volume, gathered in table 1.

In addition to the reactions listed in table 1, the ions and excited neutral species are also lost at the surfaces. For neutral species  $x$ , the diffusion flux rate to the surface is given by:

$$K_x = \left( \frac{\Lambda^2}{D_x} + \frac{2V(2 - \gamma_x)}{\gamma_x S v_x} \right)^{-1} \quad (12)$$

with  $\Lambda = [(\pi/L)^2 + (2.405/R)^2]^{-1/2}$  the effective diffusion length,  $V/S$  the volume to surface ratio of the discharge,  $\gamma_x$  the recombination coefficient and  $v_x = (8k_B T_g / \pi m_x)^{1/2}$  the neutral atom mean velocity, where  $m_x$  is the neutral atom mass.  $D_x$  is the diffusion coefficient and it is inversely proportional to the pressure, such that at pressure  $P$ , temperature  $T_g$ ,  $D_x(P, T_g) = D_x(\text{atm. pressure}, 300 \text{ K}) \times 1013/P \times (T_g/300)^{1.5}$ . Ion losses at the surface are described with the ion flux for a positive ion  $i$  expressed as follows:

$$\Gamma_i = h_{Ri} u_{Bi} n_i \quad (13)$$

with  $u_{Bi} = (eT_e/m_i)^{0.5}$  the Bohm velocity, where  $e$  is the elementary charge,  $T_e$  the electronic temperature and  $m_i$  the mass of ion  $i$ .  $h_{Ri}$  is the edge-to-center density ratio calculated by:

$$h_{Ri} = \frac{\chi_{01} J_1(\chi_{01})}{Ru_{Bi}} D_{ai} = \frac{\chi_{01} J_1(\chi_{01})}{Ru_{Bi}} \frac{k_B T_i}{m_i \nu_i} \left( 1 + \frac{T_e}{T_i} \right) \quad (14)$$

where  $\chi_{01} = 2.405$  is the first zero of the Bessel function  $J_0$ ,  $J_1(\chi_{01}) = 0.52$ ,  $D_{ai}$  the ambipolar diffusion coefficient,  $T_i$  the ion temperature equal to the gas temperature and  $\nu_i$  the collision frequency. We use  $\nu_i = n_g \sigma_i \bar{v}_i$  with  $\sigma_i = 10^{-18} \text{ m}^2$  and  $\bar{v}_i = (8k_B T_i / \pi m_i)^{1/2}$ . All of the surface reactions considered and relevant parameters can be found in table 2. For every condition in the model, we use  $T_g = 470 \text{ K}$ , based on previous work [23].

The electron energy balance equation is:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{3}{2} n_e k_B T_e \right) = P_{\text{abs}} - P_{\text{loss}} \quad (15)$$

with  $P_{\text{abs}}$  the absorbed power by the electrons and  $P_{\text{loss}}$  the dissipated power by the electrons.

The expression of the absorbed power by the electrons is [39]:

$$P_{\text{abs}} = \frac{A}{S_C} (1 - \kappa) V_d \times I_d \quad (16)$$

with  $A$  the inner surface of the cathodic region ( $A = 2\pi R L_{\text{cath}}$  with  $R$  the radius of the hole and  $L_{\text{cath}}$  the cathode thickness),  $S_C$  the surface through which the discharge current flows and  $\kappa$  the fraction of the power dissipated by ions accelerated in the cathode sheath. The ratio  $A/S_C$  and  $\kappa$  are taken equal to 0.5 and 0.75, respectively, in our conditions.

Concerning the dissipated power by the electrons, we have used the formulation of the collisional energy loss proposed by Thorsteinsson and Gudmundsson [46], which includes the losses related to vibrational levels of nitrogen molecules and higher electronic levels of nitrogen atoms and molecules. The evolution of the collisional loss as a function of the electron temperature given in [46, 47] has been calculated assuming a Maxwellian electron energy distribution.

## 2.6. Probed areas and absorption lengths

In this section, we summarize the information gathered about the discharge through the different diagnostics and the 0D model. Figure 5 shows a scheme of the diagnostics performed, with the visible plasma delimited by the black dashed line. The 0D model computes the volume-averaged density of species over the cathodic area, delimited with the blue dashed line (in volume, it is a cylinder with the same diameter as the hole and the height of the cathode). This is the plasma region where most of the electric power is deposited [31] and, thus, where the densities are expected to be the highest.

The TDLAS measurements give the  $\text{Ar}^*$  column density along the axis of the hole.  $\text{Ar}$  metastables are mainly created in the cathodic region (see blue dashed line in figure 5) by excitation by the energetic electrons, which are localized in this region, and are lost at the surface. Their concentration is, thus, localized in this region and, therefore, the absorption length has been estimated to be comparable to the hole radius (for example,  $I_{\text{abs}}(\text{Ar}^*) = 200 \mu\text{m}$  for a hole diameter of  $400 \mu\text{m}$ ).

**Table 1.** Reactions and corresponding reaction rates used in the 0D model.  $T_e$  is the electronic temperature in eV,  $T_e$  (K) the electronic temperature in K. The gas temperature  $T_g$  is expressed in K as well. The reaction rates are in  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$  for two-body reactions, in  $\text{m}^6 \text{s}^{-1}$  for three-body reactions and in  $\text{s}^{-1}$  for radiative decay.

n	Reaction	Reaction rate	Reference
Electron impact ionization			
R1	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + e + e$	$2.34 \times 10^{-14} \times T_e^{0.59} \times \exp(-17.44/T_e)$	[35]
R2	$e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}^+ + e + e$	$6.8 \times 10^{-15} \times T_e^{0.67} \times \exp(-4.2/T_e)$	[35]
R3	$e + \text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^+ + e + e$	$1.8 \times 10^{-13} \times T_e^{0.61} \times \exp(-2.61/T_e)$	[35]
R4	$e + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + e + e$	$1.34 \times 10^{-14} \times T_e^{0.7224} \times \exp(-22.38/T_e)$	[36]
Electron impact excitation and de-excitation			
R5	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^m + e$	$5 \times 10^{-15} \times \exp(-12.64/T_e) + 1.4 \times 10^{-15} \times \exp(-12.42/T_e)$	[35]
R6	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^r + e$	$1.9 \times 10^{-15} \times \exp(-12.6/T_e) + 2.7 \times 10^{-16} \times \exp(-12.14/T_e)$	[35]
R7	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$	$2.1 \times 10^{-14} \times \exp(-13.13/T_e)$	[35]
R8	$e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar} + e$	$4.3 \times 10^{-16} \times T_e^{0.74}$	[35]
R9	$e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}^r + e$	$3.7 \times 10^{-13}$	[35]
R10	$e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$	$8.9 \times 10^{-13} \times T_e^{0.51} \times \exp(-1.59/T_e)$	[35]
R11	$e + \text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar} + e$	$4.3 \times 10^{-16} \times T_e^{0.74}$	[35]
R12	$e + \text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar}^m + e$	$9.1 \times 10^{-13}$	[35]
R13	$e + \text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$	$8.9 \times 10^{-13} \times T_e^{0.51} \times \exp(-1.59/T_e)$	[35]
R14	$e + \text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^r + e$	$3 \times 10^{-13} \times T_e^{0.51}$	[35]
R15	$e + \text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^m + e$	$3 \times 10^{-13} \times T_e^{0.51}$	[35]
R16	$e + \text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar} + e$	$3.9 \times 10^{-16} \times T_e^{0.71}$	[35]
R17	$e + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}^m$	$5.95 \times 10^{-17} \times T_e^{0.5}$	[35]
R18	$e + e + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}^m + e$	$5.6 \times 10^{-39} \times T_e^{-4.5}$	[23]
R19	$e + \text{Ar}_2^+ \rightarrow \text{Ar}^m + \text{Ar}$	$5.4 \times 10^{-14} \times T_e^{-2/3}$	[31]
R20	$e + e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}_2 + e$	$5.651 \times 10^{-39} \times T_e(\text{K})^{-0.8}$	[37]
R21	$e + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + e$	$1.959 \times 10^{-12} \times T_e(\text{K})^{-0.7} \times \exp(-1.132 \times 10^5/T_e(\text{K}))$	[37]
R22	$e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}_2$	$4.8 \times 10^{-13} \times T_e(\text{K})^{-0.5}$	[38]
Ion molecule reactions			
R23	$\text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$	$2.5 \times 10^{-43}$	[23]
Neutral reactions: Penning ionization			
R24	$\text{Ar}^m + \text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+ + e$	$2.1 \times 10^{-15}$	[35]
R25	$\text{Ar}^{4p} + \text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+ + e$	$5 \times 10^{-16}$	[35]
R26	$\text{Ar}^m + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+ + e$	$6.4 \times 10^{-16}$	[35]
Neutral reactions			
R27	$\text{Ar} + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}$	$2.1 \times 10^{-21}$	[35]
R28	$\text{Ar}^m + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{Ar}$	$3.6 \times 10^{-17}$	[21]
R29	$\text{Ar}^r + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{Ar}$	$3.6 \times 10^{-17}$	[21]
Dissociative recombination			
R30	$e + e + \text{N}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2 + e$	$5.651 \times 10^{-39} \times T_e(\text{K})^{-0.8}$	[37]
R31	$e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N} + \text{N}$	$4.8 \times 10^{-13} \times (T_e(\text{K})/300)^{0.5}$	[21]
R32	$e + \text{N}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$	$2 \times 10^{-12} \times (T_e(\text{K})/300)^{0.5}$	[21]
Ion neutral reactions			
R33	$\text{Ar}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{Ar}$	$4.45 \times 10^{-16}$	[21]
R34	$\text{Ar} + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{Ar}^+$	$2.81 \times 10^{-16}$	[21]
R35	$\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{Ar}$	$8.9 \times 10^{-42} \times (T_g/300)^{-1.54}$	[36]
R36	$\text{N}_4^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2$	$2.1 \times 10^{-22} \times (T_g/121)^{-1.54}$	[21]
R37	$\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{N}_2$	$6.8 \times 10^{-41} \times (T_g/300)^{1.64}$	[21]
R38	$\text{N}_4^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2$	$1 \times 10^{-17}$	[21]
Radiation			
R39	$\text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar}$	$1.77 \times 10^6$	[39]
R40	$\text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^m$	$1.5 \times 10^7$	[35]
R41	$\text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^r$	$1.5 \times 10^7$	[35]

(Continued.)

**Table 1.** (Continued.)

n	Reaction	Reaction rate	Reference
Electronically excited states of N <sub>2</sub> reactions			
R42	N + N + N <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> (A) + N <sub>2</sub>	1.7 × 10 <sup>-45</sup>	[40]
R43	N + N + N → N <sub>2</sub> (A) + N	1 × 10 <sup>-44</sup>	[40]
R44	N + N + N <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> (B) + N <sub>2</sub>	2.4 × 10 <sup>-45</sup>	[40]
R45	N + N + N → N <sub>2</sub> (B) + N	1.4 × 10 <sup>-44</sup>	[40]
R46	N <sub>2</sub> (A) + N → N <sub>2</sub> + N	2 × 10 <sup>-18</sup>	[40]
R47	N <sub>2</sub> (A) + N <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	3 × 10 <sup>-22</sup>	[40]
R48	N <sub>2</sub> (A) + N <sub>2</sub> (A) → N <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> (C)	1.5 × 10 <sup>-16</sup>	[40]
R49	N <sub>2</sub> (A) + N <sub>2</sub> (A) → N <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> (B)	3 × 10 <sup>-16</sup>	[40]
R50	N <sub>2</sub> (B) + N <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	3 × 10 <sup>-17</sup>	[40]
R51	N <sub>2</sub> (B) + N <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> (A) + N <sub>2</sub>	5 × 10 <sup>-17</sup>	[41]
R52	N <sub>2</sub> (B) → N <sub>2</sub> (A)	1.5 × 10 <sup>5</sup>	[41]
R53	N <sub>2</sub> (C) → N <sub>2</sub> (B)	3 × 10 <sup>7</sup>	[41]
R54	N <sub>2</sub> (C) + N <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> (B) + N <sub>2</sub>	3 × 10 <sup>-17</sup>	[41]
R55	N <sub>2</sub> (C) + N <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> (A) + N <sub>2</sub>	1.1 × 10 <sup>-17</sup>	[41]
R56	N <sub>2</sub> + Ar <sup>m</sup> → N <sub>2</sub> (C) + Ar	3.6 × 10 <sup>-17</sup>	[42]
R57	N <sub>2</sub> (A) + N <sub>2</sub> (A) → N <sub>4</sub> <sup>+</sup> + e	1 × 10 <sup>-19</sup>	[43]
R58	N <sub>2</sub> (A) + N <sub>2</sub> (A) → N <sub>2</sub> + N + N	3 × 10 <sup>-17</sup>	[43]
R59	N <sub>2</sub> (A) → N <sub>2</sub>	5 × 10 <sup>-1</sup>	[43]
R60	N <sub>2</sub> (B) + Ar → N <sub>2</sub> (A) + Ar	3 × 10 <sup>-19</sup>	[43]
R61	N <sub>2</sub> + Ar <sup>r</sup> → N <sub>2</sub> (C) + Ar	3.6 × 10 <sup>-17</sup>	[43]
R62	N <sub>2</sub> (C) + Ar → N <sub>2</sub> (B) + Ar	8 × 10 <sup>-19</sup>	[44]
R63	N <sub>2</sub> (A) + N <sub>2</sub> (A) → N <sub>2</sub> (A) + N <sub>2</sub> (B)	4 × 10 <sup>-17</sup>	[44]
R64	N <sub>2</sub> (A) + N <sub>2</sub> (A) → N <sub>2</sub> (A) + N <sub>2</sub> (C)	1.5 × 10 <sup>-17</sup>	[44]
R65	N <sub>2</sub> (C) + e → N <sub>2</sub> (B) + e	1.5 × 10 <sup>-17</sup>	[44]
R66	N <sub>2</sub> (B) + e → N <sub>2</sub> (A) + e	2 × 10 <sup>-18</sup>	[44]
R67	N <sub>2</sub> (A) + e → N <sub>2</sub> + e	2 × 10 <sup>-18</sup>	[44]
R68	N <sub>2</sub> + e → N <sub>2</sub> (B) + e	3 × 10 <sup>-16</sup>	[44]
R69	N <sub>2</sub> + e → N <sub>2</sub> (C) + e	3 × 10 <sup>-16</sup>	[44]

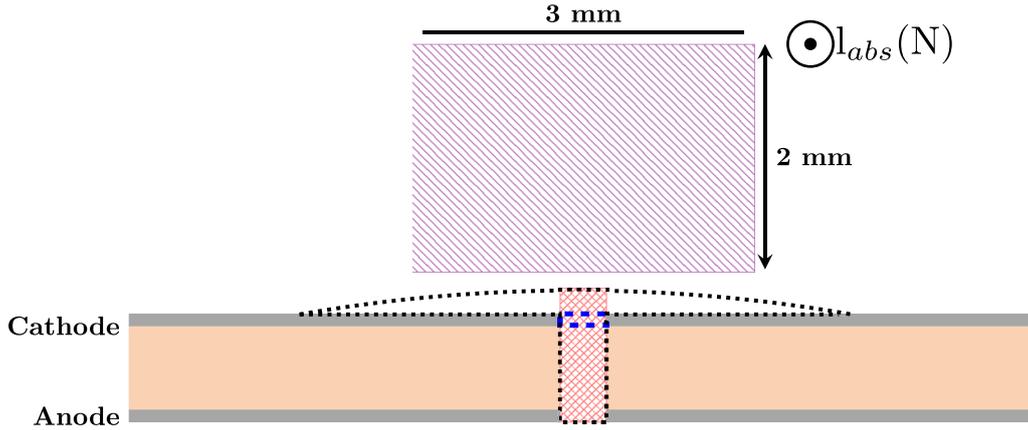
**Table 2.** Surface reactions and corresponding diffusion coefficients and reaction probabilities used in the 0D model.

n	Reaction	D (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	γ	Reference
R70	Ar <sup>+</sup> → Ar			[45]
R71	Ar <sub>2</sub> <sup>+</sup> → Ar + Ar			[45]
R72	N <sub>2</sub> <sup>+</sup> → N <sub>2</sub>			[45]
R73	N <sub>4</sub> <sup>+</sup> → N <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>			[45]
R74	N → ½N <sub>2</sub>	9.41 × 10 <sup>-5</sup>	0.1	[46]
R75	N <sub>2</sub> (A) → N <sub>2</sub>	5.47 × 10 <sup>-5</sup>	1	[43]
R76	N <sub>2</sub> (B) → N <sub>2</sub>	5.47 × 10 <sup>-5</sup>	1	[43]
R77	N <sub>2</sub> (C) → N <sub>2</sub>	5.47 × 10 <sup>-5</sup>	1	[43]
R78	Ar <sup>m</sup> → Ar	1.09 × 10 <sup>-5</sup>	1	[45]
R79	Ar <sup>r</sup> → Ar	1.09 × 10 <sup>-5</sup>	1	[45]
R80	Ar <sup>4p</sup> → Ar	1.09 × 10 <sup>-5</sup>	1	[45]

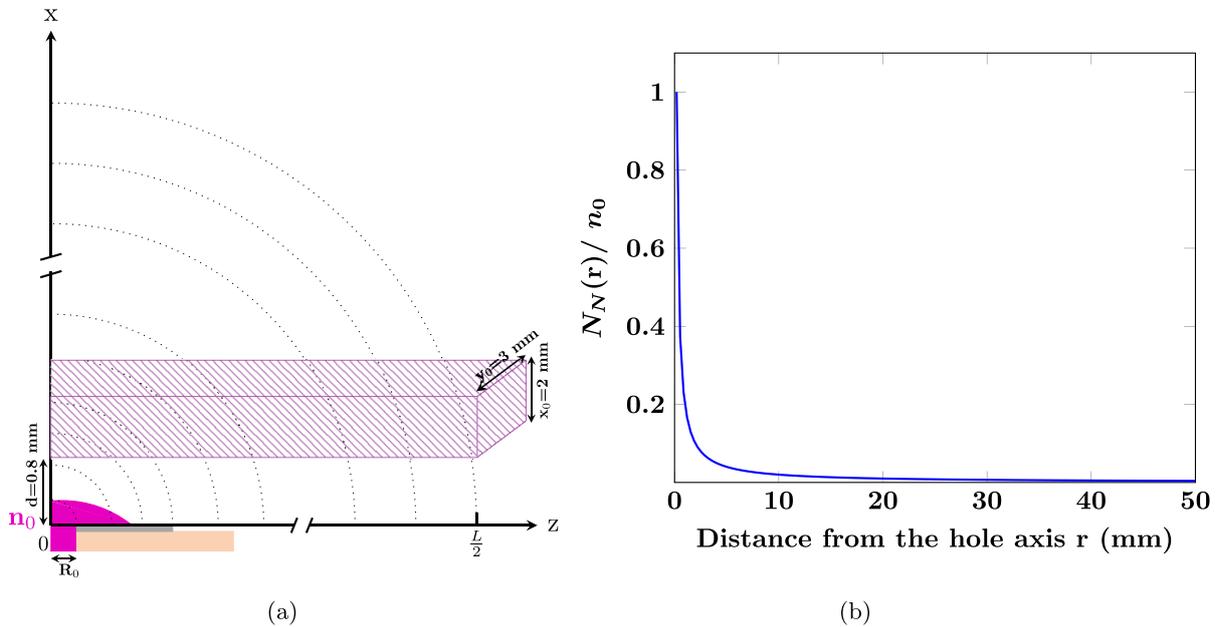
In what regards the OES, the light collected comes from the red crosshatched area. Hence, the electron density measured is the average density in this area.

