

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY**

T H E S E

**présentée
pour obtenir**

le Titre de DOCTEUR-INGENIEUR

par

Agnès LAYE épouse GRANIER

**Sujet : Etude des décharges créées par onde de surface à
moyenne et haute pression.
Application à l'analyse chimique.**

soutenue le 20 Mai 1986 devant la Commission d'examen

**MM. J.L. DELCROIX Président
A. BOUCHOULE
M. FELDEN
J.M. MERMET
J. MAREC
A. LE MARCHAND**

Cette thèse a été préparée au Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas à Orsay. Je remercie les Directeurs, Monsieur le Professeur J.L. DELCROIX puis Monsieur A. RICARD ; de m'y avoir accueillie.

Je tiens à remercier tout particulièrement la société Jobin-Yvon pour son support financier et technique.

Je témoigne toute ma gratitude à Messieurs Ph. LEPRINCE et J. MAREC qui m'ont accueillie dans leur équipe, pour les conseils et l'aide permanente qu'ils m'ont prodigués tout au long de ce travail.

Je remercie le Professeur J.L. DELCROIX qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime également toute ma reconnaissance aux membres du jury : Messieurs A. BOUCHOLE, J.M. MERMET, M. FELDEN, A. LE MARCHAND et J. MAREC pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie vivement Monsieur E. BLOYET qui m'a permis de mener à bien toute l'étude expérimentale.

J'adresse aussi mes remerciements à tous ceux avec qui j'ai eu le plaisir de discuter et de travailler, notamment Caroline BOISSE-LAPORTE, Gérard GOUSSET, Régis DARCHICOURT, Stéphane PASQUIERS, Zine-Eddine RAKEM, Serge SAADA et Michel TOUZEAU .

Il me reste à remercier Madame VERGAND l'ensemble du secrétariat de leur gentillesse et de leur aide dans l'élaboration de ce mémoire, ainsi que tous les membres du laboratoire pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

Enfin pour son soutien et son aide, je remercie tout particulièrement mon mari...

ABSTRACT

This report deals with the study of microwave discharges produced in argon gas by surface waves in the 20-760 Torr pressure range. Application to chemical analysis by emission optical spectroscopy is also investigated.

First of all we study the propagation of a surface wave in a bounded plasma in which the effective collision frequency for momentum transfer ν is higher than the excitation one.

The axial electron density profile is determined from two diagnostic techniques, i.e., phase variations of the wave field and Stark broadening of H_{β} line.

Then we deduce the discharge characteristics ν , θ (maintaining power of an electron-ion pair) and E_{eff} (effective electric field for discharge sustaining) from the electron density profile.

Then an energy balance of the discharge is developed. It explains the change of operating conditions in the 20-50 Torr range. At low pressure the discharge is governed by ambipolar diffusion whereas at high pressure, the electrons are mainly lost by volume recombination of Ar_2^+ .

Finally, we report on chemical analysis experiment of gases (optimum sensibility is found near 100 Torr) and of metallic solutions sprayed by a graphite oven. Performances of such a design and ICP plasma torches are compared.

PLAN

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : <u>PROPAGATION D'UNE ONDE DE SURFACE</u>	5
A - EQUATION DE DISPERSION	5
1) Hypothèses et équations de Maxwell	5
2) Résolution de l'équation de dispersion	11
a) Forme analytique de l'équation de dispersion	11
b) Méthode numérique de résolution	12
3) Equation de dispersion si $v \ll \omega$	12
B - SOLUTIONS DE L'EQUATION DE DISPERSION	13
1) Courbes de dispersion (ω_p fixée)	14
a) Courbe de dispersion pour $v=0$	14
b) Courbes de dispersion pour $v \neq 0$	16
2) Courbes de phase (ω fixée)	17
a) Courbe de phase pour $v=0$	19
b) Curbes de phase pour $v \neq 0$	20
C - COMPOSANTES DU CHAMP ELECTROMAGNETIQUE	23
1) Normalisation par la puissance	23
2) Pénétration du champ électromagnétique	25
D - CONCLUSION	27
CHAPITRE II : <u>MODELISATION DES DECHARGES D'ARGON</u> <u>BASSE PRESSION</u>	29
A - EQUILIBRE DU PLASMA	30
1) Modèle radial	30
2) Résultats expérimentaux	34
3) Champ effectif de maintien de la décharge	35
B - CARACTERISATION D'UNE COLONNE DE PLASMA	38
1) Point de fonctionnement	38
2) Modèle longitudinal	42

	<u>Pages</u>
3) Emission longitudinale d'ArI et d'ArII	43
4) Bilan	45
C - CONCLUSION	
CHAPITRE III : <u>DIAGNOSTICS A MOYENNE ET HAUTE PRESSIONS</u>	49
A - DISPOSITIF EXPERIMENTAL	51
B - DIAGNOSTIC DE LA DENSITE ELECTRONIQUE PAR COURBE DE PHASE	52
1) Courbe de phase expérimentale	52
a) Enregistrement de la courbe de phase	52
b) Déduction de $n_e(z)$	53
c) Domaine de fiabilité du diagnostic de n_e à partir d'une courbe de phase	61
2) Détermination de v et de $n_e(z)$	65
a) Diagnostic de v et de $n_e(z)$ à partir d'une courbe de phase	69
b) Diagnostic de $n_e(z)$ et de v par une onde test	71
c) Comparaison des diagnostics	77
3) Conclusion	77
C - MESURE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE PAR ELARGISSEMENT STARK DE H_β	79
1) Elargissement de H_β entre $5 \cdot 10^{13}$ et 10^{15} cm^{-3}	81
a) Généralités sur l'effet Stark	81
b) Différentes causes d'élargissement de H_β	82
c) Produit de convolution	84
2) Détermination de la densité électronique	85
a) Méthode "simple" de détermination de n_e	85
b) Méthode "précise" de détermination de n_e	87
c) Comparaison des deux méthodes	92
3) Conclusion	92

	<u>Pages</u>
D - COMPARAISON DES DIAGNOSTICS $n_e^{\text{phase}}(z)$ ET $n_e^{\text{H}\beta}(z)$	93
E - CONCLUSION	97
 CHAPITRE IV : <u>RESULTATS ET INTERPRETATION</u>	 99
A - CARACTERISATION EXPERIMENTALE A MOYENNE PRESSION	99
1) Résultats bruts	100
2) Mesure expérimentale de θ	101
a) Définition	101
b) Incertitude relative sur θ	101
c) Variation longitudinale de $\theta(z)$	101
d) Variation de θ avec p, a, ω	103
3) Détermination de la fréquence de collision effective	104
a) Incertitude sur ν	104
b) Variation de ν avec p, a et ω	104
4) Champ effectif	105
 B - DISCUSSION	
1) Comparaison des résultats basse et moyenne pressions	110
2) Processus d'ionisation et de recombinaison	110
a) Présentation	111
b) Fréquence d'ionisation effective	113
c) Fréquence de recombinaison effective	114
d) Bilan	119
3) Etude en fonction de p de a et de n_e	120
a) Régime de décharge	120
b) Evaluation de $\theta(p, n_e)$	122
 C - CARACTERISATION DES DECHARGES HAUTE PRESSION	 129
1) Pincement du plasma	129
a) Etude expérimentale	129
b) Interprétation physique	131
2) Plasmas à la pression atmosphérique	133
3) Processus d'excitation	137
 D - CONCLUSION	 141

	<u>Pages</u>
CHAPITRE V : <u>APPLICATION A L'ANALYSE CHIMIQUE</u>	143
A - ANALYSE DE GAZ	147
1) Conditions expérimentales	147
2) Spectre de la décharge	148
3) Analyse à la pression atmosphérique	152
4) Influence de la pression	152
5) Conclusion	154
B - ANALYSE DE SOLUTIONS METALLIQUES	156
1) Conditions expérimentales	157
a) Dispositif expérimental	157
b) Pic d'émission enregistré	161
c) Conditions de fonctionnement	165
2) Résultats	165
a) Linéarité	167
b) Seuils de détection	167
c) Comparaison avec les performances d'autres dispositifs	169
3) Bilan	171
CONCLUSION	175
ANNEXE A : DEPOUILLEMENT D'UNE COURBE DE PHASE SUR UN PLASMA PINCE	179
A - Courbes de dispersion	179
B - Dépouillement de la courbe de phase expérimentale	181
C - Calcul de profils théoriques de densité électronique	181
D - Influence du pincement sur la détermination de v et de θ	183
ANNEXE B : INFLUENCE DE LA VARIATION DE θ LE LONG DE LA DECHARGE	187
ANNEXE C : ECRITURE DETAILLEE DE θ	189
REFERENCES	193

INTRODUCTION

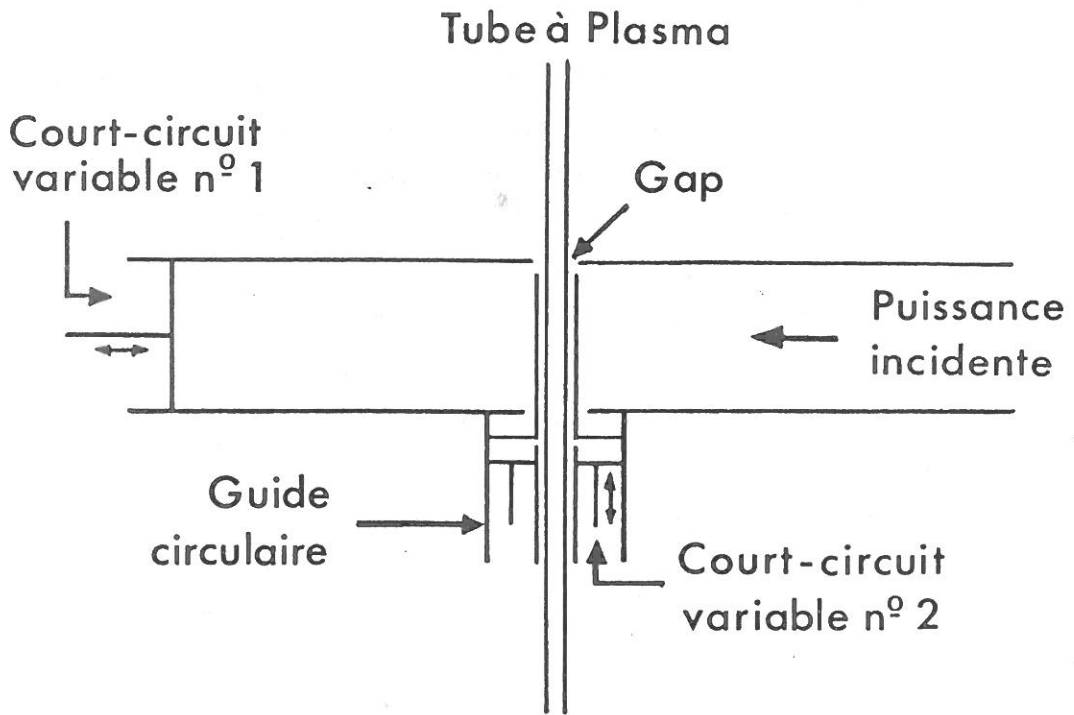
Depuis de nombreuses années, les plasmas de gaz rares sont utilisés comme sources d'excitation pour faire de l'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission. On emploie généralement des plasmas à la pression atmosphérique, suffisamment chauds pour volatiliser et exciter l'échantillon. La diversité des échantillons à analyser (nature, quantité disponible, ...) a entraîné de multiples études avec différents types de plasma et différents systèmes d'introduction d'échantillon... Néanmoins, les caractéristiques du plasma et les processus d'excitation de l'échantillon sont, le plus souvent, très mal connus. De plus, l'influence de la pression sur les "performances" du dispositif d'analyse n'a pas fait l'objet d'études complètes.

Nous étudierons dans cette thèse les possibilités d'analyse chimique par un plasma micro-onde d'argon, créé par onde de surface, entre 20 Torr et la pression atmosphérique.

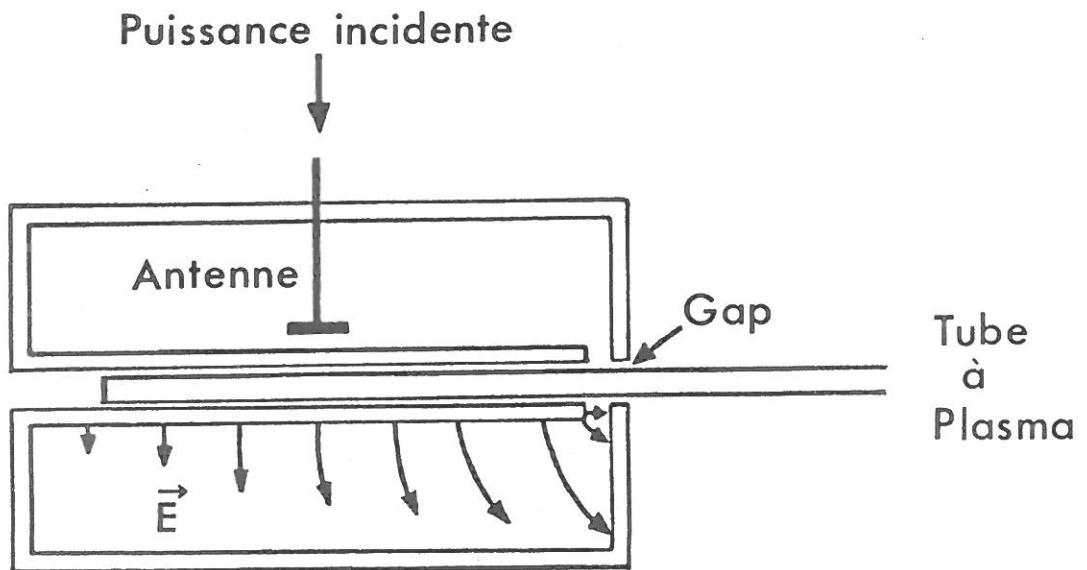
Nous nous sommes tout d'abord intéressés à caractériser et modéliser les décharges à moyenne et haute pressions avant de nous intéresser à leurs applications en analyse chimique.

La création et l'entretien de décharges par onde de surface ont fait l'objet de nombreuses études [1 à 13]. Une onde de surface est un mode propre d'un plasma entouré d'un diélectrique et dont la densité électronique est supérieure à une densité critique. Le champ électromagnétique est maximal à l'interface plasma- diélectrique, d'où le nom d'onde de surface.

Si l'on dispose sur ce mode d'une énergie suffisante, on peut créer une décharge par onde de surface : il y a alors simultanément ionisation et propagation de l'onde qui crée ainsi son propre milieu de propagation. Après l'amorçage, c'est l'énergie transportée par l'onde qui maintient le plasma.



Surfaguide (excitation à 2450 MHz).



Surfatron (excitation à 210 MHz).

Les figures ci-contre donnent le schéma de deux types de coupleurs permettant d'exciter le mode de surface à symétrie azimutale. Le surfatron est utilisé pour des fréquences inférieures au GHz ou à 2.45 GHz pour de faibles puissances (<200W). Le surfaguide est utilisé à hautes fréquences pour des puissances élevées.

Dans tous les cas, puisque l'énergie de l'onde est absorbée par le plasma, la puissance transportée par l'onde décroît de l'excitateur à la fin de la décharge. De même, la densité électronique décroît à partir de l'excitateur jusqu'à atteindre la densité critique en fin de décharge.

Ces décharges présentent certains avantages, à savoir, absence de pollution (pas d'électrodes), fort degré d'ionisation... De plus, elles présentent de bons couplages entre l'énergie micro-onde et le plasma ($\approx 90 \%$) sur une large gamme de pression (2 à 3 ordres de grandeur) sans modification des dispositifs d'adaptation. Enfin, elles sont stables et reproductibles.

A basse pression (0.1 Torr - 5 Torr), ces décharges (utilisées pour faire du dépôt, de la gravure ou encore comme milieu laser) ont pu être modélisées à partir des hypothèses d'ionisation directe et de diffusion ambipolaire (transferts d'énergie, conditions de fonctionnement de la décharge, lois de similitude, ...).

Par contre, à plus haute pression (entre 10 Torr et la pression atmosphérique), la complexité des processus d'ionisation et de destruction des électrons rend impossible la modélisation théorique de la décharge. Aussi, pour comprendre le fonctionnement des décharges d'argon entre 10 Torr et la pression atmosphérique, suivrons-nous une démarche expérimentale.

L'étude d'une telle décharge repose sur le bilan énergétique entre la puissance perdue par l'onde et la puissance absorbée par le plasma. Ceci nous conduit à étudier, d'une part la propagation de l'onde, et d'autre part les conditions du maintien du plasma.

Dans le premier chapitre, nous déterminerons les conditions de propagation de l'onde de surface, c'est-à-dire la longueur d'onde et l'atténuation en fonction de la densité électronique.

Nous montrerons ensuite (chapitre II) comment on peut caractériser la décharge si les processus de création et de perte des électrons sont connus, c'est-à-dire si l'énergie nécessaire au maintien d'une paire électron-ion θ est connue. Nous présenterons la modélisation ainsi obtenue à basse pression.

A moyenne et haute pressions, l'énergie nécessaire à une paire électron-ion θ ne peut plus être déterminée "théoriquement" et nous la déduirons de la mesure expérimentale de la densité électronique dans la décharge. Les différentes techniques de diagnostic seront exposées au chapitre III, dans une gamme de densités ($10^{13} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) où les méthodes usuelles sont en défaut. Puis on verra dans le chapitre IV comment déduire des mesures de densité électronique, les variations de θ le long de la décharge et avec la pression. Nous pourrons alors comprendre les changements de régime de la décharge entre basse et haute pressions.

Enfin nous consacrerons le dernier chapitre à l'utilisation de telles décharges ($20 \text{ Torr} < p < 760 \text{ Torr}$) pour faire de l'analyse chimique par spectrométrie d'émission, de gaz et de liquides.

CHAPITRE I

PROPAGATION D'UNE ONDE DE SURFACE

Nous avons vu en introduction que l'on pouvait créer une colonne de plasma au coeur d'un diélectrique en excitant un mode propre du plasma, nommé onde de surface, car les composantes du champ électromagnétique sont maximales à l'interface plasma-diélectrique.

La propagation d'une onde de surface a fait l'objet de nombreuses études, que la fréquence de collision effective électron-neutre, ν , soit négligeable devant la pulsation ω ([13], [14]), ou non ([15]).

Dans ce chapitre, nous étudions, de façon très générale, la propagation d'une telle onde selon l'axe z d'une structure à symétrie cylindrique. Nous nous attachons à discuter l'influence de ν sur les caractéristiques de l'onde de surface.

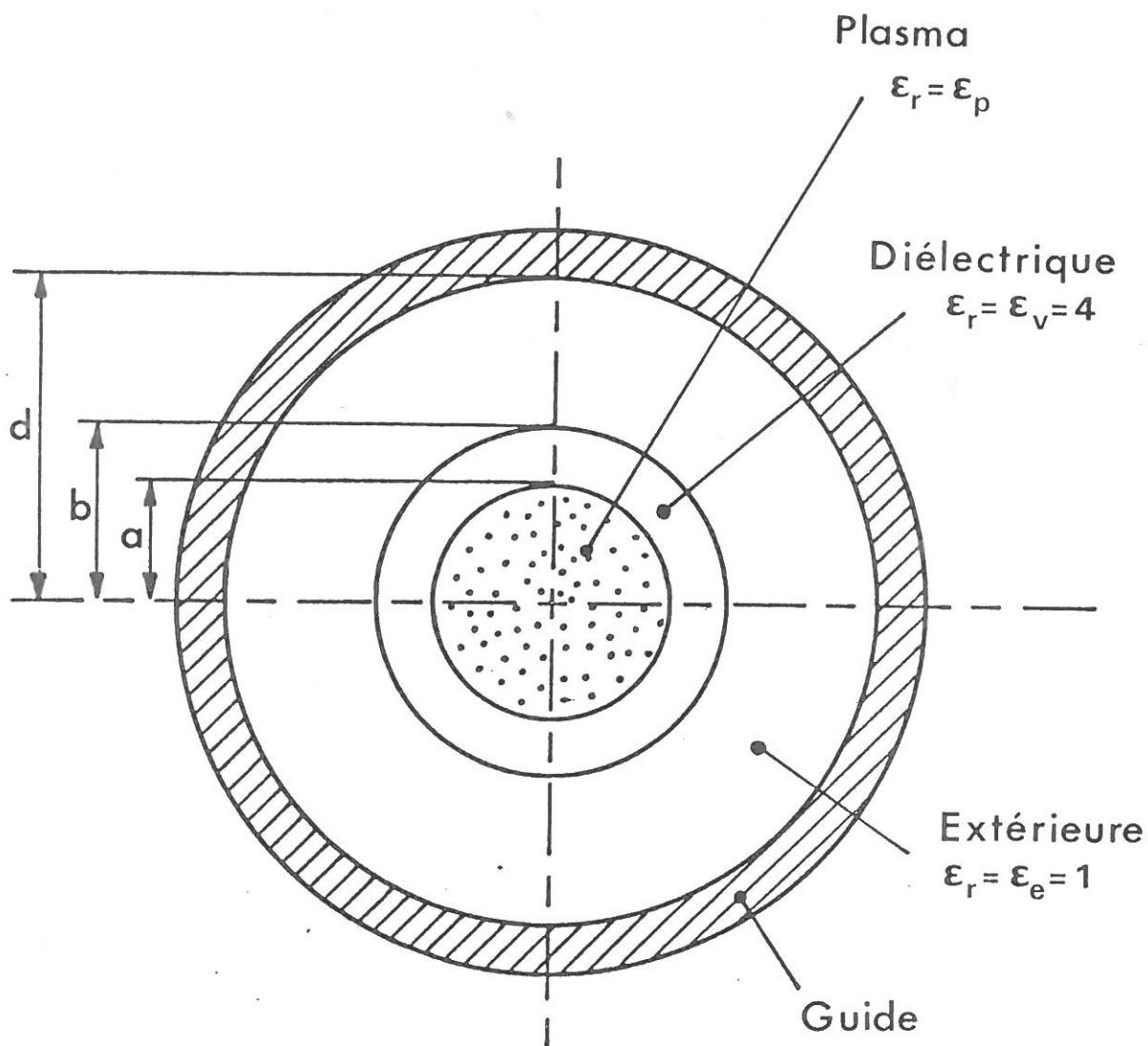
La résolution des équations de Maxwell dans les différents milieux conduit à l'équation de dispersion, reliant, pour une géométrie donnée, la pulsation de l'onde ω , la pulsation plasma électronique ω_p et la constante de propagation $\gamma = \alpha + j\beta$, où α est l'atténuation et β le nombre d'onde ($\beta = 2\pi/\lambda$, λ : longueur d'onde).

Nous exposerons, tout d'abord, la démarche conduisant à l'équation de dispersion. Puis nous présenterons et discuterons les solutions de l'équation de dispersion, i.e., l'atténuation α et le nombre d'onde β en fonction de ω/ω_p . L'influence de la fréquence de collision ν sera tout particulièrement étudiée. Enfin, nous nous intéresserons au champ électromagnétique et, plus particulièrement, à sa répartition radiale.

A - Equation de dispersion

1 - Hypothèses et Equations de Maxwell

Nous étudions la propagation d'une onde de surface de pulsation ω , selon l'axe z d'une structure cylindrique compre-



Tube $2a-2b-2d$ (mm)

Figure I-1 : Géométrie de la Structure

nant le plasma entouré de un ou plusieurs diélectriques concentriques, s'étendant à l'infini (par exemple tube placé dans l'air) ou limités par un cylindre métallique.

L'étude de la propagation consiste à poser les équations de Maxwell dans les différents milieux, les équations de continuité aux différentes interfaces et la condition aux limites $E_z = 0$ (à l'infini ou sur le cylindre métallique). La résolution du système d'équations, ainsi obtenu, n'admet de solution non triviale que si le déterminant du système est nul : c'est l'équation de dispersion.

Nous avons choisi de poser et de résoudre, de façon détaillée, l'équation de dispersion dans la structure à trois milieux (plasma, quartz, air, limité par un cylindre métallique) correspondant à nos conditions expérimentales. Une telle structure, dont la section droite est représentée sur la figure I-1, est définie par le diamètre du plasma (2a), le diamètre extérieur du tube (2b) et le diamètre du cylindre métallique (2d), et sera désignée, par la suite, par : tube 2a-2b-2d (a,b,d en mm). Ainsi, la notation 2-8-40 désigne un tube de diamètre intérieur 2 mm et extérieur 8 mm, entouré d'un cylindre métallique de 40 mm de diamètre.

Nous allons maintenant préciser sous quelles hypothèses les équations de Maxwell sont posées :

- toute grandeur vectorielle (telle que le champ électromagnétique) peut s'écrire en fonction du temps :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}) e^{j\omega t} \quad (\text{I.1})$$

- de nombreuses hypothèses sont faites sur le plasma :
 - . le plasma est globalement neutre,
 - . le champ magnétique extérieur est nul,
 - . le plasma est "froid", i.e., la force due au gradient de pression cinétique est négligeable devant la force électrique,

- le plasma est homogène radialement. En effet, pour des petits diamètres, les solutions avec un profil radial de densité électronique $n_e(r)$ (en Bessel par exemple) diffèrent très peu de celles obtenues avec un profil plat de

$$\text{densité } \langle n \rangle_e = \frac{1}{\pi a^2} \int_0^a n_e(r) \cdot 2\pi r dr \quad [13].$$

- Dans ces conditions, l'équation de conservation de la quantité de mouvement des électrons peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{\partial(m\vec{v})}{\partial t} = -e\vec{E} - \nu(m\vec{v}),$$

où ν est la fréquence de collision effective électron-neutre pour le transfert de la quantité de mouvement. Les expressions complexes de la conductivité électrique σ_p et de la permittivité relative ϵ_p se déduisent alors de l'expression du vecteur densité de courant ($\vec{J} = \sigma_p \vec{E} = -n_e e \vec{v}$) :

$$\sigma_p = -j \epsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\omega + j\nu} \quad (I-2)$$

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + j\nu)} \quad (I-3)$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide et ω_p la pulsation plasma électronique, $\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{m \epsilon_0}}$ (e et m étant la charge et la masse de l'électron).

On considèrera donc le plasma comme un diélectrique de permittivité relative ϵ_p .

- On décompose les champs en composantes longitudinale et transversale, et on exprime que l'onde se propage selon l'axe z , caractérisé par le vecteur unitaire \vec{i}_z :

$$\vec{\mathcal{E}} = (E_T + E_z \vec{i}_z) e^{j\omega t - \gamma z} \quad (I-4)$$

$$\vec{\mathcal{H}} = (H_T + H_z \vec{i}_z) e^{j\omega t - \gamma z} \quad (I-5)$$

où γ est la constante de propagation :

$$\gamma = \alpha + j\beta \quad \begin{array}{l} \alpha : \text{atténuation} \\ \beta : \text{nombre d'onde} = 2\pi/\lambda, \\ \lambda : \text{longueur d'onde.} \end{array}$$

On peut alors écrire les équations de Maxwell dans un milieu quelconque sous la forme :

$$\nabla_T E_z + k^2 E_z = 0 \quad (I-6)$$

$$\nabla_T H_z + k^2 H_z = 0 \quad (I-7)$$

$$\vec{E}_T = -\frac{\gamma}{k^2} \vec{\nabla}_T E_z + j\omega \frac{\mu_0}{k^2} \vec{i}_z \wedge \vec{\nabla}_T H_z \quad (I-8)$$

$$\vec{H}_T = -\frac{\gamma}{k^2} \vec{\nabla}_T H_z - j\omega \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{k^2} \vec{i}_z \wedge \vec{\nabla}_T E_z \quad (I-9)$$

$$\text{avec } k^2 = k_o^2 \epsilon_r + \gamma^2 \quad (I-10)$$

$k_o = \omega/c$ (c , vitesse de la lumière),
et ϵ_r est la permittivité relative du milieu considéré (= ϵ_p dans le plasma, ϵ_v dans le tube, 1 à l'extérieur).