The purple hatched rectangle shows the area over which the VUV FTS diagnostic probes for the N atom density. The VUV beam spot is a 2 by 3 mm rectangle, represented as plane in figure 5. The effective length of the volume probed by the laser spot is  $l_{\text{abs}}(\text{N})$ , and has been estimated using a simple diffusion model. Indeed, in the Ar/N<sub>2</sub> gas mixture, the N atoms losses in the volume can only occur through three-body collisions

with N<sub>2</sub> molecules and Ar atoms with reaction coefficients of, respectively,  $k_{\text{N}_2} = 8.27 \times 10^{-34} \times \exp(500/T_g(K)) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  and  $k_{\text{Ar}} = 0.05 \times k_{\text{N}_2}$  [21]. In our conditions, this results in a lifetime of about a minute and can be neglected. We, thus, resolve the diffusion equation, with no loss in the volume. The considered configuration is illustrated in figure 6(a) where half of the reactor is represented. The total radius of the reactor is 50 mm (L/2). The N atoms diffuse in the three dimensions, from the sphere of radius  $R_0$  (i.e. the radius of the hole) where the density is assumed uniform and equal to  $n_0$ . The diffusion



**Figure 5.** Scheme of the areas probed by the different diagnostics, at scale, for a 0.4 mm diameter hole. The dotted black line shows the limits of the visible plasma. The blue dashed line shows the volume considered in the model. The red crosshatched area is the one over which the average electron density is measured, while the purple hatched area is the one probed by the VUV FTS (N atom density).



**Figure 6.** (a) Schema of the diffusion of N atoms in the reactor. Half the cathodic chamber is represented. The hatched area represents the path of the VUV FTS laser beam. Geometric parameters used for the evaluation of  $l_{abs}(N)$  are represented. (b) N atoms density as a function of the distance from the hole axis, as calculated by the spherical diffusion model.

equation in spherical coordinates, in the stationary regime, is then written as:

$$\Gamma(r) = -D \frac{\partial n(r)}{\partial r} \quad (17)$$

where  $\Gamma$  and  $n$  are the flux and the density of N atoms, respectively, and  $D$  is the diffusion coefficient (given in table 2).

The conservation equation for N atoms, when the recombination in the volume is neglected, can be expressed as follows:

$$\text{div} \vec{\Gamma} = 0. \quad (18)$$

Normalizing by  $\Gamma_0 = \frac{n_0 D}{R_0}$  the flux at  $r = R_0$  and solving the equation yields the following expression for the N atoms density as a function of the radial position  $r$ :

$$n(r) = \frac{R_0 n_0}{r} \quad (19)$$

which gives in cartesian coordinates:

$$n(x, y, z) = \frac{R_0 n_0}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (20)$$

The profile of the N atoms density found is plotted in figure 6(b). In order to determine the effective absorption length  $l_{abs}(N)$ , this density profile has to be integrated on the volume probed by the laser. For a given wavelength  $\sigma$ , the absorbance signal gathered by the FTS technique is:

$$\begin{aligned}
\text{Abs}(\sigma) &= \frac{k(\sigma)}{x_0 y_0} \int_d^{d+x_0} \int_{-\frac{y_0}{2}}^{\frac{y_0}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} n(x, y, z) dx dy dz \\
&= k(\sigma) n_0 \frac{R_0}{x_0 y_0} \int_d^{d+x_0} \int_{-\frac{y_0}{2}}^{\frac{y_0}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} dx dy dz \\
&= k(\sigma) n_0 l_{\text{abs}}(N)
\end{aligned} \tag{21}$$

where  $x_0 = 2$  mm,  $y_0 = 3$  mm and  $L = 50$  mm are the dimensions of the volume probed by the laser beam and  $d$  the distance between the edge of the hole and the laser beam, as defined in figure 6(a). The effective absorption length  $l_{\text{abs}}(N)$  is then obtained by integrating numerically the triple integral and we get the following results for the three different hole radius considered in this study:

$$\begin{aligned}
l_{\text{abs}}(N) &= 1.58 \text{ mm for } R_0 = 0.2 \text{ mm} \\
&= 3.95 \text{ mm for } R_0 = 0.5 \text{ mm} \\
&= 7.90 \text{ mm for } R_0 = 1 \text{ mm.}
\end{aligned} \tag{22}$$

Using these values in equation (9), it yields  $n_0$ , the  $N$  atoms density at the frontier with the visible plasma, close to the area considered in the model.

### 3. Results and discussion

As a reminder, in this study, the discharge current was maintained at 1 mA for every condition and the gas temperature was assumed to be at  $T_g = 470$  K. The range of parameters covered for the measurement of the density of  $\text{Ar}^*$ ,  $e$  and  $N$  may differ due to the time and diagnostic constraints. The input data of the model ( $V_d$ ,  $I_d$ ,  $P$ , % $\text{N}_2$ , Hole diameter) are those gathered experimentally.

#### 3.1. Effect of the hole diameter

The first parameter studied was the hole diameter. Figure 7 shows the evolution of the  $N$  atom and  $\text{Ar}^*$  densities, as a function of the hole diameter. The densities show a clear decrease when the hole diameter increases. At 0%  $\text{N}_2$ , the corresponding discharge voltage  $V_d$  remains constant independently of the hole diameter, around 250 V. At 1%  $\text{N}_2$ , however, the discharge voltage increases with the hole diameter, from 700 V at 0.4 mm to 800 V at 2 mm, following the Paschen curve, and, thus, showing that the chemistry of the plasma changes drastically, even with very few  $\text{N}_2$  admixed, as it is well documented in the literature [21, 33, 48]. The discharge power ( $I_d \times V_d$ ) increases thus slightly with the hole diameter. However, the corresponding power density ( $(I_d \times V_d)/V$ ,  $V$  being the volume of the hole) inside the holes, plotted in figure 7 in blue squares, decreases. This leads to a less energetic plasma and lower excited species densities, explaining the trends observed in figure 7 for  $\text{Ar}^*$  and  $N$  atoms. In this study, the electron density has not been measured as a function of the hole diameter. Nonetheless, the decrease of the electron density with the increase of the hole diameter has been previously reported.

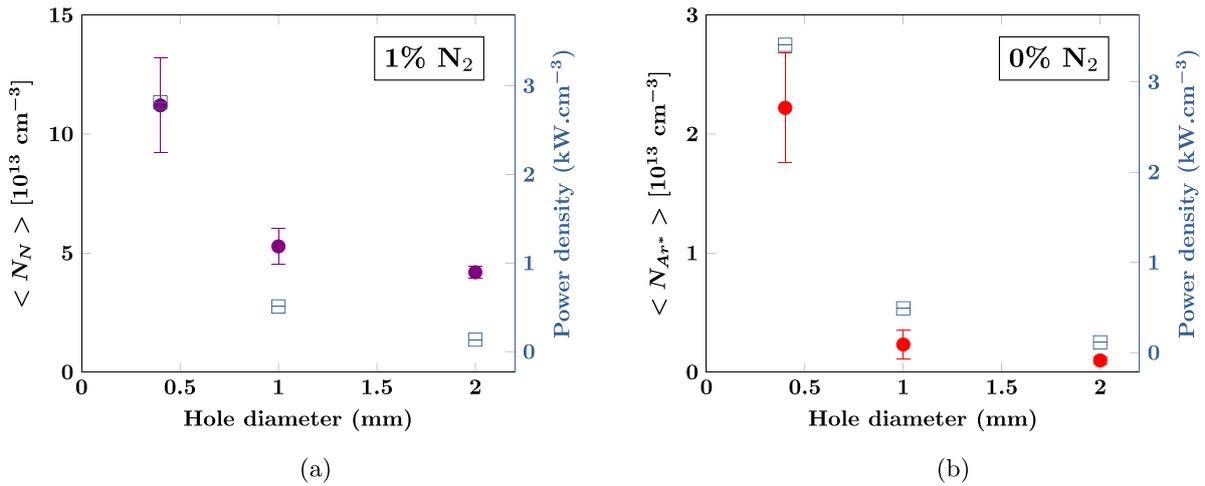
For example, in helium in [49, 50], where, under the same conditions, the electron density becomes 1.5 times lower when the diameter increases from 0.3 to 1 mm. To optimize the dissociation of  $\text{N}_2$  and the production of  $N$  atoms, a smaller hole diameter is thus desired, but this effect is limited by the recombination at the wall and by the constraints of the application (for instance, the gas flux through the hole for deposition processes).

#### 3.2. Effect of the gas pressure

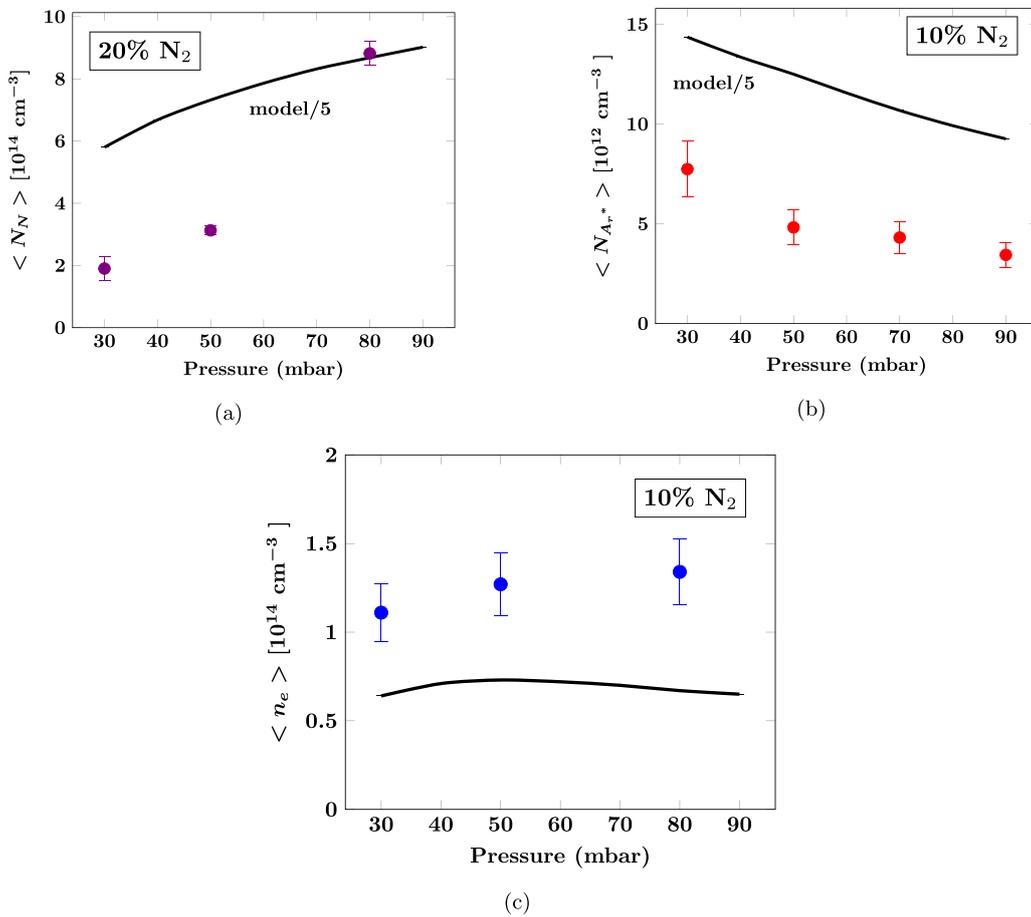
Figure 8 shows the evolution of the  $N$  atom density, the  $\text{Ar}^*$  density and the electron density as a function of the gas pressure in the reactor. In figure 8(a), one can observe that the density of  $N$  atoms increases with the pressure both in the model (solid black line) and in the experiments (purple dots). There is a reasonable agreement between the experiments and the model but this latter overestimates the  $N$  atoms density. The density of any species is expected to increase linearly with the pressure, without a modification of the production and loss scheme. However, figure 8(b) seems to show that the production and loss scheme changes. Indeed, in figure 8(b), we observe a decrease of the density of  $\text{Ar}^*$  with the pressure predicted both by the experiments and the model. Figure 8(c) shows that the measured electron density increases slightly on the considered pressure range. The model does not deviate too much, with a small increase between 30 and 50 mbar, and a slight decrease between 50 and 80 mbar. Therefore, it seems that, at a higher pressure, the production of  $N$  atoms increases, consuming possibly  $\text{Ar}^*$  through the reaction  $\text{Ar}^m + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{Ar}$  (R28), while the gain-loss balance of electrons remains similar.

To better understand these trends, we plotted in figure 9 the calculated relative contribution of the non-negligible processes of production of  $N$  atoms and loss of  $\text{Ar}^m$  at 10%  $\text{N}_2$ . In figure 9(a), we can see that the model predicts that reaction R28 is the main production path of  $N$  atoms over the pressure range considered. We can observe that the contributions of the electron processes  $e + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + e$  (R21) and  $e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N} + \text{N}$  (R31) are almost constant in the considered pressure range, which is consistent with the evolution of the electron density predicted by the model in figure 8(c). On the other hand, the contribution of  $\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2(\text{A}) \rightarrow \text{N}_2 + \text{N} + \text{N}$  (R58) is increasing with the pressure, explaining partially the increase of the  $N$  atoms density in figure 8(a). In figure 9(b), we can see that the model predicts a decrease with the pressure of the contribution to the loss of  $\text{Ar}^m$  of the electron-impact reaction  $e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$  (R10) and a constant contribution of  $e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}^r + e$  (R9), while the contributions of R28 and R56 (which are superimposed) increase. It is, however, worth noting that R10 is not an effective loss process of  $\text{Ar}^m$  since the produced  $\text{Ar}^{4p}$  rapidly decay back to the  $\text{Ar}^m$  state through reaction R40.

To obtain a maximum  $N$  atom production, one should increase the gas pressure in the reactor. However, this will also lead to an increased breakdown voltage and thus an appropriate power supply is needed to provide higher electric power.



**Figure 7.** Experimental densities of (a) N atoms (purple circles) and (b) Ar\* (red circles), and associated power densities in the hole (blue squares) for three hole diameters.  $P = 50$  mbar,  $I_d = 1$  mA.

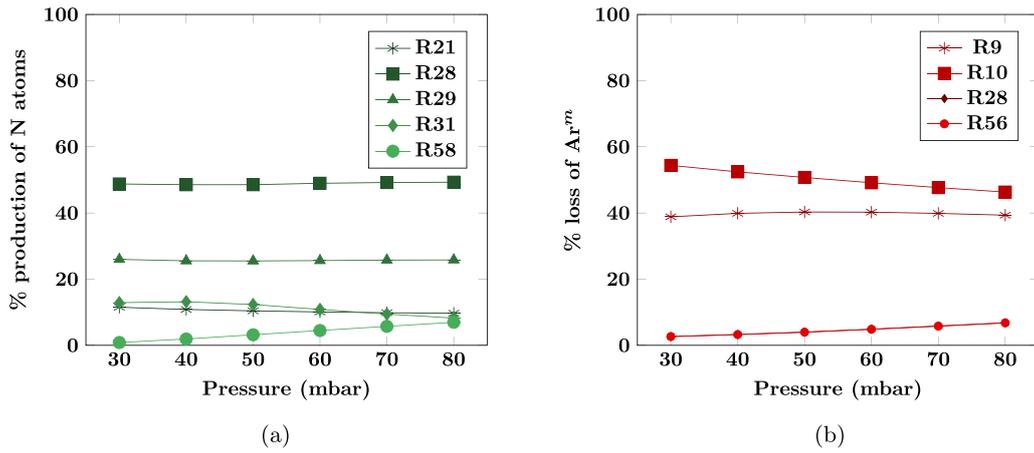


**Figure 8.** Experimental densities of (a) N atoms, (b) Ar\* and (c) e as a function of the gas pressure. The corresponding calculated densities are also plotted (solid lines). Hole diameter = 0.4 mm,  $I_d = 1$  mA.

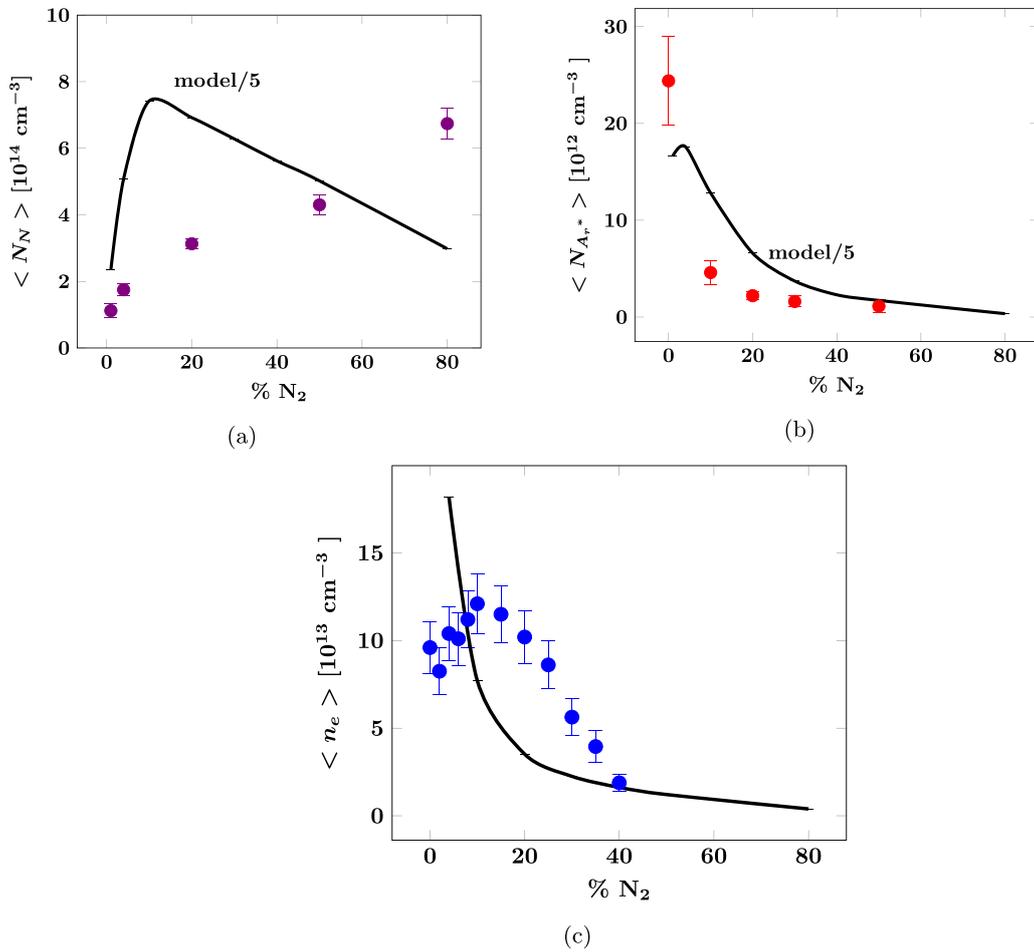
### 3.3. Effect of the gas mixture

Figure 10 represents the densities of N atoms, Ar\* and e as a function of the percentage of N<sub>2</sub> into the gas mixture. When adding N<sub>2</sub> in the gas mixture, the density of N atoms greatly increases (figure 10(a)), but not linearly as it would

be expected from the effect of the added N<sub>2</sub> only. The 0D model depicts a different trend, with a maximum of density reached around 10% of N<sub>2</sub>. At the same time, the density of Ar\* decreases (figure 10(b)), but, again, not linearly as it would be expected from the removal of Ar in the gas mixture. This suggests a modification of the dominating production paths of



**Figure 9.** Calculated relative contributions of the non-negligible processes of (a) N atom production and (b) Ar<sup>m</sup> loss, as a function of the gas pressure. Hole diameter = 0.4 mm,  $I_d = 1$  mA, 10% N<sub>2</sub>.

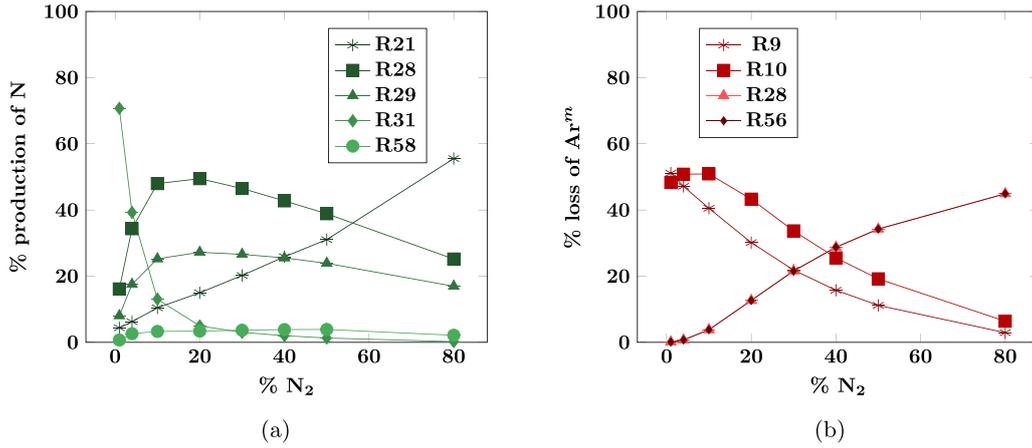


**Figure 10.** Experimental densities of (a) N atoms, (b) Ar\* and (c) e as a function of the percentage of N<sub>2</sub> in the gas mixture. The corresponding calculated densities are also plotted (solid lines). Hole diameter = 0.4 mm,  $P = 50$  mbar,  $I_d = 1$  mA.

N atoms. In figure 10(c), we can see that the measured electron density remains almost constant between 0% and 20% of N<sub>2</sub>, and then drops by one order of magnitude between 20% and 40% of N<sub>2</sub>. Beyond this percentage, we reach the detection limit of the method. The experimental decrease of

the electron density is well captured by the model but not the plateau between 0% and 20% of N<sub>2</sub>.

To better understand how the production scheme of N atoms is modified by the content of N<sub>2</sub> in the gas mixture, figure 11 shows the calculated relative contributions of the



**Figure 11.** Calculated relative contributions of the non-negligible processes of (a) N atom production and (b) Ar<sup>m</sup> loss, as a function of the percentage of N<sub>2</sub> in the gas mixture. Hole diameter = 0.4 mm,  $P = 50$  mbar,  $I_d = 1$  mA.

non-negligible production processes of N atoms and loss processes of Ar<sup>m</sup>. In figure 11(a), we can see that, at very low N<sub>2</sub> percentages, the dissociative electron-ion recombination with N<sub>2</sub><sup>+</sup> (R31) is the main production path of N atoms. The contribution of R31 decreases rapidly when few more N<sub>2</sub> is added (4% of N<sub>2</sub> has already a drastic effect). This decrease is related to the drastic drop of the electron density shown in figure 10(c). The dissociation of N<sub>2</sub> by the metastable argon atoms then becomes dominant between 5% and 55% of N<sub>2</sub> through reaction Ar<sup>m</sup> + N<sub>2</sub> → N + N + Ar (R28). This matches the experimental data of figure 10(b) where the density of Ar<sup>m</sup> drops when more N<sub>2</sub> is added. The contribution of the dissociation of N<sub>2</sub> by the electrons through e + N<sub>2</sub> → N + N + e (R21) becomes comparable to R28 around 55% of N<sub>2</sub> and then dominant at higher N<sub>2</sub> fraction. As displayed in figure 11(b), at low N<sub>2</sub> fraction, the metastable argon atoms are mainly lost through the electron-impact reactions e + Ar<sup>m</sup> → Ar<sup>r</sup> + e (R9) and e + Ar<sup>m</sup> → Ar<sup>4p</sup> + e (R10). Then, as the electron density decreases, the contribution of these two reactions decreases and, between 30% and 40% of N<sub>2</sub>, becomes comparable to the contribution of the quenching reactions R28 and N<sub>2</sub> + Ar<sup>m</sup> → N<sub>2</sub>(C) + Ar (R56), which are the dominant loss processes of Ar<sup>m</sup> at high N<sub>2</sub> fraction. The increase of the N<sub>2</sub>(C) vibrational temperature that is expected from R56 has been measured by our team in a similar discharge [51]. The decrease of both the electron and Ar\* densities is the reason why the model predicts a decrease of the N atoms density when the N<sub>2</sub> percentage increases (see figure 10(a)), which is not observed experimentally.

Concerning the density of Ar\* presented in figure 10(b), its decrease is well captured by the model for N<sub>2</sub> fractions higher than 10%, but it is not the case for the strong experimental variation of the density at low N<sub>2</sub>. Moreover, the values of the density predicted by the model are slightly higher than those experimentally measured, as it is also the case for the atomic nitrogen density. This overestimation of the densities by the global model can be partially explained by the fact that the electron energy distribution function (EEDF) is considered as Maxwellian, which is a reasonable hypothesis in pure argon, but it has been recently shown in the literature that the EEDF

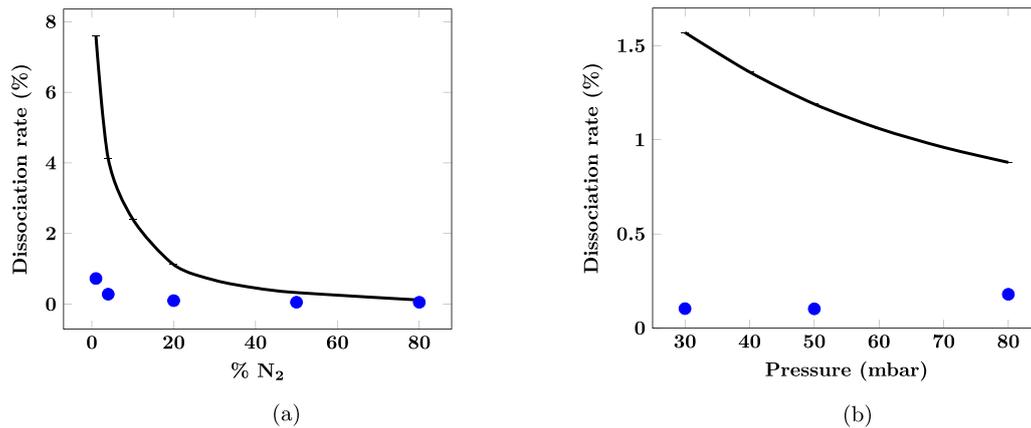
in Ar/N<sub>2</sub> mixture is not a ‘Maxwellian-like’, exhibiting rather a strong depress at high excitation energy [52].

### 3.4. N<sub>2</sub> dissociation rate

As the absolute density of N atoms is an important parameter for many applications, it is interesting to visualize the efficiency of our discharge at dissociating N<sub>2</sub> molecules. Figure 12 sums up the evolution of the dissociation rate of N<sub>2</sub> as a function of the gas mixture and the pressure. The dissociation rate is defined as  $\frac{N_N}{2N_{N_2}^0}$ . The evolution of the dissociation rate with the gas pressure and mixture does not change when the hole diameter varies. Hence, only the values for the lowest diameter (0.4 mm), where the dissociation is the greatest, have been plotted.

The measured dissociation rate reaches a few 0.1%, which is lower than what is found in the literature, with dissociation rates of a few percents [53], up to 10% [18]. Dissociation could be further optimized using a pulsed discharge, as it has been shown to yield greater electronic densities [15]. Note that the experimental decrease of the dissociation rate with the N<sub>2</sub> fraction is well captured by the global model. The larger calculated dissociation rate is related to the larger N atoms density predicted by the model compared to that measured by FTS absorption.

In figure 12(a), one can observe that the N<sub>2</sub> dissociation rate rapidly drops when more N<sub>2</sub> is added to the discharge, from 0.73% to 0.06%. However, we have seen in section 3.3 that this does not translate into a decrease of the N atom density since more N<sub>2</sub> is added. We have seen that the dissociation of N<sub>2</sub> by Ar\* (R28), which is dominant between 5% and 55% of N<sub>2</sub> in the gas mixture, and by electrons (R21), which is dominant at high N<sub>2</sub> fraction, allow a decent dissociation rate to be maintained and a greater N atom density to be achieved (figure 10(a)). However, R28 does not seem to be efficient at low N<sub>2</sub> percentage, as the question was raised in [54], and is negligible compared to the dissociative electron-ion recombination (R31) in our study. In the model, the contribution of (R28) and (R21) is counterbalanced by the decrease of the



**Figure 12.** Experimental dissociation rates (blue circle) and the corresponding calculated rates (solid line) as a function of (a) the gas mixture (at  $P = 50$  mbar) and (b) the gas pressure (at 20% N<sub>2</sub>). Hole diameter = 0.4 mm,  $I_d = 1$  mA.

electron and Ar\* densities beyond 10% of N<sub>2</sub>, leading to a decrease of the N atom density, but this is not measured experimentally. As a perspective, a more detailed study above 80% of N<sub>2</sub> would be very interesting to verify if a drop of the N atoms density appears and find the optimal amount of argon admixture in a nitrogen discharge.

Figures 12(a) and (b) show that the effect of the pressure on the N<sub>2</sub> dissociation rate is much lower than the effect of the gas mixture. However, we can see that the experimental dissociation rate remains constant between 30 and 50 mbar, before slightly increasing at 80 mbar. This is due to the fact that the N atom density increases faster than the increase of N<sub>2</sub> density due to the pressure increase. It should be checked if this effect persists at different N<sub>2</sub> percentages in the gas mixture, when other N atom production reaction dominate.

To optimize the production of N atoms, the experimental data show that a high pressure and high percentage of N<sub>2</sub> is desirable. Nonetheless, we have also noticed that in these conditions, the discharge is less stable and requires a higher electric power from the power supply to operate. This influence the final operating parameters chosen for different applications.

#### 4. Conclusion

In this paper, a MHCD was thoroughly studied by coupling advanced experiments with a 0D volume-averaged model. This study is a step toward the implementation of this plasma source in PECVD reactors and the optimization of the production of nitrogen atoms for nitride deposition on large surfaces. Although the plasma is generated in a small hole, it was demonstrated that it is possible to increase the plasma volume and, thus, the deposition area by: (i) arranging several MHCDs in arrays and (ii) putting a third electrode few centimeters away from the MHCD structure to expand the discharge from the holes to the polarizable substrate [1, 51]. The reactive species for the deposition process (in particular nitrogen atoms) are produced in the MHCD hole and that is why it is necessary to understand the fundamental physics of the discharge in this region to optimize the process.

The MHCD was ignited by a DC power supply and operated in the normal regime, in an Ar/N<sub>2</sub> gas mixture. In various experimental conditions, the densities of Ar\* and N atoms were determined by absorption spectroscopy (TDLAS and FTS VUV measurements, respectively) and the electron density was obtained by means of high-resolution OES. Coupled with a 0D model, these results allow for a better comprehension of the multiple processes involved in the atomic nitrogen production in the MHCD and how it could be optimized to provide efficient nitrogen plasma sources for thin nitride film deposition at lower temperature than conventional CVD. The comparison between the experimental results and the 0D model shows a reasonable agreement with well-captured trends for the different densities but with calculated values of atomic nitrogen and argon metastable atoms densities higher than those given by the experiments. This can be partially explained by the fact that the EEDF is considered as Maxwellian, which is a reasonable hypothesis in pure argon, but it has been recently shown in the literature that the EEDF in Ar/N<sub>2</sub> mixture is not a ‘Maxwellian-like’, exhibiting rather a strong depress at high excitation energy.

We have found that a smaller hole of the MHCD increases the densities of species, by increasing the power density in the hole. In nitrogen-containing gas mixtures, the applied power to the MHCD is lowered by using a smaller hole, but the power density still rises as well as the density of excited species. It is possible to produce more N atoms by working at a higher pressure, while the Ar\* atoms are lost, which could indicate that Ar\* is consumed by the dissociation of N<sub>2</sub>. A study of the influence of the gas mixture showed that Ar\* compensates the drop of the electron density in gas mixtures between 5% and 55% of N<sub>2</sub>, maintaining some dissociation and yielding a still increasing density of N atoms thanks to the added N<sub>2</sub>. A complementary study is needed to check if this effect is maintained for Ar/N<sub>2</sub> gas mixtures with more than 80% of N<sub>2</sub>.

#### Data availability statement

All data that support the findings of this study are included within the article (and any supplementary files).

## Acknowledgments

This work was supported by the French Research National Agency (ANR) through the DESYNIB Project (ANR-16-CE08-0004 JCJC) and the Labex SEAM. The authors would like to thank Pascal Chabert and Olivier Guaitella for useful discussions on this work.