E_z et H_z seront obtenus en résolvant (I-6) et (I-7).
D'après (I-8) et (I-9), E_r , E_φ , H_r , H_φ sont déduisibles de E_z et H_z . On a notamment :

$$E_r = -\frac{\gamma}{k^2} \frac{dE_z}{dr} \quad (I-11)$$

$$H_\varphi = -j\omega \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{k^2} \frac{dE_r}{dr} \quad (I-12)$$

La configuration du champ électrique, au niveau de l'excitateur (surfatron ou surfatone), favorise uniquement

l'excitation du mode à symétrie azimutale ; ce qui permet d'écrire E_z et H_z sous la forme :

$$E_z = E_{Oz} F(r) \quad (I-13)$$

$$H_z = H_{Oz} F(r) \quad (I-14)$$

D'après les équations (I-6) et (I-7), $F(r)$ est solution de :

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dF}{dr} \right) + k^2 F = 0 \quad (I-15)$$

où k^2 est complexe ($= k_o^2 \epsilon_r + \gamma^2$).

$F(r)$ est une combinaison de fonctions de Bessel à argument complexe : $F(r) = A J_o(kr) + B H_o^{(1)}(kr)$,
 J_o , fonction de Bessel de première espèce, du premier ordre,
 $H_o^{(1)} = J_o + j Y_o$, fonction de Bessel de troisième espèce, de premier ordre [16].

Le choix de ces fonctions est imposé par des conditions physiques : décroissance du champ électromagnétique à l'extérieur et continuité, lorsque v tend vers 0, avec la solution $F(r)$ obtenue en posant $v = 0$ [8]. De plus, on doit veiller à ce que les valeurs au centre soient finies (notamment pour E_z).

On obtient pour E_z :

- dans le plasma : $k_p^2 = k_o^2 \epsilon_p + \gamma^2$
 $E_z = A J_o(k_p r)$ (I-16)

- dans le diélectrique : $k_v^2 = k_o^2 \epsilon_v + \gamma^2$
 $E_z = E J_o(k_v r) + F H_o^{(1)}(k_v r)$ (I-17)

- à l'extérieur : $k_e^2 = k_o^2 + \gamma^2$
 $E_z = C [H_o D \cdot J_o(k_e r) - J_o D \cdot H_o^{(1)}(k_e r)]$ (I-18)

avec $H_o D = H_o^{(1)}(k_e d)$ et $J_o D = J_o(k_e d)$.

On obtiendrait un système similaire pour H_z avec quatre constantes A', C', E', F' .

Nous avons maintenant les expressions de toutes les composantes du champ électromagnétique. Les constantes inconnues seront déterminées en écrivant les équations de continuité pour E_z , E_φ , H_z , H_φ , en $r = a$ et $r = b$.

2 - Résolution de l'équation de dispersion

a) Forme analytique de l'équation de dispersion

Le système de quatre équations à 4 inconnues, formé par les équations de continuité de H_z et de E_φ , n'admet que la solution triviale $H_z = E_\varphi = 0$, impliquant $H = -\frac{\gamma}{r} \frac{dH_z}{dr} = 0$.

Si bien que seules trois composantes du champ électromagnétique sont non nulles : E_r , E_z , H_φ .

On cherche alors à annuler le déterminant 4x4 du système formé par les équations de continuité de E_z et de H_φ : c'est l'équation de dispersion.

L'équation de dispersion peut se mettre sous la forme très générale :

$$f_\phi(\omega, \epsilon_p, \gamma) = 0$$

L'indice ϕ représente l'ensemble des valeurs a , b , d , ϵ_v caractéristiques de la structure choisie. La notation f_ϕ signifie que pour des paramètres ϕ (i.e., a , b , d et ϵ_v) donnés, ω , ϵ_p , et γ ($= \alpha + j\beta$) sont liés par une relation.

Comme ϵ_p est une fonction de v/ω et de ω/ω_p , l'équation de dispersion peut s'écrire sous la forme :

$$f'_\phi(\omega, \omega_p, v, \gamma) = 0.$$

Néanmoins, cette fonction f_ϕ est un déterminant 4x4 à valeurs complexes, dont l'annulation ne peut être obtenue que numériquement. Nous allons examiner le principe de la résolution numérique, réalisée sur UNIVAC.

b) Méthode numérique de résolution

On suppose $\phi(a, b, d, \epsilon_v)$ fixé. On cherche, pour des valeurs quelconques v, ω, ω_p , la constante de propagation γ solution de $f_\phi(\omega, \epsilon_p, \gamma) = 0$, i.e., $\gamma_\phi(\omega, \epsilon_p)$ ou encore $\gamma_\phi(\omega, \omega_p, v)$.

Le déterminant complexe, $f_\phi(\omega, \epsilon_p, \gamma)$, peut se décomposer en parties réelle et imaginaire :

$$f_{\phi}(\omega, \epsilon_p, \gamma) = f_{\phi}^r(\omega, \epsilon_p, \gamma) + j f_{\phi}^i(\omega, \epsilon_p, \gamma).$$

Par "balayage" [2] sur α et β et calcul de f^r et f^i , on peut tracer, dans le plan (α, β) , la courbe \mathcal{C}^r (resp. \mathcal{C}^i) telle que la partie réelle (resp. imaginaire) de f_ϕ s'annule en changeant de signe. L'intersection de \mathcal{C}^r et \mathcal{C}^i fournit une valeur approchée du couple (α, β) , solution de l'équation de dispersion, valeur d'autant plus précise que le pas sur α et β est petit.

En fait, ce "balayage" permet d'obtenir un point de départ pour un algorithme de minimisation du module du déterminant. En effet, minimiser à zéro le module du déterminant revient à annuler le déterminant.

3 - Equation de dispersion si $v \ll \omega$

Nous avons, jusqu'ici, étudié la propagation de l'onde de façon très générale. L'étude, dans le cas où la fréquence de collision effective est négligeable devant la pulsation ω , a été très souvent effectuée [13],[14]. Sans développer les calculs, nous rappelons ici les résultats principaux :

- ϵ_p est réel, négatif et vaut $1 - (\omega_p/\omega)^2$.
- La constante de propagation est imaginaire pure et s'écrit $\gamma = j\beta$, et $k^2 = k_0^2 \epsilon_r + \gamma^2$ est réel (< 0).
- Les équations de Maxwell se résolvent selon la démarche exposée ci-dessus. La fonction $F(r)$ est une combinaison de fonctions de Bessel à argument réel.

- Le déterminant 4x4 (i.e., l'équation de dispersion) est à valeurs réelles et s'écrit sous la forme :

$$f_{\phi}(\omega, \epsilon_p, \beta) = 0$$

L'équation de dispersion est réelle, indépendante de v et conduit à $\beta_{\phi}(\omega, \epsilon_p)$, ou encore $\beta_{\phi}(\omega, \omega_p)$.

B - Solutions de l'équation de dispersion

A partir de maintenant, nous considérons une structure donnée $\phi(a, b, d, \epsilon_v)$. On résout alors l'équation de dispersion $f_{\phi}(\omega, \omega_p, v, \gamma) = f(\omega, \omega_p, v, \gamma)$ selon deux approches :

- La première approche consiste à résoudre l'équation de dispersion à ω_p fixée, pour différentes valeurs de v , sous la forme $\gamma_{\omega_p, v}(\omega/\omega_p)$, appelée courbe de dispersion, soit en fait deux courbes : $\alpha_{\omega_p, v}(\omega/\omega_p)$ et $\beta_{\omega_p, v}(\omega/\omega_p)$. La courbe de dispersion permet d'étudier dans un plasma homogène, caractérisé par la pulsation plasma électronique ω_p ($\omega_p = \sqrt{3172 n_e}$, n_e en m^{-3}), les caractéristiques de propagation d'une onde de surface (i.e., γ) en fonction de sa pulsation ω . Elle convient, par exemple, à l'étude de la propagation d'ondes de surface dans une colonne positive.
- Dans une seconde approche, l'équation de dispersion est résolue à ω fixée, pour différentes valeurs de v , sous la forme $\gamma_{\omega, v}(\omega/\omega_p)$, appelée courbe de phase soit, en fait, deux courbes $\alpha_{\omega, v}(\omega/\omega_p)$ et $\beta_{\omega, v}(\omega, \omega_p)$. La courbe de phase permet l'étude d'une onde de surface de pulsation ω dans un plasma à densité variable. Elle est tout particulièrement adaptée à l'étude des décharges créées par une onde de surface progressive de pulsation ω , présentant un profil longitudinal de densité $n_e(z)$.

Nous présenterons, dans le paragraphe suivant, un exemple de courbe de dispersion (ω_p fixée), $\gamma_{\omega_p, v}(\omega/\omega_p)$. Nous discuterons la signification physique d'une telle courbe, puis

nous préciserons l'influence de ν . Cependant, les courbes de phase (ω fixée) $\gamma_{\omega, \nu}(\omega/\omega_p)$ sont mieux adaptées à l'étude des décharges créées par onde de surface. Aussi, nous présenterons les courbes de phase correspondant à nos conditions expérimentales et préciserons l'influence de ν sur les conditions de propagation de l'onde de surface.

1 - Courbes de dispersion (ω_p fixée)

La figure I-2 présente un exemple de courbes de dispersion $\alpha_{\omega_p, \nu}(\omega/\omega_p)$ et $\beta_{\omega_p, \nu}(\omega/\omega_p)$ (tube 15-18-40, $n_e = 10^{10}$ cm^{-3} i.e., $\omega_p = 5,66 \cdot 10^9$ s^{-1} , $\nu = 1,13 \cdot 10^8, 1,13 \cdot 10^9, 5,66 \cdot 10^9$ s^{-1}). L'unique courbe de dispersion, obtenue pour $\nu = 0$, $\beta_{\omega_p, 0}(\omega/\omega_p)$ (cf I-A-3), est tracée en pointillés. Quelles que soient les dimensions du tube et la densité électronique, les courbes de dispersion ont la même forme que celles représentées sur la figure I-2. Nous allons nous intéresser à la signification physique des limites et à l'influence de ν .

a) Courbe de dispersion pour $\nu = 0$

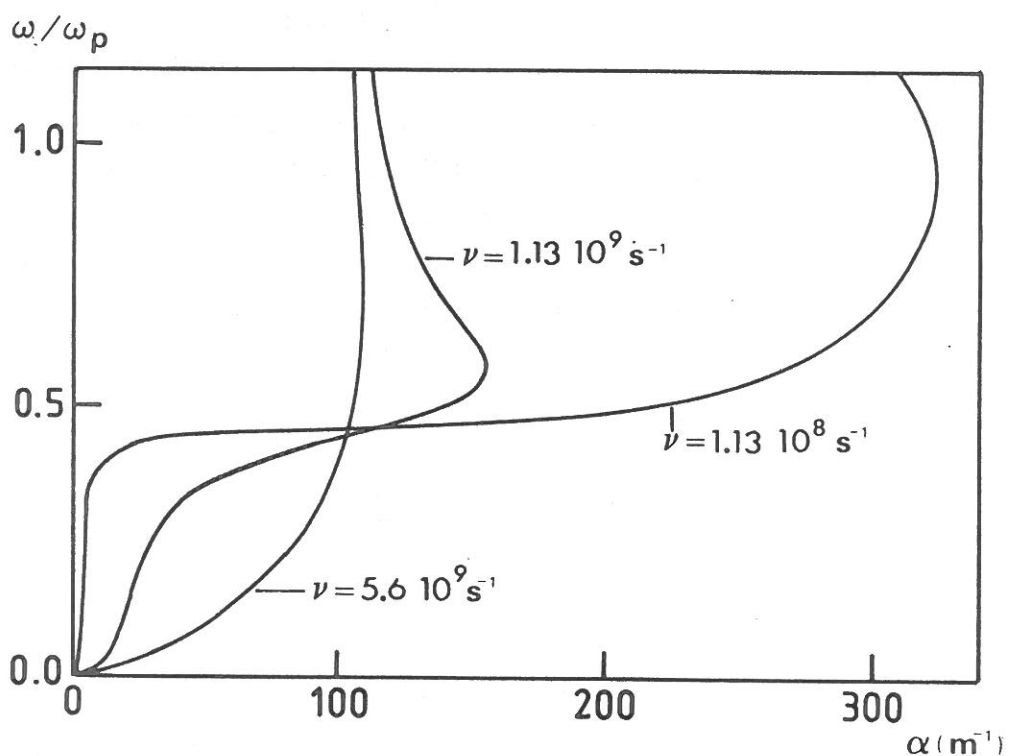
. Quand ω/ω_p tend vers zéro (i.e., $\omega \rightarrow 0$), le nombre d'onde β tend vers zéro :

$$\lim_{\omega/\omega_p \rightarrow 0} \beta_{\omega_p, 0}(\omega/\omega_p) = 0$$

A la limite $\omega \rightarrow 0$, le plasma se comporte comme un conducteur ($\epsilon_p \rightarrow -\infty$). L'énergie à l'intérieur du plasma est nulle.

. ω/ω_p tend vers une limite finie quand β tend vers l'infini :

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \omega/\omega_p = 1/\sqrt{1 + \epsilon_V} .$$



Tube 15-18-40 , $\epsilon_v = 4$

$n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$

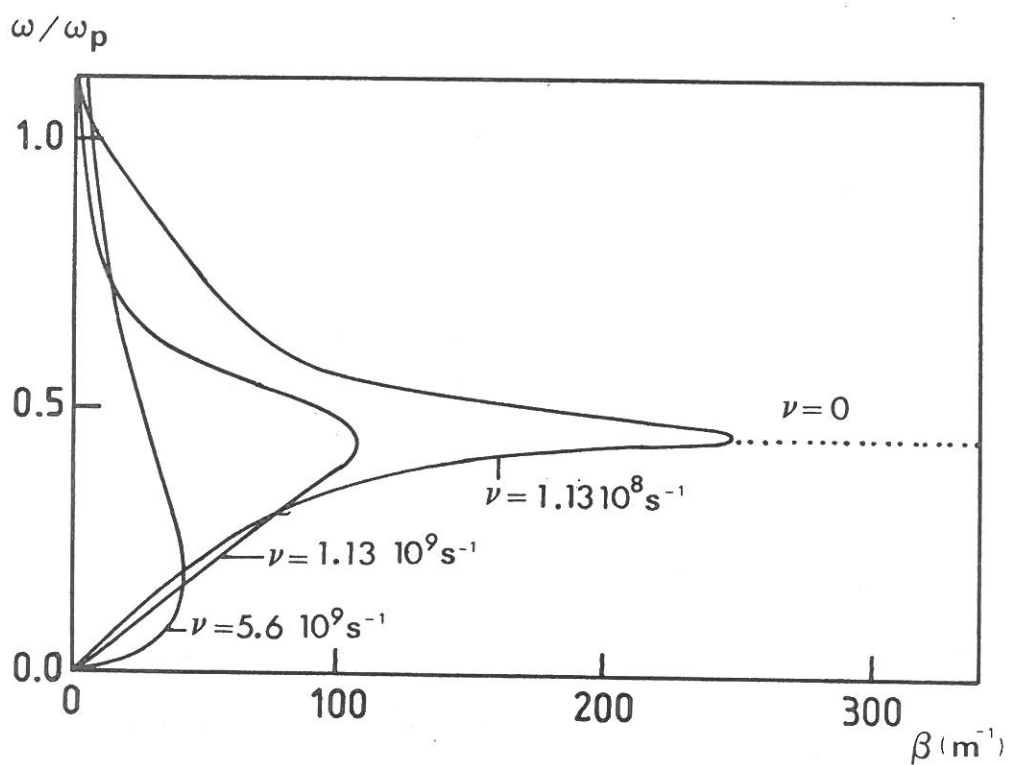


Figure I-2 / Courbe de Dispersion

A la limite $\omega \rightarrow \omega_p / \sqrt{1 + \epsilon_v}$, l'énergie est localisée à la limite plasma-diélectrique et les énergies, à l'intérieur et à l'extérieur du plasma, sont égales. Le système se comporte comme un circuit résonnant. $\omega_p / 2\pi\sqrt{1 + \epsilon_v}$ est une fréquence de résonance, limite supérieure des fréquences pouvant se propager. Elle ne dépend que de la densité électronique et de la permittivité du diélectrique entourant le plasma. Numériquement, dans un tube de quartz ($\epsilon_v = 4$), $f < 4000 \sqrt{n_e}$ (n_e en cm^{-3} et f en Hz).

b) Courbes de dispersion pour $\nu \neq 0$

. Limites pour $\omega/\omega_p \rightarrow 0$ (i.e., $\omega \rightarrow 0$) :

- Le nombre d'onde β tend, quelle que soit la valeur de la fréquence de collision, vers la limite obtenue pour $\nu = 0$, soit :

$$\lim_{\omega/\omega_p \rightarrow 0} \beta_{\omega_p, \nu}(\omega/\omega_p) = 0$$

- L'atténuation α tend vers zéro :

$$\lim_{\omega/\omega_p \rightarrow 0} \alpha_{\omega_p, \nu}(\omega/\omega_p) = 0$$

En effet, quand $\omega \rightarrow 0$, le champ électromagnétique devient nul à l'intérieur du plasma. Comme le calcul des courbes de dispersion est fait en tenant compte uniquement des pertes dans le plasma, l'atténuation tend vers zéro, quelle que soit ν , quand ω tend vers zéro.

. Valeurs limites sur β et sur α :

- La résolution de l'équation de dispersion, en tenant compte de la fréquence de collision, mène à un système d'équations complexes. La résolution mathématique, dans le corps des complexes, efface les discontinuités (par rapport à la solution obtenue pour $\nu = 0$).

- Ainsi, en résolution complexe, le nombre d'onde β ne tend plus vers l'infini pour une valeur limite de ω/ω_p , mais passe par une valeur maximale de β , notée $\beta_{\omega_p, \nu}^{\max}$, avant de tendre vers 0 pour de fortes valeurs de ω/ω_p . $\beta_{\omega_p, \nu}^{\max}$ est d'autant plus petit que ν est élevée et la fréquence correspondante est d'autant plus faible que ν est élevée (cf. figure I-2).
- L'atténuation $\alpha_{\omega_p, \nu}$ est une fonction croissante de ω , tendant vers une valeur limite $\alpha_{\omega_p, \nu}^{\max}$. Pour une fréquence donnée, l'atténuation, et donc les pertes, sont d'autant plus importantes que ν est élevée.

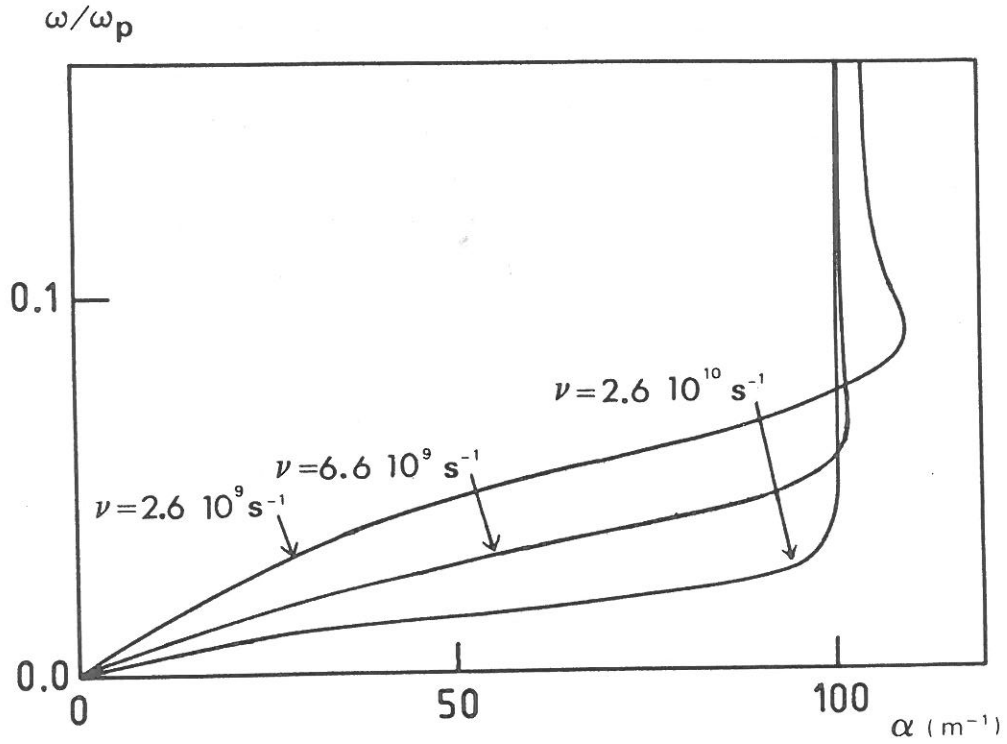
Néanmoins, pour des valeurs de β proches de $\beta_{\omega_p, \nu}^{\max}$, l'atténuation est du même ordre de grandeur, ou supérieure au nombre d'onde. Dans ces conditions, il n'y a plus, à proprement parler, propagation d'onde, cette dernière étant très rapidement atténuée. Nous ne considérerons donc comme domaine de propagation que les parties des courbes de dispersion correspondant à $\beta < \beta_{\omega_p, \nu}^{\max}$ i.e. $\omega/\omega_p < \beta_{\omega_p, \nu}^{\max}$.

On en déduit que la propagation des hautes fréquences sera d'autant plus difficile que le milieu est collisionnel.

2 - Courbes de phase (ω fixée)

Les courbes de phase $\alpha_{\omega, \nu}(\omega/\omega_p)$ et $\beta_{\omega, \nu}(\omega/\omega_p)$, obtenues dans un 2-8-40 pour une fréquence excitatrice de 210 MHz (i.e., $\omega = 1,31 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$), sont représentées sur la figure I-3 pour différentes valeurs de ν ($2,64 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ à $2,64 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$) ; l'unique courbe de phase $\beta_{\omega, 0}(\omega/\omega_p)$ (cf I-A-3), obtenue pour $\nu = 0$, est tracée en pointillés.

Nous allons étudier très précisément ces courbes de phase qui nous permettront de caractériser les décharges créées par onde de surface :



Tube 2-8-40 $\epsilon_v = 4$

$f = 210 \text{ MHz}$

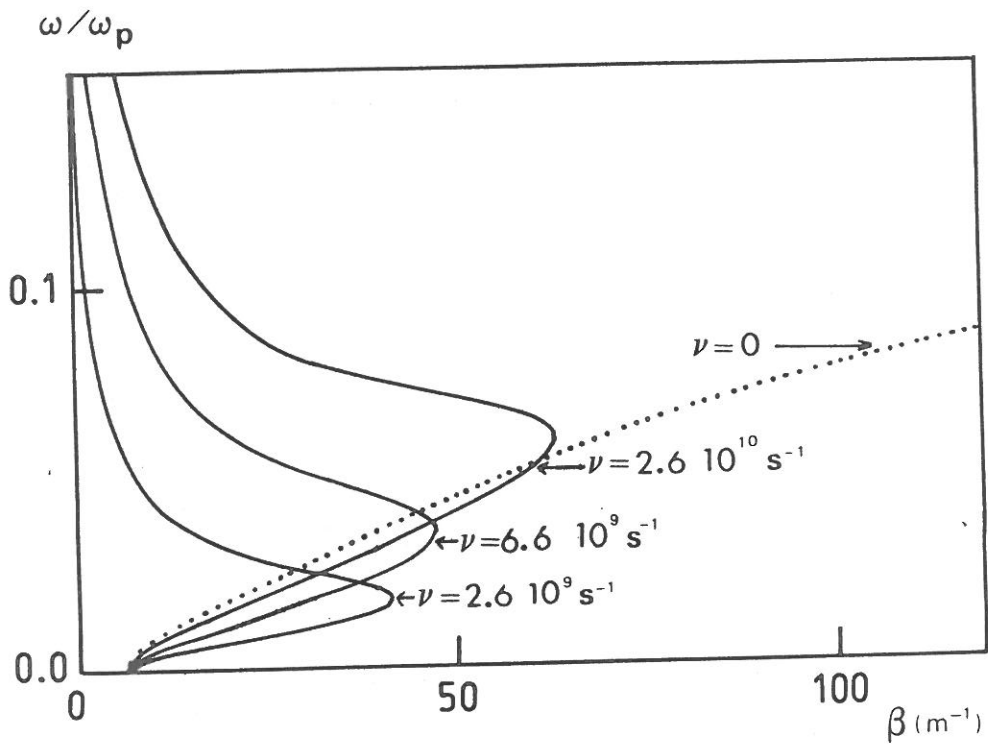


Figure I-3 : Courbe de phase

a) Courbe de phase pour $\nu = 0$

. Quand ω/ω_p tend vers zéro (i.e., $n_e \rightarrow \infty$), le nombre d'onde β tend vers une valeur limite, pouvant s'écrire sous la forme : $k_0 \sqrt{\epsilon} = \omega/c \sqrt{\epsilon}$, ϵ étant comprise entre $\epsilon_e = 1$ et ϵ_0 , selon l'importance relative des différents milieux :

$$\lim_{\omega/\omega_p \rightarrow 0} \beta_{\omega,0}(\omega/\omega_p) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon} \quad \text{avec } \epsilon \approx 1,6 \quad \text{dans un 2-8-40.}$$

A la limite $n_e \rightarrow \infty$, le plasma se comporte comme un conducteur parfait, le champ électromagnétique ne pénètre plus dans le plasma et l'onde se propage à l'extérieur.

. ω/ω_p tend vers une limite finie quand β tend vers l'infini :

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \omega/\omega_p = 1/\sqrt{1+\epsilon_v} \quad (= 0.447 \text{ si } \epsilon_v = 4),$$

ce qui signifie que l'onde de surface ne peut se propager que si $\omega_p > \omega/\sqrt{1+\epsilon_v}$, ou encore si n_e est supérieure à $n_e^c = \omega^2(1+\epsilon_v)/3172$.

Dans une décharge créée par onde de surface, la densité électronique est donc supérieure à n_e^c . La densité électronique décroît à partir de l'excitateur jusqu'à atteindre n_e^c , densité pour laquelle l'onde de surface ne peut plus se propager, d'où son nom de densité de coupure n_e^c .

La densité de coupure, n_e^c , ne dépend que de la nature du tube (i.e., ϵ_v) et vaut, dans un tube de quartz ($\epsilon_v=4$):

$$n_e^c = 6,22 \cdot 10^{-8} f^2 \quad (f \text{ en Hz, } n_e \text{ en cm}^{-3})$$

$$\begin{aligned} \text{i.e., à } 210 \text{ MHz,} & \quad n_e^c = 2,73 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}, \\ \text{à } 2450 \text{ MHz,} & \quad n_e^c = 3,73 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}. \end{aligned}$$

b) Courbes de phase pour $\nu \neq 0$

. Limites pour $\omega/\omega_p \rightarrow 0$ (i.e., $n_e \rightarrow \infty$) :

- Le nombre d'onde β tend, quelle que soit la valeur de ν , vers la limite obtenue pour $\nu = 0$, soit :

$$\lim_{\omega/\omega_p \rightarrow 0} \beta_{\omega, \nu}(\omega/\omega_p) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon}.$$

- L'atténuation α tend alors vers zéro :

$$\lim_{\omega/\omega_p \rightarrow 0} \alpha_{\omega, \nu}(\omega/\omega_p) = 0.$$

En effet, le plasma se comportant comme un conducteur, l'onde ne pénètre plus dans le plasma et il n'y a donc plus de pertes dans le plasma.

. Valeurs limites de α et de β :

La résolution complexe de l'équation de dispersion entraîne la disparition de la densité de coupure. Quand ω/ω_p augmente, $\alpha_{\omega, \nu}$ et $\beta_{\omega, \nu}(\omega/\omega_p)$ ont le même comportement que $\alpha_{\omega_p, \nu}$ et $\beta_{\omega_p, \nu}(\omega/\omega_p)$: $\alpha_{\omega, \nu}$ tend vers une valeur limite et $\beta_{\omega, \nu}$ passe par un maximum pour une valeur de densité électronique supérieure à la densité de coupure.

Néanmoins, comme sur les courbes de dispersion, au-delà de $\beta_{\omega, \nu}^{\max}$, l'atténuation est de l'ordre de grandeur ou supérieure au nombre d'onde. Ainsi, nous ne parlerons de propagation que pour $\beta < \beta_{\omega, \nu}^{\max}$ et nous définissons la densité de coupure comme la densité électronique correspondant à $\beta_{\omega, \nu}^{\max}$. La figure I-4 présente, dans nos conditions expérimentales, la densité de coupure en fonction de ν .