## ORCID iDs

Alice Remigy  <https://orcid.org/0000-0003-2743-2981>  
 Kristaq Gazeli  <https://orcid.org/0000-0002-5479-0373>  
 João Santos Sousa  <https://orcid.org/0000-0002-6438-7940>  
 Nelson De Oliveira  <https://orcid.org/0000-0001-7828-7206>  
 Claudia Lazzaroni  <https://orcid.org/0000-0003-0966-560X>

## References

- [1] Kabbara H *et al* 2020 A microplasma process for hexagonal boron nitride thin film synthesis *Appl. Phys. Lett.* **116** 171902
- [2] Chiang W, Mariotti D, Sankaran R M, Eden J G and Ostrikov K 2020 Microplasmas for advanced materials and devices *Adv. Mater.* **32** 1905508
- [3] Mariotti D and Sankaran R M 2010 Microplasmas for nanomaterials synthesis *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 323001
- [4] Yanling C, Yingkuan W, Chen P, Deng S and Ruan R 2014 Non-thermal plasma assisted polymer surface modification and synthesis: a review *Int. J. Agric. Biol. Eng.* **7** 1–9
- [5] Evju J K, Howell P B, Locascio L E, Tarlov M J and Hickman J J 2004 Atmospheric pressure microplasmas for modifying sealed microfluidic devices *Appl. Phys. Lett.* **84** 1668
- [6] Pérez-Martínez J A, Peña-Eguiluz R, López-Callejas R, Mercado-Cabrera A, Valencia R A, Barocio S R, Benítez-Read J S and Pacheco-Sotelo J O 2007 An RF microplasma facility development for medical applications *Surf. Coat. Technol.* **201** 5684
- [7] Iza F, Kim G J, Lee S M, Lee J K, Walsh J L, Zhang Y T and Kong M G 2008 Microplasmas: sources, particle kinetics and biomedical applications *Plasma Process. Polym.* **5** 322
- [8] Higashiguchi T, Terauchi H, Yugami N, Yatagai T, Sasaki W, D'Arcy R, Dunne P and O'Sullivan G 2010 Characteristics of extreme ultraviolet emission from a discharge-produced potassium plasma for surface morphology application *Appl. Phys. Lett.* **96** 131505
- [9] Sankaran R M, Giapis K P, Moselhy M and Schoenbach K H 2003 Argon excimer emission from high-pressure microdischarges in metal capillaries *Appl. Phys. Lett.* **83** 4728–30
- [10] Stephens J, Fierro A, Walls B, Dickens J and Neuber A 2014 Nanosecond, repetitively pulsed microdischarge vacuum ultraviolet source *Appl. Phys. Lett.* **104** 074105
- [11] Takao Y, Ono K, Takahashi K and Eriguchi K 2006 Plasma diagnostics and thrust performance analysis of a microwave-excited microplasma thruster *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 8235–40
- [12] Schoenbach K H and Becker K 2016 20 years of microplasma research: a status report *Eur. Phys. J. D* **70** 29
- [13] Schoenbach K H, Verhappen R, Tessnow T, Peterkin F E and Byszewski W W 1996 Microhollow cathode discharges *Appl. Phys. Lett.* **68** 13
- [14] Schoenbach K H, El-Habachi A, Shi W and Ciocca M 1997 High-pressure hollow cathode discharges *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** 468
- [15] Lazzaroni C, Chabert P, Rousseau A and Sadeghi N 2010 Sheath and electron density dynamics in the normal and self-pulsing regime of a micro hollow cathode discharge in argon gas *Eur. Phys. J. D* **60** 555–63
- [16] Pai D Z, Ostrikov K, Kumar S, Lacoste D A, Levchenko I and Laux C O 2013 Energy efficiency in nanoscale synthesis using nanosecond plasmas *Sci. Rep.* **3** 1221
- [17] Kobayashi Y, Kumakura K, Akasaka T and Makimoto T 2012 Layered boron nitride as a release layer for mechanical transfer of GaN-based devices *Nature* **484** 223–7
- [18] Chng T L, Lepikhin N D, Orel I S, Popov N A and Starikovskaia S M 2020 TALIF measurements of atomic nitrogen in the afterglow of a nanosecond capillary discharge *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 035017
- [19] Czerwicz T, Greer F and Graves D B 2005 Nitrogen dissociation in a low pressure cylindrical ICP discharge studied by actinometry and mass spectrometry *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 4278–89
- [20] Itagaki N, Iwata S, Muta K, Yonesu A, Kawakami S, Ishii N and Kawai Y 2003 Electron-temperature dependence of nitrogen dissociation in 915 MHz ECR plasma *Thin Solid Films* **435** 259–63
- [21] Bogaerts A 2009 Hybrid Monte Carlo—fluid model for studying the effects of nitrogen addition to argon glow discharges *Spectrochim. Acta B* **64** 126–40
- [22] Griem H R 1997 *Principle of Plasma Spectroscopy* Cambridge Monographs on Plasma Physics (Cambridge: Cambridge University Press)
- [23] Lazzaroni C, Chabert P, Rousseau A and Sadeghi N 2010 The excitation structure in a micro-hollow cathode discharge in the normal regime at medium argon pressure *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 124008
- [24] Laux C O, Spence T G, Kruger C H and Zare R N 2003 Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 125–38
- [25] Spelsberg D and Meyer W 1994 Static dipole polarizabilities of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O *J. Chem. Phys.* **101** 1282–8
- [26] Ivković M, Jovičević S and Konjević N 2004 Low electron density diagnostics: development of optical emission spectroscopic techniques and some applications to microwave induced plasmas *Spectrochim. Acta B* **59** 591–605
- [27] de Oliveira N, Joyeux D, Phalippou D, Rodier J C, Polack F, Vervloet M and Nahon L 2009 A Fourier transform spectrometer without a beam splitter for the vacuum ultraviolet range: from the optical design to the first UV spectrum *Rev. Sci. Instrum.* **80** 043101
- [28] de Oliveira N, Joyeux D, Roudjane M, Gil J-F, Pilette B, Archer L, Ito K and Nahon L 2016 The high-resolution absorption spectroscopy branch on the VUV beamline DESIRS at SOLEIL *J. Synchrotron Radiat.* **23** 887–900
- [29] Sadeghi N 2004 6. Molecular spectroscopy techniques applied for processing plasma diagnostics *J. Plasma Fusion Res.* **80** 767–76
- [30] Gazeli K, Bauville G, Fleury M, Jeanney P, Neveu O, Pasquiers S and Santos Sousa J 2018 Effect of the gas flow rate on the spatiotemporal distribution of Ar(1s<sub>5</sub>) absolute densities in a ns pulsed plasma jet impinging on a glass surface *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 065003
- [31] Lazzaroni C and Chabert P 2011 A global model of micro-hollow cathode discharges in the stationary regime *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 445202
- [32] Lazzaroni C and Chabert P 2016 A comparison between micro hollow cathode discharges and atmospheric pressure plasma

- jets in Ar/O<sub>2</sub> gas mixtures *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 065015
- [33] Fiebrandt M, Hillebrand B, Spiekermeier S, Bibinov N, Böke M and Awakowicz P 2017 Measurement of Ar resonance and metastable level number densities in argon containing plasmas *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 355202
- [34] Isola L M, López M, Cruceño J M and Gómez B J 2014 Measurement of the Ar(1s<sub>y</sub>) state densities by two OES methods in Ar–N<sub>2</sub> discharges *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 015014
- [35] Gudmundsson J T and Thorsteinsson E G 2007 Oxygen discharges diluted with argon: dissociation processes *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** 399–412
- [36] Lieberman M A 2015 Analytical model of atmospheric pressure, helium/trace gas radio-frequency capacitive penning discharges *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 025009
- [37] Yuan X and Raja L L 2003 Computational study of capacitively coupled high-pressure glow discharges in helium *IEEE Trans. Plasma Sci.* **31** 495–503
- [38] Sakiyama Y and Graves D B 2007 Nonthermal atmospheric RF plasma in one-dimensional spherical coordinates: asymmetric sheath structure and the discharge mechanism *J. Appl. Phys.* **101** 073306
- [39] Lazzaroni C and Chabert P 2012 A global model of the self-pulsing regime of micro-hollow cathode discharges *J. Appl. Phys.* **111** 053305
- [40] Debal F, Bretagne J, Jumet M, Wautelet M, Dauchot J P and Hecq M 1998 Analysis of DC magnetron discharges in Ar–N<sub>2</sub> gas mixtures. Comparison of a collisional-radiative model with optical emission spectroscopy *Plasma Sources Sci. Technol.* **7** 219–29
- [41] Lebedev Y A, Mavludov T B, Epstein I L, Chvyreva A V and Tatarinov A V 2012 The effect of small additives of argon on the parameters of a non-uniform microwave discharge in nitrogen at reduced pressures *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 015015
- [42] Touzeau M and Pagnon D 1978 Vibrational excitation of N<sub>2</sub>(C) and N<sub>2</sub>(B) by metastable argon atoms and the determination of the branching ratio *Chem. Phys. Lett.* **53** 355–60
- [43] Kang N, Gaboriau F, Oh S and Ricard A 2011 Modeling and experimental study of molecular nitrogen dissociation in an Ar–N<sub>2</sub> ICP discharge *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 045015
- [44] Loiseau J F, Pignolet P and Held B 1992 Numerical simulation of Ar–N<sub>2</sub> excitation transfer in flowing afterglow *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25** 745–50
- [45] Ellis H W, Pai R Y, McDaniel E W, Mason E A and Viehland L A 1976 Transport properties of gaseous ions over a wide energy range *At. Data Nucl. Data Tables* **17** 177–210
- [46] Thorsteinsson E G and Gudmundsson J T 2009 A global (volume averaged) model of a nitrogen discharge: I. Steady state *Plasma Sources Sci. Technol.* **18** 045001
- [47] Gudmundsson J T 1999 The ion energy distribution in a planar inductive oxygen discharge *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** 798–803
- [48] Durocher-Jean A, Delnour N and Stafford L 2019 Influence of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> admixtures on the electron power balance and neutral gas heating in microwave Ar plasmas at atmospheric pressure *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** 475201
- [49] Ueno K, Kamebuchi K, Kakutani J, Matsuoka L, Namba S, Fujii K, Shikama T and Hasuo M 2018 Spatially resolved measurements of metastable atom density and electric field strength in a microhollow cathode helium plasma by laser absorption spectroscopy *Plasma Fusion Res.* **13** 3406070
- [50] Ueno K, Kamebuchi K, Kakutani J, Matsuoka L, Namba S, Fujii K, Shikama T and Hasuo M 2019 Spatially resolved laser absorption spectroscopy on a micro-hollow cathode He plasma *Jpn. J. Appl. Phys.* **58** SAAB03
- [51] Kasri S et al 2019 Experimental characterization of a ns-pulsed micro-hollow cathode discharge (MHCD) array in a N<sub>2</sub>/Ar mixture *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 035003
- [52] Kawamura E, Lieberman M A, Lichtenberg A J and Chabert P 2021 Particle-in-cell simulations of the alpha and gamma modes in collisional nitrogen capacitive discharges *Plasma Sources Sci. Technol.* **30** 035001
- [53] Tabbal M, Kazopoulo M, Christidis T and Isber S 2001 Enhancement of the molecular nitrogen dissociation levels by argon dilution in surface-wave-sustained plasmas *Appl. Phys. Lett.* **78** 2131–3
- [54] Klages C-P, Martinovs A, Bröcker L and Loffhagen D 2020 Does the energy transfer from Ar(1s) atoms to N<sub>2</sub> lead to dissociation? *Plasma Process. Polym.* **17** 2000070

# Absolute N-atom density measurement in an Ar/N<sub>2</sub> micro-hollow cathode discharge jet by means of ns-two-photon absorption laser-induced fluorescence

Cite as: Phys. Plasmas **29**, 113508 (2022); doi: 10.1063/5.0110318

Submitted: 15 July 2022 · Accepted: 11 October 2022 ·

Published Online: 8 November 2022



View Online



Export Citation



CrossMark

A. Remigy, X. Aubert, S. Prasanna, K. Gazeli, L. Invernizzi, G. Lombardi, and C. Lazzaroni<sup>a)</sup>

## AFFILIATIONS

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, LSPM, CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, UPR 3407, F-93430, Villetaneuse, France

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed: [claudia.lazzaroni@lspm.cnrs.fr](mailto:claudia.lazzaroni@lspm.cnrs.fr)

## ABSTRACT

In this work, nanosecond two-photon absorption laser-induced fluorescence (TALIF) is used to probe the absolute density of nitrogen atoms in a plasma generated using a micro-hollow cathode discharge (MHCD). The MHCD is operated in the normal regime, and the plasma is ignited in an Ar/N<sub>2</sub> gas mixture. First, we study a MHCD configuration having the same pressure (50 mbar) on both sides of the electrodes. A good agreement is found between the density of N atoms measured using TALIF in this work and previous measurements using vacuum ultraviolet Fourier transform absorption spectroscopy. Then, we introduce a pressure differential between the two electrodes of the MHCD, creating a plasma jet. The influence of the discharge current, the percentage of N<sub>2</sub> in the gas mixture, and pressures on both sides of the MHCD is studied. The current has a small impact on the N-atom density. Furthermore, an optimal N-atom density is found at around 95% of N<sub>2</sub> in the discharge. Finally, we demonstrate that the pressure has a different impact depending on the side of the MHCD: the density of N atoms is much more sensitive to the change of the pressure in the low-pressure side when compared to the pressure change in the high-pressure side. This could be due to several competing phenomena: gas residence time in the cathodic region, recirculation, or recombination of the N atoms at the wall. This study contributes to the optimization of MHCD as an efficient N-atom source for material deposition applications.

Published under an exclusive license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0110318>

## I. INTRODUCTION

Nitrogen is a crucial atom in many material deposition applications, from III–V nitride semiconductors such as GaN, AlGaN, or InGaN,<sup>1–3</sup> used in microelectronics and photonics,<sup>4,5</sup> to nitrogen-doped diamond and NV centers for quantum application,<sup>6</sup> and hexagonal boron nitride (h-BN) as a substrate for graphene-based technologies.<sup>7,8</sup> Synthesis of such materials requires sources of nitrogen (N) atoms that can produce high densities over large surfaces, most of the time at low pressure to promote surface mobility at the substrate where the growth occurs. To do so, many different plasma configurations have been used, for instance, microwave plasma,<sup>9</sup> inductively coupled plasma,<sup>10</sup> ECR plasma,<sup>11</sup> or radio frequency plasma.<sup>12</sup> Although that these sources allow for large plasma volumes to be produced, they operate at a rather high power of at least few hundred watts. On the opposite, microplasmas, which are usually defined as plasmas with at least one dimension

lower than 1 mm, have attracted a lot of attention<sup>13,14</sup> as they can be generated at much lower powers (1 W), and provide high electron density and, thus, rich chemical reactivity, while maintaining the plasma volume at the microscale level. Micro-hollow cathode discharges (MHCD) represent a particular geometry of microplasmas, in which a hole of a few hundred micrometers in diameter is drilled through an electrode–dielectric–electrode structure.<sup>15</sup> When supplied with a simple DC power, a plasma ignites in the hole and can be sustained in different regimes depending on the discharge current.<sup>16</sup> At low current (typically 0.1–0.5 mA), even if the discharge is DC power driven, an unstable and oscillating regime appears (self-pulsing regime), which leads to pulsed discharge voltage and current signals. At higher current (>1 mA), however, the plasma becomes stable, with continuous voltage and current, and it expands on the cathodic surface (normal regime). This plasma source has been shown to produce high electron densities<sup>17,18</sup>

(up to  $10^{22} \text{ m}^{-3}$ ) and high density of N atoms (up to few  $10^{19} \text{ m}^{-3}$  in the normal regime<sup>19</sup>). Typically, the plasma volume generated by MHCD is confined in a micro-metric hole. To implement it in applications requiring large plasma volumes, it is possible to achieve the generation of a large afterglow discharge, which makes the MHCD a versatile plasma source. The plasma volume of MHCDs can be extended using different techniques: creating a plasma jet,<sup>20</sup> using an array of MHCDs,<sup>21</sup> and even using a third electrode to expand the plasma outside the hole, which is known as the micro-cathode sustained discharge (MCSD).<sup>22,23</sup> The latter solution has been successfully used to produce h-BN films over 2-in.-diameter substrates.<sup>24</sup> When targeting nitride deposition, precise measurements of the N atoms density in these discharges are needed. However, the characterization of such plasmas is challenging due to their small dimensions, which demands nonintrusive techniques with high spatial resolution. The ground state of atomic nitrogen ( $2p^3 \ ^4S_{3/2}$ ) is only accessible in the vacuum ultraviolet (VUV) range, which can be probed using absorption spectroscopy, but it requires a UV radiation source and vacuum environment. To circumvent the need for VUV facilities, two-photon absorption laser-induced fluorescence (TALIF) was introduced and successfully used to probe the density of N atoms in various plasma sources.<sup>25,26</sup> TALIF is a highly sensitive technique with a very good spatial and temporal resolution.

In this paper, we report on TALIF measurements of the N atoms density in a MHCD-generated plasma operated in the normal regime in a gas mixture of argon (Ar) and molecular nitrogen ( $\text{N}_2$ ). The addition of small quantities of argon to the discharge may enhance the dissociation of  $\text{N}_2$  and increases the lifespan of the MHCD device. The MHCD is first studied without a pressure differential, to compare with a previous study of the N atoms density performed using absorption spectroscopy.<sup>19</sup> We then introduce a pressure differential to increase the plasma volume, which is useful when targeting an application of the MHCD source in material deposition. Here, we study the impact of the introduction of this pressure differential on the production of N atoms. The impact of the gas mixture, the discharge current, and

variation of the pressure differential on the production and propagation of N atoms is also studied. Section II describes the plasma reactor and the TALIF experimental setup used to characterize it. Section III explains the methodology used to perform quantitative measurements of the N atoms absolute density in the plasma. The parametric study and discussion are presented in Sec. IV, while Sec. V closes the paper with the conclusion.

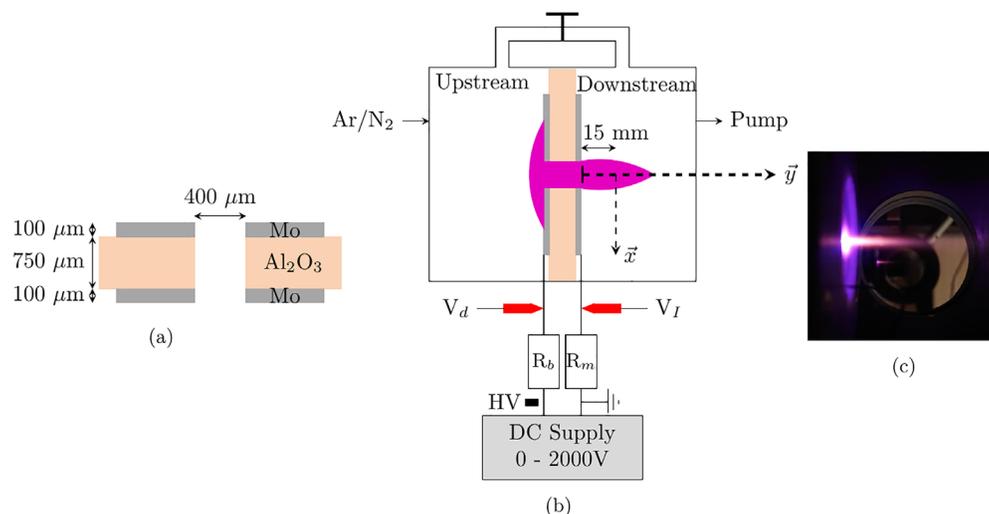
## II. EXPERIMENTAL SETUP

### A. Plasma source

A scheme of the MHCD studied in this work is illustrated in Fig. 1(a). It consists of an assembly of a 750- $\mu\text{m}$ -thick alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dielectric plate, in between two 100- $\mu\text{m}$ -thick molybdenum (Mo) electrodes. This assembly is glued with a heat-resistant epoxy glue, and then, laser pierced with a 400- $\mu\text{m}$ -diameter hole. The source is placed at the junction of the two chambers of a reactor, as represented in Fig. 1(b). A pipe with a valve links the two chambers, allowing them to operate either at the same pressure (when the valve is open), or with a pressure differential (when the valve is closed). Using two gas flowmeters, an Ar/ $\text{N}_2$  gas mixture is injected in the upstream chamber, and a primary pump with a manual valve is installed in the downstream chamber. The pressure of both chambers can be regulated by adjusting the gas fluxes delivered by the flowmeters and the pumping using the manual valve.