Pour une fréquence donnée, n_e^c vaut $6,22 \cdot 10^{-8} f^2$ (f en Hz, n_e en cm^{-3}) quand $\nu = 0$, et est une fonction croissante de ν .

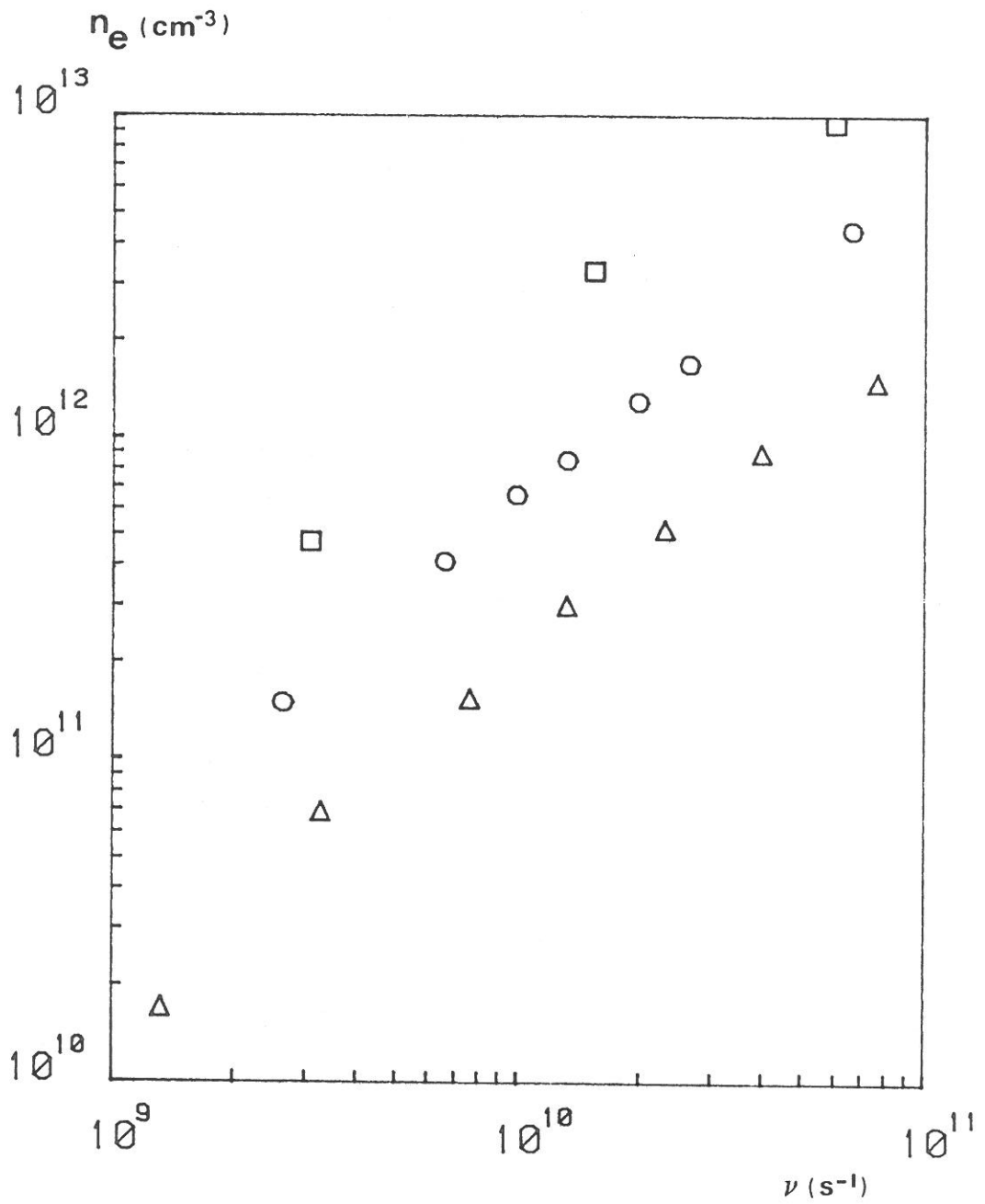


Figure I-4 : Densité Electronique de Coupure

○ 2-8-40 , 210 MHz

△ 3.5-8-40 , 210 MHz

□ 3.5-8-40 , 2450 MHz

Pour une valeur de ν donnée, on retrouve que n_e^c est d'autant plus élevée que ω est importante.

Contrairement à n_e^c , définie pour $\nu = 0$, la densité de coupure, définie par rapport à $\beta_{\omega, \nu}^{\max}$ dépend des dimensions du tube et est d'autant plus élevée que le tube est petit (cf. figure I-4).

. Influence de ν sur $\alpha_{\omega, \nu}$ et sur $\beta_{\omega, \nu}$:

Nous verrons par la suite l'importance de ν , aussi bien au niveau de l'interprétation des résultats expérimentaux ($\beta_{\omega, \nu}$), qu'au niveau du bilan énergétique de la décharge ($\alpha_{\omega, \nu}$). Nous précisons ici les aspects qui nous seront utiles par la suite :

- Pour des densités électroniques, nettement supérieures à la densité de coupure, à une valeur de β donnée (par exemple mesurée expérimentalement), correspond une valeur de ω/ω_p d'autant plus faible (i.e. une densité électronique d'autant plus élevée) que ν est élevée (cf figure I-3).

- L'atténuation $\alpha_{\omega, \nu}$ est d'autant plus élevée que la densité électronique est faible et que la fréquence de collision est élevée. Nous en déduisons qu'il ne peut y avoir propagation dans un milieu collisionnel que pour des densités électroniques élevées.

Nous allons maintenant nous intéresser aux composantes du champ électromagnétique et essayer d'avoir un autre regard sur le rôle de la fréquence de collision, en s'intéressant à la pénétration radiale du champ électromagnétique.

C - Composantes du champ électromagnétique

Après avoir résolu l'équation de dispersion, on peut résoudre le système de quatre équations à quatre inconnues (A, C, E, F). Néanmoins, ce système n'ayant que trois équations indépendantes, les coefficients A, C, E et F ne sont connus qu'à une constante multiplicative près, mais le rapport de deux composantes du champ électromagnétique est exact. Nous allons, dans un premier temps, étudier comment atteindre le champ électromagnétique en valeurs absolues, puis nous étudierons le profil radial des champs.

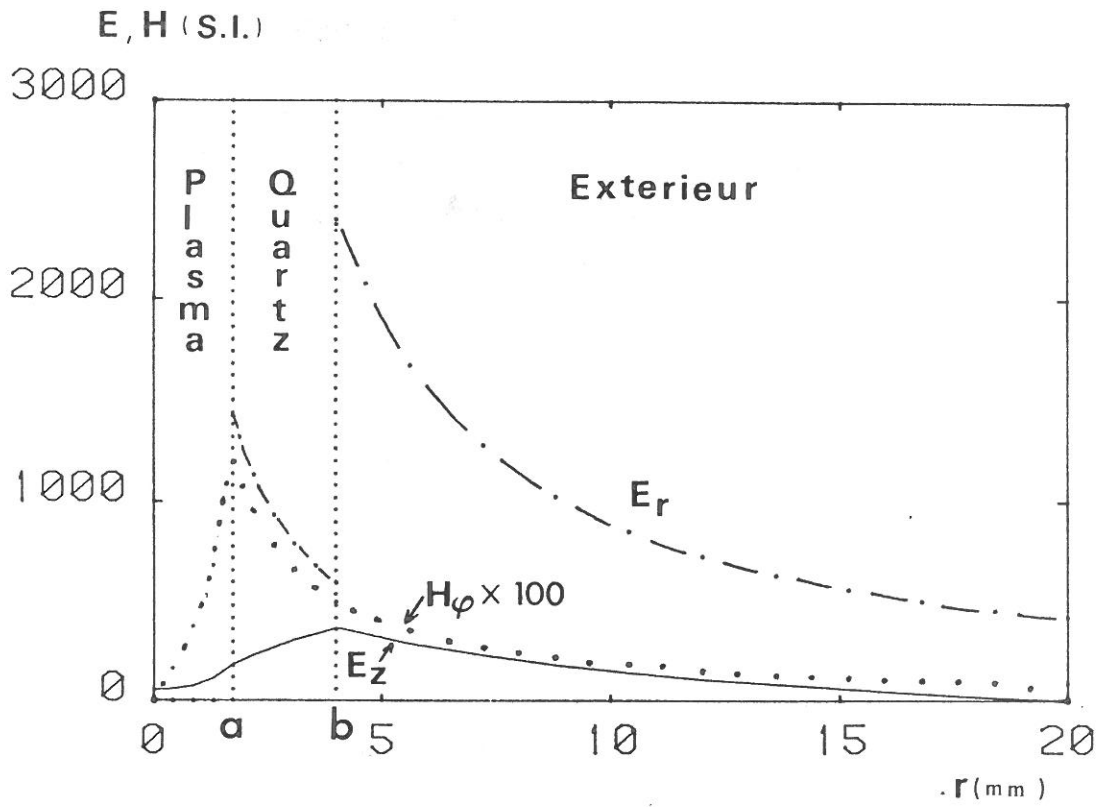
1 - Normalisation par la puissance

Nous avons vu que l'on pouvait connaître les composantes $E_r(r)$, $E_z(r)$ et $H_\varphi(r)$ du champ électromagnétique à une constante multiplicative près. Une équation supplémentaire est nécessaire pour les obtenir en valeurs absolues. Pour cela, on utilise l'expression du flux de puissance, guidée à travers une section \mathcal{S} du système ($\mathcal{S} = \pi d^2$) :

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left(\iint_{\mathcal{S}} (\vec{E} \wedge \vec{H}^*) \cdot \vec{i}_z \, d\tau \right) \\
 &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left(\int_0^d E_r H_\varphi^* \cdot 2\pi r \, dr \right) \qquad \qquad \qquad (I-19)
 \end{aligned}$$

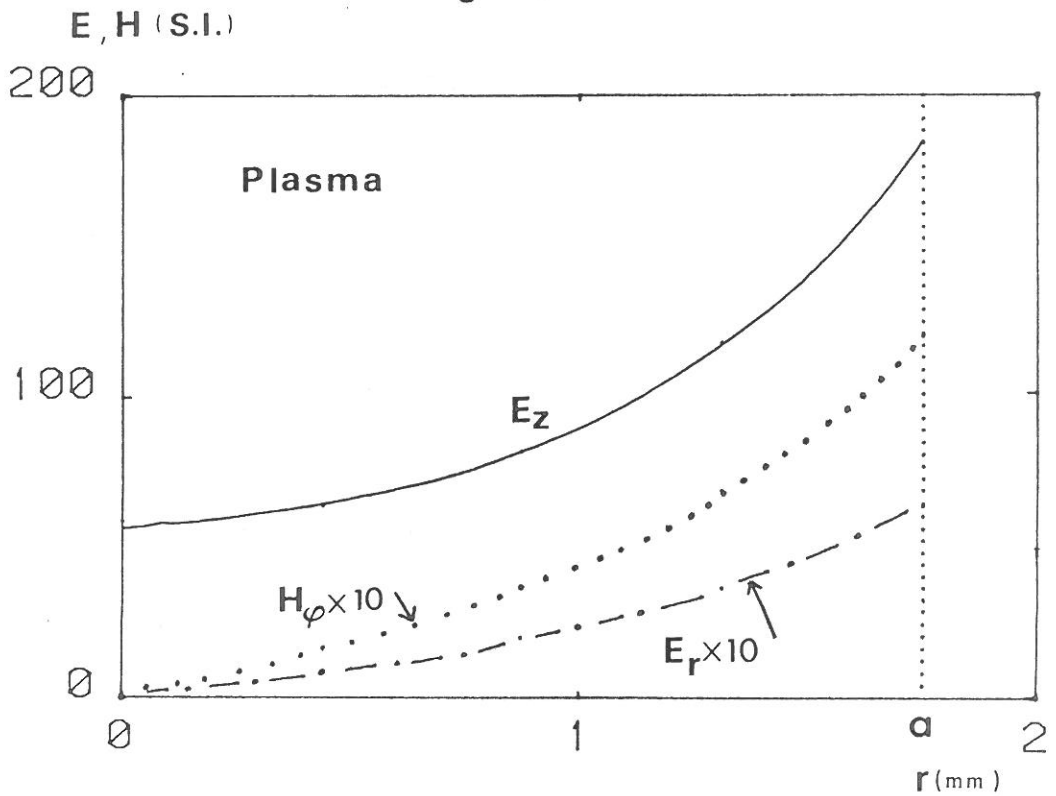
où \vec{H}^* désigne le complexe conjugué de \vec{H} .
 Ainsi, connaissant la puissance injectée dans une section, peut-on déduire la constante jusqu'ici inconnue. Par conséquent, dans un tube donné, pour une fréquence excitatrice, une densité électronique et une puissance incidente données, on peut déterminer la constante de propagation γ et les champs électromagnétiques en tout point $\vec{E}(r)$ et $\vec{H}(r)$.

Un exemple de profil radial est présenté sur la figure I-5-a, pour 1 watt de puissance incidente (tube 3,5-8-40,



Tube 3.5-8-40 $f=2450$ MHz

$$n_e \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$



Profil I-5 : Profil Radial du Champ Electromagnétique normalisé pour 1 watt incident.

$n_e = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $f = 2450 \text{ MHz}$). Les champs dominants sont : E_z dans le plasma (cf figure I-5-b) et E_r à l'extérieur (cf figure I-5-a).

2 - Pénétration du champ électromagnétique

Pour étudier la pénétration du champ électromagnétique, on calcule le rapport des composantes E_z dans le plasma, à l'interface plasma-diélectrique et au centre : $E_z(r=a)/E_z(r=0)$. Dans le plasma, E_z est pratiquement égal au module du champ électrique puisque E_r est négligeable devant E_z . Pour une onde de surface, le rapport $E_z(r=a)/E_z(r=0)$ doit être supérieur à 1 ; s'il devient très supérieur à 1, le champ électromagnétique ne pénètre pratiquement plus au coeur du plasma.

La figure I-6 présente le rapport $E_z(r=a)/E_z(r=0)$ en fonction de ω/ω_p , pour différentes valeurs de ν , dans un tube 2-8-40 à 210 MHz.

- Aux faibles valeurs de ω/ω_p (i.e., $n_e \rightarrow \infty$), $E_z(r=a)/E_z(r=0)$ tend vers l'infini, quelle que soit ν . On retrouve, pour des densités électroniques infinies, le comportement conducteur du plasma (l'onde ne pénètre plus au coeur du plasma).

- Pour $\nu = 0$, à la limite $\omega/\omega_p \rightarrow 1/\sqrt{1+\epsilon_\nu}$, on retrouve, sur la pénétration du champ électromagnétique, le phénomène de densité de coupure : le champ électromagnétique ne pénètre plus dans le plasma.

En augmentant ν , on voit disparaître le phénomène de coupure sur la répartition radiale du champ électromagnétique.

Sur la figure I-6, on voit, pour $\nu = 6,5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, un léger maximum de $E_z(r=a)/E_z(r=0)$, au niveau de $\omega/\omega_p = 1/\sqrt{1+\epsilon_\nu}$. Pour $\nu = 2,64 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$, ce maximum disparaît totalement et, sauf aux très faibles valeurs de ω/ω_p , le champ E_z est pratiquement homogène radialement.

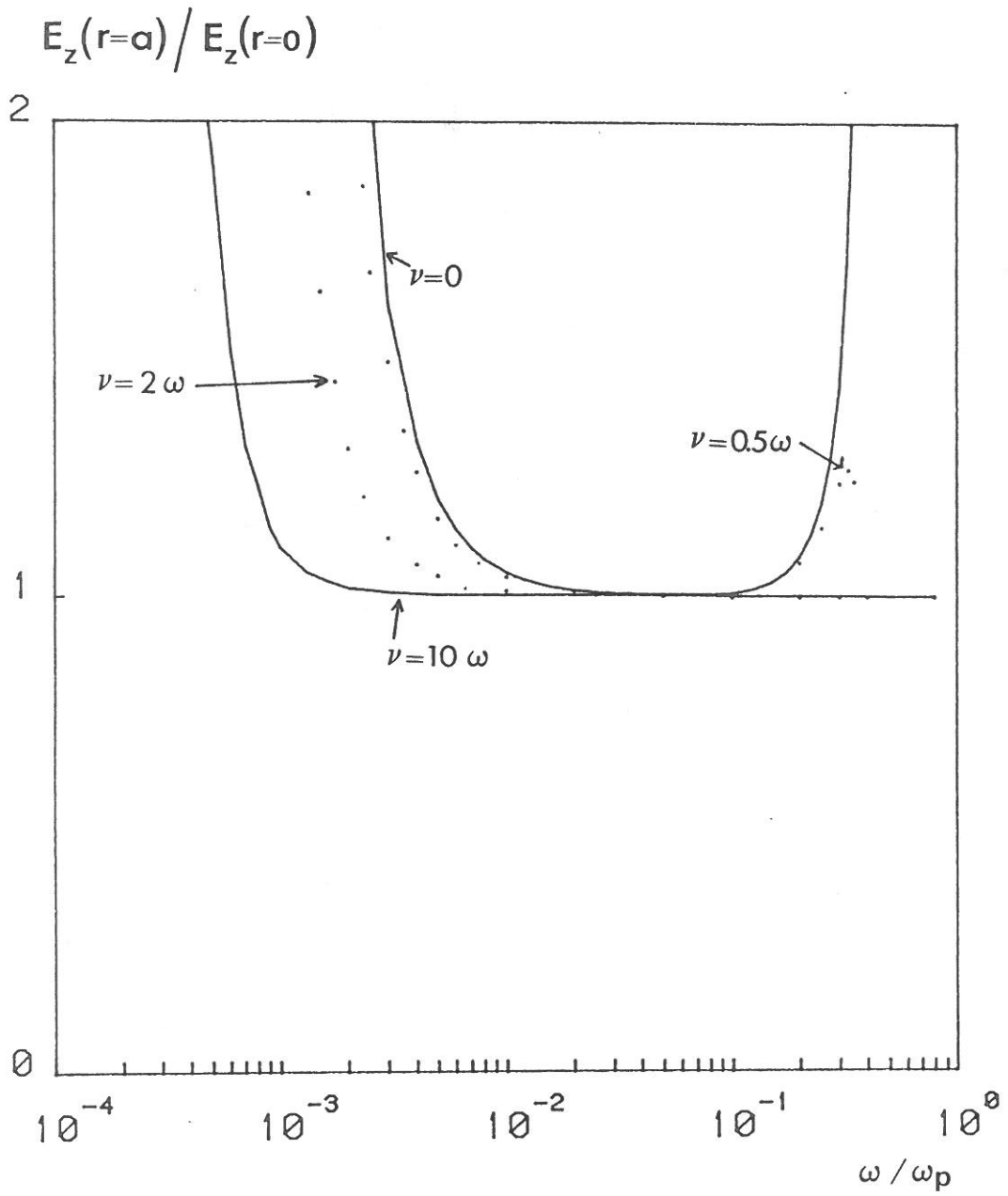


Figure I-6 : Pénétration du champ électro-magnétique pour différentes valeurs de ν .

- Pour une valeur de densité électronique donnée (i.e., ω/ω_p fixé), le champ électromagnétique pénètre d'autant mieux dans le plasma que la fréquence de collision ν est élevée.

D - Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié, de façon très générale, la propagation d'une onde de surface et, tout particulièrement, l'influence de la fréquence de collision effective ν : les collisions augmentent les pertes dans le plasma et limitent la propagation aux densités électroniques élevées.

Cette étude nous permet de déterminer, selon les dimensions du plasma, la fréquence excitatrice et la puissance incidente sur une section de plasma, toutes les caractéristiques de l'onde (atténuation, longueur d'onde, champ électromagnétique...) en fonction de la densité électronique et de la fréquence de collision ν . Dans une décharge, n_e et ν sont fixées par les processus d'ionisation et de recombinaison, dépendant de la nature du gaz utilisé, de la pression, du rayon du plasma, du champ électrique dans le plasma, de la puissance absorbée... L'équilibre du plasma et la propagation sont donc couplés, l'énergie transportée par l'onde étant absorbée par le plasma.

Ainsi, toute étude de décharge créée par onde de surface, quelle que soit la pression (100 m Torr - 760 Torr), fera appel aux courbes de phase calculées dans ce premier chapitre, tant au niveau des diagnostics (par $\beta_\nu(n_e)$, cf Chapitre III-A) qu'au niveau de la modélisation (par $\alpha_\nu(n_e)$, cf Chapitres II et IV).

CHAPITRE II

MODELISATION DES DECHARGES D'ARGON BASSE PRESSION

Nous présentons dans ce chapitre un bilan des nombreuses études réalisées sur des décharges d'argon créées par onde de surface progressive à basse pression, entre 100 mTorr et 5 Torr dans des tubes de 2 à 16 mm de diamètre, pour des fréquences excitatrices de 210 et de 2450 MHz.

Nous avons vu (cf Introduction) que la modélisation d'une colonne de plasma créée par onde de surface nécessite, d'une part la connaissance des caractéristiques de propagation de l'onde (étudiées au chapitre I), d'autre part l'étude de l'équilibre de la décharge, les conditions de fonctionnement étant déduites du bilan énergétique entre la puissance perdue par l'onde et celle absorbée par le plasma. L'objet de ce deuxième chapitre sera donc l'étude de l'équilibre du plasma et la modélisation de la décharge en fonction des paramètres pression, diamètre, fréquence excitatrice et puissance microonde fournie.

Dans une première partie, nous définirons les grandeurs caractéristiques de la décharge, telles que la fréquence de collision effective ν , la puissance nécessaire au maintien d'une paire électron-ion θ , et le champ électrique dans le plasma.

Nous présenterons en deuxième partie, l'étude longitudinale de la décharge : densité électronique, émission lumineuse...

L'influence des paramètres pression, diamètre, fréquence excitatrice et puissance fournie, sera discutée tout au long de ce chapitre.

A - Equilibre du plasma

La colonne de plasma est considérée comme une juxtaposition de tranches indépendantes, d'épaisseur dz , c'est-à-dire que la diffusion longitudinale est négligée devant la diffusion radiale. Nous allons donc étudier l'équilibre du plasma sur une tranche d'épaisseur caractérisée par sa densité électronique moyenne $\langle n_e \rangle = \frac{1}{\pi a^2} \int_0^a n_e(r) 2\pi r dr$ et la puissance absorbée dans cette tranche, notée dP_{abs} . Les conditions envisagées ($100 \text{ mTorr} < p < 5 \text{ Torr}$ et $1 \text{ mm} < a < 8 \text{ mm}$) nous autorisent à faire les hypothèses suivantes :

- la décharge est contrôlée par diffusion ambipolaire, i.e., les électrons sont perdus uniquement par recombinaison sur les parois,
- l'ionisation se fait en une seule étape à partir du fondamental de l'argon.

1 - Modèle radial

Dans ces conditions, C.M. Ferreira a développé un modèle radial sur une tranche de plasma d'argon, dans le cas où la fréquence de collision effective ν est négligeable devant ω ($\nu \ll \omega$) [17]. Ce modèle consiste en une résolution autocohérente :

- des équations de Maxwell, pour un profil plat de densité électronique (en effet, la différence entre $\beta(\langle n_e \rangle)$ et β calculé avec le profil $n_e(r)$ est négligeable, cf. chapitre I, p 8),
- des équations de continuité et de transfert de la quantité de mouvement pour les électrons et les ions,
- du bilan énergétique local des électrons, c'est-à-dire, dP_{abs}/dz étant la puissance absorbée par la tranche de plasma considérée :

$\frac{dP_{abs}}{dz}$ = Energie microonde absorbée par le plasma.
 = Energie perdue par les électrons par collisions élastiques et inélastiques.

L'énergie microonde étant supposée totalement absorbée par le plasma, $\frac{dP_{abs}}{dz}$ s'écrit :

$$\frac{dP_{abs}}{dz} = \iiint_S \frac{1}{2} \left(\mathcal{R}_e(\sigma_p) \cdot \vec{E} \right) \cdot \vec{E} \, ds = \frac{e^2}{2m} \int_0^a v \frac{E_p^2}{\omega^2} n_e \cdot 2\pi r \, dr \quad (II.1)$$

où E_p^2 désigne le carré du module du champ électrique dans le plasma (avec $\vec{\mathcal{E}}_p(r) = \vec{E}_p(r) e^{j\omega t}$), et S désigne la section du plasma ($S = \pi a^2$).

L'énergie perdue par les électrons lors des collisions s'écrit :

$$\frac{dP_{abs}}{dz} = n_e S \left[\underbrace{\frac{3m}{M} kT_e}_{\text{collisions élastiques}} + \underbrace{v_{I,0} V_I}_{\text{ionisation (directe)}} + \underbrace{\sum_j v_{j,0} V_J}_{\text{Excitation}} \right] \quad (II.2)$$

$\underbrace{\hspace{15em}}_{\text{collisions inélastiques}}$

avec :

- $v_{I,0}$ fréquence d'ionisation directe
- V_I potentiel d'ionisation
- V_j énergie d'excitation du niveau j
- $v_{j,0}$ fréquence d'excitation du niveau j
- M masse d'un atome d'argon
- m masse d'un électron
- T_e température électronique.

La résolution complète de ce système d'équations conduit aux profils radiaux de densité électronique $n_e(r)$, de température électronique $T_e(r)$, de champ électrique $E(r)$ ainsi qu'à la fréquence de collision effective ν pour le transfert de la quantité de mouvement :

$$v = - \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} v(v_e) \frac{\partial f}{\partial v_e} v_e^3 dv_e \quad (\text{II.3})$$

(v_e vitesse des électrons, f fonction de distribution électronique) et à la puissance nécessaire au maintien d'une paire électron-ion, notée θ :

$$\theta = \frac{dP_{\text{abs}}}{\langle n_e \rangle S dz} = \frac{e^2}{2m} \int_0^a v \frac{E_p^2}{\omega^2} \frac{n_e}{\langle n_e \rangle} 2\pi r dr \quad (\text{II.4})$$

Pour une densité électronique homogène radialement, (II-14) s'écrit :

$$\theta = \frac{e^2}{2m} \frac{v}{\omega^2} \int_0^a E_p^2 x 2\pi r dr \quad (\text{II.5})$$

$$\theta = \frac{e^2}{2m} \frac{v}{\omega^2} \langle E_p^2 \rangle \quad (\text{II.6})$$

$\langle E_p^2 \rangle$, moyenne radiale du carré du module du champ électrique dans le plasma, est donc lié à v et θ .

De plus, C.M. Ferreira [18] a montré que, pour des densités électroniques supérieures à la densité de coupure (cf chapitre I dans le cas où $v \ll \omega$) v et θ vérifient des lois de similitude approchées :

$$v/n_0 = f_v(n_0 \cdot a)$$

$$\theta/n_0 = f_\theta(n_0 \cdot a)$$

représentées sur la figure II-1 (n_0 est la densité d'atomes neutres).

De la forme de ces lois de similitude, nous déduisons que :

- v et θ ne dépendent, ni de la densité électronique, ni de la puissance microonde fournie. Par conséquent, le long d'une décharge (à une pression p et de rayon a) v et θ seront constantes : ce sont des caractéristiques de la décharge [6]. D'après la relation (II-6), $\langle E_p^2 \rangle$ est également une caractéristique de la décharge.

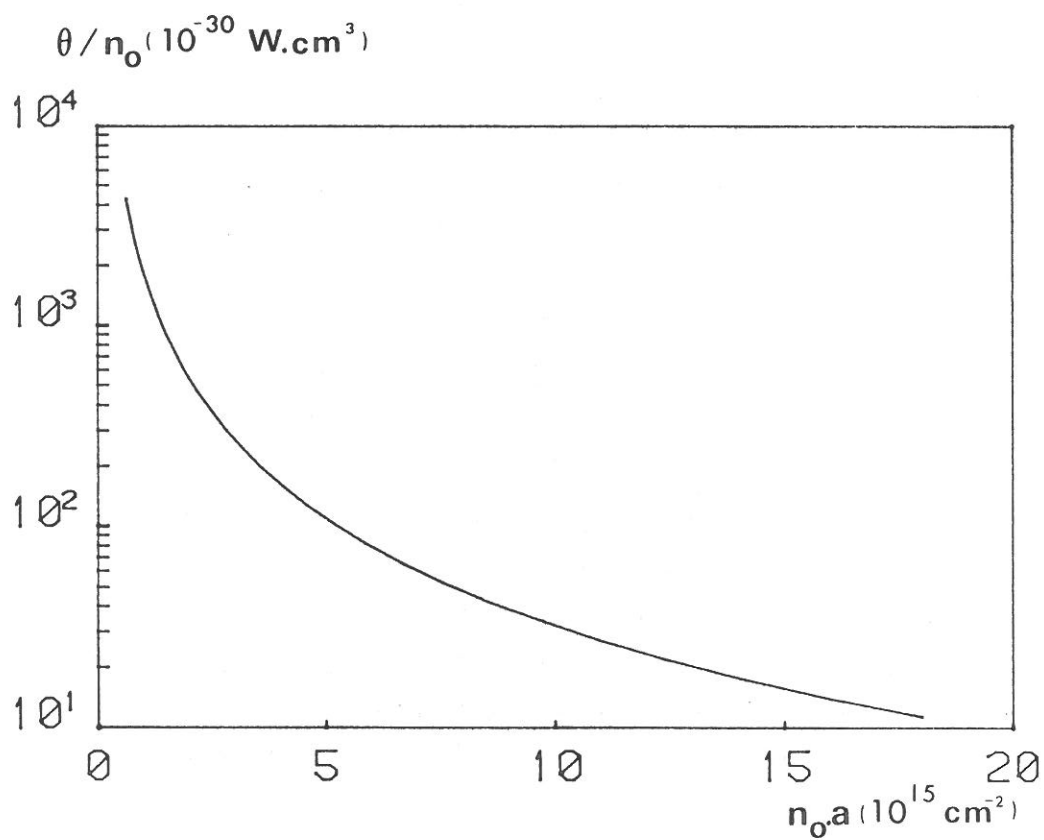
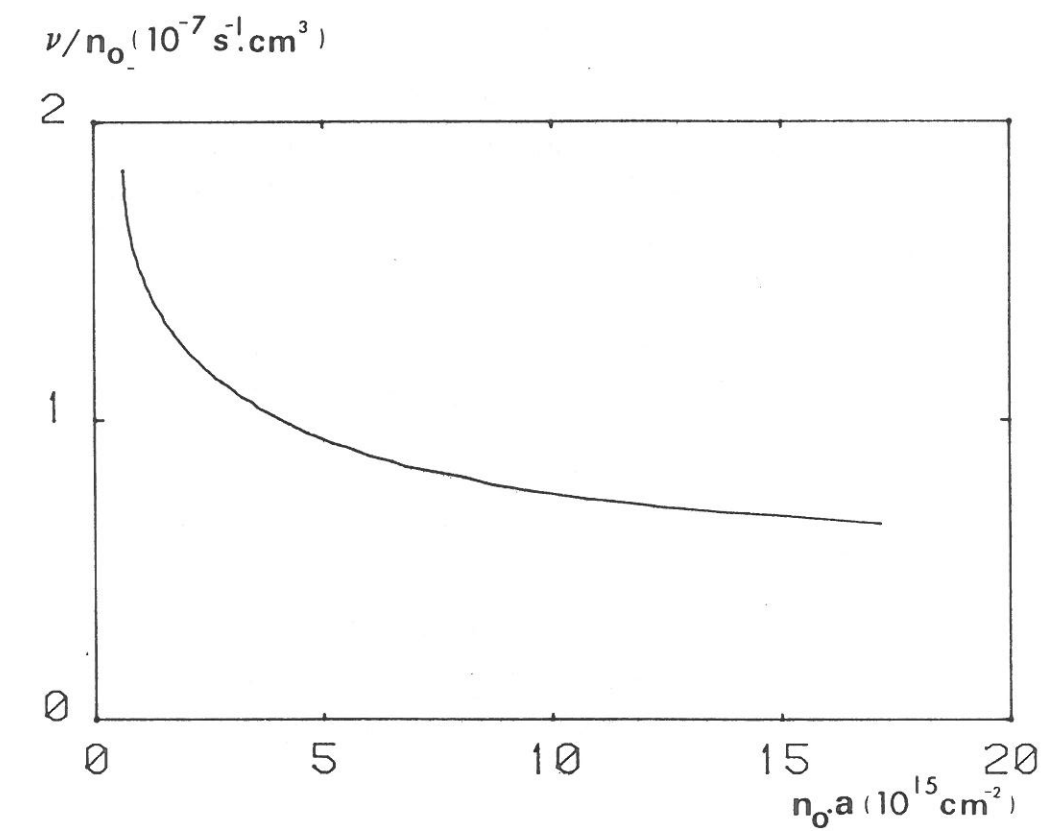


Figure II-1 : Lois de similitude calculées par Ferreira.

- La fréquence excitatrice ω n'intervient pas dans ces lois de similitude. Les caractéristiques de maintien du plasma dépendent du régime de la décharge (diffusion ambipolaire) et non de la fréquence excitatrice de l'onde [7].
- Des lois de similitude, nous déduisons l'évolution de ν et θ avec la densité de neutres et le diamètre de la décharge. La fréquence de collision effective ν est d'autant plus grande que la densité de neutres est élevée et que le diamètre de la décharge est petit.

La puissance nécessaire au maintien d'une paire électron-ion, θ , est d'autant plus faible que la pression est élevée et que le diamètre de la décharge est grand (ce qui traduit en fait que θ est d'autant plus faible que les pertes des électrons par diffusion ambipolaire sont faibles.

2 - Résultats Expérimentaux

De nombreuses valeurs de ν , θ [6-12] ont été déterminées expérimentalement sur des décharges d'argon basse pression. La pression étant plus aisément mesurable que la densité de neutres, nous avons représenté les résultats expérimentaux sous la forme ν/p (p.a), θ/p (p.a) sur la figure II-2. Les courbes théoriques de Ferreira y sont représentées en supposant $T_0 = 300$ K. On observe un bon accord expérience-théorie pour θ . Les valeurs expérimentales de ν concordent avec les valeurs calculées par Ferreira dans les "gros" tubes ($a \approx 8$ mm), mais divergent d'un facteur deux à trois dans les capillaires : ce désaccord s'explique si l'on tient compte de la température des neutres T_0 , nécessaire pour passer de la forme ν/n_0 ($n_0.a$) à la forme ν/p (p.a) ($p \propto n_0.T_0$) : en effet, T_0 est de l'ordre de 300 K dans un gros tube mais peut atteindre 1000 K dans un capillaire (T_0 mesurée par interférométrie Fabry-Perot).

Ces points expérimentaux ont été obtenus pour des fréquences excitatrices de 210 MHz et de 2450 MHz. A 2450 MHz, la condition du modèle de Ferreira $\nu \ll \omega$ est vérifiée. Par contre, à 210 MHz, ν est de l'ordre de ω ou même supérieure.

Nous observons néanmoins (cf Figure II-2) que v et θ obéissent aux lois de similitude, ce qui signifie bien que v et θ sont des caractéristiques de la décharge ne dépendant pas de l'onde créatrice [7],[12].

3 - Champ effectif de maintien de la décharge

On a vu précédemment ((II-6)p32) que la puissance nécessaire au maintien d'une paire électron-ion, θ , s'écrivait dans le cas $v \ll \omega$: $\theta = \frac{e^2}{2m} \cdot \frac{v}{\omega^2} \langle E_p^2 \rangle$.

En ne négligeant pas v devant ω , θ s'écrit (cf II-1, p31) :

$$\theta = \frac{e^2}{2m} \cdot \frac{v}{v^2 + \omega^2} \langle E_p^2 \rangle \quad (\text{II-7})$$

On s'intéresse maintenant à l'énergie microonde absorbée par un électron entre deux collisions, u , égale, par définition à θ/v . D'après (II-7), u s'écrit :

$$u = \frac{\theta}{v} = \frac{\langle E_p^2 \rangle}{v^2 + \omega^2} \quad (\text{II-8})$$

On peut alors définir le champ effectif de maintien de la décharge, E_{eff} , comme le champ continu qui conduirait au même transfert d'énergie entre deux collisions, soit :

$$u = \frac{e^2}{m} \frac{E_{\text{eff}}}{v^2}$$

$$\text{d'où : } E_{\text{eff}}^2 = \frac{1}{2} \frac{(v/\omega)^2}{1 + (v/\omega)^2} \langle E_p^2 \rangle \quad (\text{II-9})$$

En reprenant l'expression (II-7), E_{eff} s'écrit :

$$E_{\text{eff}}^2 = \frac{m}{e^2} \cdot v \cdot \theta \quad (\text{II-10})$$

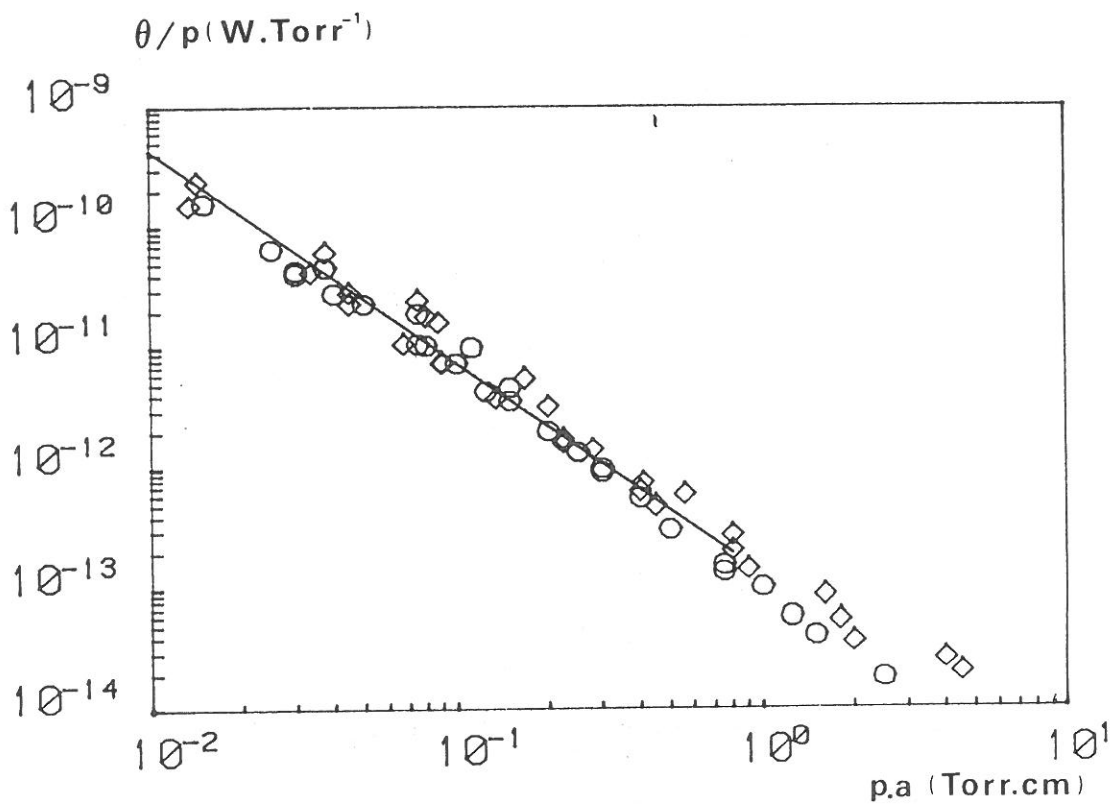
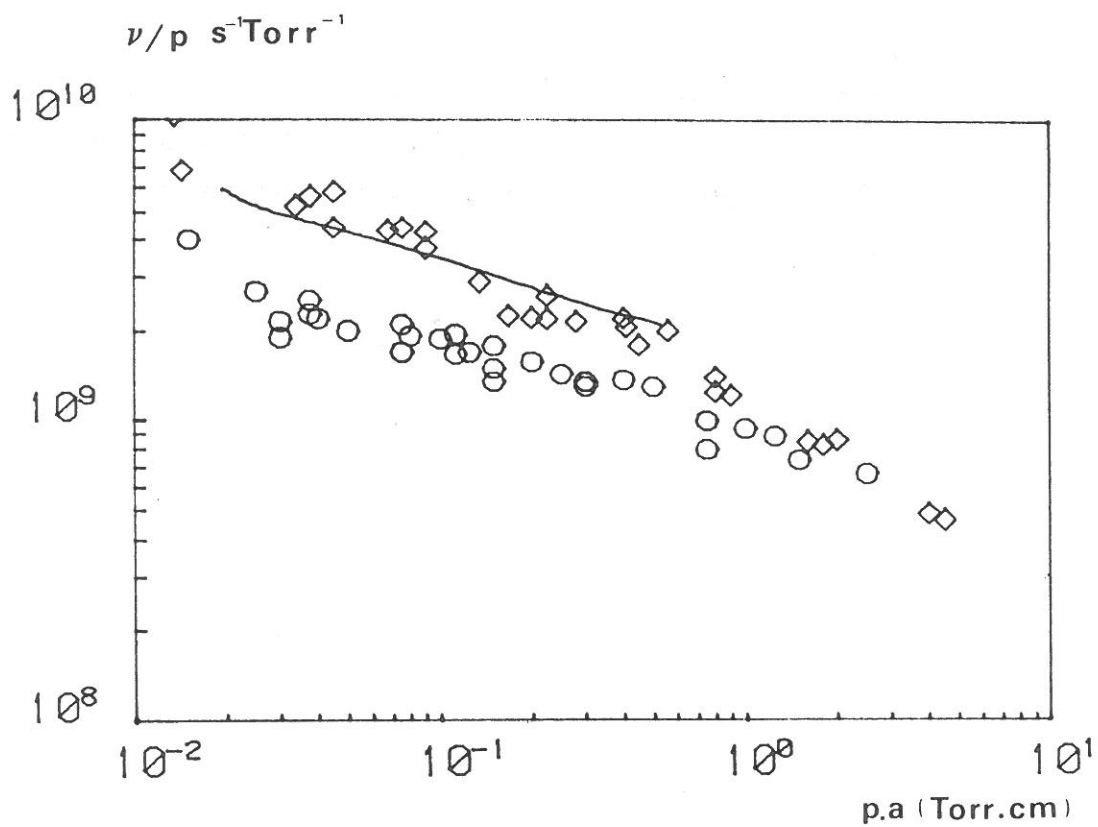


Figure II-2 : Lois de Similitudes Expérimentales

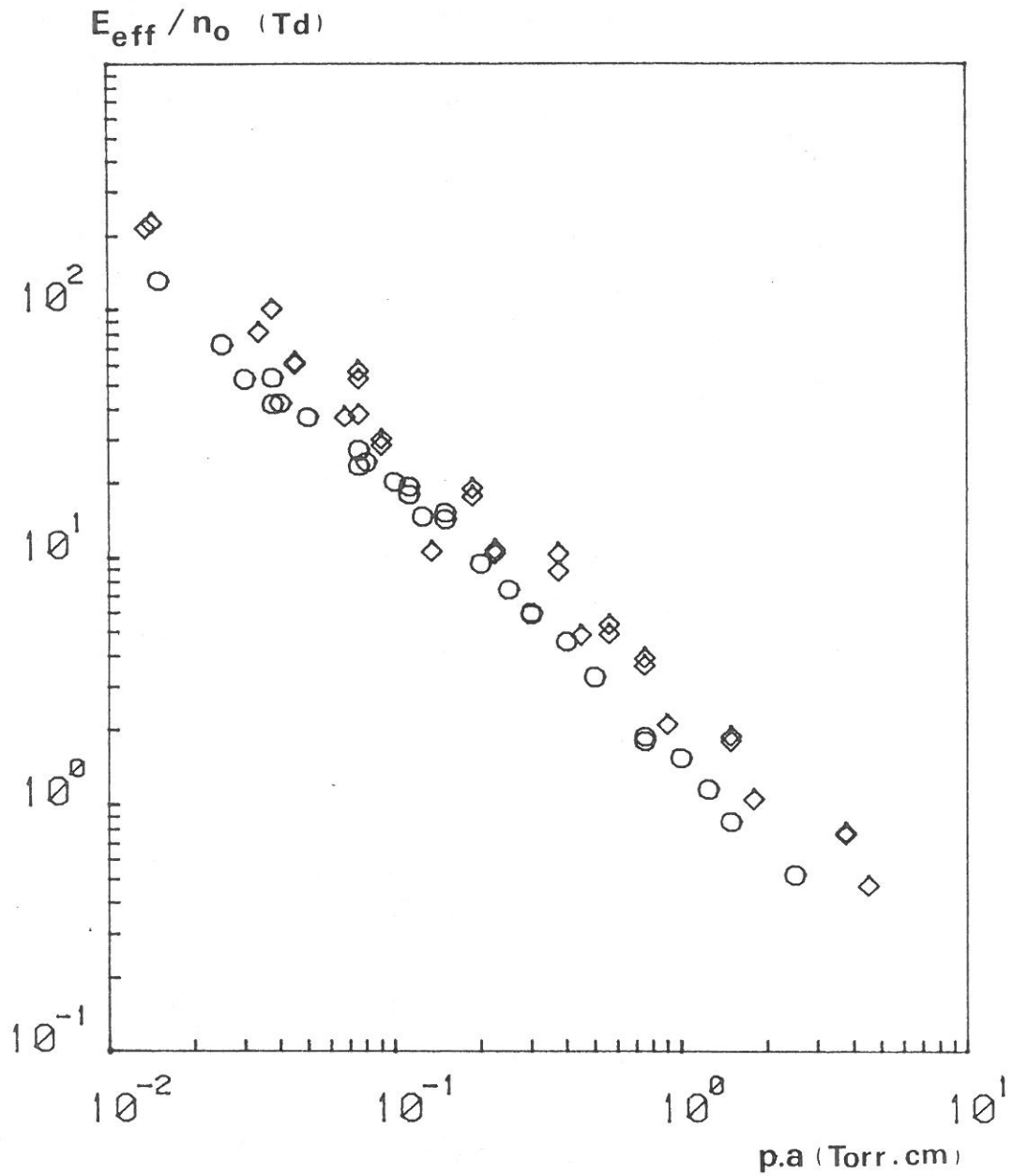


Figure II-3 : Loi de Similitude sur le champ effectif.

o Tubes capillaires $2a < 5 \text{ mm}$ $p \leq 5 \text{ Torr}$

◇ Gros tubes $8 \text{ mm} < 2a < 15 \text{ mm}$ $p \leq 5 \text{ Torr}$

Nous avons vu que v et θ , indépendantes de ω , vérifient les lois de similitude v/n_0 ($n_0 \cdot a$) et θ/n_0 ($n_0 \cdot a$). De (II-10), nous déduisons que E_{eff} est également indépendant de ω et qu'il vérifie nécessairement une loi de similitude E_{eff}/n_0 ($n_0 \cdot a$). La figure II-3 illustre cette loi de similitude sous la forme E_{eff}/n_0 (pa) : E_{eff} est obtenu à partir de (II-10) et des valeurs expérimentales de v et de θ .

Dans les conditions envisagées, ($1 \text{ mm} \leq a \leq 8 \text{ mm}$, $100 \text{ mTorr} \leq p \leq 5 \text{ Torr}$) le champ effectif E_{eff} est d'autant plus grand que le diamètre de la décharge est petit et est pratiquement indépendant de la pression.

B - Caractérisation d'une colonne de plasma

Dans ce paragraphe, nous montrons comment décrire une colonne de plasma à partir des seules données pression p , caractéristiques du tube (a, b, d, ϵ_v) notées ϕ , puissance micro-onde fournie P_{inc} et fréquence excitatrice $f = \omega/2\pi$.

1 - Point de fonctionnement

Le bilan énergétique dans une tranche de plasma, d'épaisseur dz , s'écrit, à une abscisse z :

Puissance nécessaire = Puissance perdue
au maintien du plasma par l'onde

$$\theta \cdot S \cdot n_e(z) = 2 \cdot \alpha_{\phi, \omega, p}(n_e(z)) P_{\text{inc}}(z) \quad (\text{II-11})$$

Au niveau du gap (II-11) s'écrit :

$$\alpha_{\phi, \omega, p}(n_e^{\text{gap}}) = \frac{\theta_{p, a, S}}{2 P_{\text{inc}}} n_e^{\text{gap}} \quad (\text{II-12})$$

n_e^{gap} désigne la densité électronique au niveau du gap, S est la section du plasma ($S = \pi a^2$).

θ est fonction uniquement de p et de a (cf II-A), d'où la notation $\theta_{p,a}$. α est une fonction de ϕ , de ω et de v , $\alpha_{\phi,\omega,v}(\omega/\omega_p)$ (cf chapitre I), ou encore $\alpha_{\phi,\omega,v}(n_e)$; v est fonction de p et a (cf II-A), d'où la notation $\alpha_{\phi,\omega,p}(n_e)$.

Ainsi, dans un plan où la densité électronique est en abscisse, l'intersection de la courbe $\alpha_{\phi,\omega,p}(n_e)$ et de la droite $Y = (\theta_{p,a} \cdot S/2 P_{inc}) \cdot n_e$, appelée point de fonctionnement, détermine la densité électronique au niveau du gap. La caractéristique plasma ($Y = (\theta_{p,a} S/2 P_{inc}) \cdot n_e$) ne dépend que de P_{inc} , p et a (i.e., indépendante de ω) tandis que la caractéristique onde ($\alpha_{\omega,p,a}(n_e)$) ne dépend que de p , de a et de ω (i.e., indépendante de P_{inc}).

Nous résumons ici l'influence de la puissance P_{inc} , de la pression p , du diamètre de la décharge a et de la fréquence excitatrice ω [7],[9],[12] :

- Influence de la puissance (a, ω, p fixés) : l'augmentation de puissance conduit à une augmentation de densité électronique (cf figure II-4).
- Influence de la pression (a, ω, P_{inc} fixés) : la densité électronique au gap est d'autant plus forte que la pression est élevée (cf figure II-5).
- Influence du diamètre de la décharge (p, ω et P_{inc} fixées) : la densité électronique est d'autant plus élevée que le diamètre de la décharge est petit (cf figure II-6).
- Influence de la fréquence excitatrice (P_{inc}, p, a fixés) : la densité électronique au gap est d'autant plus forte que la fréquence excitatrice est élevée (cf figure II-7).

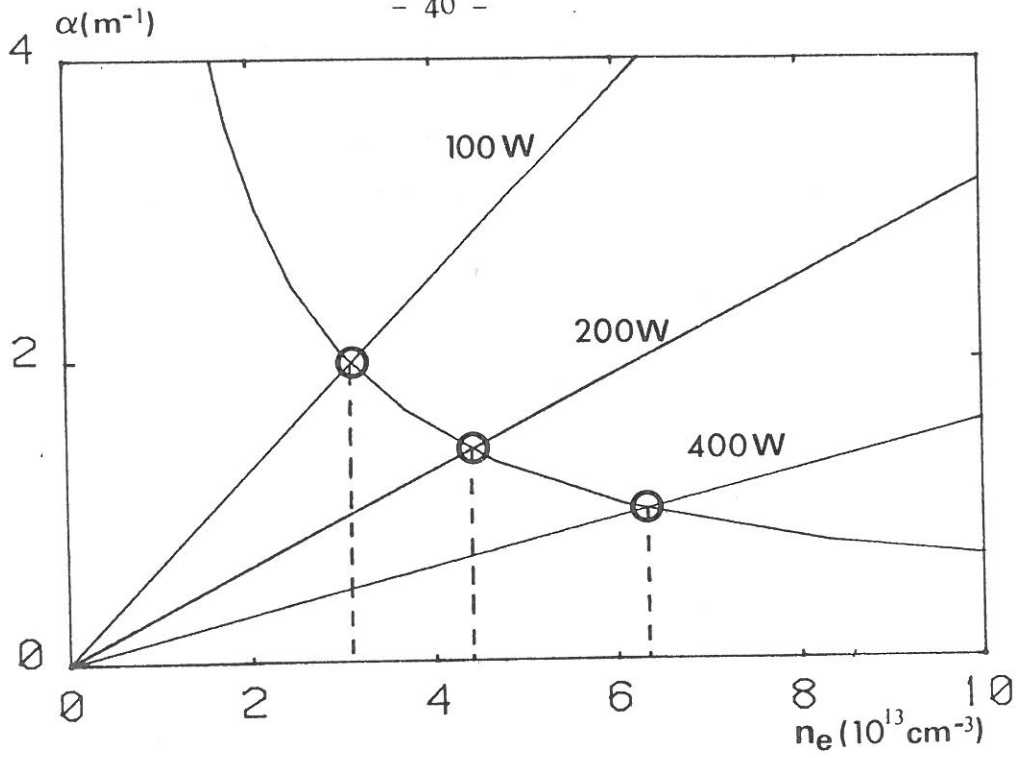


Figure II-4 : Influence de la Puissance $f = 2450 \text{ MHz}$, $p = 2 \text{ torr}$, 3-8-40

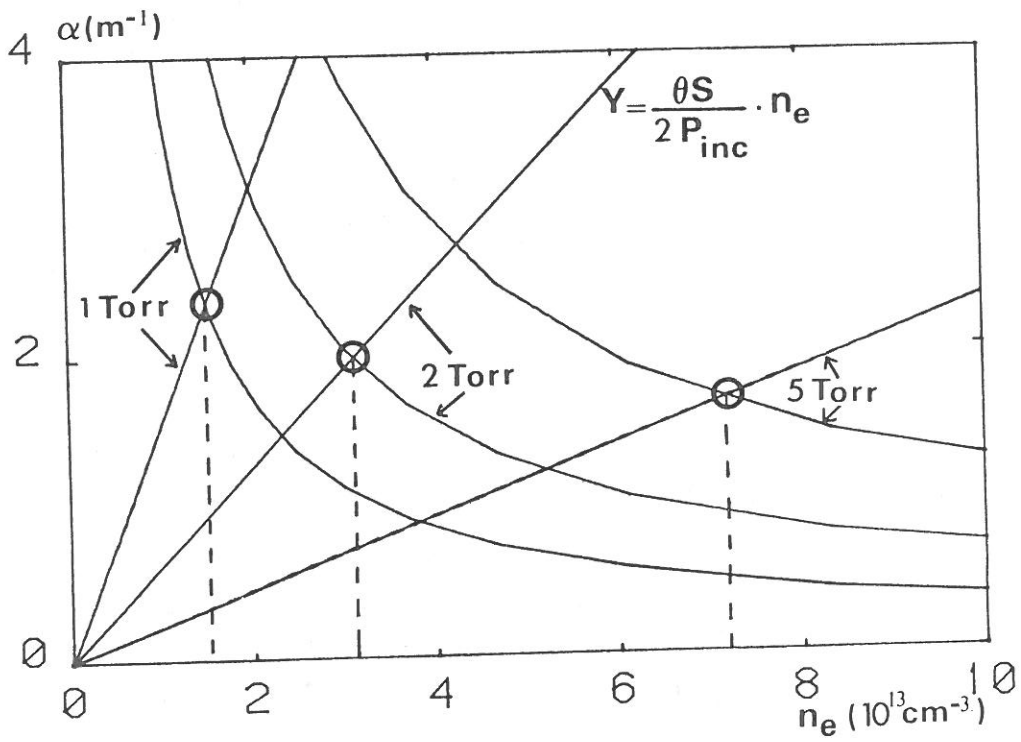


Figure II-5 : Influence de la Pression $f = 2450 \text{ MHz}$, $P_{inc} = 100 \text{ W}$, 3-8-40