To ignite the plasma, a negative DC power supply (0–2000 V) is used. A negative high voltage is applied to the cathode in the upstream chamber, while the anode (downstream chamber) is grounded. When a pressure differential is set between the two chambers, a plasma jet appears on the anodic side, as depicted in Fig. 1(b) and visible in the photograph of Fig. 1(c).

A ballast resistor  $R_b = 480 \text{ k}\Omega$  is connected between the power source and the cathode to limit the discharge current  $I_d$ . The discharge voltage  $V_d$  is monitored using a voltage probe placed after  $R_b$ . Between the anode and the ground, a small resistor  $R_m = 180 \ \Omega$  is used to



**FIG. 1.** Scheme of (a) the MHCD configuration and (b) the reactor used in the experiments.  $R_b = 480 \text{ k}\Omega$ ,  $R_m = 180 \ \Omega$ , HV = High Voltage. The cathode is on the left, where a negative high voltage is applied and the anode, on the right, is grounded. (c) Photograph of the plasma jet. Conditions: 80%  $\text{N}_2$ ,  $I_d = 1.6 \text{ mA}$ ,  $P_1 = 30$ ,  $P_2 = 10 \text{ mbar}$ , gas flux = 36 sccm.

measure the discharge current. Another voltage probe measures  $V_b$ , that is, the voltage across  $R_m$ , which can then be used to calculate the corresponding discharge current. The pair  $(V_b, I_d)$  is defined by the plasma conditions and, thus,  $V_d$  and  $I_d$  cannot be set independently. In this study, we use the current  $I_d$  as a reference and the corresponding discharge voltage  $V_d$  is defined by the plasma conditions. In the range of electrical conditions covered here, the MHCD is operating in the normal regime with continuous discharge current and voltage signals.

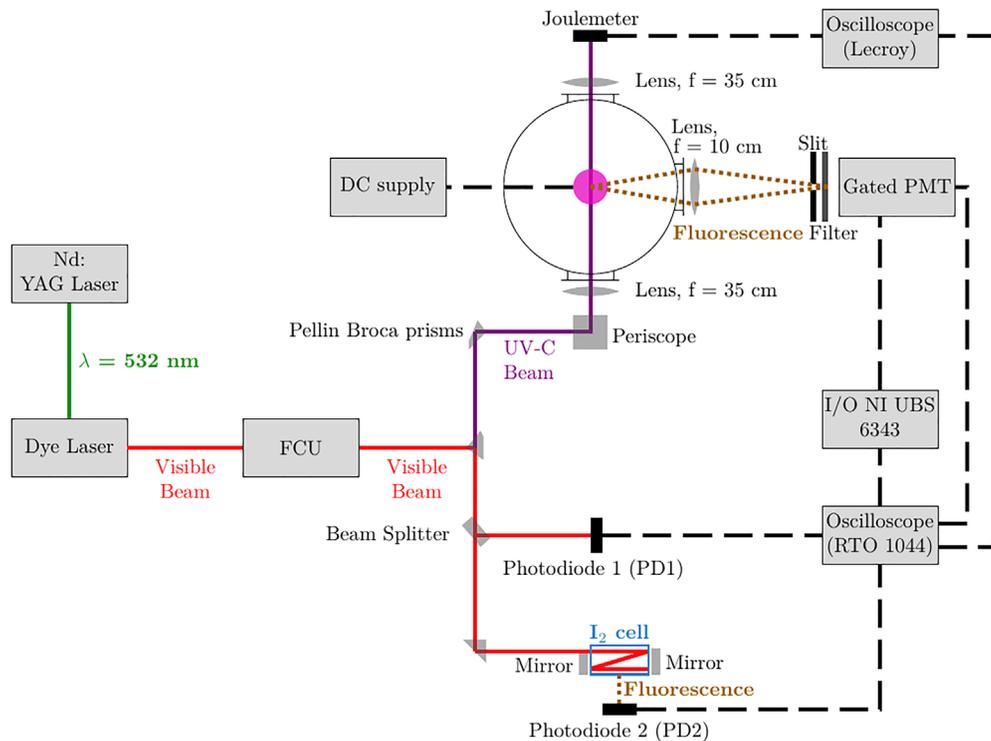
**B. TALIF diagnostic setup**

The density of N atoms produced by the plasma source investigated in this study is evaluated using a ns-TALIF setup, described hereafter, and applied in a large range of plasma conditions. The  $\vec{x}$  and  $\vec{y}$  axis vectors used to determine the position at which the measurements are done are represented in Fig. 1(b). To perform spatial measurements, the reactor is placed on a test bench as represented in Fig. 2 (see Secs. II B 1 and II B 2 for a more detailed description). The reactor is equipped with two fused silica windows, providing a 90% transmission at 205 nm, so that the laser radiation can reach the plasma. The fluorescence is collected perpendicularly to the laser line-of-sight through a borosilicate window.

**1. Laser system**

The ns-TALIF setup is represented in Fig. 2. The laser used is a tunable dye laser (Sirah Lasertechnik Cobra-Stretch) pumped by the

second harmonic of a 500 mJ/pulse Nd:YAG laser (Spectra Physics Quanta-Ray Lab-Series 170-01). The Nd:YAG laser pulses at 10 Hz and provides a pulse with a width of 7 ns measured by means of the photodiode PD1. Two  $\beta$ -barium borate (BBO) crystals process the dye laser beam in the frequency conversion unit (FCU) to yield a three-harmonic laser beam. These harmonics are separated using two fused silica Pellin-Broca prisms, to spatially select the third harmonic, which is used in our experiments. Its wavelength can be tuned between 204 and 207 nm, and has a typical energy of 2.5 mJ/pulse. The visible harmonic of the beam coming out of the FCU is directed toward an iodine cell ( $I_2$  cell). The laser wavelength is systematically calibrated using the known absorption profile of the cell as a function of the laser wavelength. The UV-C beam obtained is directed toward the reactor using a periscope and focused at the center of the reactor using a 35 cm-focal length lens. When exiting the reactor, the laser beam is collimated onto a calorimeter (Coherent J-10MB-LE), which is connected to an oscilloscope (Lecroy WaveJet 354-A, 500 MHz, 2 GS/s) in order to record the laser energy. It was verified that the absorption of the laser by the plasma is negligible beforehand, with no difference on the energy measured with and without plasma. That is due to the small cross section of the two-photon absorption process. More so than the plasma, the optical windows of the reactor do absorb a part of the laser radiation. The energy of the laser beam in the reactor is calculated from the energy measured outside the reactor by considering the transmittance of the optical windows. The laser focal spot size can be calculated from its wavelength and the characteristics of the optics.<sup>27</sup> With a beam diameter before the lens of 5 mm, the minimum waist of



**FIG. 2.** Experimental setup of the TALIF measurements. Solid lines represent laser radiation, dashed lines represent electric signals, and dotted lines represent fluorescence emission. FCU: frequency conversion unit.

the laser is calculated to be of 5  $\mu\text{m}$ . The Rayleigh length is 300  $\mu\text{m}$ . The volume of interaction between the laser and the plasma, from which the fluorescence is coming, can be approximated by a 14- $\mu\text{m}$ -diameter cylinder and a 600- $\mu\text{m}$ -long cylinder.

### 2. Fluorescence collection system

Once excited by the laser, the N atom will de-excite emitting a fluorescence signal that is collected by means of a gated photomultiplier tube (PMT; Hamamatsu H11526-20-NF). The fluorescence is imaged onto a slit fixed in front of the PMT using a 10-cm-focal-length lens in a 4f configuration (see Fig. 2). A 600- $\mu\text{m}$  horizontal slit limits the background noise, and a bandpass filter selects the appropriate wavelength range of the fluorescence. This configuration allows for a better TALIF signal-to-noise ratio (SNR) to be achieved by limiting the background noise collected by the PMT. Because the size of the collection optic is much larger than that of the laser spot size, the spatial resolution of the technique is determined by the laser spot size.

To synchronize the laser pulse that induces the fluorescence with the gated PMT, the system is triggered using the visible part of the dye laser beam. It is directed onto a Thorlabs SM05PD2A photo-diode (PD1 in Fig. 2), which is connected to a Rohde and Schwartz RTO 1044 oscilloscope (4 GHz, 20 GS/s). The oscilloscope then produces a 1 ms signal, long enough to trigger a multi-function I/O device (National Instruments USB 6343, 1 MHz, 500 kS/s). This is used because the ns signal from the laser would have been too short. In turn, the device generates the triggers for the PMT. Taking in consideration the response time of all the devices and the length of the cables, the global response time of the system is of about 200 ns. This latter, in addition to the 1 ms signal mentioned before, imposes that two laser pulses are necessary to perform TALIF measurements. The first pulse triggers the collection system, and the second one generates the fluorescence signal that is actually recorded. The appropriate delay is thus imposed between the triggering laser shot and the 5  $\mu\text{s}$  gate of the PMT.

The control of the whole platform, including the laser and collection system, as well as the signal acquisition and data processing, is done using a dedicated LabVIEW<sup>TM</sup> program. For each measurement, by changing the laser frequency, we scan the absorption line around its central frequency (206.67 nm for nitrogen and 204.13 nm for krypton). At each laser frequency, we record the time-resolved fluorescence signal generated by the laser radiation at frequency  $\nu_b$ , the laser pulse energy  $E_b$ , and the iodine fluorescence signal, which is needed for wavelength calibration.

## III. DETERMINATION OF THE ABSOLUTE N-ATOM DENSITY USING ns-TALIF

### A. N atoms density calibration using krypton gas

To perform quantitative measurements of atomic densities using TALIF, a calibration technique using a noble gas, which was first introduced by Goehlich *et al.*,<sup>28</sup> has been widely used in the literature.

This method is based on the comparison of TALIF measurements performed in a noble gas with a known density, and those referring to an atomic species of interest. The TALIF excitation schemes of those two species must be as close as possible in terms of laser excitation and emitted fluorescence wavelengths. In this way, there is a negligible difference between the laser setup and fluorescence collection optics

between the two measurements. In the case of N atoms, krypton (Kr) gas is well suited and typically used for calibration purposes.<sup>29,30,62</sup>

Figure 3 shows the two excitation schemes used for Kr and N. In the following, the ground states of nitrogen ( $2p^3$ )  $^4S_{3/2}$  and krypton ( $4p^6$ )  $^1S_0$  are referred to as N and Kr, respectively, while the laser-excited states of nitrogen ( $3p$ )  $^4S_{3/2}$  and krypton ( $5p'$ )  $[3/2]_2$  are denoted with  $N^*$  and  $Kr^*$ , respectively. For nitrogen, the de-excitation to the states ( $2s$ )  $^4P_{1/2,3/2,5/2}^0$  produces three fluorescence lines at 742.364, 744.230, and 746.831 nm that are all collected by the PMT. The de-excitation of  $Kr^*$  to the state ( $5s$ )  $[3/2]_1$  produces two lines at 587.09 and 826.32 nm, with a known ratio between them. We used the line at 587.09 nm to capture the fluorescence signal of Kr, since the 826.32 nm line may contain radiation emanating from other excited states. In the case where the laser-atom interaction is dominated by the two-photon absorption, the density of the  $N^*$  (or  $Kr^*$ ) state is related to the offset frequency  $\delta\nu_A = 2\nu_l - \nu_A$ , where  $\nu_l$  and  $\nu_A$  are the laser central frequency and the absorption line central frequency for an atom  $A = N$  or Kr, respectively.

The relation between the known density of krypton  $n_{Kr}$ , and the density of the ground state of atomic nitrogen  $n_N$  is as follows:<sup>30</sup>

$$n_N = \frac{\eta_{Kr}}{\eta_N} \frac{T_{Kr} A_{Kr,5p \rightarrow 5s}}{T_N \sum_{i=1}^3 A_{N,i,3p \rightarrow 3s}} \frac{\sigma_{Kr}^{(2)} \tau_{Kr^*}}{\sigma_N^{(2)} \tau_{N^*}} \int_{\delta\nu_{Kr}=-\infty}^{\delta\nu_N=\infty} \frac{d\Psi_N}{d\Psi_{Kr}} n_{Kr}, \quad (1)$$

where  $\eta_{Kr}$  and  $\eta_N$  are the sensitivity of the PMT over the spectral range of the fluorescence signal of krypton and nitrogen, respectively;  $T_{Kr}$  and  $T_N$  are the transmittance of the optics used for collecting the fluorescence signal of krypton and nitrogen, respectively;  $A_{Kr,5p \rightarrow 5s}$  is the radiative decay rate ( $s^{-1}$ ) for the Kr  $5p \rightarrow 5s$  transition measured;  $A_{N,i,3p \rightarrow 3s}$  is the radiative decay rate ( $s^{-1}$ ) of the  $i$ -th radiative de-excitation process for the N  $3p \rightarrow 3s$  transition observed;  $\sigma_{Kr}^{(2)}$  and  $\sigma_N^{(2)}$  are the two-photon excitation cross section ( $m^4$ ); and  $\tau_{Kr^*}$  and  $\tau_{N^*}$  are the fluorescence decay times, that is, the lifetimes of the  $Kr^*$  and  $N^*$  states, respectively, in the conditions of our experiments.  $d\Psi_N$  and  $d\Psi_{Kr}$  are the ratio number of detected fluorescence photons during  $dt$

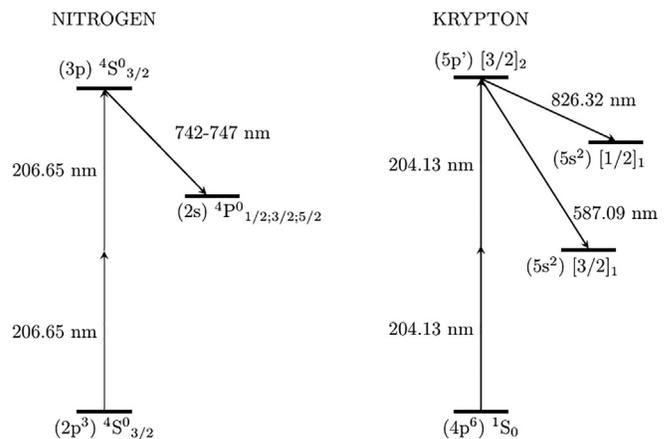


FIG. 3. Two-photon excitation and fluorescence scheme of nitrogen and krypton atom.

to the square number of laser photons for a given laser central frequency  $\nu_l$  (corresponding to an offset frequency  $\delta\nu_A$ ). They are then integrated over the whole laser frequency domain.

Bisceglia *et al.*<sup>30</sup> refer to Eq. (1) as the full excitation method (FEM) since it requires recording the full line profile for each density measurement, which takes a significant amount of time (70 points are needed to properly resolve the line profile). To reduce the acquisition time, Bisceglia *et al.*<sup>30</sup> suggest to experimentally determine the factor  $g(\delta\nu_A)d(\delta\nu_A)$ ,  $g(\delta\nu_A)$  being the statistical overlap factor between the atom absorption line and the normalized laser line. Thus, the product  $g(\delta\nu_A)d(\delta\nu_A)$  represents the fraction of the laser energy that is actually used to excite the atoms, and its integral over the line is equal to 1. It depends on the line profiles of the laser and the absorption, which are both Gaussian in our case with full width at half maximum (FWHM)  $\Delta\nu_l$  and  $\Delta\nu_A$ , respectively, and can be expressed by

$$g(\delta\nu_A)d(\delta\nu_A) = \frac{d\Psi_A}{\int_{\delta\nu_A=-\infty}^{\delta\nu_A=\infty} d\Psi_A} = \frac{\sqrt{4 \ln 2 / \pi}}{\Delta\nu_A^{eff}} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{\delta\nu_A}{\Delta\nu_A^{eff}}\right)^2} d(\nu_A), \quad (2)$$

where  $\Delta\nu_A^{eff} = \sqrt{2\Delta\nu_l^2 + \Delta\nu_A^2}$  is the effective FWHM experimentally obtained from the line profile. We measured this effective FWHM over a wide range of plasma conditions, and it was found to be of about 9.6 pm with a standard variation of only 0.8 pm. This is due to the fact that the effective broadening is largely dominated by the laser broadening, typically of 8 pm,<sup>30</sup> which is much larger than what is reported in the literature (1.06 pm in Ref. 31 and 1.53 pm in Ref. 32).

This result means that we can accurately use the peak excitation method (PEM) described by Bisceglia *et al.*<sup>30</sup> The full line profile and its integration  $\int_{\delta\nu_A=-\infty}^{\delta\nu_A=\infty} d\Psi_A$  can be measured only once to determine the value of  $g(\delta\nu_A)$ . The density of N atoms can then be determined using a single laser shot at the central frequency  $\nu_A$ , according to the equation<sup>30</sup>

$$n_N = \frac{\eta_{Kr}}{\eta_N} \frac{T_{Kr} A_{Kr,5p \rightarrow 5s}}{T_N \sum_{i=1}^3 A_{N,i,3p \rightarrow 3s}} \frac{\sigma_{Kr}^{(2)} \tau_{Kr^*}}{\sigma_N^{(2)} \tau_{N^*}} \frac{d\Psi_N g(\delta\nu_{Kr})}{d\Psi_{Kr} g(\delta\nu_N)} n_{Kr}. \quad (3)$$

The calculation of the uncertainty on the density of nitrogen is done using the propagation of uncertainties of the independent variables.<sup>30,33</sup> In the following, this will be referred to as the total uncertainty. It takes into account all of the uncertainty sources, as calculated in Ref. 30. The most significant uncertainty comes from the poor knowledge of the ratio of the two-photon absorption cross sections  $\sigma_{Kr}^{(2)}/\sigma_N^{(2)}$ , which leads to an error of about 60% on the absolute density of the N atoms.