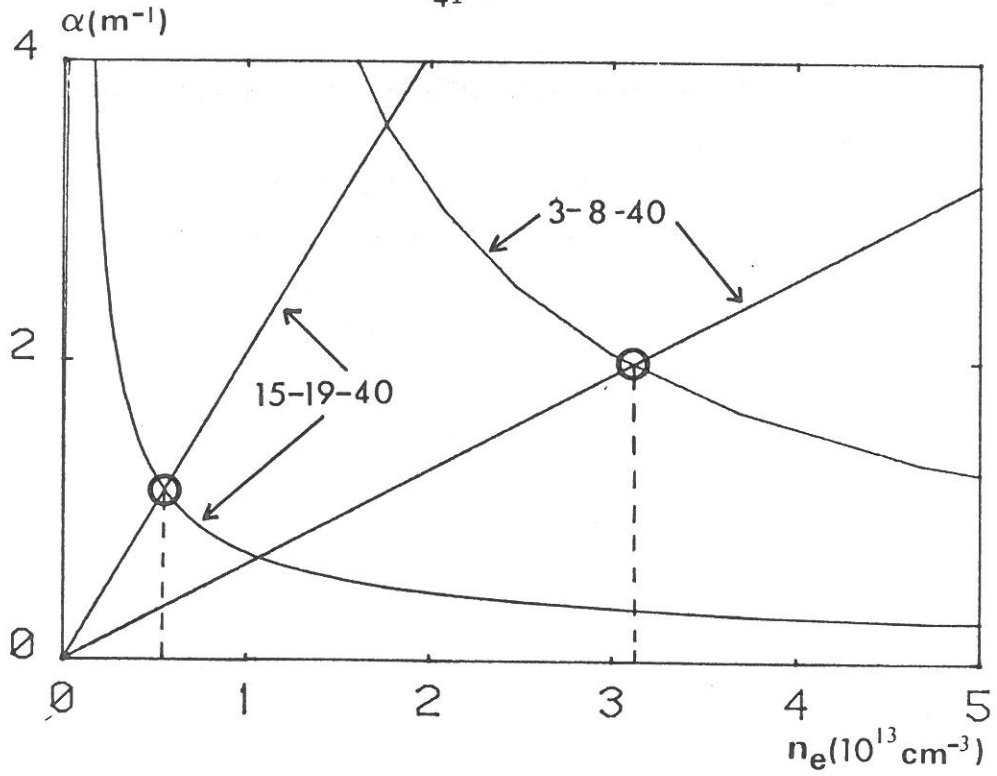


Figure II-6 : Influence du Rayon $f = 2450 \text{ MHz}$, $P_{\text{inc}} = 100 \text{ W}$, $p = 2 \text{ Torr}$

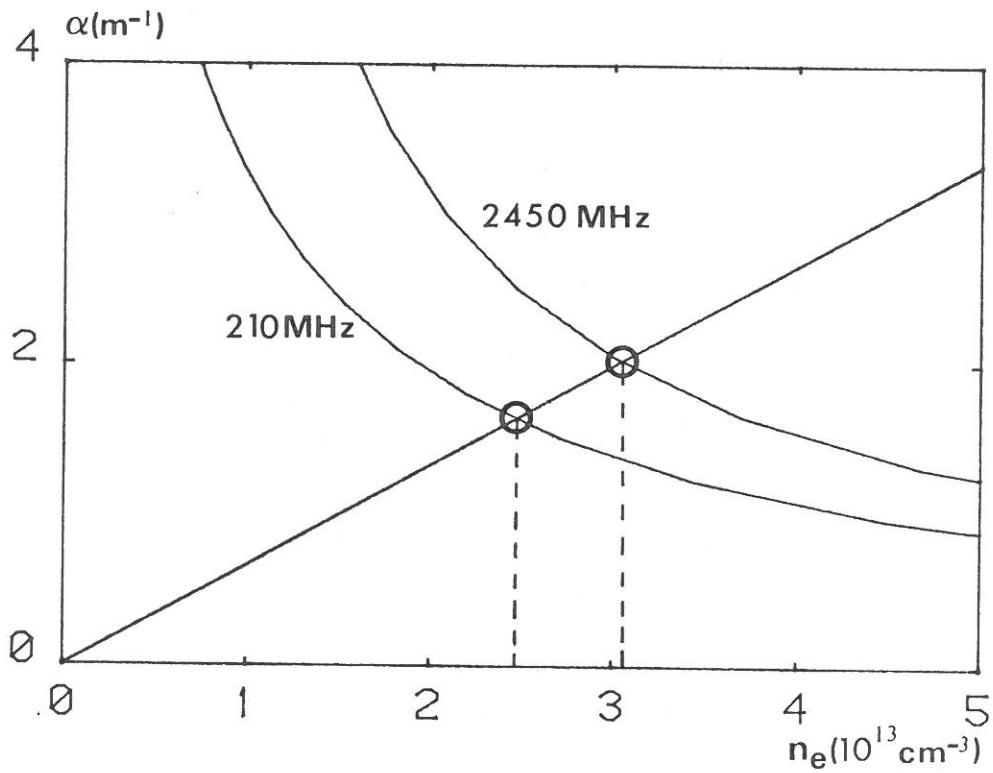


Figure II-7 : Influence de la fréquence 3-8-40, $p = 2 \text{ Torr}$, $P_{\text{inc}} = 100 \text{ W}$

2) Modèle longitudinal

Le bilan énergétique s'écrit à une abscisse z quelconque du plasma (cf (II-11)) :

$$(II-11) \quad \theta_{p,a} \cdot S \cdot n_e(z) = 2 \cdot \alpha_{\phi, \omega, \nu}(n_e(z)) \cdot P_{inc}(z)$$

où $P_{inc}(z)$ désigne la puissance incidente à l'abscisse z .

En dérivant (II-11) par rapport à z , on obtient :

$$2 \frac{d\alpha}{dz} \cdot P_{inc} + 2 \frac{dP_{inc}}{dz} \cdot \alpha = \theta S \frac{dn_e}{dz} + \frac{d(\theta S)}{dz} \cdot n_e \quad (II-13)$$

de plus $P_{inc}(z) = P_{inc}(z+dz)e^{-2\alpha dz}$. $z = L$ au gap
 . $z = 0$ en fin de plasma

$$\text{soit } \frac{dP_{inc}}{dz} = 2\alpha \cdot P_{inc}$$

(II-13) devient (avec $P_{inc} = \theta S n_e / 2\alpha$) :

$$2 \frac{d\alpha}{dn_e} \cdot \frac{dn_e}{dz} \cdot \frac{\theta S n_e}{2\alpha} + 2\alpha \theta S n_e = \theta S \cdot \frac{dn_e}{dz} + S n_e \frac{d\theta}{dn_e} \cdot \frac{dn_e}{dz}$$

$$\text{soit : } \frac{dn_e}{dz} = \frac{2 \alpha n_e}{1 + \frac{d\theta}{dn_e} \cdot \frac{n_e}{\theta} - \frac{d\alpha}{dn_e} \frac{n_e}{\alpha}} \quad (II-14)$$

Notons que cette expression, très générale, a été obtenue en supposant uniquement que la section du plasma est constante le long de la décharge (ce qui ne sera plus vrai à haute pression après pincement du plasma, cf chapitre IV).

A basse pression, θ ne dépend pas de z (cf II-A).
 L'expression (II-14) devient :

$$\frac{dn_e}{dz} = \frac{2 \alpha n_e}{1 - \frac{d\alpha}{dn_e} \frac{n_e}{\alpha}} \quad (II-15)$$

avec $\alpha \equiv \alpha_{\phi, \omega, \nu}(n_e)$.

De plus, à basse pression, ν est indépendante de z (cf II-A) et l'intégration numérique, pour une valeur de ν donnée, conduit à un profil de densité électronique, appelé par la suite profil théorique, noté $n_{e\phi,\omega,\nu}^{th}(z)$ ou plus simplement, pour ϕ et ω donnés, $n_{e\nu}^{th}(z)$.

Un tel profil, $n_{e\nu}^{th}(z)$, (pour ϕ et ω donnés) ne dépend que de ν . La puissance fournie détermine la densité électronique au gap (point de fonctionnement : $n_e^{gap} = 2\alpha P_{inc}/0S$, cf p38), et par conséquent, la longueur de la décharge, notée L . La figure II-8 illustre l'influence de la puissance microonde fournie sur une décharge de 2 Torr d'argon créée à 2450 MHz dans un 3-8-40.

Par contre, $n_{e\nu}^{th}(z)$ dépend de la fréquence excitatrice et la figure II-9 montre l'influence de ω sur $n_{e\nu}^{th}(z)$ (pour 100 W fournis à 2 Torr d'argon dans un 3-8-40).

3 - Emission longitudinale d'Ar I et d'Ar II

L'étude de l'émission longitudinale de Ar I et de Ar II a permis d'établir les lois semi-empiriques d'émission [7] : - sur les transitions 5p-4s :

$$I_{ArI} = \alpha_I n_o n_e \left(\frac{E_{eff}}{\nu} \right)^3 \quad (II-16)$$

- sur les transitions 4p-4s :

$$I_{ArII} = \alpha_{II} n_e^3 \left(\frac{E_{eff}}{\nu} \right)^{4.5} \quad (II-17)$$

α_I et α_{II} étant des constantes.

Les différentes études réalisées [7],[10],[12], montrent que, pour une puissance donnée, les intensités des raies d'argon, neutre et ionisé, sont d'autant plus fortes que la fréquence excitatrice est élevée, et que le diamètre de la décharge est petit. Dans un tube donné, les raies d'argon ionisé

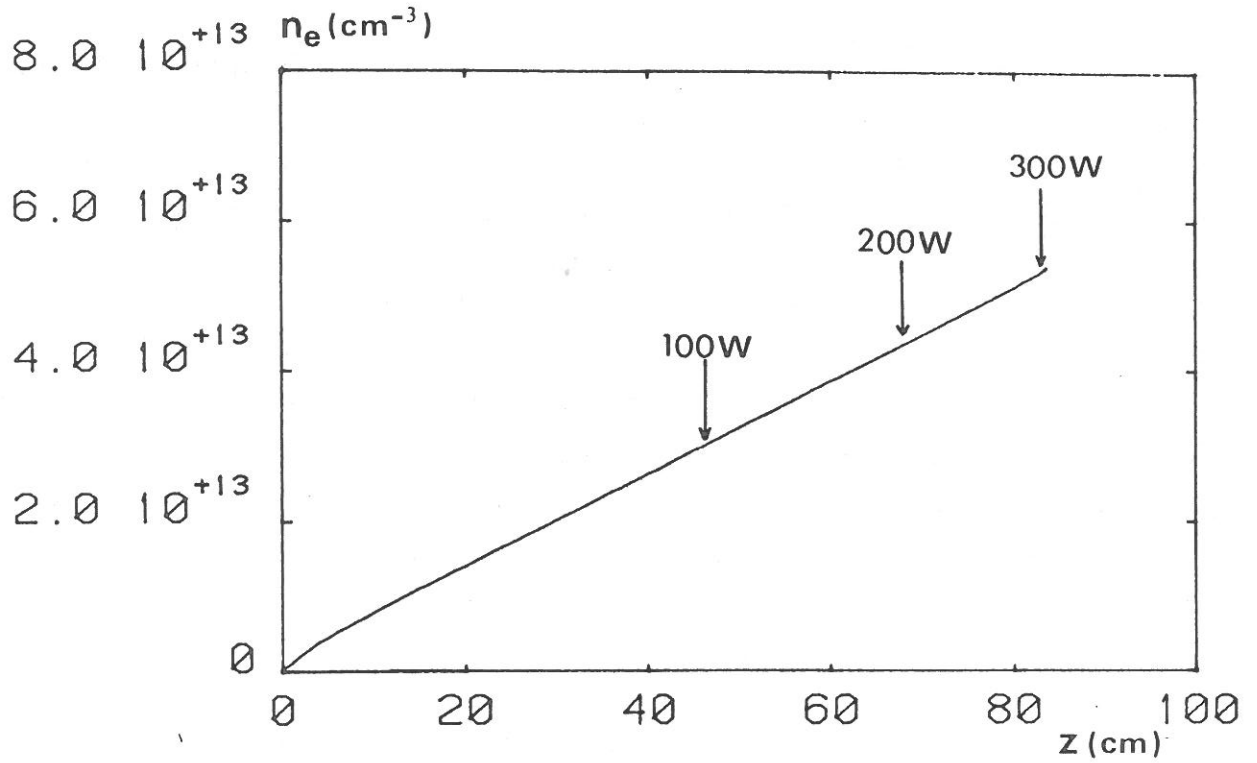


Figure II-8 : Influence de la puissance sur n_e (Z)
3-8-40, $f = 2450$ MHz, $p = 2$ Torr

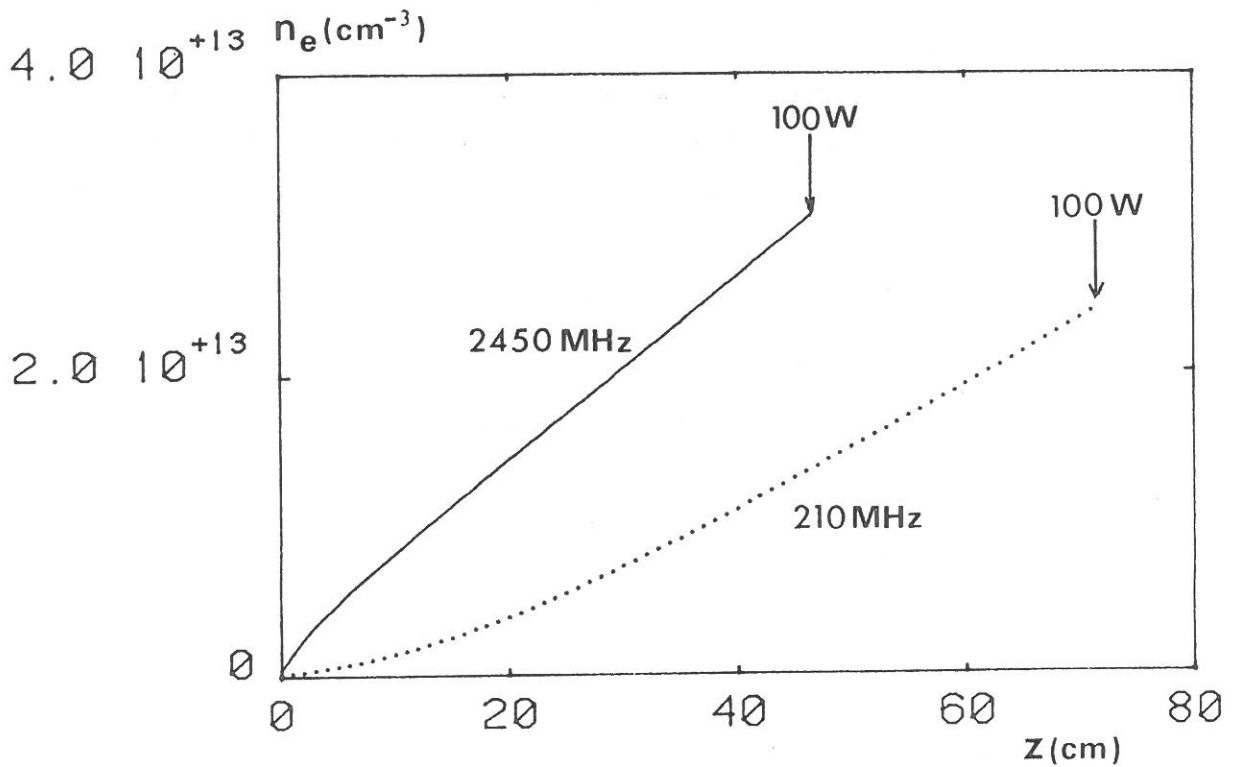


Figure II-9 : Influence de la fréquence sur n_e (Z)
3-8-40, $p = 2$ Torr, $P_{inc} = 100$ W.

ne sont observables que pour des pressions inférieures à une pression seuil. Ainsi, dans les capillaires, les raies d'argon ionisé ne sont plus observables, à 2450 MHz à partir de 5 Torr, et à 210 MHz à partir de 2 Torr.

4 - Bilan

Nous résumons dans ce paragraphe comment prévoir les caractéristiques de la décharge telles que ν , θ , E_{eff} , $n_e(z)$, $I_{\text{Ar}}(z)$, L en fonction des paramètres pression, diamètre, fréquence excitatrice et puissance microonde fournie.

La figure II-10 présente ce bilan relatif à des pressions de 100 mTorr à 5 Torr et des diamètres inférieurs à 8 mm : de p et de a , on déduit ν et θ par les lois de similitude. Connaissant $\phi(a, b, d, \epsilon_v)$, ν et ω , on peut calculer la courbe de phase $\alpha_{\phi, \omega, \nu}(n_e)$. Puis, de l'intersection de $(\theta S/2 P_{\text{inc}}) \cdot n_e$ et de $\alpha(n_e)$, on déduit la densité électronique au gap (point de fonctionnement). Le modèle longitudinal conduit alors aux profils longitudinaux $n_e(z)$, $I_{\text{ArI}}(z)$, $I_{\text{ArII}}(z)$. Le champ effectif est calculé à partir de (II-10).

Enfin, nous rappelons brièvement l'influence des divers paramètres :

- La puissance microonde fournie n'influence aucunement les caractéristiques ν, θ et E_{eff} . Le profil de densité électronique $n_e(z)$, considéré à partir du bout du plasma, est indépendant de la puissance fournie, qui fixera simplement la longueur de plasma et la densité électronique au gap.
- Augmenter la pression entraîne l'augmentation de la densité électronique, de ν , et la diminution de θ .
- Diminuer le diamètre de la décharge entraîne l'augmentation des valeurs de ν , de θ , de E_{eff} et de densité électronique.
- Enfin, pour résumer l'influence de la fréquence excitatrice, calculons le nombre total d'électrons dans une décharge :

$$N = S \int_0^{L(\omega)} n_e(z) dz = \frac{P_{\text{inc}}}{\theta p, a}$$

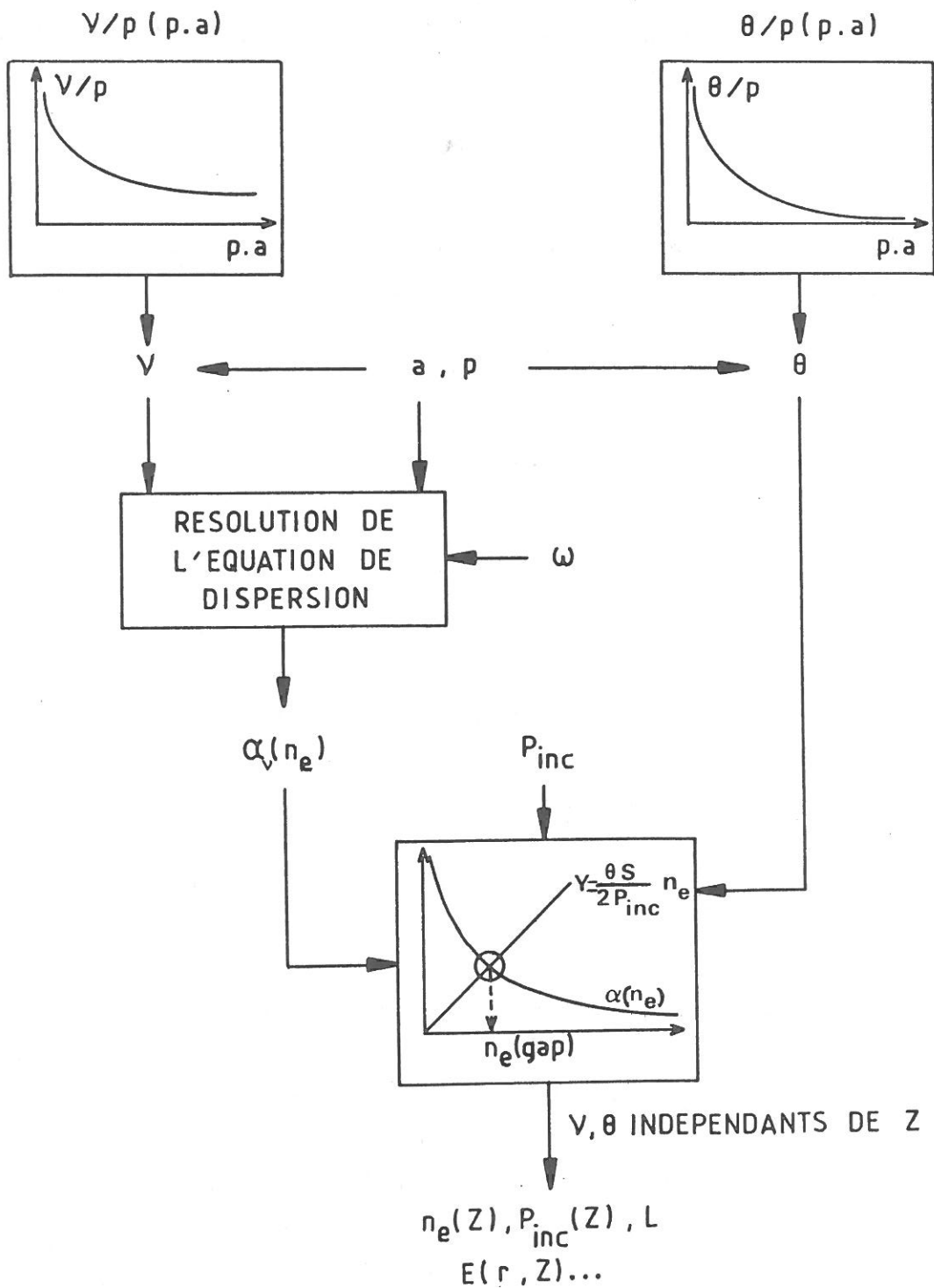


Figure II-10 : Bilan de la modélisation à basse pression

Le nombre total d'électrons est indépendant de ω . Seules les caractéristiques de propagation de l'onde dépendent de ω et fixent la densité électronique au gap (cf. figure II-6). Ainsi, augmenter la fréquence excitatrice conduit à des décharges plus courtes mais de densité électronique plus élevée.

C - Conclusion

Nous avons, dans ce chapitre, exposé une modélisation des décharges d'argon basse pression. Nous insistons sur le fait que ce modèle repose sur deux hypothèses, d'une part que la décharge est contrôlée par diffusion ambipolaire, d'autre part que l'ionisation est directe. On admet généralement que ces hypothèses sont satisfaites pour un produit p.a ≤ 1 Torr.cm, soit des pressions inférieures à 5 Torr dans un tube capillaire.

Ce modèle ne pourra donc pas être appliqué à plus haute pression, i.e., entre 20 Torr et la pression atmosphérique. Néanmoins les grandeurs caractéristiques ν , θ , E_{eff} , ont été définies indépendamment de la pression et conserveront leur signification, du moins localement. De plus de nombreux aspects de ce modèle, tel que le bilan de puissance entre l'onde et le plasma, c'est-à-dire l'équation de bilan énergétique locale sous la forme $2\alpha P_{inc} = \theta S n_e$ et le calcul, moyennant quelques hypothèses, de profils $n_e^{th}(z)$, seront toujours vrais en montant en pression.

Enfin ce modèle basse pression nous servira de base et de comparaison à tous les résultats obtenus à plus haute pression.

CHAPITRE III

DIAGNOSTICS A MOYENNE ET HAUTE PRESSIONS

Pour étudier les plasmas créés par onde de surface entre 20 Torr et la pression atmosphérique, nous ne disposons d'aucun modèle. En effet, dans ce domaine de pression, de nombreux processus physiques sont en concurrence : recombinaison sur les parois, recombinaison en volume, ionisation en une ou plusieurs étapes à partir du fondamental..., rendant complexe l'approche théorique. La première caractérisation de ces décharges doit donc être expérimentale.

Ce troisième chapitre développe les méthodes de diagnostic utilisées pour caractériser la décharge, c'est-à-dire déterminer ν , θ et E_{eff} . Nous avons défini θ comme le quotient de la puissance microonde fournie, mesurable expérimentalement, par le nombre total d'électrons dans la décharge. Il nous faudra donc déterminer expérimentalement le profil de densité électronique. D'autre part, nous verrons que ν peut être déduite de la comparaison des profils $n_{\text{ev}}^{\text{th}}(z)$ avec un profil expérimental de densité électronique. Nous nous sommes donc attachés à déterminer expérimentalement le profil longitudinal de densité électronique $n_{\text{e}}^{\text{exp}}(z)$.

Nous présenterons tout d'abord le dispositif expérimental, puis deux techniques de diagnostic de la densité électronique seront exposées et comparées.

Le premier diagnostic repose uniquement sur les caractéristiques de propagation de l'onde de surface. Il consiste à enregistrer la phase du champ électrique, selon l'axe z de la décharge, et conduit à la longueur d'onde $\lambda(z)$. Nous verrons comment déduire de $\lambda(z)$, le profil longitudinal de densité électronique $n_{\text{e}}(z)$, selon les valeurs du rapport ν/ω par rapport à 1. Enfin, nous verrons sur quelle gamme de densité électronique ce diagnostic est fiable.

La seconde technique nécessite l'introduction d'une faible quantité d'hydrogène (<0.5 %), modifiant peu le fonctionnement de la décharge et permettant de déduire la densité

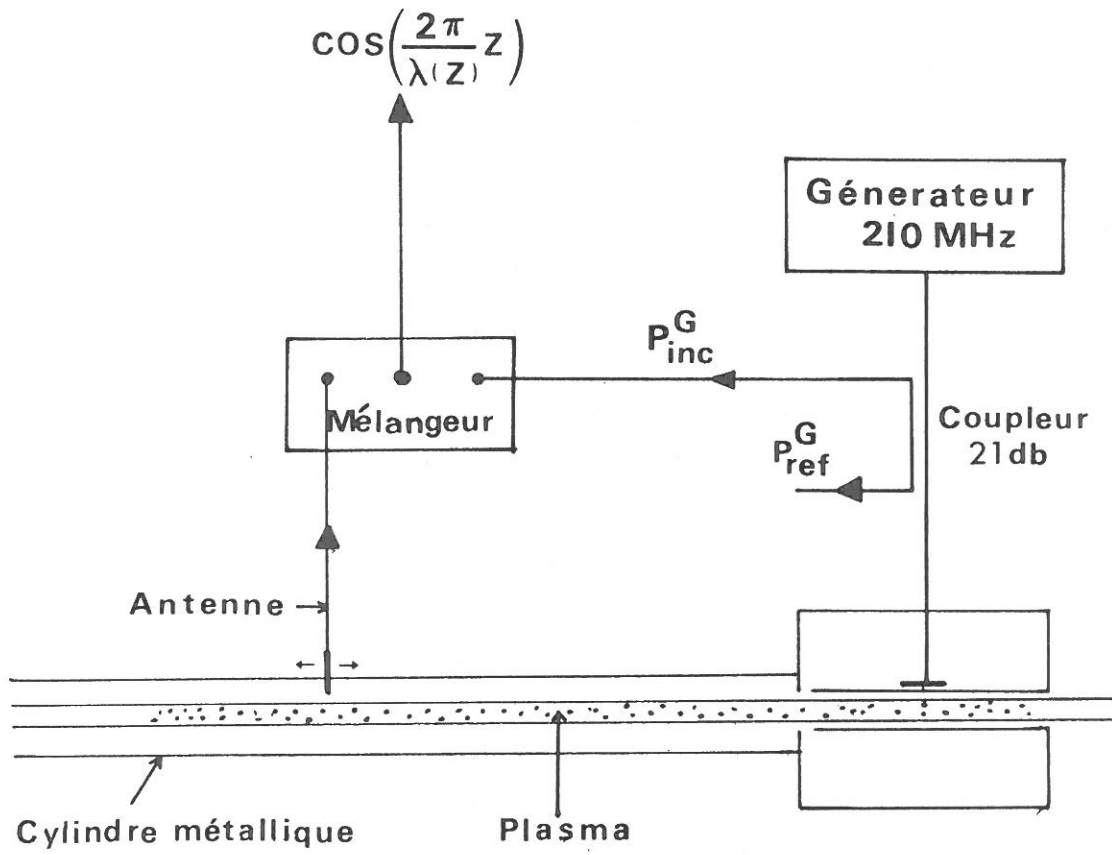


Figure III-1 : Schéma : expérimental enregistrement d'une courbe de phase

électronique de l'élargissement, dû à l'effet Stark, de la raie H_{β} (486.1 nm). Ce diagnostic spectroscopique, contrairement au précédent, est indépendant des conditions de propagation de l'onde de surface, d'où l'intérêt de comparer ces deux diagnostics totalement indépendants.

A - Dispositif expérimental

La figure III-1 présente l'ensemble du dispositif expérimental. Le tube de quartz capillaire ($a \leq 5$ mm) est entouré d'un cylindre métallique qui limite le rayonnement et supporte un chariot porte-sonde, mobile selon z . La puissance HF est fournie par un générateur 2450 MHz, 0-1.5 kW (resp. générateur et amplificateur 210 MHz, 0-500 W), transmise par un guide d'onde fonctionnant sur le mode TE_{01} (resp. câble coaxial) et couplée au plasma d'argon par un surfaguide [3] (resp. surfatron [4]). Les puissances, incidente P_{inc}^G et réfléchie P_{refl}^G , sont mesurées par un coupleur 30 dB (resp. 21 dB). Le couplage, défini comme P_{refl}^G/P_{inc}^G , varie de 90 % ($p \leq 100$ Torr) à 60 % (Patm). La puissance microonde absorbée par le plasma, notée P_{inc} , vaut $P_{inc} = P_{inc}^G - P_{refl}^G$.

La densité de puissance par unité de volume, typiquement de 250 W/cm^3 , conduit à un important échauffement des neutres. Pour éviter de faire fondre le tube de quartz ($T_{fusion} \approx 1700^\circ \text{ C}$), on peut, soit refroidir la paroi extérieure du tube avec de l'air comprimé lorsque la décharge fonctionne sans flux, soit travailler sur une décharge en écoulement (à la pression atmosphérique, notamment).

Les problèmes thermiques rencontrés ont été l'un des facteurs déterminant les conditions expérimentales. Un autre facteur, que nous avons dû prendre en considération, a été l'observation d'un pincement du plasma lorsqu'on augmente la pression. Il introduit, en effet, une inconnue supplémentaire, le rayon du plasma.

Ces conditions nous ont amenés à étudier les décharges :

- dans un 5-10-40 (i.e., $a = 2.5$ mm) à 2450 MHz, de 10 à 100 Torr, sans flux d'argon ;
- dans 3.5-8-40 (i.e., $a = 1.75$ mm) à 210 et 2450 MHz, de 10 à 200 Torr sans flux et à la pression atmosphérique avec flux ;
- dans un 2-8-40 (i.e., $a = 1$ mm) à 210 MHz, de 10 Torr à la pression atmosphérique avec ou sans flux.

Afin de déterminer expérimentalement le profil longitudinal de densité électronique, le chariot, mobile selon z , porte, soit une antenne (câble coaxial dénudé) prélevant le champ électrique à l'extérieur du tube (cf. III-B), soit une fibre optique permettant d'enregistrer, à une abscisse z , un profil d'intensité de raie (cf. III-C).

B - Diagnostic de la densité électronique par courbe de phase

1 - Courbe de phase expérimentale

Nous présenterons dans ce paragraphe comment obtenir expérimentalement la courbe de phase, puis comment en déduire des valeurs de densité électronique. Enfin, nous discuterons la précision de ce diagnostic.

a) Enregistrement de la courbe de phase

L'antenne, mobile selon z , prélève le champ électrique à l'extérieur de la décharge. Ce signal peut se mettre sous la forme :

$$E(z)\cos(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda(z)} z).$$

Un signal, dit de référence, est prélevé au niveau du générateur : $E_0 \cos \omega t$. Ces deux signaux sont envoyés sur un mélangeur effectuant leur produit. Après élimination du signal alternatif, le signal continu, enregistré sur table traçante,

est proportionnel à $E(z) \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda(z)} \cdot z \right)$.

La figure III-2 présente un exemple de courbe de phase obtenue sur une décharge créée à 2450 MHz dans un 3.5-8-40 à 20 Torr. La longueur d'onde est mesurée entre deux maximums (resp. minimums) successifs et attribuée au point milieu (cf. figure III-2). On obtient ainsi des valeurs $\lambda^{\text{exp}}(z)$.

Cette méthode de mesure n'est possible que si le nombre de périodes est suffisant sur la colonne de plasma. Ainsi est-elle possible à 2450 MHz mais impossible à 210 MHz ; la courbe de phase ne présentant alors qu'une à deux périodes ($\lambda \approx 80$ cm). Pour résoudre ce problème, on enregistre n courbes de phase obtenues en déphasant le signal de référence de $\Delta\varphi$ (connu), entre deux enregistrements (le signal de référence de la $i^{\text{ème}}$ courbe de phase s'écrit : $E_{\text{ref}}^i = E_0 \cos(\omega t + (i-1)\Delta\varphi)$).

La distance Δz entre deux zéros successifs est égale à $\lambda \cdot \frac{\Delta\varphi}{2\pi}$. La valeur de $\lambda = \frac{2\pi}{\Delta\varphi}$ est attribuée à l'abscisse milieu des deux zéros. Un exemple d'enregistrement de courbes de phase "déphasées" est présenté sur la figure III-3 (tube 3.5-8-40, $f=210$ MHz, $p=20$ Torr).

b) Déduction de $n_e(z)$

Sur la courbe de phase expérimentale, nous mesurons des valeurs de la longueur d'onde selon z : $\lambda^{\text{exp}}(z)$. Nous allons voir comment en déduire des valeurs de densité électronique, notées $n_e^{\text{exp}}(z)$.

Compte tenu des résultats du chapitre I, nous savons que l'équation de dispersion n'admet une solution unique que si $v = 0$. On fera l'approximation d'une solution unique tant que $v \ll \omega$. Or, dans un capillaire pour 5 Torr d'argon, nous avons trouvé puisque v est indépendante de ω :

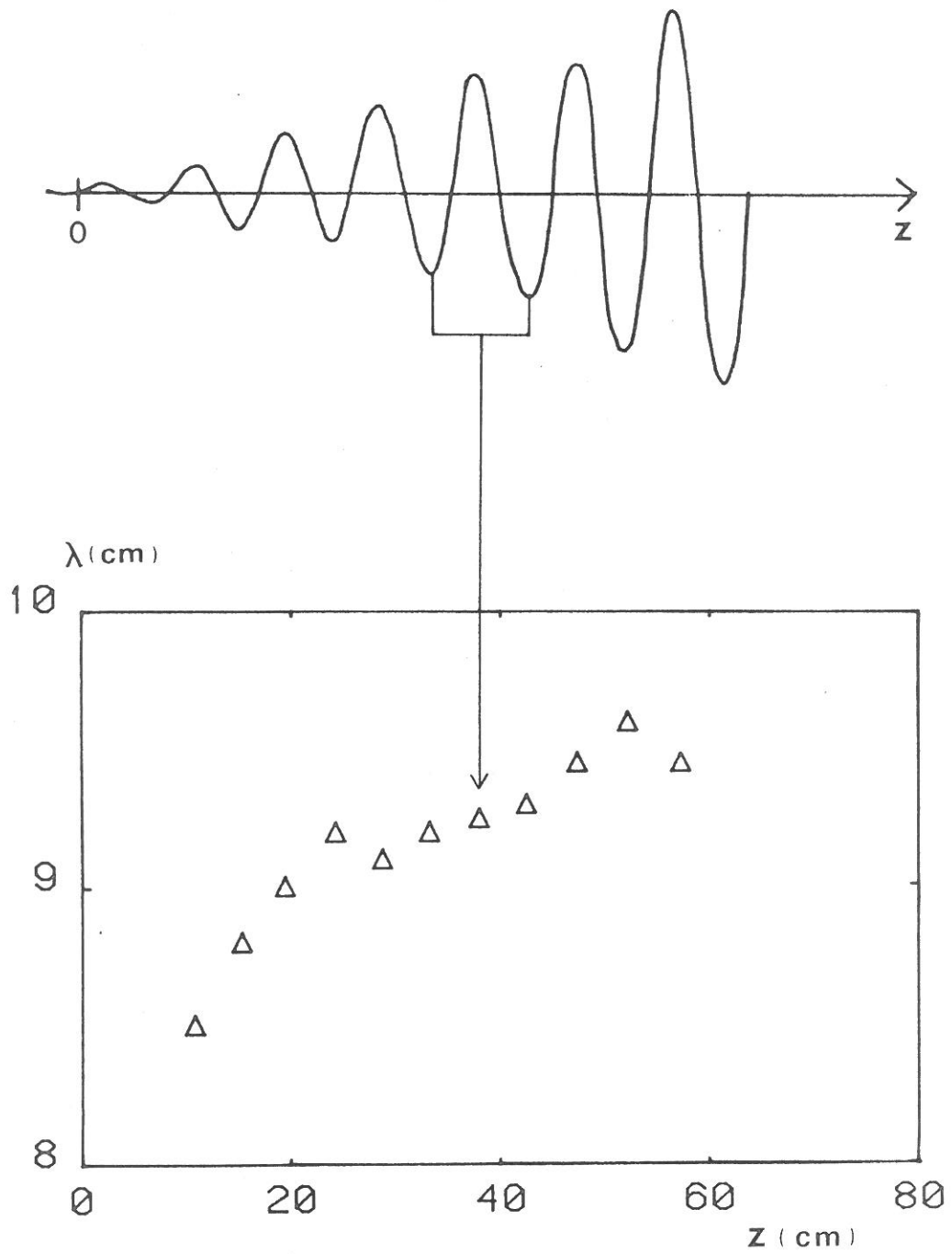


Figure III-2 : Courbe de phase expérimentale à 2450 MHz.

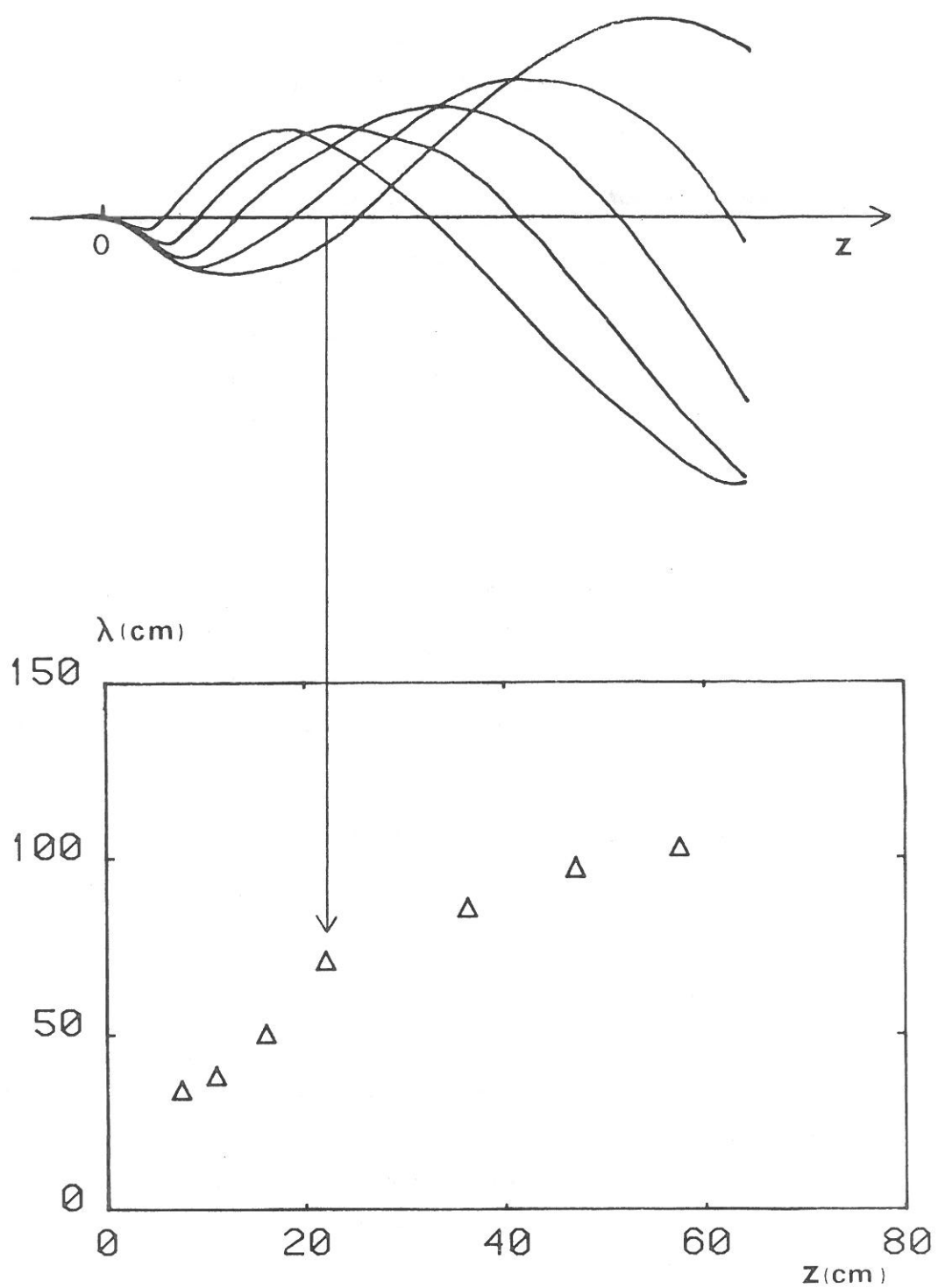


Figure III-3 : Courbe de phase expérimentale à 210 MHz.

- $\nu = 5.10^9 \text{ s}^{-1}$ à 2450 MHz, soit $\nu/\omega \approx 0.3$.
- $\nu = 5.10^9 \text{ s}^{-1}$ à 210 MHz, soit $\nu/\omega \approx 3$.

Entre 20 et 200 Torr, selon la pression et la fréquence d'excitation, on aura les deux cas $\nu < \omega$ et $\nu \geq \omega$ qui se résolvent différemment.

- Si $\nu < \omega$, le profil de densité $n_e^{\text{exp}}(z)$ se déduit directement de la compression entre $\lambda^{\text{exp}}(z)$ et $\lambda_{\nu=0}(n_e) = \frac{2\pi}{\beta_{\nu=0}(n_e)}$, solution unique de l'équation de dispersion. On obtient ainsi $n_e(z)$, avec une incertitude relative inférieure à 5 %. La figure III-4 donne un exemple de ce type de dépouillement (20 Torr, 2450 MHz, tube 3.5-8-40).
- Si $\nu \geq \omega$, on ne peut plus considérer qu'il y a une solution unique de l'équation de dispersion. Il y a une infinité de solutions dépendant fortement de ν , qu'on peut mettre chacune (pour un tube et une fréquence excitative donnés) sous la forme $\alpha_{\nu}(n_e)$, $\lambda_{\nu}(n_e) = \frac{2\pi}{\beta_{\nu}(n_e)}$. Les figures III-5 et III-6 donnent les courbes $\lambda_{\nu}(n_e)$ correspondant à nos conditions expérimentales, c'est à dire dans des tubes 3.5-8-40 et 2-8-40 à 210 et 2450 MHz pour $\nu = 1.5 \cdot 10^9 - 1.5 \cdot 10^{10} - 7.5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

On voit, qu'à une valeur $\lambda^{\text{exp}}(z)$, correspond, à chaque valeur de ν , une valeur $n_{e\nu}^{\text{exp}}(z)$ de la densité électronique, d'autant plus élevée que ν est grande (cf. chapitre I, p22). La figure III-7 montre les courbes $n_{e\nu}^{\text{exp}}(z)$, déduites de $\lambda^{\text{exp}}(z)$, pour trois valeurs de ν correspondant à $\nu/\omega = 2.5 - 5$ et 7.5 dans un tube 3.5-8-40 à 210 MHz avec 20 Torr d'argon.

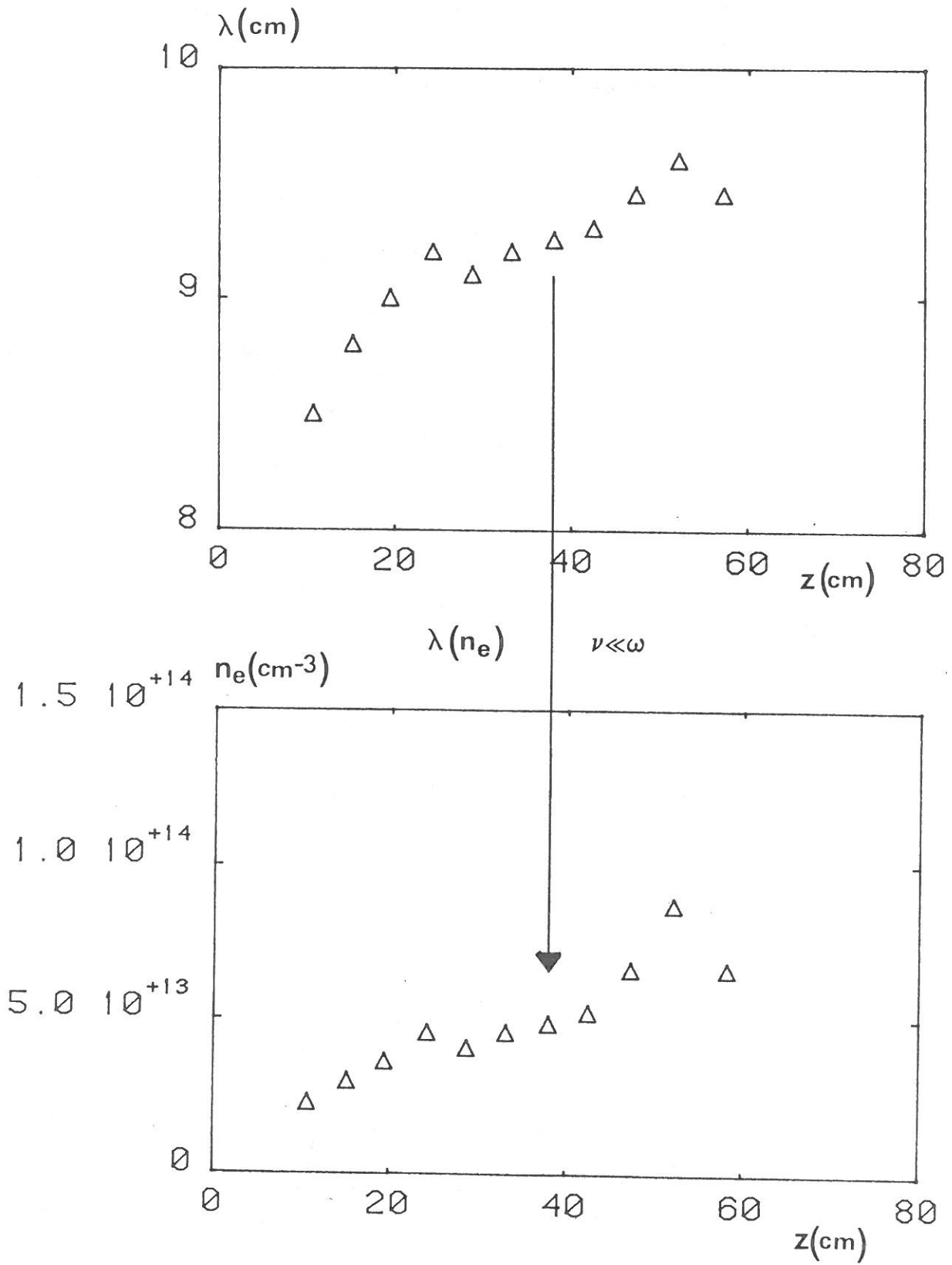
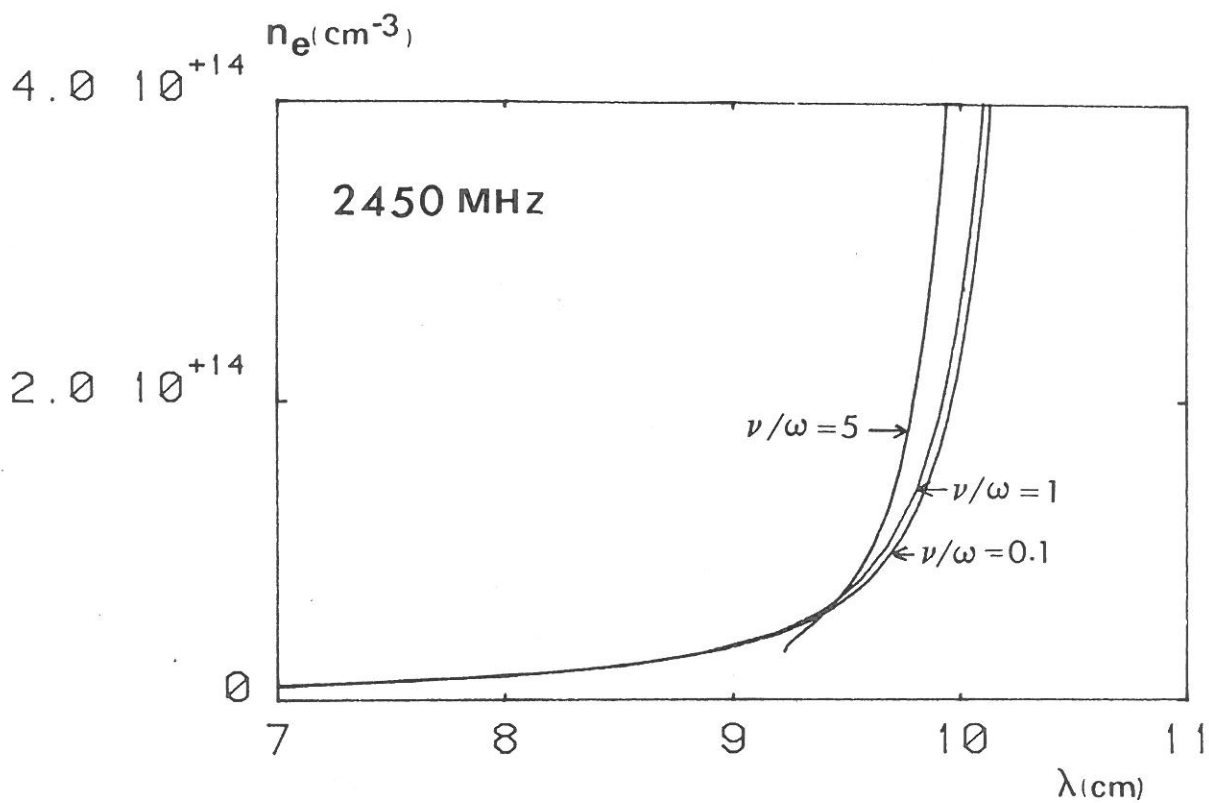


Figure III-4 : Détermination de la densité électronique quand $\nu \ll \omega$



Tube 3.5-8-40

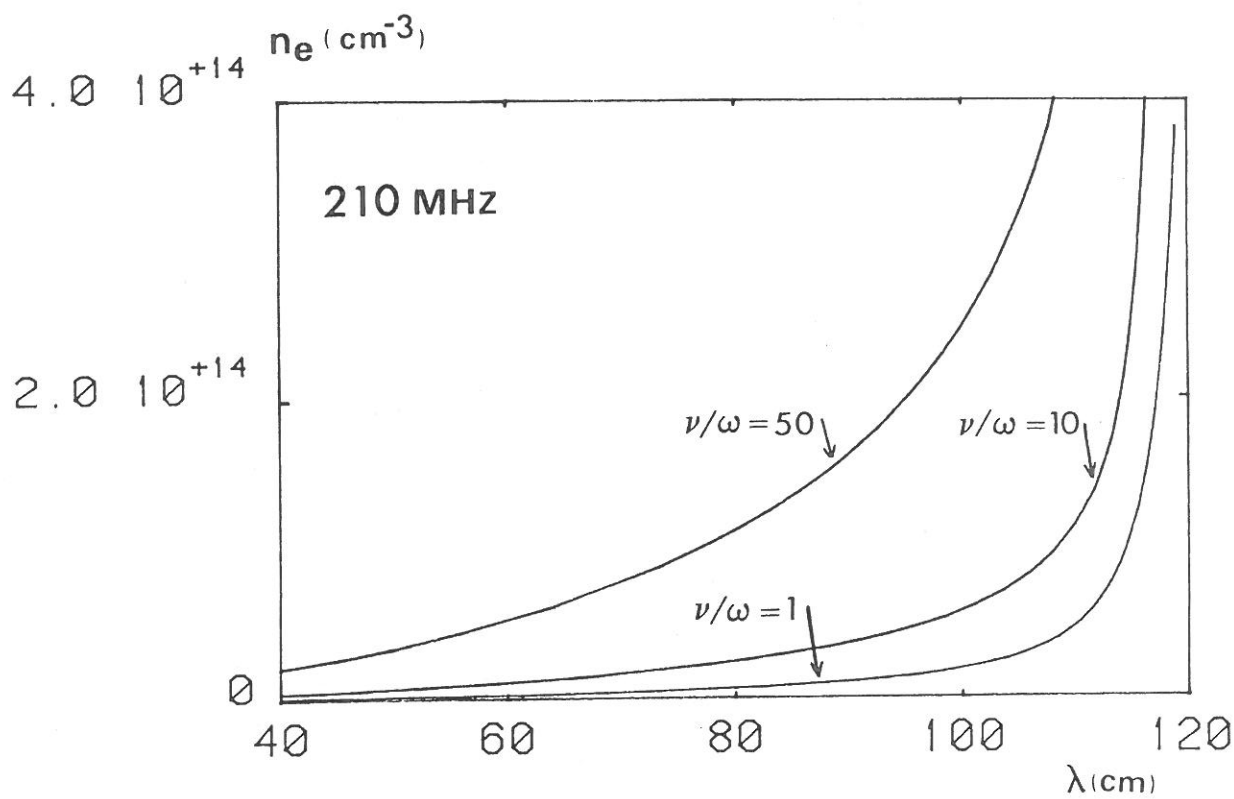
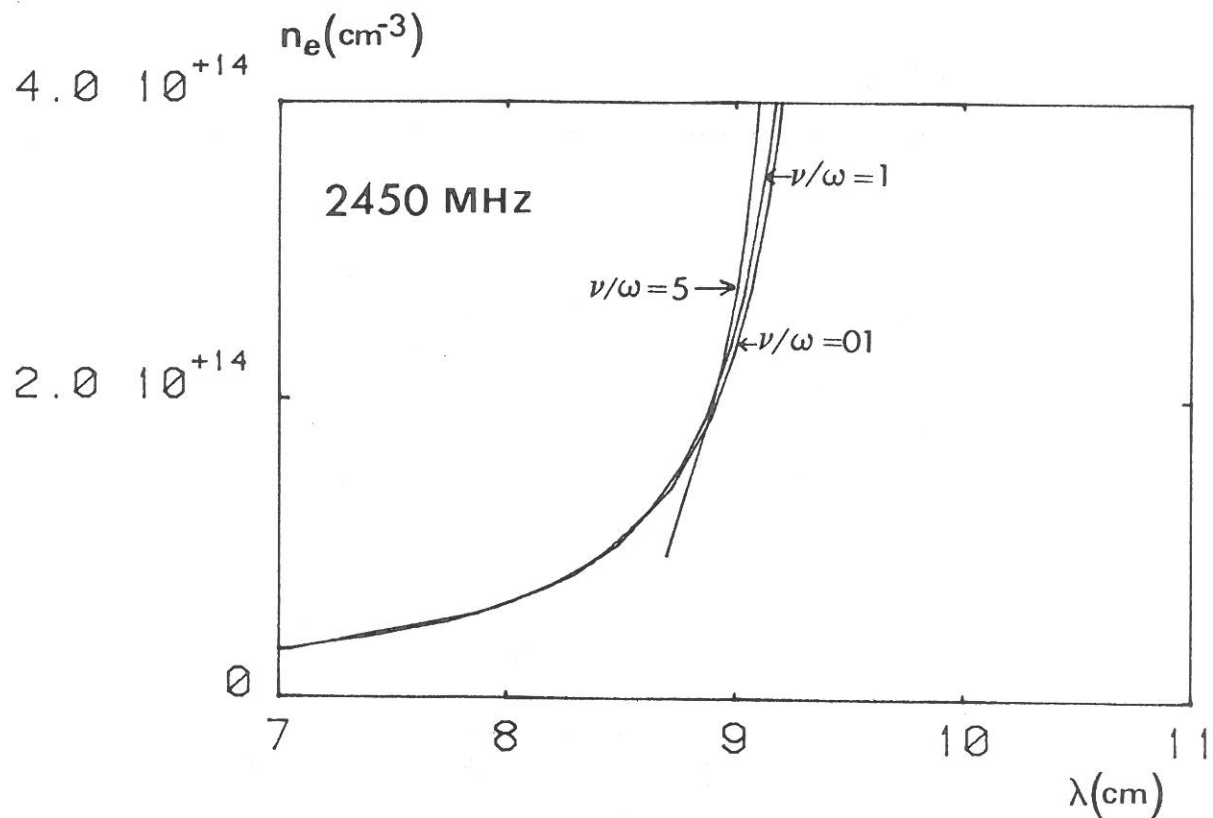