Nonetheless, it is worth noticing that the total uncertainty can be divided into two contributions: a systematic and a random uncertainty. Sources of a systematic error on the absolute density determination are the ratio of the two-photon absorption cross sections mentioned above, the Einstein coefficients ( $A_{Kr,5p \rightarrow 5s}$  and  $A_{N,i,3p \rightarrow 3s}$ ), and the transmittance of the optics ( $T_{Kr}$  and  $T_N$ ) and the sensitivity of the photomultiplier ( $\eta_{Kr}$  and  $\eta_N$ ) for which the error is gathered from the manufacturer data sheets. On the opposite, the TALIF integrals

( $d\Psi_N$  and  $d\Psi_{Kr}$ ), the fluorescence lifetimes ( $\tau_{Kr^*}$  and  $\tau_{N^*}$ ), and the FWHM ( $\Delta\nu_A$ ) used for the determination of  $g(\delta\nu_A)$  are all sources of a random error. The repeatability of the discharge will also contribute to this random uncertainty on the measured density of N atoms. The random uncertainty can be estimated by repeating the same measurement several times. In this work, it is found to be of up to 30%, the worst cases being when the discharge is the most unstable and the density the lowest. In the following, it is referred to as the repeatability uncertainty.

### B. TALIF measurements validity verification

The hereinabove discussion and the validity of Eq. (3) on the determination of the N atoms density rely on the assumption that the laser-atom interaction is dominated by the two-photon laser absorption. Several phenomena can occur if the laser instantaneous and local power density are too high, such as photo-ionization, photo-dissociation, and stimulated emission.<sup>27,34</sup>

To make sure that these conditions are fulfilled, one can use the power dependence (PD) factor.<sup>35</sup> The PD factor is the slope obtained from the linear fit of the log-log plot of the integral of the TALIF signal vs the laser energy. When the two-photon laser absorption dominates over the other phenomena, the PD factor has a value of about 2.

In this work, we varied the laser energy using neutral density filters placed on the path of the laser beam, before the reactor, and measured the corresponding TALIF signal. Figure 4 shows the log-log plot of the integral of the TALIF signal as a function of the laser energy, for both Kr and N atoms. The corresponding linear fits are also plotted giving a PD factor of 1.91 for Kr and 2.03 for N. It shows that the laser-atom interaction is dominated by the two-photon absorption and, thus, Eq. (3) can be used for the determination of the absolute density of N atoms in the discharge in this laser energy range.

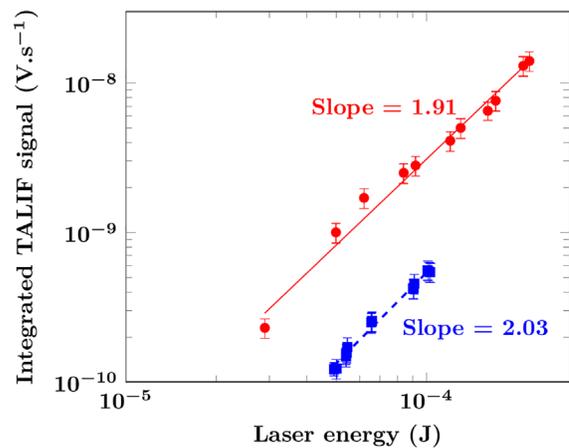
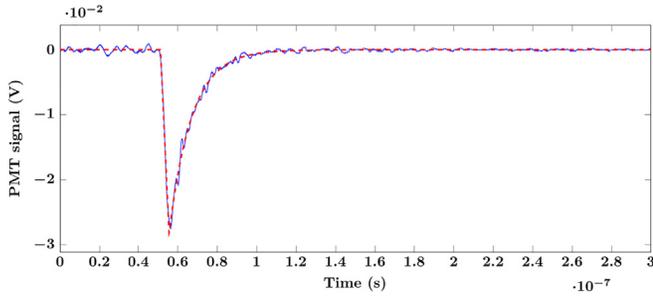


FIG. 4. Time-integrated TALIF signal as a function of the laser energy for Kr (red circles) and N (blue squares) along with associated linear fits. Error bars are obtained from the non-linear fitting procedure used to calculate the integral of the TALIF signal.<sup>30</sup>



**FIG. 5.** Sample raw PMT signal (solid blue) in V as a function of time (s) and associated fit used to integrate the signal (dashed red). Plasma conditions: P = 50 mbar in both chambers, 80% N<sub>2</sub>/20% Ar, I<sub>d</sub> = 1 mA.

### C. Fluorescence lifetime and quenching rate

From Eq. (3), one can see that the precise knowledge of the radiative lifetimes  $\tau_{Kr^*}$  and  $\tau_{N^*}$  of the excited states Kr\* and N\*, respectively, as well as the associated quenching coefficients, is critical for reliable quantitative measurements of the N atom density. Some of the data are available in the literature referring to pure nitrogen environments, but the quenching coefficient of N\* in an Ar/N<sub>2</sub> mixture is not measured, which motivated our study. The accurate measurement of the N\* atoms lifetime is limited by the duration of our laser pulse, which is 7 ns long. Indeed, TALIF measurements are difficult in conditions where the fluorescence lifetime is shorter than the laser pulse duration. In this case, the use of picosecond or femtosecond lasers can be a better solution.<sup>27,36,37</sup>

For the krypton gas, we performed calibration measurements at a pressure of 1 mbar and measured a lifetime of  $30.3 \pm 1.8$  ns. This value is higher than 28.5 ns, which is the one obtained when computing the Kr\* radiative lifetime from the Einstein coefficient recommended by the NIST database,<sup>38</sup> but lower than 34.1 ns,<sup>29</sup> which is traditionally used in various TALIF diagnostics. At 1 mbar, we can thus consider the quenching of the Kr\* atom to be negligible and the fluorescence decay time  $\tau_{Kr^*}$  is equal to the radiative lifetime of the Kr\* state.

For nitrogen atom, Fig. 5 shows a typical fluorescence signal. Fitting the exponential decay of the PMT signal yields the time

constant  $\tau_{N^*}$  of the fluorescence decay, that is, the decay of the population of the upper state N\*.

The effective time constant for the fluorescence  $\tau_{N^*}$  is a result of two factors:

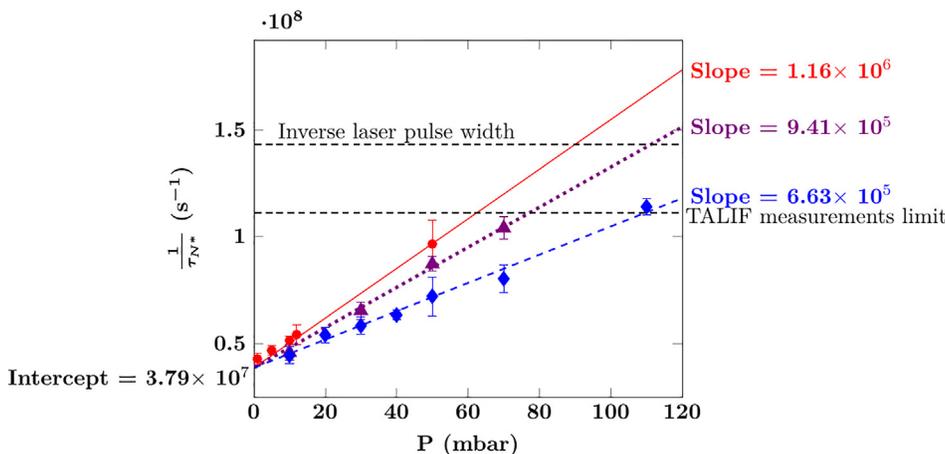
- The natural radiative de-excitation of the excited level, with a time constant  $\tau_{r,N^*} = \frac{1}{\sum_{i=1}^3 A_{N,i,3p \rightarrow 3s}}$ , where  $A_{N,i,3p \rightarrow 3s}$  is the Einstein coefficient of the i-th radiative de-excitation process.
- The quenching rate Q of N\* atoms by both N<sub>2</sub> molecules and Ar atoms.

Hence, the effective decay rate  $1/\tau_{N^*}$  is expressed by

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{N^*}} &= \frac{1}{\tau_{r,N^*}} + k_{q_{N_2}}[N_2] + k_{q_{Ar}}[Ar] \\ &= \frac{1}{\tau_{r,N^*}} + P \times \frac{10^{-4}}{k_B T} \times [k_{q_{N_2}} x_{N_2} + k_{q_{Ar}}(1 - x_{N_2})], \end{aligned} \quad (4)$$

where  $k_{q_{N_2}}$  and  $k_{q_{Ar}}$  are the quenching rates of N\* by N<sub>2</sub> and Ar, respectively, in cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>; [N<sub>2</sub>] and [Ar] are the densities of N<sub>2</sub> and Ar, respectively, in cm<sup>-3</sup>; P is the pressure in mbar; k<sub>B</sub> the Boltzmann constant in J K<sup>-1</sup>; T the gas temperature in K; and  $x_{N_2}$  the fraction of N<sub>2</sub> in the gas mixture.  $\tau_{N^*}$  and  $\tau_{r,N^*}$  are expressed in s. Figure 6 shows the corresponding Stern–Volmer plots ( $\frac{1}{\tau_{N^*}}$  in s<sup>-1</sup> as a function of P in mbar) for different fractions of N<sub>2</sub> in the gas mixture ( $x_{N_2}$ ).

The Stern–Volmer plot yields  $\tau_{r,N^*}$ , which is the inverse of the intercept in Eq. (4) for any gas mixture. Based on the results of Fig. 6, the radiative lifetime of N\* is found equal to  $26.4 \pm 1.2$  ns, which is consistent with published values in the literature, for example, 24.04 ns computed from the value of  $A_{N,i,3p \rightarrow 3s}$  recommended by the NIST database,<sup>38</sup> and 29.6 ns from Ref. 29. Using our measurements at  $x_{N_2} = 1$  in Fig. 6, we determined the quenching rate of N\* by N<sub>2</sub>,  $k_{q_{N_2}} = 7.55 (\pm 0.3) \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, which is  $\approx 1.8$  and  $\approx 1.1$  times higher than the values of  $4.1 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> and  $6.7 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> reported in Refs. 29 and 39, respectively. Finally, our experiments at  $x_{N_2} = 0.2$  and 0.5 in Fig. 6 and another experiment performed at  $x_{N_2} = 0.8$  (not presented in this paper) yield the quenching rate of N\* by Ar,  $k_{q_{Ar}} = 5.0 (\pm 1.6) \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. In contrast with  $k_{q_{N_2}}$ , we did not find any published value of  $k_{q_{Ar}}$  in the literature to compare it with our result.



**FIG. 6.** Stern–Volmer plots of N\* for different Ar/N<sub>2</sub> gas mixtures. Red circles:  $x_{N_2} = 1$ . Purple triangles:  $x_{N_2} = 0.5$ . Blue diamonds:  $x_{N_2} = 0.2$ . The corresponding linear fits are plotted as well using solid red, and dotted purple and dashed blue lines, respectively. The upper dashed black horizontal line represents the inverse of the laser pulse width. The lower dashed black horizontal line represents the inverse of a 9 ns effective lifetime, which is the minimum lifetime for which TALIF measurements can be performed.

The lifetime measurements from Fig. 6 define the maximum pressure at which the absolute N-atom density can be measured for each gas mixture. We chose to limit our measurements to effective lifetimes higher than 9 ns, in order to be outside of the margin of error. The pressure limit then depends on the gas mixture as illustrated in Fig. 6: at 100% N<sub>2</sub>, measurements can be made up to 65 mbar, while at 20% N<sub>2</sub>, the critical pressure increases up to 110 mbar.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

For a clearer representation of our results, both the total and repeatability uncertainty can be considered in this paper. In Sec. IV A, where we compare the absolute N-atom density measured by two different techniques, the total uncertainty is used. However, for the rest of the results section, where we compare different TALIF measurements between them, the total uncertainty is less relevant since it is the same for every measurement. Thus, the repeatability uncertainty is used to better identify relevant trends.

A. Without pressure differential: Absorption spectroscopy and TALIF comparison

In this section, we compare the measurements of the N atom density performed using TALIF (this work) and the high-resolution Fourier transform spectrometer (FTS) in vacuum ultra violet (VUV) of the DESIRS Beamline at SOLEIL synchrotron.<sup>40</sup> The latter results are reported by Remigy *et al.*<sup>19</sup> Both works refer to the performance of parametric studies of the N-atom density vs the gas mixture and pressure.

For the measurements presented in this section, the valve is opened and both chambers are at the same pressure. Our experiments were focused on the cathodic side of the discharge, in front of the MHCD hole as illustrated in Fig. 7. In Fig. 7, TALIF measurements are done 4 mm away from the plasma (purple circle) to avoid reflections

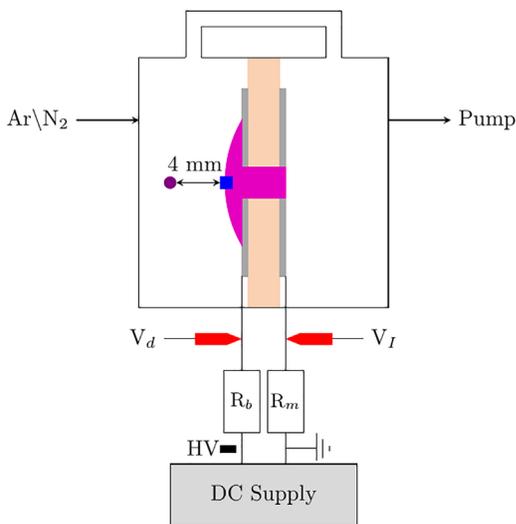


FIG. 7. Scheme of plasma configuration without a pressure differential between the two chambers indicating the location of the N-atom density measurement by means of TALIF (purple circle) and FTS VUV (blue square).

of the laser radiation on the MHCD surface, while the FTS VUV measurements were performed at the cathodic expansion (blue square).<sup>19</sup>

1. Influence of the gas mixture

Figure 8 shows the densities of N atoms as a function of the percentage of N<sub>2</sub> into the Ar/N<sub>2</sub> gas mixture, measured with the TALIF method. FTS VUV measurements from Ref. 19 are plotted as well for comparison. With both methods, we note a similar trend: the N atom density increases with the percentage of N<sub>2</sub>, but not linearly as one would expect from the increase in N<sub>2</sub> concentration only. This trend can be explained by the fact that at low N<sub>2</sub> percentages, the electron density is high,<sup>19</sup> while the electron temperature is only slightly lower than at higher N<sub>2</sub> percentages (2 eV at 50% N<sub>2</sub> compared to 1.5 eV at 0% N<sub>2</sub>, i.e., pure Ar according to Ref. 41) and can fairly efficiently dissociate the few present N<sub>2</sub> molecules (with a dissociation degree up to 1%). The electron-ion dissociative recombination reaction  $N_2^+ + e \rightarrow N + N$  is the main production path of N atoms<sup>19</sup> because of the efficient charge transfer from the ion Ar<sup>+</sup> to N<sub>2</sub> ( $Ar^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + Ar$ ).<sup>42</sup>

When the percentage of N<sub>2</sub> increases, the electron density drops as well as the dissociation rate. However, the N atom density does not decrease because more N<sub>2</sub> is added and a decent dissociation rate is maintained thanks to the contribution of argon metastable atoms, which can dissociate N<sub>2</sub> molecules.<sup>43</sup>

Using TALIF, we were able to make one more measurement in a pure N<sub>2</sub> discharge, which was not possible by FTS VUV. The measured N atom density was higher than those obtained in all Ar/N<sub>2</sub> mixtures. In pure nitrogen, it has been shown that the production of N atoms may occur through several processes, which can be summed up in two categories: dissociation of the ground state molecules (at different vibrational levels,  $\nu$ ) N<sub>2</sub> ( $X^1\Sigma_g^+, \nu$ ) by electron impact, and collisions of N<sub>2</sub> molecules that are excited in various electronic and vibrational states.<sup>44</sup> While it is difficult to estimate the dominant dissociative processes in our case, since we are not aware of the existence of an extensive model of our peculiar discharge in nitrogen, it is possible

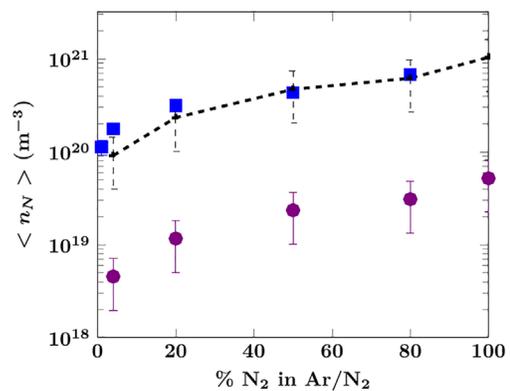
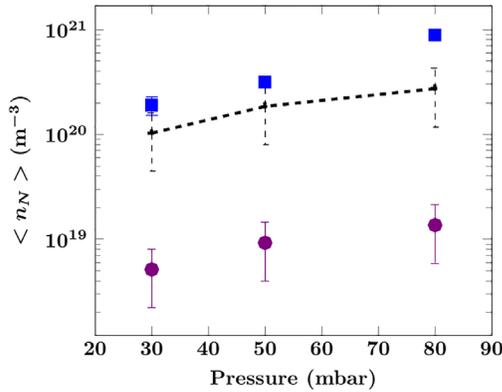


FIG. 8. Experimental densities of N atoms measured by FTS VUV (blue squares)<sup>19</sup> and TALIF (purple circles; this work) as a function of the percentage of N<sub>2</sub> in the Ar/N<sub>2</sub> gas mixture. The black dashed line represents the TALIF measurements corrected to take into account the fact that the two techniques are performed at different locations. Conditions: P = 50 mbar in both chambers, I<sub>d</sub> = 1 mA. TALIF measurements are plotted with the total uncertainty.