Figure III-5 : Courbes de phase dans le tube 3.5-8-40



Tube 2-8-40

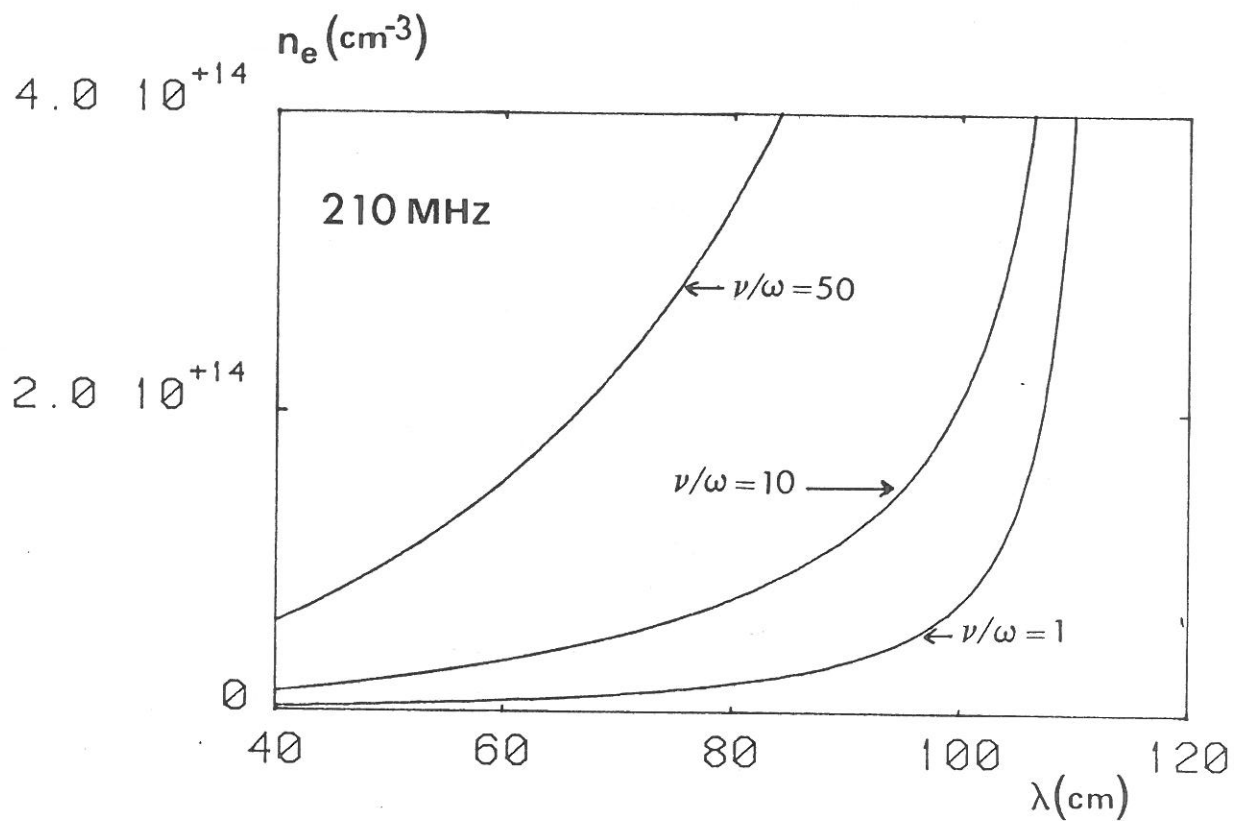


Figure III-6 : COurbes de phase dans le tube 2-8-40

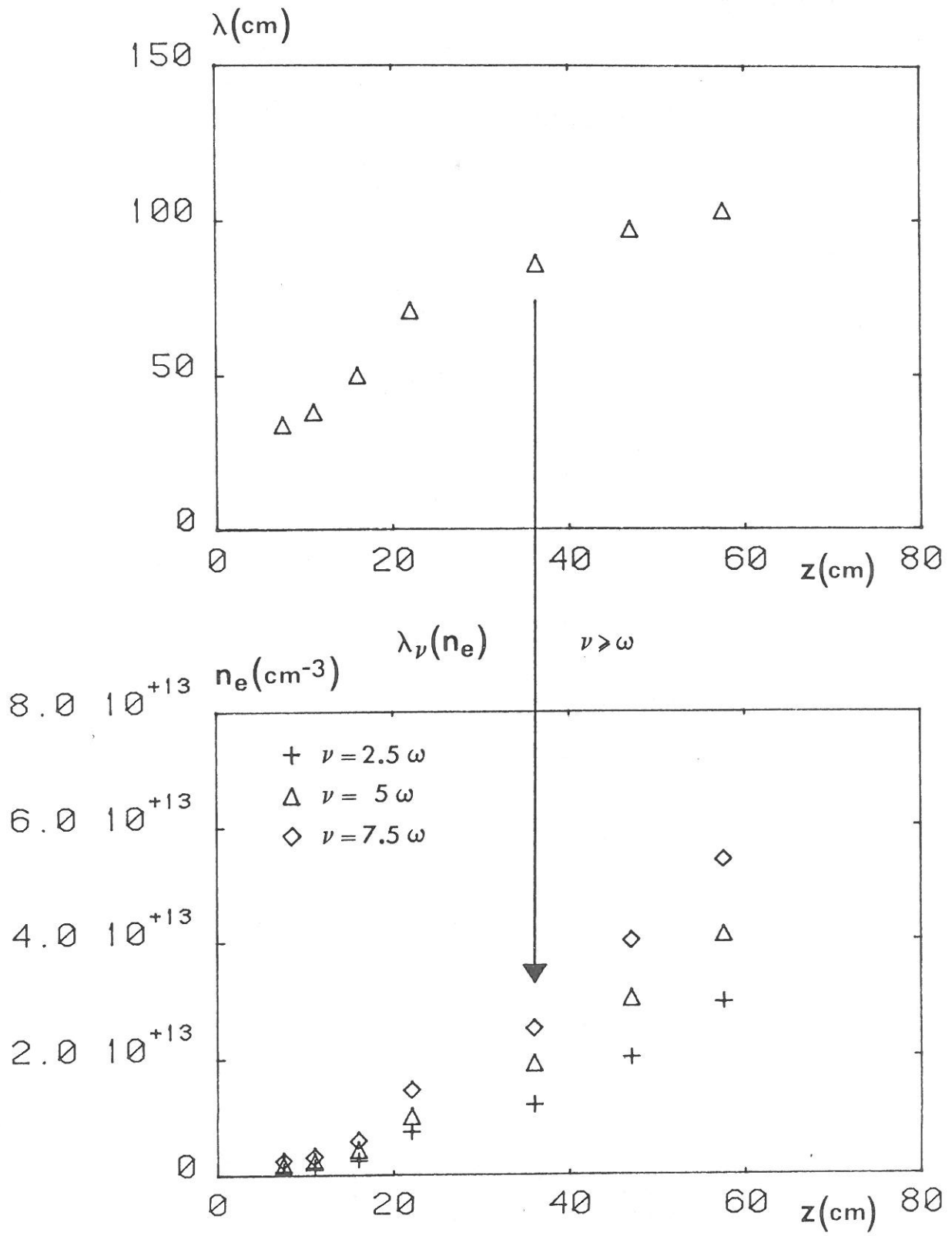


Figure III-7 : Détermination de la densité électronique quand $\nu \gg \omega$
3.5-8-40, $f = 210$ MHz, $p = 20$ Torr

En résumé, une courbe de phase expérimentale conduit :

- au profil $n_e^{\text{exp}}(z)$ si $v < \omega$;
- à une infinité de profils si $v > \omega$, l'indétermination ne pouvant être levée que si v est connue.

Avant d'étudier la méthode de détermination de v , il nous faut indiquer que, quelle que soit v , il peut être difficile de déduire $n_e^{\text{exp}}(z)$, de $\lambda^{\text{exp}}(z)$ selon la gamme de densité électronique et de pression où l'on opère.

c) Domaine de fiabilité du diagnostic de n_e à partir d'une courbe de phase

- forme de $\lambda(n_e)$:

Si l'on regarde la forme d'une courbe (v quelconque) $\lambda_v(n_e)$ (cf. figures III-5 et III-6), on remarque qu'aux fortes densités électroniques, $\frac{d\lambda_v}{dn_e}$ tend vers zéro, ce qui signifie que l'on ne peut plus déduire, avec précision, une valeur de densité électronique, à partir d'une valeur expérimentale λ^{exp} . Il y a donc une densité limite n_e^L , au delà de laquelle l'imprécision devient trop importante pour déduire n_e d'une courbe $\lambda_v(n_e)$. Pour déterminer n_e^L (ou encore la longueur d'onde limite $\lambda^L(n_e^L)$), on se donne le critère suivant (en évaluant l'incertitude relative sur λ^{exp} à $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 1\%$) : n_e^L est telle que (cf. figure III-8a) :

$$\frac{n_e^L(\lambda + \Delta\lambda^L) - n_e^L(\lambda - \Delta\lambda^L)}{n_e^L(\lambda^L)} = 50\%$$

La figure III-8b présente les densités électroniques limites ainsi définies, en fonction du rayon de la décharge, de v (pour $v < 2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$) et de ω : n_e^L est d'autant plus faible

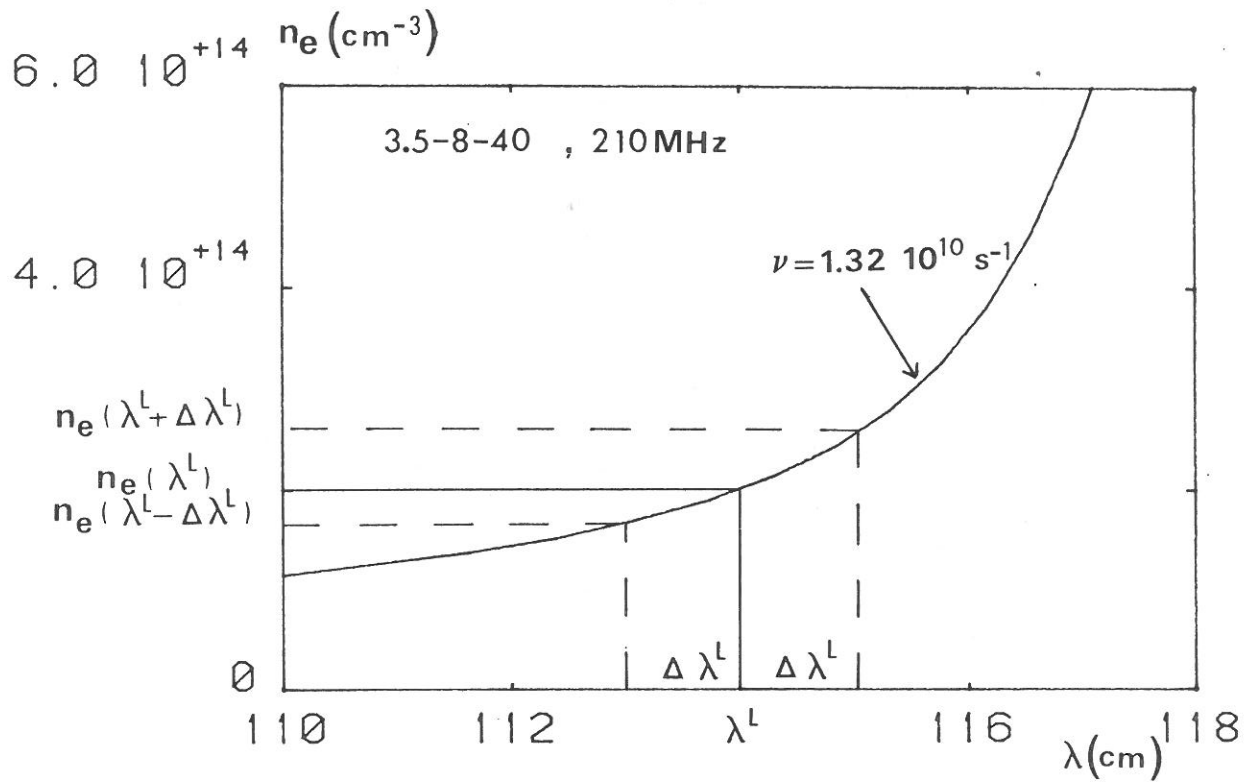


Fig. III-8a

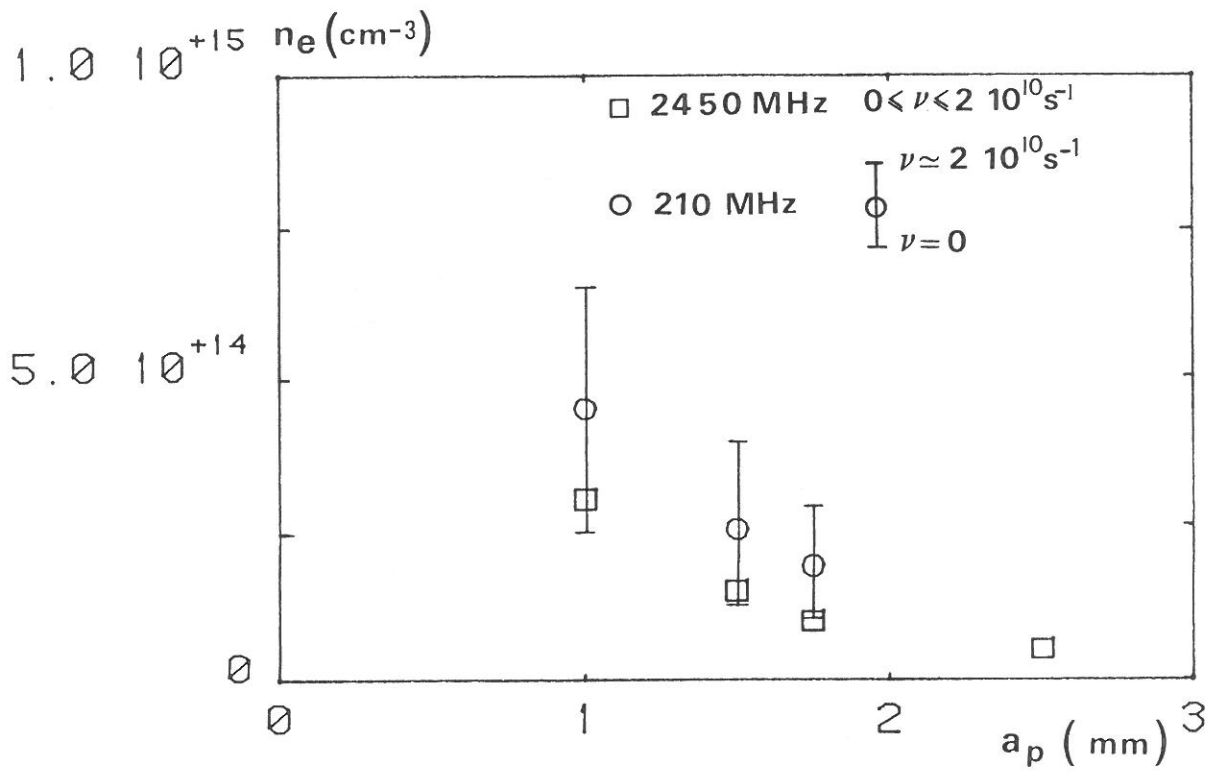


Fig. III-8b

Figure III-8 : Densité électronique limite n_e^L

que le rayon de la décharge est grand, n_e^L est pratiquement indépendante de ν à 2450 MHz et est d'autant plus grande que ν est élevée à 210 MHz.

Nous donnons, dans le tableau ci-dessous, les valeurs limites de λ (λ^L , en cm) en fonction de a et de f ; λ^L est pratiquement indépendante de ν :

a (mm) \ f (MHz)	1	1.5	1.75	2.5
210	107	112	114	
2450	9.1	9.5	9.6	9.7

Par comparaison avec les longueurs d'onde obtenues expérimentalement, on déduit que les courbes de phase enregistrées ne peuvent être interprétées, dans un tube 5-10-40, dès 20 Torr et que l'interprétation devient très imprécise dans un 3.5-8-40 à partir de 100 Torr.

- Pincement du plasma :

Si le plasma remplit partiellement le tube, la courbe de phase, obtenue expérimentalement, doit être dépouillée avec λ_ν (n_e) correspondant à la propagation de l'onde dans une structure à 4 milieux (plasma (a_p), argon neutre (a), diélectrique (b), air (d)). Les courbes $\lambda_{\nu,ap}$ (n_e) dépendent fortement de a_p (cf. figure III-9) : à titre d'exemple, nous donnons, dans le tableau ci-dessous, pour $\nu = 10 \omega$ dans un tube 2-8-40, les valeurs de densité électronique (en cm^{-3}), déduites de 2 valeurs de λ (= 80 et 100 cm) selon le rayon du plasma ($a_p = 0.5$ à 1 mm) :

a_p (mm) \ λ (cm)	1	0.9	0.75	0.5
80	$6.5 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{13}$	$1.2 \cdot 10^{14}$	$2.2 \cdot 10^{14}$
100	$2.1 \cdot 10^{14}$	$2.5 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{14}$

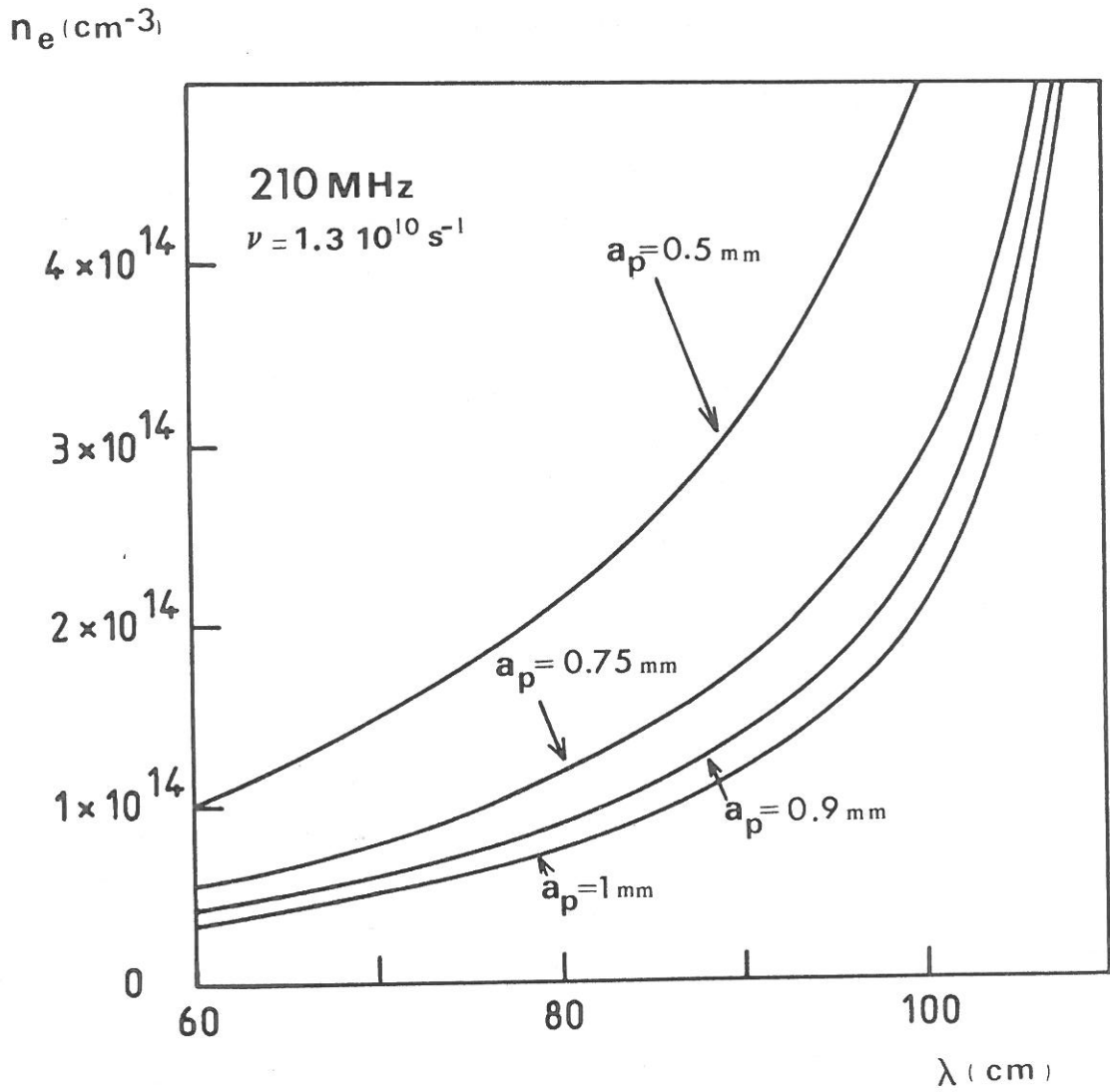


Figure III-9 : COurbe de dispersion $\lambda(n_e)$ dans un tube $2 a_p - 2-8-40$

On voit donc, qu'en utilisant la courbe de dispersion calculée pour $a_p = a$, pour dépouiller une courbe de phase enregistrée sur un plasma pincé, on sous-estime la densité électronique, d'un facteur de l'ordre de 2 pour $a_p \approx 3a/4$.

En pratique, le rayon du plasma est difficile à mesurer et, de plus, varie selon z : le plasma est nettement plus pincé en bout de colonne qu'au niveau de l'excitateur.

Ainsi, le dépouillement d'une courbe de phase s'avère très imprécis pour les pressions supérieures à 100 Torr dans un 3.5-8-40 et supérieures à 200 Torr dans un 2-8-40 (cf. Annexe A).

2 - Détermination de v et de $n_e(z)$

Au chapitre II (cf. p42), nous avons développé le calcul de profils de densité électronique, $n_{ev}^{th}(z)$. Ce calcul repose uniquement sur l'hypothèse que le rayon du plasma, v et θ sont constants le long de la décharge. Rappelons qu'un tel profil est obtenu par intégration de l'expression (II-15), pour v fixée :

$$\frac{dn_e}{dz} = \frac{2\alpha_v n_e}{1 + \frac{d\alpha_v}{dn_e} \frac{n_e}{\alpha_v}}$$

et que sa pente (i.e., $\frac{dn_e}{dz}$) est d'autant plus grande que v est élevée.

A basse pression, le régime de diffusion ambipolaire rend légitime ces hypothèses. Par contre, à plus haute pression, rien ne justifie, a priori, de telles hypothèses. Cependant, tant que le plasma remplit le tube ($p \ll 100, 200$ Torr) nous verrons (cf. chapitre IV, p103) que θ , mesurée expérimentalement, est pratiquement constante selon z et nous supposons v indépendante de z , ce qui revient à supposer une température électronique constante dans la décharge.

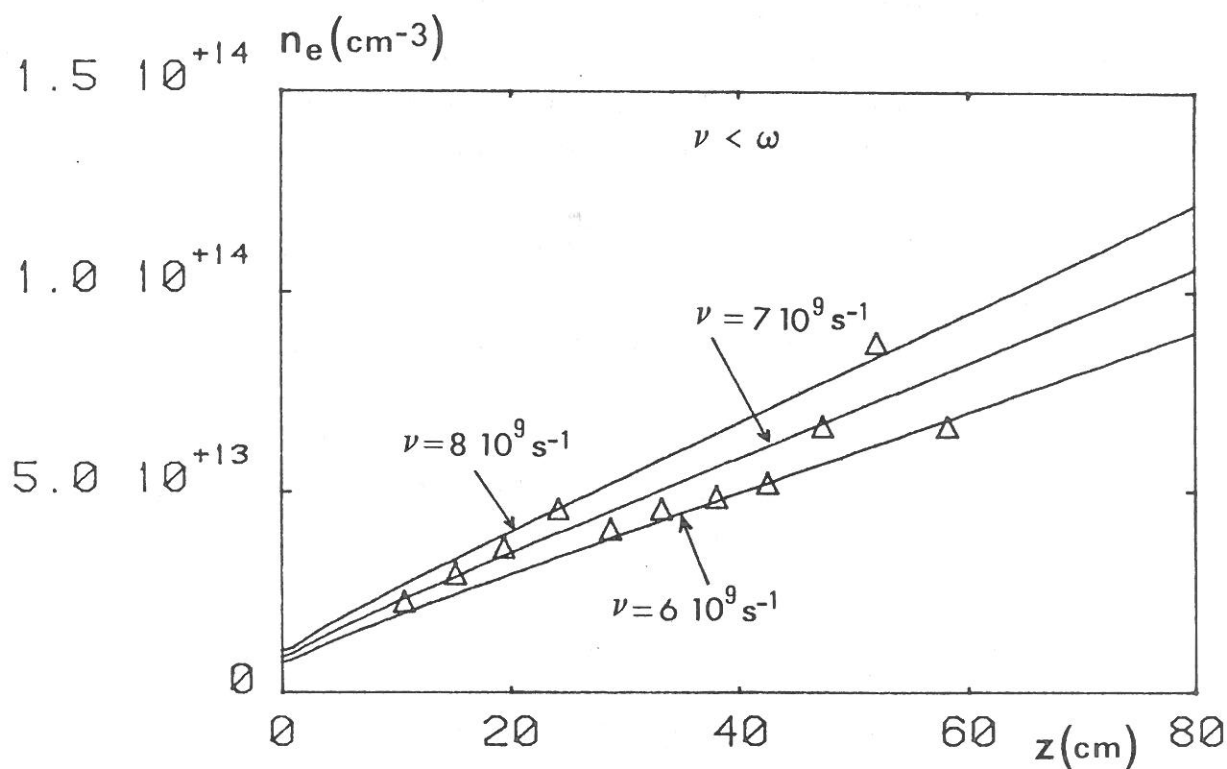


Figure III-10 : Détermination de ν pour $\nu \ll \omega$
3.5-8-40, 2450 MHz, 20 Torr