**FIG. 9.** Experimental densities of N atoms by FTS VUV (blue squares)<sup>19</sup> and TALIF (purple circles; this work) as a function of the pressure. The black dashed line represents the TALIF measurements corrected to take into account the fact that the two techniques are performed at different locations. Conditions: without pressure difference between the chambers, 20% N<sub>2</sub> in Ar/N<sub>2</sub>, I<sub>d</sub> = 1 mA. TALIF measurements are plotted with the total uncertainty.

that Ar atoms are not completely detrimental to a nitrogen discharge. This shall be further discussed in Sec. IV B 3 hereafter.

From Fig. 8, although the trends obtained with the two techniques are very similar, we notice a great difference in the absolute value of the N-atom density measured (more than one order of magnitude). It can be easily explained by the difference of the location at which the density is measured. Indeed, the N atom density displays a profile, which decreases with respect to the radial position r, according to the equation<sup>19</sup>

$$n_N(r) = \frac{R_0 n_0}{r} \quad (5)$$

with R<sub>0</sub> the radius of the hole and n<sub>0</sub> the N atoms density at r = R<sub>0</sub> (blue square in Fig. 7). The FTS VUV measurements estimate n<sub>0</sub> at

R<sub>0</sub> = 0.2 mm. Using Eq. (5), we can estimate this density as well from the density measured by TALIF at r = 4 mm, as follows: n<sub>0</sub>(TALIF) = n<sub>N</sub>(r = 4 mm) × (4 mm/0.2 mm). This estimation has been plotted in Fig. 8 with a dashed line, and it matches very well the FTS VUV measurements.

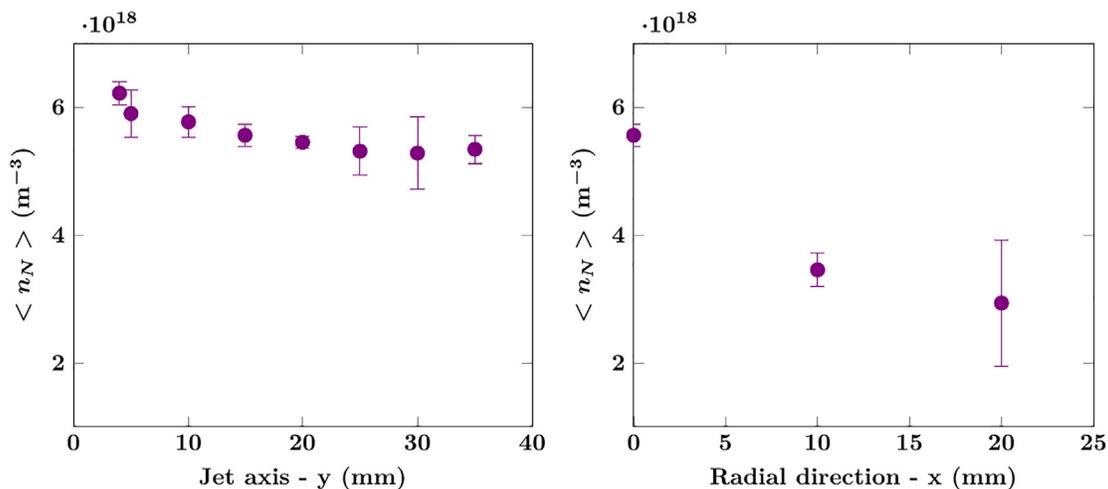
## 2. Influence of the pressure

Figure 9 illustrates the density of N atoms as a function of the gas pressure, measured with TALIF (purple circles) and FTS VUV (blue squares). The density n<sub>0</sub>(TALIF), estimated as explained before, is plotted with a dashed line. As it can be seen, it matches well the FTS VUV measurements, although a discrepancy exists for a pressure of 80 mbar. This could be due to the fact that the discharge is less stable at higher pressure and the FTS VUV measurement at 80 mbar was only done once, and is thus less reliable.

Nevertheless, the evolution of the N atoms density with the pressure is similar with both techniques and the density increases with an increased pressure. This trend shows that the production process of N atoms varies with the pressure as it was shown using a 0D (volume-averaged) global model of the discharge.<sup>19</sup> It is mostly due to the increased contribution from the metastable pooling dissociation reaction N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) + N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) → N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) + N + N. Based on other studies, it seems that this process becomes more and more significant when the pressure is increased, for example, from 20 to 200 mTorr in an ICP discharge.<sup>42</sup>

## B. With pressure differential: TALIF measurements of the N atoms density in a MHCD jet

In this section, we present the measurements performed with a pressure differential between the two chambers, that is, using the configuration of Fig. 1(b) where the valve between the two chambers is closed. For simplicity, the pressure in the high-pressure (upstream) chamber is denoted P<sub>1</sub> and that in the low-pressure (downstream) chamber, where a plasma jet is formed, is denoted P<sub>2</sub> (P<sub>1</sub> > P<sub>2</sub>). The



**FIG. 10.** Experimental densities of N atoms as a function of the position (a) along the jet axis  $\vec{y}$ , on the hole axis of symmetry ( $x = 0$  mm) and (b) along the radial direction  $\vec{x}$ , at  $y = 15$  mm. 20% N<sub>2</sub> in Ar/N<sub>2</sub>, I<sub>d</sub> = 1.6 mA, P<sub>1</sub> = 50, P<sub>2</sub> = 1 mbar, gas flux = 40 sccm. Data points are plotted with the repeatability uncertainty.

cathode of the MHCD is found in the high-pressure chamber, while the anode in the low-pressure chamber. The position of the TALIF measurements is located based on the coordinate system of Fig. 1(b).

### 1. Spatial mapping

Figure 10 shows the evolution of the N atom density as a function of the axial ( $y$ ) and radial ( $x$ ) position in the downstream chamber. In Fig. 10(a), the density of N atoms remains almost constant along the jet axis: it decreases by only 16% over 35 mm. Fig. 10(b) shows however that the density drops as we move away from the jet axis ( $x=0$ ), being two times lower at  $x=20$  mm. This decrease could be overcome using an array of holes, with MHCDs working in parallel.<sup>21</sup> In comparison with the case of a MHCD without a jet, we can see that there are N atoms over a long distance along the jet axis. It is unlikely that N atoms are produced directly inside the jet. Indeed, the structure of the electric field is peculiar in the MHCD.<sup>45</sup> The potential difference is mainly localized in the annular cathode sheath involving a strong radial electric field (along the axis  $\vec{x}$  illustrated in Fig. 1) in this region. The electrons emitted at the cathode are accelerated in the cathode sheath by this strong electric field. Out of this region, in the so-called positive column, the electric field lines are found on the axial direction (along the axis  $\vec{y}$  illustrated in Fig. 1) having a much weaker magnitude. Thus, the electrons are accelerated from the cathodic region to the anode where they are collected. The motion of the electrons is induced by the electric force and not by the pressure gradient, which drastically decreases the possibility to have electrons outside of the hole on the anodic side in our configuration. Hence, it is most likely that the N atoms are produced in the cathodic region, where most the electric power is deposited<sup>46</sup> and then either diffuse in the cathodic chamber (in the case where there is no pressure differential), or are transported along the anodic chamber due to the pressure differential. This is especially interesting for atomic nitrogen deposition purposes: the N atoms are produced inside the MHCD hole, which, besides the fact that it is very compact (only 1 mm long), allows for a transport of active species over several centimeters in the downstream chamber. It should be noted that due to the small diameter of the reactor window, we were not able to perform more measurements along the jet axis.

The N atom losses in the volume, in an Ar/N<sub>2</sub> mixture, originate in three-body collisions with Ar atoms and N<sub>2</sub> molecules. The reaction rates of these reactions [ $8.27 \times 10^{-34} \times \exp(500/T_g(\text{K})) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  for N<sub>2</sub> and half as much for Ar;<sup>43</sup>  $T_g$  is the gas temperature] being very small, with a resulting lifetime of about 1 min, and the N atom losses in the volume can be neglected. Thus, we expect the diffusion profile of N atoms to be resulting from fluid phenomena and the decrease in the N atoms density measured along the  $\vec{y}$  axis can likely be explained by the mixing of the plasma jet with the ambient gas in the low-pressure chamber.

For this reason, and a clearer study of the influence of other parameters on the production of N atoms, only the measurements performed at  $x=0$  and  $y=4$  mm are presented in the following.

### 2. Effect of the discharge current

Figure 11 depicts the evolution of the N atom density as a function of the discharge current. The density increases by about 30% with a discharge current increase from 1 to 2 mA. For a MHCD working in the normal regime, the discharge voltage is constant, even if the

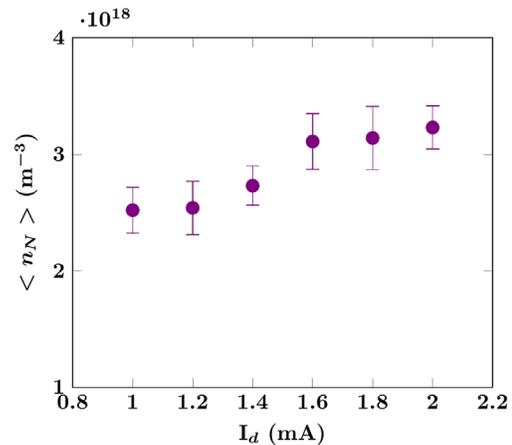


FIG. 11. Experimental densities of N atoms as a function of the discharge current. 10% N<sub>2</sub> in Ar/N<sub>2</sub>,  $P_1=50$ ,  $P_2=1$  mbar, gas flux = 100 sccm. Plotted with the repeatability uncertainty.

discharge current increases.<sup>47,48</sup> The increase in the discharge current will also induce an increase in the surface of the cathodic expansion, to provide the additional electrons needed. These two phenomena, the increase in the discharge current and the increase in the cathodic expansion surface, have opposite effects on the current density. Indeed, the ratio of the discharge current to the surface on which it is collected involves an almost constant current density.<sup>49</sup> The limited effect of the discharge current on the electron density has been measured previously in a similar discharge in pure argon.<sup>49</sup> This explains the slight effect on the density of excited species, such as N atoms, which is shown in Fig. 11.

### 3. Effect of the gas mixture

Figure 12 shows the evolution of the N atom density in the plasma jet as a function of the gas mixture. The density increases sharply as the N<sub>2</sub> percentage in the gas mixture increases from 10% to

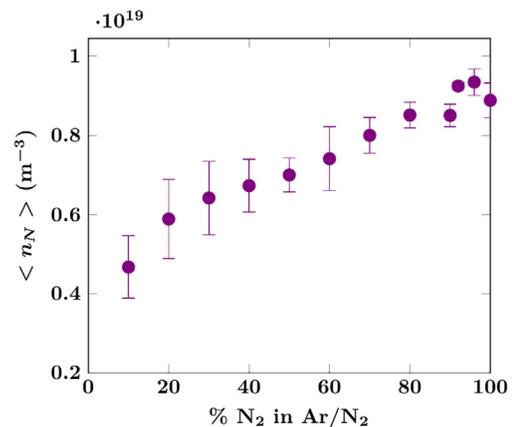


FIG. 12. Experimental densities of N atoms as a function of the percentage of N<sub>2</sub> in the Ar/N<sub>2</sub> gas mixture.  $I_d=1.6$  mA,  $P_1=50$ ,  $P_2=1$  mbar, gas flux = 100 sccm. Data points are plotted with the repeatability uncertainty.

20% and then increases slower between 20% and 80% of  $N_2$ . A maximum density seems to be reached around 95% of  $N_2$  before going slightly down at 100%  $N_2$  (i.e., pure nitrogen discharge).

We notice that this tendency is the same as the one measured without a pressure differential in Sec. IV A 1, suggesting that the chemistry involved is very similar. Indeed, as discussed in Sec. IV B 1, the production of excited species seems to happen very similarly inside the hole in both cases, and only the way they are transported to the location of the measurement differs.

The supplementary material obtained here at high  $N_2$  percentages, between 90% and 100%, reveals a maximum, which may indicate that there are some advantages of adding small argon admixtures in a nitrogen discharge, although their effect on the N-atom density increase is moderate. At higher pressures, electronically excited states of  $N_2$  start playing an important role. For instance, the metastable pooling dissociation reaction  $N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N + N$  has been shown to gain in importance,<sup>19,42</sup> although it is not a very efficient source of N atoms. The kinetics of the  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  and the other electronically excited states  $N_2(B^3\Pi_g)$  and  $N_2(C^3\Pi_u)$  was shown to be coupled in a collisional-radiative loop with main exit channels producing vibrational states of  $N_2$ .<sup>30,50</sup> Vibrational states and the vibrational ladder phenomena are known to be a significant production channel for N atoms in pure  $N_2$  discharge.<sup>51,60,61</sup>

This phenomenon may still be significant in nitrogen plasmas with small amounts of argon. When added in small admixtures, Ar atoms may produce electronic states such as  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,<sup>52</sup>  $N_2(B^3\Pi_g)$ , and especially  $N_2(C^3\Pi_u)$ ,<sup>53</sup> fueling the collisional-radiative loop mentioned before. This loop may then lead to the production of vibrational states of  $N_2$  followed by production of N atoms.

Another production channel that argon addition may enhance is the electron-ion dissociative recombination reaction, that is,  $N_2^+ + e \rightarrow N + N$ . Indeed, the ion charge transfer  $Ar^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + Ar$  is very efficient<sup>54</sup> and an increase in the  $N_2^+$  density could translate in an increased production of N atoms. In the literature, it was also found that argon admixture has a limited impact on the electronic temperature in the discharge<sup>55</sup> and, thus, will not negatively impact the efficiency of the electron-ion dissociative recombination reaction.

Finally, argon admixture also allows for the discharge to be operated at a lower injected power.

Even though the evolution of the N atoms density with the percentage of  $N_2$  is similar with and without a pressure differential, we notice a great discrepancy in the absolute density of N atoms measured. Given that the cathodic region is the place where most of the power is deposited, hence where excited species are produced, one may think that the pressure on the cathodic side will be the one impacting the production in the hole, even with a pressure differential. We, thus, compared results without a pressure differential at 50 mbar in both chambers and results with a pressure differential at 50 mbar in the cathodic chamber ( $P_1 = 50$  mbar). With the same current and same gas mixture, the density measured in the jet ( $P_1 = 50$  mbar and  $P_2 = 1$  mbar) is about 60 times lower than that estimated in the cathodic region without the jet (both chambers at  $P = 50$  mbar). For instance, at 1 mA, 10%  $N_2$ ,  $P = 50$  mbar, the density on the cathodic side, without a jet, inside the hole is around  $1.5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$  (see Fig. 8), while it is of  $2.5 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$  inside the jet (see Fig. 11). This difference can be partially explained by the transport of the plasma and mixing with surrounding gas when entering the low-pressure

chamber. The recombination of N atoms on the walls of the hole could be another explanation, as well as the fact that the gas spends less time in the cathodic region.

In Secs. IV B 4 and IV B 5, we explore the influence of the pressures: (i) the lower pressure  $P_2$ , in the chamber where the jet is formed, and (ii) the higher pressure  $P_1$ , at the cathodic side of the MHCD.

#### 4. Effect of the lower pressure

Figure 13 shows the evolution of the N atoms density as a function of the lower pressure  $P_2$ . The upper pressure is fixed at  $P_1 = 50$  mbar; the gas flux injected and the strength of the pumping are adapted to obtain different pressures  $P_2$ . The density of N atoms, measured 4 mm downstream of the MHCD in the jet, is 4 times higher when  $P_2$  is increased by a factor of 10. This could be due to the fact that the higher  $P_2$  is the more time the gas mixture spends in the cathodic region where excited species are created.

#### 5. Effect of the higher pressure

Figure 14 shows the evolution of the N atoms density as a function of the higher pressure  $P_1$ . The lower pressure is fixed at  $P_2 = 2$  mbar; the gas flux injected and the strength of the pumping are adapted to obtain different pressures  $P_1$ . The density of N atoms, measured 4 mm downstream of the MHCD in the jet, is decreasing when  $P_1$  increases. However, the density value is a lot less sensitive to variations of  $P_1$  than it is to variations of  $P_2$ : the density only decreases by 30% over a range of pressure of 80 mbar. The same kind of phenomena could explain the evolution of the N atoms density as a function of  $P_1$  and  $P_2$ , since in both cases, the density decreases when the pressure differential ( $\Delta P = P_1 - P_2$ ) increases.

#### 6. N atom density as a function of the residence time in the cathodic region

As discussed Secs. IV B 4 and IV B 5, the dominant phenomenon, which could explain the different trends of the measured N-atom

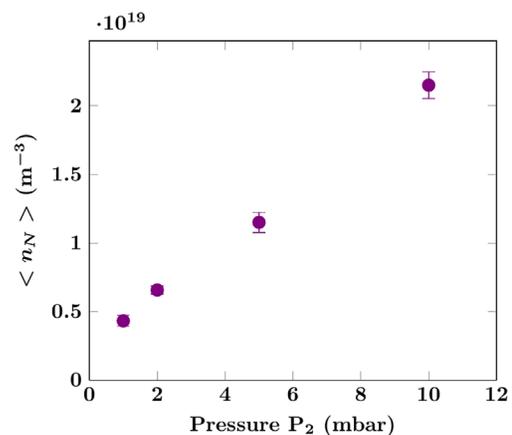
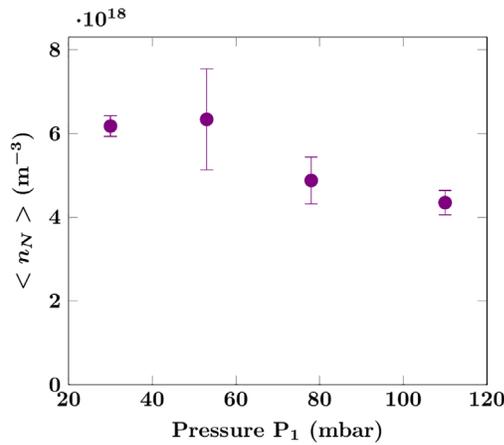


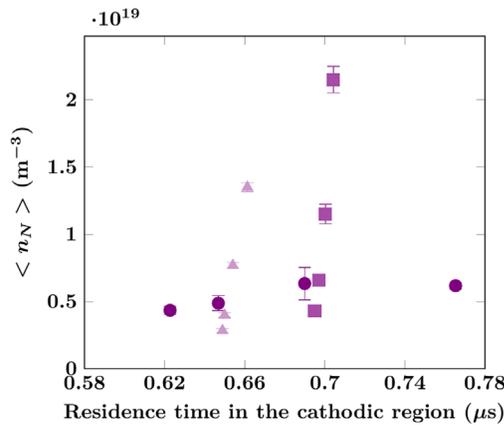
FIG. 13. Experimental densities of N atoms as a function of the gas pressure in the low-pressure chamber. 100%  $N_2$ ,  $I_d = 1.6$  mA,  $P_1 = 50$  mbar, gas flux and strength of the pumping adapted to regulate the pressure (between 34 and 36 sccm). Data points are plotted with the repeatability uncertainty.



**FIG. 14.** Experimental densities of N atoms as a function of the gas pressure in the high-pressure chamber. 100% N<sub>2</sub>,  $I_d = 1.6$  mA,  $P_2 = 2$  mbar, gas flux and strength of the pumping adapted to regulate the pressure (between 20 and 80 sccm). Data points are plotted with the repeatability uncertainty.

density, might be the residence time in the cathodic region, which varies with  $\Delta P$ , and would prevent the plasma from reaching the stationary regime before it is thrust outside the cathodic region. Using the commercial software Ansys Fluent™, we were able to perform computational fluid dynamics (CFD) simulation, that is, without plasma, and compute the velocity profile of the gas inside the hole and estimate its residence time in the cathodic region (100  $\mu\text{m}$  long). Measurements from Secs. IV B 4 and IV B 5 are then plotted as a function of this parameter.

Figure 15 shows the N atom density as a function of the gas residence time in the cathodic region. We first notice that there is no general correlation of the density variation with the residence time. To try to elucidate the role of the residence time, we plotted with different



**FIG. 15.** Experimental densities of N atoms as a function of the residence time in the cathodic region. Circles are with  $P_2 = 2$  mbar and  $P_1$  varying. Squares are with  $P_1 = 50$  mbar and  $P_2$  varying. Triangles are with  $P_1 = 70$  mbar and  $P_2$  varying. 100% N<sub>2</sub>,  $I_d = 1.6$  mA,  $P_1 = 30$ –110,  $P_2 = 1$ –10 mbar, gas flux and strength of the pumping adapted to regulate the pressures. Data points are plotted with the repeatability uncertainty.

symbols, three groups of measurements performed with one of the two pressures constant, the other being variable.

Circles are measurements referring to  $P_2 = 2$  mbar (constant) and  $P_1$  variable from 30 to 110 mbar. Although  $P_1$  variation has a great incidence on the residence time, we notice that the effect on the N atoms density is small, with a slight density increase between a residence time of 0.62 and 0.77  $\mu\text{s}$ . Squares and triangles represent groups of measurements performed at  $P_1 = 50$  mbar and  $P_1 = 70$  mbar, respectively, while varying  $P_2$  from 1 to 10 mbar. We observe that although the change of  $P_2$  has a very small impact on the residence time, its effect on the N atoms density production is much larger when compared to that of  $P_1$ .

The role of the residence time seems to be negligible even if for a constant  $P_2$  (circles in Fig. 15) its influence is probably compensated by an increased N atom production at higher pressures in the cathodic region,<sup>19</sup> which could compensate the decrease in the density at lower residence times. In the literature, MHCD jets are usually operated at atmospheric pressure,<sup>56</sup> and in most cases, the jet moves out of the cathodic side of the MHCD.<sup>57,58</sup> Furthermore, MHCD setups driven by pulsed power supplies can be found.<sup>59</sup> In these conditions, the pressure on the two sides of the MHCD cannot be controlled independently as it is the case in our configuration. With the lower pressure put equal to the atmospheric one, the analog to a variation of the higher pressure is a change of the gas flux. However, this only corresponds to a variation of the higher pressure  $P_1$  and we did not find in the literature a jet where the lower pressure can be varied. Giuliani *et al.*<sup>59</sup> showed that turbulences in the plasma plume highly influence the plasma inside the hole due to the cooling of the gas, which was also suggested by Pei *et al.*<sup>56</sup> This could also be happening in our conditions, with the pressure  $P_2$  having a larger influence on the jet turbulences than the pressure  $P_1$ , thus having a higher impact on the N atom density. These pressures may also have an impact on the N atom recombination in the hole, and hence on their density in the plume.

## V. CONCLUSION

Measurements of the N-atom density in a MHCD operated in an Ar/N<sub>2</sub> gas mixture have been performed using the TALIF technique.

First, with the MHCD operating with the same gas pressure on both sides (chambers), we reproduced a previous study conducted using VUV absorption spectroscopy. The results of the two techniques are very coherent, with differences that can be easily explained with a simple diffusion model.

The end target of our group being to be able to use the MHCD as a nitrogen source for deposition processes, a pressure differential was introduced between the two sides of the MHCD. It creates a plasma jet toward the lower pressure chamber, which can transport N atoms relatively over long distances (few centimeters), while the region in which they are initially created is only 1 mm long. A study of the influence of the percentages of Ar and N<sub>2</sub> in the gas mixture showed that a few percent of argon admixed in a nitrogen can very slightly increase the density of N atoms produced (an increase in 5% of the density is measured when 4% of Ar is added, compared to pure nitrogen). The chemistry involved is similar to the case without the plasma jet. The optimum conditions to maximize the density of N atoms produced are with a gas mixture of 96% N<sub>2</sub> and 4% of argon admixture, a pressure in the high-pressure chamber of 30 and 10 mbar in the low-pressure chamber.

The generation of the jet seems to have effects that are linked to fluid dynamics. We studied the influence of the pressure variation on both sides of the MHCD: the lower pressure  $P_2$  has a much more distinct effect on the density of N atoms measured 4 mm downstream of the hole on its axis. On the opposite, the effect of the higher pressure  $P_1$  is rather small. This difference on the impact of the two pressures is probably related to three main phenomena: (i) the modification of the time spent in the cathodic region where most of the power is deposited, (ii) the recombination of N atoms on the sides of the hole and (iii) the turbulences in the plasma jet.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the French Research National Agency (ANR) through the DESYNIB Project (No. ANR-16-CE08-0004 JCJC). The authors would like to thank Gérard Bauville for the fabrication of the MHCD devices used for this study.

## AUTHOR DECLARATIONS

### Conflict of Interest

The authors have no conflicts to disclose.

### Author Contributions

**Alice Remigy:** Conceptualization (equal); Data curation (lead); Formal analysis (equal); Investigation (lead); Methodology (equal); Visualization (lead); Writing – original draft (lead); Writing – review & editing (supporting). **Xavier AUBERT:** Conceptualization (equal); Methodology (equal); Supervision (supporting); Validation (equal); Writing – review & editing (supporting). **Swaminathan Prasanna:** Conceptualization (equal); Formal analysis (supporting); Methodology (equal); Software (lead); Supervision (supporting); Validation (equal); Writing – review & editing (supporting). **Kristaq Gazeli:** Formal analysis (equal); Supervision (supporting); Validation (equal); Writing – review & editing (equal). **Laurent Invernizzi:** Validation (supporting); Writing – review & editing (equal). **Guillaume Lombardi:** Conceptualization (equal); Funding acquisition (equal); Project administration (equal); Resources (equal); Supervision (lead); Writing – review & editing (equal). **Claudia Lazzaroni:** Conceptualization (equal); Funding acquisition (equal); Project administration (lead); Supervision (lead); Validation (supporting); Writing – review & editing (equal).

## DATA AVAILABILITY

The data that support the findings of this study are available within the article.

## REFERENCES

- W. C. Hughes, W. H. Rowland, Jr., M. A. L. Johnson, S. Fujita, J. W. Cook, Jr., J. F. Schetzina, J. Ren, and J. A. Edmond, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 13**, 1571 (1995).
- M. Park, J. Min, J. Lee, H. Hwang, C. Kim, S. Kang, C. Kang, J. Park, Y. Jho, and D. Lee, *J. Cryst. Growth* **528**, 125233 (2019).
- M. Siekacz, M. Sawicka, H. Turski, G. Cywiński, A. Khachapuridze, P. Perlin, T. Suski, M. Boćkowski, J. Smalc-Koziorowska, M. Kryśko, R. Kudrawiec, M. Syperek, J. Misiewicz, Z. Wasilewski, S. Porowski, and C. Skierbiszewski, *J. Appl. Phys.* **110**, 063110 (2011).
- D. Li, K. Jiang, X. Sun, and C. Guo, *Adv. Opt. Photonics* **10**, 43–110 (2018).
- Q. Z. Liu and S. S. Lau, *Solid-State Electron.* **42**, 677–691 (1998).
- J. Achard, V. Jacques, and A. Tallaire, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 313001 (2020).
- J. Wang, F. Ma, and M. Sun, *RSC Adv.* **7**, 16801–16822 (2017).
- C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 722–726 (2010).
- A. Tallaire, O. Brinza, P. Huillery, T. Delord, C. Pellet-Mary, R. Staacke, B. Abel, S. Pezzagna, J. Meijer, N. Touati, L. Binet, A. Ferrier, P. Goldner, G. Hetet, and J. Achard, *Carbon* **170**, 421–429 (2020).
- J. Engelhardt, G. Hahn, and B. Terheiden, *Energy Procedia* **77**, 786–790 (2015).
- F. Silie, C. Junfang, G. Peng, and W. Chunann, *Vacuum* **86**, 1517–1521 (2012).
- M. Singh, H. Vasudev, and R. Kumar, *Mater. Today* **26**, 2277–2282 (2020).
- K. H. Schoenbach and K. Becker, *Eur. Phys. J. D* **70**, 29 (2016).
- L. Lin and Q. Wang, *Plasma Chem. Plasma Process.* **35**, 925–962 (2015).
- K. H. Schoenbach, R. Verhappen, T. Tesson, F. E. Peterkin, and W. W. Byszewski, *Appl. Phys. Lett.* **35**, 925–962 (1996).
- X. Aubert, G. Bauville, J. Guillon, B. Lacour, V. Puech, and A. Rousseau, *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, 23–32 (2007).
- C. Lazzaroni, P. Chabert, A. Rousseau, and N. Sadeghi, *Eur. Phys. J. D* **60**, 555–563 (2010).
- C. Lazzaroni and P. Chabert, *J. Appl. Phys.* **111**, 053305 (2012).
- A. Remigy, S. Kasri, T. Darny, H. Kabbara, L. William, G. Bauville, K. Gazeli, S. Pasquiers, J. S. Sousa, N. De Oliveira, N. Sadeghi, G. Lombardi, and C. Lazzaroni, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55**, 105202 (2022).
- A.-A. Mohamed, J. F. Kolb, and K. H. Schoenbach, *Eur. Phys. J. D* **60**, 517–522 (2010).
- S. Kasri, L. William, X. Aubert, G. Lombardi, A. Tallaire, J. Achard, C. Lazzaroni, G. Bauville, M. Fleury, K. Gazeli, S. Pasquiers, and J. S. Sousa, *Plasma Sources Sci. Technol.* **28**, 035003 (2019).
- J. S. Sousa, G. Bauville, B. Lacour, V. Puech, M. Touzeau, and L. C. Pitchford, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 011502 (2008).
- S. He, X. Zhang, J. Ha, J. Li, P. Wang, and Q. Li, *Phys. Plasmas* **27**, 102108 (2020).
- H. Kabbara, S. Kasri, O. Brinza, G. Bauville, K. Gazeli, J. S. Sousa, V. Mille, A. Tallaire, G. Lombardi, and C. Lazzaroni, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 171902 (2020).
- C. Dumitrache, A. Gallant, N. d Oliveira, C. O. Laux, and G. D. Stancu, *Plasma Sources Sci. Technol.* **31**, 015004 (2022).
- E. Es-sebbar, Y. Benilan, A. Jolly, and M.-C. Gazeau, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 135206 (2009).
- G. D. Stancu, *Plasma Sources Sci. Technol.* **29**, 054001 (2020).
- A. Goehlich, T. Kawetzki, and H. F. Döbele, *J. Chem. Phys.* **108**, 9362 (1998).
- K. Niemi, V. S-v d Gathen, and H. F. Döbele, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 2330–2335 (2001).
- E. Bisceglia, S. Prasanna, K. Gazeli, X. Aubert, C. Y. Duluard, G. Lombardi, and K. Hassouni, *Plasma Sources Sci. Technol.* **30**, 095001 (2021).
- S. Mazouffre, C. Foissac, P. Supiot, P. Vankan, R. Engeln, D. C. Schram, and N. Sadeghi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **10**, 168–175 (2001).
- E. Es-Sebbar, C. Sarra-Bournet, N. Naudé, F. Massines, and N. Gherardi, *J. Appl. Phys.* **106**, 073302 (2009).
- S. P. Venkateshan, *Mechanical Measurements* (John Wiley & Sons, 2015).
- H. F. Döbele, T. Mosbach, K. Niemi, and V. Schulz-von der Gathen, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, S31–S41 (2005).
- S. Agrup, F. Ossler, and M. Aldén, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **61**, 479–487 (1995).
- K. Gazeli, X. Aubert, S. Prasanna, C. Y. Duluard, G. Lombardi, and K. Hassouni, *Phys. Plasmas* **28**, 043301 (2021).
- K. Gazeli, G. Lombardi, X. Aubert, C. Y. Duluard, S. Prasanna, and K. Hassouni, *Plasma* **4**, 145–171 (2021).
- A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team, *Atomic Spectra Database (ver. 5.9)* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2022).
- S. F. Adams and T. A. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **295**, 305–311 (1998).
- N. de Oliveira, D. Joyeux, D. Phalippou, J. C. Rodier, F. Polack, M. Vervloet, and L. Nahon, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 043101 (2009).
- S. Kasri, “Développement de Sources Microplasma en Mélange N<sub>2</sub>/Ar Pour la production D’azote Atomique en Vue D’une application Aux

- Procédés de Dépôt de Nitrure,” Ph.D. dissertation (Université Sorbonne, Paris, 2019).
- <sup>42</sup>N. Kang, F. Gaboriau, S. Oh, and A. Ricard, *Plasma Sources Sci. Technol.* **20**, 045015 (2011).
- <sup>43</sup>A. Bogaerts, *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.* **64**, 126–140 (2009).
- <sup>44</sup>A. V. Volynets, D. V. Lopaev, T. V. Rakhimova, A. A. Chukalovsky, Y. A. Mankelevich, N. A. Popov, A. I. Zotovich, and A. T. Rakhimov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 364002 (2018).
- <sup>45</sup>C. Lazzaroni and P. Chabert, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 455203 (2013).
- <sup>46</sup>C. Lazzaroni and P. Chabert, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 445202 (2011).
- <sup>47</sup>K. H. Schoenbach, A. El-Habachi, W. Shi, and M. Ciocca, *Plasma Sources Sci. Technol.* **6**, 468 (1997).
- <sup>48</sup>A. Rousseau and X. Aubert, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 1619–1622 (2006).
- <sup>49</sup>C. Lazzaroni, “Etude Théorique et Expérimentale D’une Micro Décharge Cathode Creuse Pression Intermédiaire Dans L’argon,” Ph.D. dissertation (Ecole Polytechnique, 2010).
- <sup>50</sup>V. Guerra and J. Loureiro, *Plasma Sources Sci. Technol.* **6**, 361–372 (1997).
- <sup>51</sup>M. Capitelli, G. Colonna, G. D’Ammando, V. Laporta, and A. Laricchiuta, *Chem. Phys.* **438**, 31–36 (2014).
- <sup>52</sup>J. Henriques, E. Tatarova, V. Guerra, and C. Ferreira, *Vacuum* **69**, 177–181 (2002).
- <sup>53</sup>M. Touzeau and D. Pagnon, *Chem. Phys. Lett.* **53**, 355–360 (1978).
- <sup>54</sup>Y. A. Lebedev, T. B. Mavludov, I. L. Epstein, A. V. Chvyreva, and A. V. Tatarinov, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 015015 (2012).
- <sup>55</sup>J. Ma and Y.-K. Pu, *Phys. Plasmas* **10**, 4118–4122 (2003).
- <sup>56</sup>X. Pei, J. Kredl, X. Lu, and J. F. Kolb, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 384001 (2018).
- <sup>57</sup>Z. Duan, P. Li, F. He, R. Han, and J. Ouyang, *Plasma Sources Sci. Technol.* **30**, 025001 (2021).
- <sup>58</sup>B. N. Sismanoglu, K. G. Grigorov, R. Caetano, M. V. Rezende, and Y. D. Hoyer, *Eur. Phys. J. D* **60**, 505–516 (2010).
- <sup>59</sup>L. Giuliani, M. Xaubet, D. Grondona, F. Minotti, and H. Kelly, *Phys. Plasmas* **20**, 063505 (2013).
- <sup>60</sup>I. Armenise, M. Capitelli, E. Garcia, C. Gorse, A. Laganà, and S. Longo, *Chem. Phys. Lett.* **200**, 597–604 (1992).
- <sup>61</sup>V. Guerra, P. A. Sá, and J. Loureiro, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28**, 125–152 (2004).
- <sup>62</sup>T. L. Chng, N. D. Lepikhin, I. S. Orel, N. A. Popov, and S. M. Starikovskaia, *Plasma Sources Sci. Technol.* **29**, 035017 (2020).