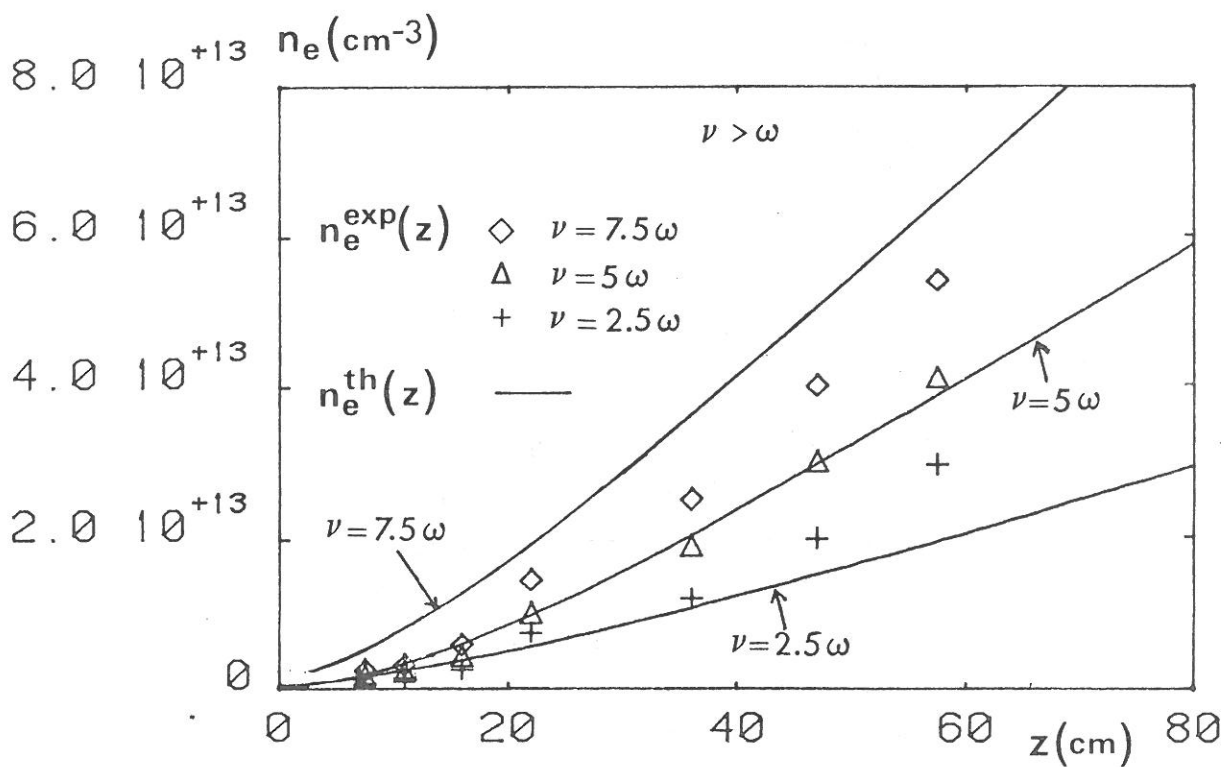


Figure III-12 : Détermination de ν et $n_e(z)$ quand
3.5-8-40, 210 MHz, 20 Torr

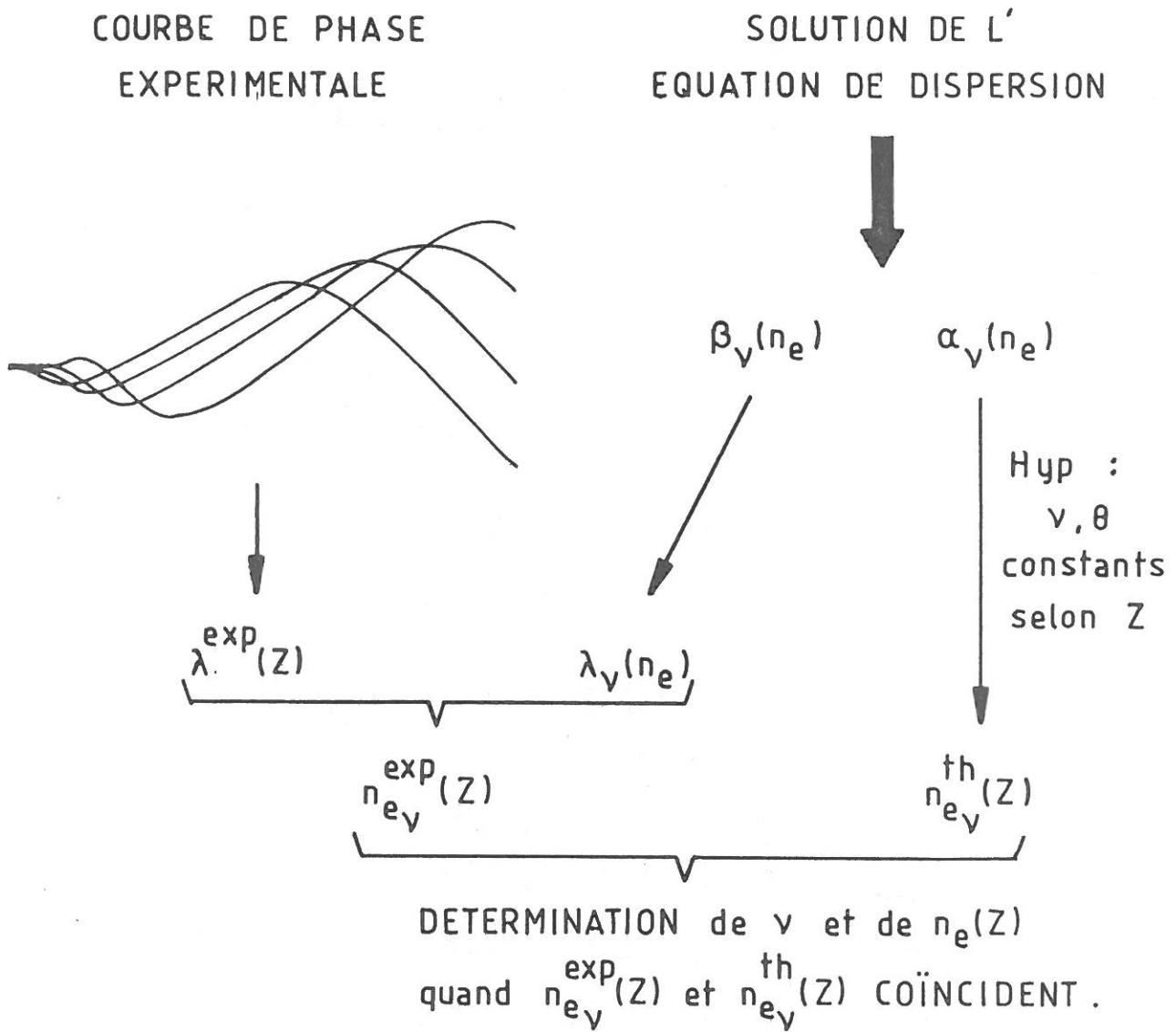


Figure III-11 : Diagramme de principe du diagnostic de $n_e(z)$ et de ν quand $\nu \gg \omega$

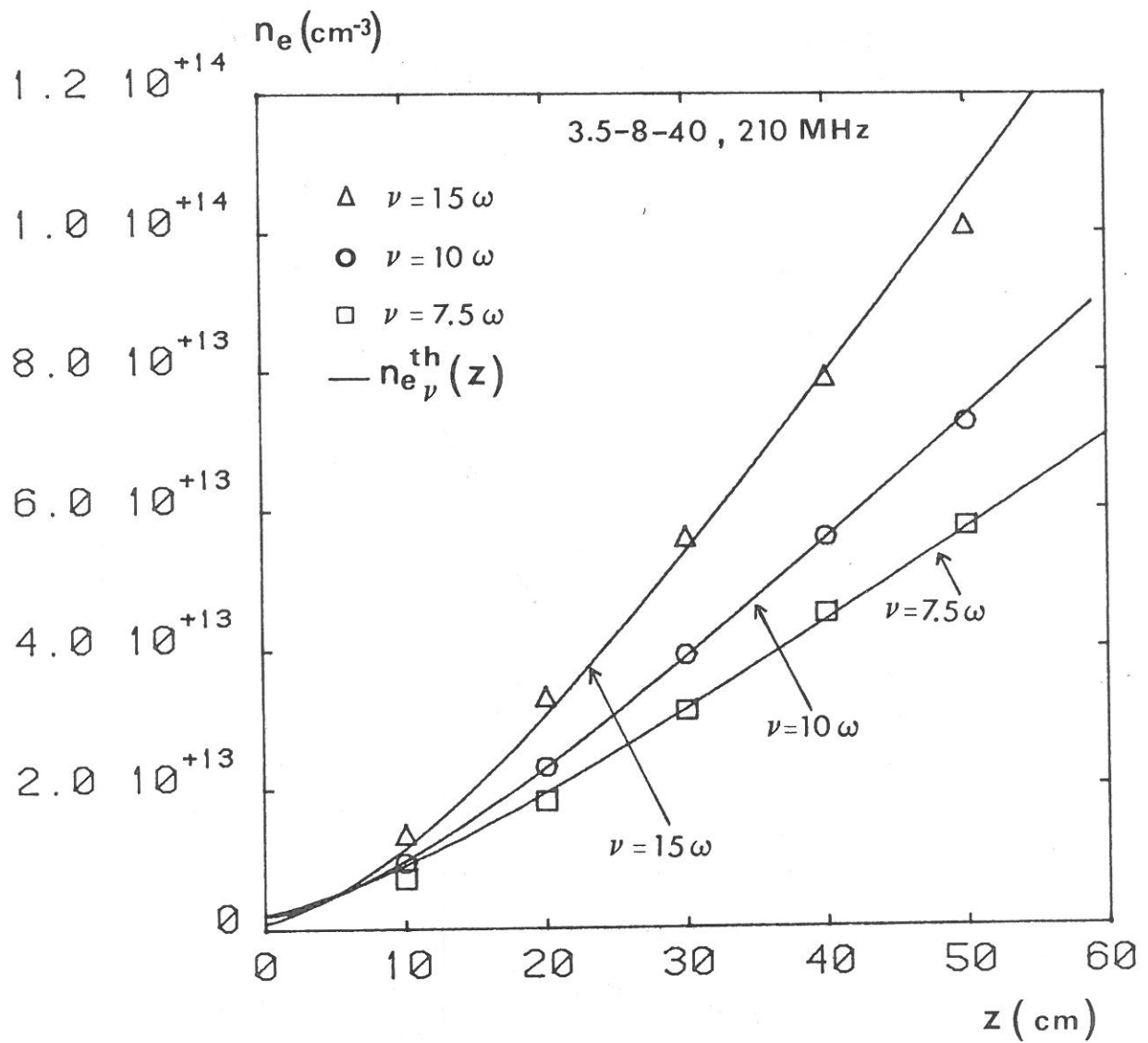


Figure III-13 : Illustration de l'impossibilité de déduire $n_e(z)$ d'une courbe de phase dès que $\nu > 5\omega$

Dans ces conditions, nous calculons, pour différentes valeurs de ν , les profils $n_{e\nu}^{th}(z)$ que nous comparerons aux profils $n_e^{exp}(z)$, déduits de la courbe de phase expérimentale.

a) Diagnostic de ν et de $n_e(z)$ à partir d'une courbe de phase

Si $\nu < \omega$, la comparaison de $n_e^{exp}(z)$ (indépendant de ν) avec les différents profils $n_{e,\nu}^{th}(z)$, conduit à une valeur ν_0 telle que $n_e^{exp}(z)$ et $n_{e\nu_0}^{th}(z)$ se superposent. On obtient généralement une incertitude relative, sur ν , de l'ordre de 15 % (cf. figure III-10).

Si $\nu > \omega$, cas le plus fréquent dans l'étude des décharges à moyenne pression, les points expérimentaux et les profils théoriques de densité électronique dépendent, tous deux, de ν . La figure III-11 schématise le dépouillement conduisant simultanément au profil $n_e(z)$ et à ν :

Pour une valeur ν_0 donnée, on compare $n_{e\nu_0}^{exp}(z)$ et $n_{e\nu_0}^{th}(z)$. S'il y a coïncidence, ν_0 est la valeur de la fréquence de collision et $n_{e\nu_0}^{th}(z)$ le profil de densité électronique. Sinon, on compare successivement, pour différentes valeurs $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n$, $n_{e\nu_i}^{exp}(z)$ et $n_{e\nu_i}^{th}(z)$ jusqu'à obtenir coïncidence des profils, théorique et expérimental, pour $\nu = \nu_n$.

La figure III-12 illustre un tel dépouillement (20 Torr, 3.5-8-40, 210 MHz) :

- $\nu = 2.5 \omega$: $n_{e\nu}^{th}$ est en dessous de $n_{e\nu}^{exp}(z)$.
- $\nu = 7.5 \omega$: $n_{e\nu}^{th}$ est au dessus de $n_{e\nu}^{exp}(z)$.
- $\nu = 5 \omega$: $n_{e\nu}^{th}$ et $n_{e\nu}^{exp}(z)$ coïncident.

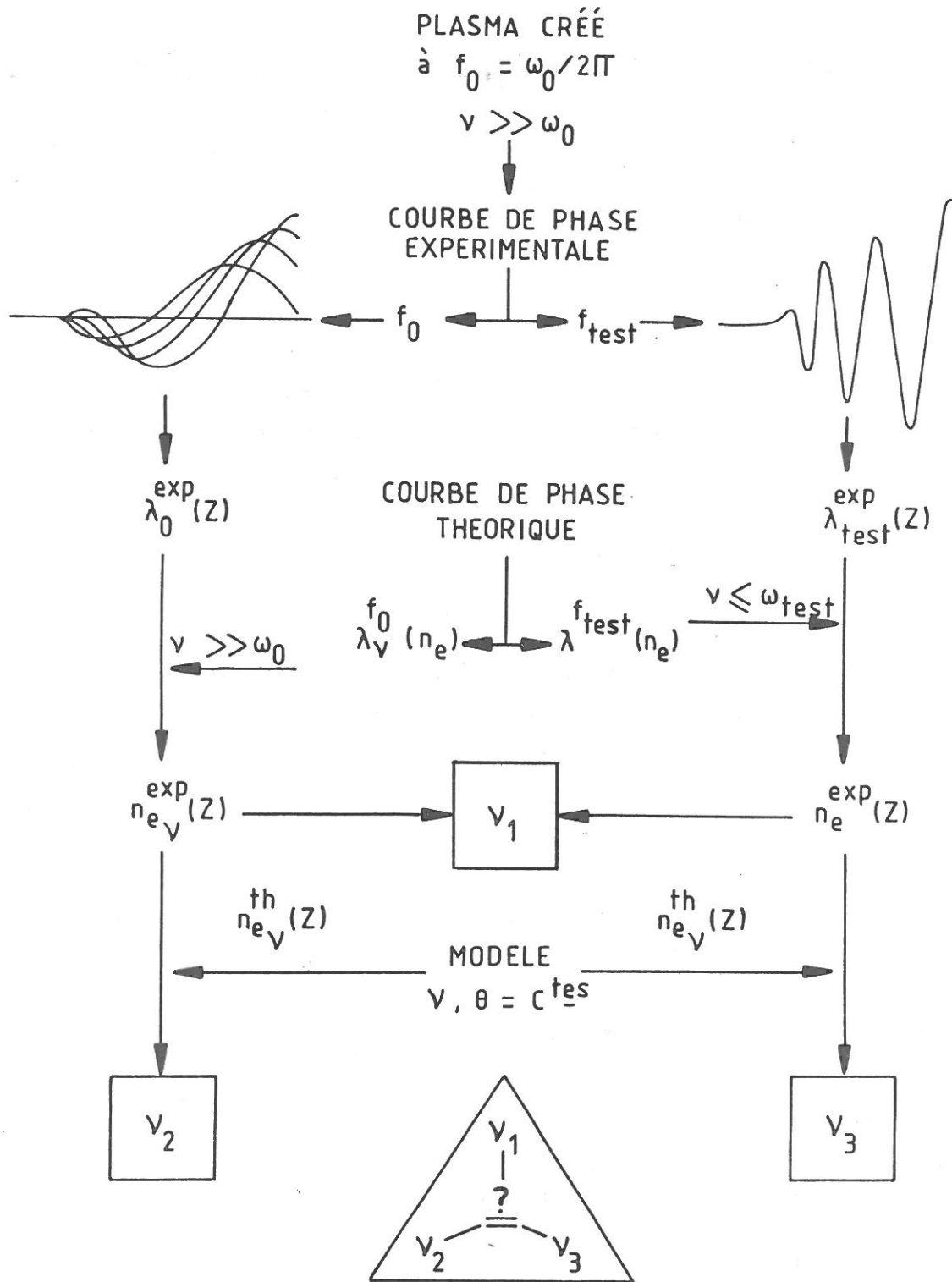


Figure III-14 : Schéma de principe des diagnostics de $n_e(z)$ à partir des courbes de phase, à la fréquence créatrice, et d'une onde test.

Nous estimons à 25 % l'incertitude relative sur ν ainsi déterminée ($\nu = 6.5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \pm 1.6 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$)

Remarques sur la précision quand $\nu > \omega$:

- imprécisions dues à l'expérience : l'incertitude sur ν et $n_e(z)$ dépend de la précision sur la mesure de λ . L'incertitude sur λ est plus importante ($\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$) si λ est déduite de n courbes déphasées (i.e., à 210 MHz) que si λ est déduite d'une unique courbe de phase (i.e., à 2450 MHz) ($\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 1\%$).
- imprécisions dues à la méthode : les pentes de $n_{ev}^{\text{exp}}(z)$ et de $n_{ev}^{\text{th}}(z)$ croissent avec ν . En augmentant ν dans le domaine $\nu/\omega < 5$, la pente de $n_{ev}^{\text{exp}}(z)$ croit nettement moins vite que celle de $n_{ev}^{\text{th}}(z)$, permettant un diagnostic de ν ($\Delta\nu/\nu \approx 25\%$). Par contre, pour $\nu > 5\omega$, les pentes de $n_{ev}^{\text{exp}}(z)$ et de $n_{ev}^{\text{th}}(z)$ croissent de façon voisine, rendant imprécis le diagnostic de ν . La figure III-13 illustre cette situation, les points expérimentaux de densité électronique étant choisis confondus avec $n_{ev=10\omega}^{\text{th}}(z)$.

En conclusion, ce diagnostic de ν et de $n_e(z)$ est très général par son principe. Néanmoins, il apparaît, dans le cadre des décharges étudiées ici, de part les conditions expérimentales et de part la forme des courbes $\lambda_\nu(n_e)$, plus approprié à 2450 MHz (une seule courbe de phase, $\nu/\omega < 5$) qu'à 210 MHz (courbes de phases déphasées, $\nu/\omega > 5$ dès 50 Torr).

b) Diagnostic de $n_e(z)$ et de ν par une onde test

Intérêt d'un tel diagnostic :

Les conclusions du paragraphe précédent nous ont amenés à utiliser, pour étudier un plasma créé à une fréquence f_0 et tel que $\nu \gg \omega_0$, une onde test de faible puissance, de fréquence f_{test} très supérieure à f_0 , de sorte que l'on ait $\nu \ll \omega_{\text{test}}$. On pourra déduire de la courbe de phase expérimentale de l'onde test, grâce à la solution de l'équation de dispersion

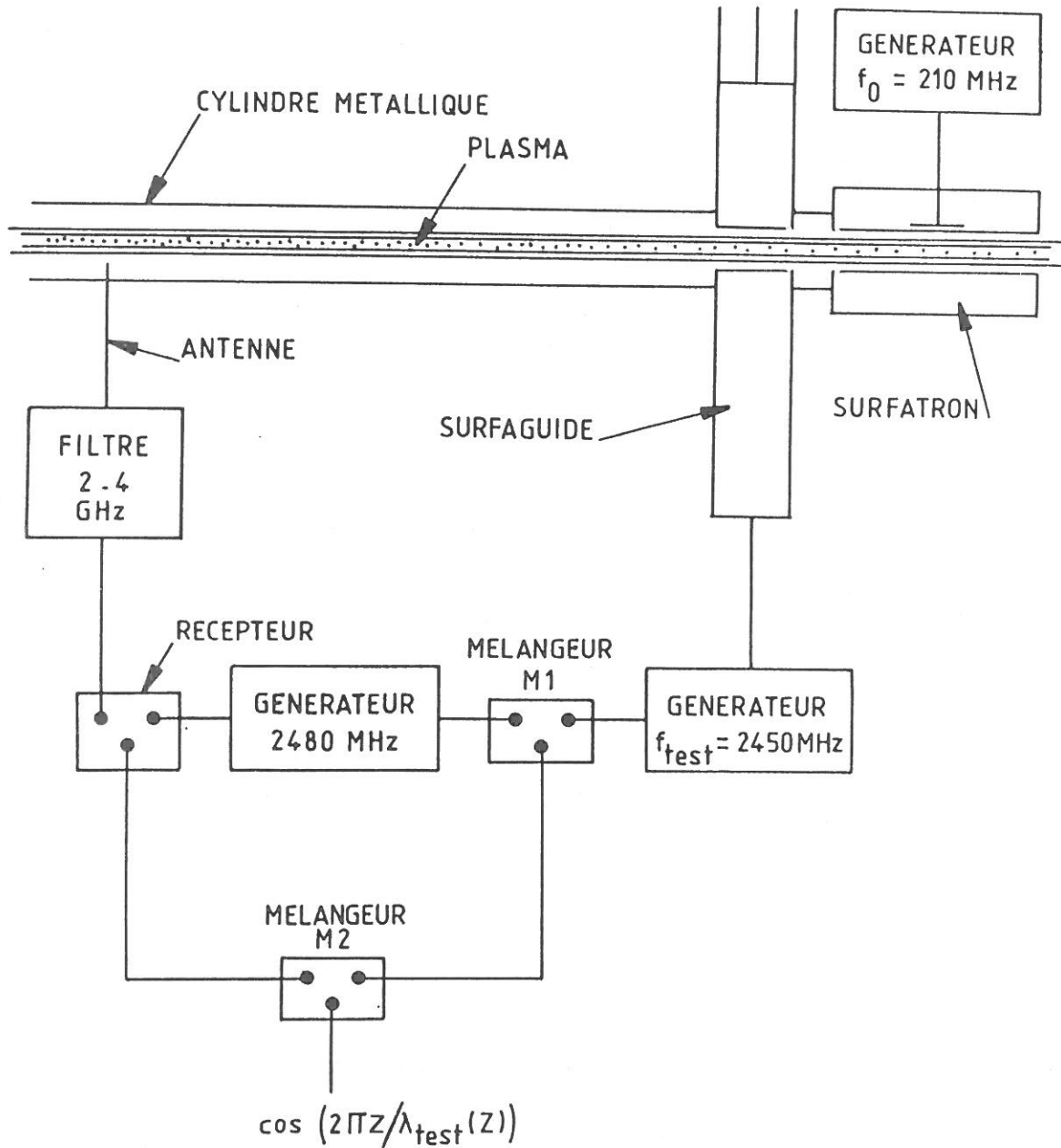


Figure III-15 : Schéma expérimental : Enregistrement de la courbe de phase d'une onde test.

$\lambda_{\omega_{\text{test}}, \nu=0}(n_e)$, le profil de densité électronique du plasma, créé à f_0 [19]. Le diagnostic de l'onde test présente l'avantage, puisque l'on a $\nu \ll \omega_{\text{test}}$, de conduire directement au profil de densité électronique $n_e^{\text{exp}}(z)$. On pourra ensuite déduire, par comparaison de $n_e^{\text{exp}}(z)$ (obtenu par l'onde test) et des profils $n_{e\nu}^{\text{th}}(z)$ (calculés à la fréquence créatrice f_0), une valeur de ν . Le principe du diagnostic par l'onde test est schématisé et comparé au diagnostic à la fréquence créatrice, sur la figure III-14.

Principe et dispositif expérimental

Nous nous intéressons maintenant plus en détail à l'onde test et à la mise en oeuvre expérimentale du diagnostic de densité par onde test.

L'onde test doit être de faible puissance afin de ne pas participer à l'ionisation. Sa fréquence doit être supérieure à la fréquence excitatrice de façon que l'onde test cesse de se propager avant la fin de la colonne, empêchant ainsi tout phénomène de réflexion, et donc d'onde stationnaire en bout de plasma.

Nous avons utilisé une onde test à 2450 MHz dans un plasma créé à 210 MHz.

Un filtre, à la sortie de l'antenne, permet de ne conserver que le signal à 2450 MHz. Néanmoins, ce dernier doit être amplifié avant de conduire à la courbe de phase $\cos\left(\frac{2\pi z}{\lambda(z)}\right)$.

L'amplification ne pouvant se faire à 2450 MHz, on utilise le dispositif expérimental représenté sur la figure III-15, créant un signal à 30 MHz pouvant, lui, être amplifié :

- D'une part, un récepteur produit des battements entre un signal à 2480 MHz, provenant d'un troisième générateur et celui à 2450 MHz, prélevé par l'antenne ; le signal de sortie, modulé à 30 MHz, est amplifié.

3.5-8-40, 210 MHz, 20 Torr

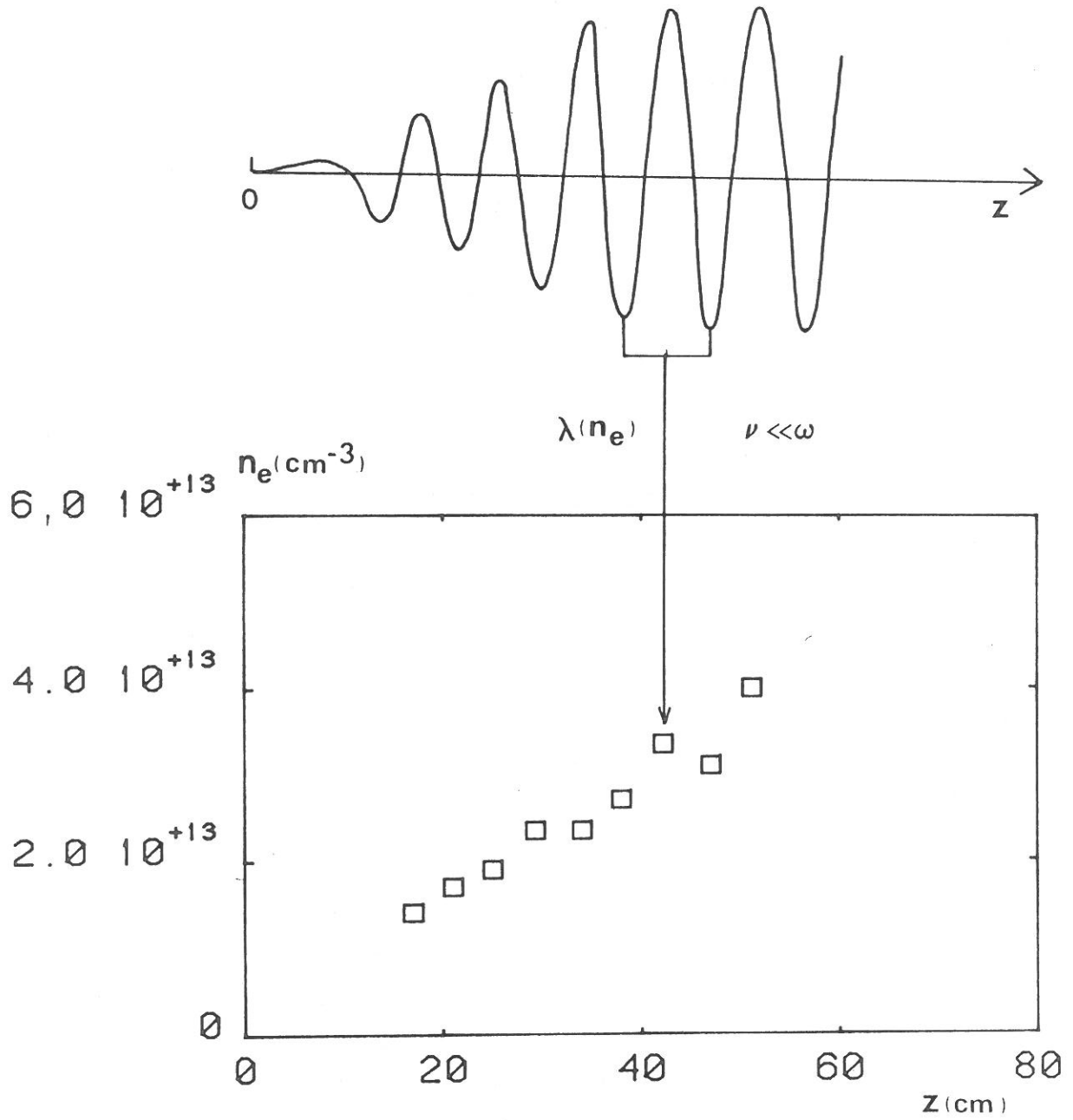


Figure III-16 : Diagnostic de densité électronique par une onde test.

- D'autre part, les signaux de référence à 2450 MHz et à 2480 MHz sont mélangés (mélangeur M1), fournissant un signal de référence à 30 MHz.

Ces deux signaux à 30 MHz sont mélangés (mélangeur M2). Le système conservant la phase, le signal de sortie, après élimination de la composante alternative, est proportionnel à $\cos\left(\frac{2\pi z}{\lambda_{2450}(z)}\right)$.

Diagnostic de $n_e^{exp}(z)$

La densité électronique est alors déduite de $\lambda_{2450}^{exp}(z)$ par la solution de l'équation de dispersion à 2450 MHz, $\lambda_{\nu}(n_e)$.

Dans nos conditions expérimentales, on a :

- $\nu < \omega_{2450}$, dans le 3.5-8-40 ($p < 100$ T).
- $\nu < 2 \omega_{2450}$, dans le 2-8-40 ($p < 200$ T).

Ainsi, 2450 MHz n'est pas la fréquence test idéale dans nos conditions puisque ν/ω_{test} peut être supérieur à 1. En fait, nous avons choisi cette fréquence test car nous disposons d'un générateur 2450 MHz. En dépouillant la courbe de phase de l'onde test par la courbe de dispersion $\lambda_{\nu=\omega}$ à 2450 MHz (n_e), nous introduisons sur n_e une erreur inférieure à 5 %. Un tel dépouillement est illustré par la figure III-16 (3.5-8-40, $p=20$ Torr, $f_o=210$ MHz, $f_{test}=2450$ MHz).

De la courbe de phase de l'onde test, nous déduisons donc immédiatement un profil expérimental de densité $n_e^{exp,test}(z)$, que l'on peut considérer indépendant de ν . On détermine ensuite ν par comparaison de $n_e^{exp,test}(z)$ aux profils théoriques (calculés à 210 MHz) $n_{e\nu}^{th}(z)$.

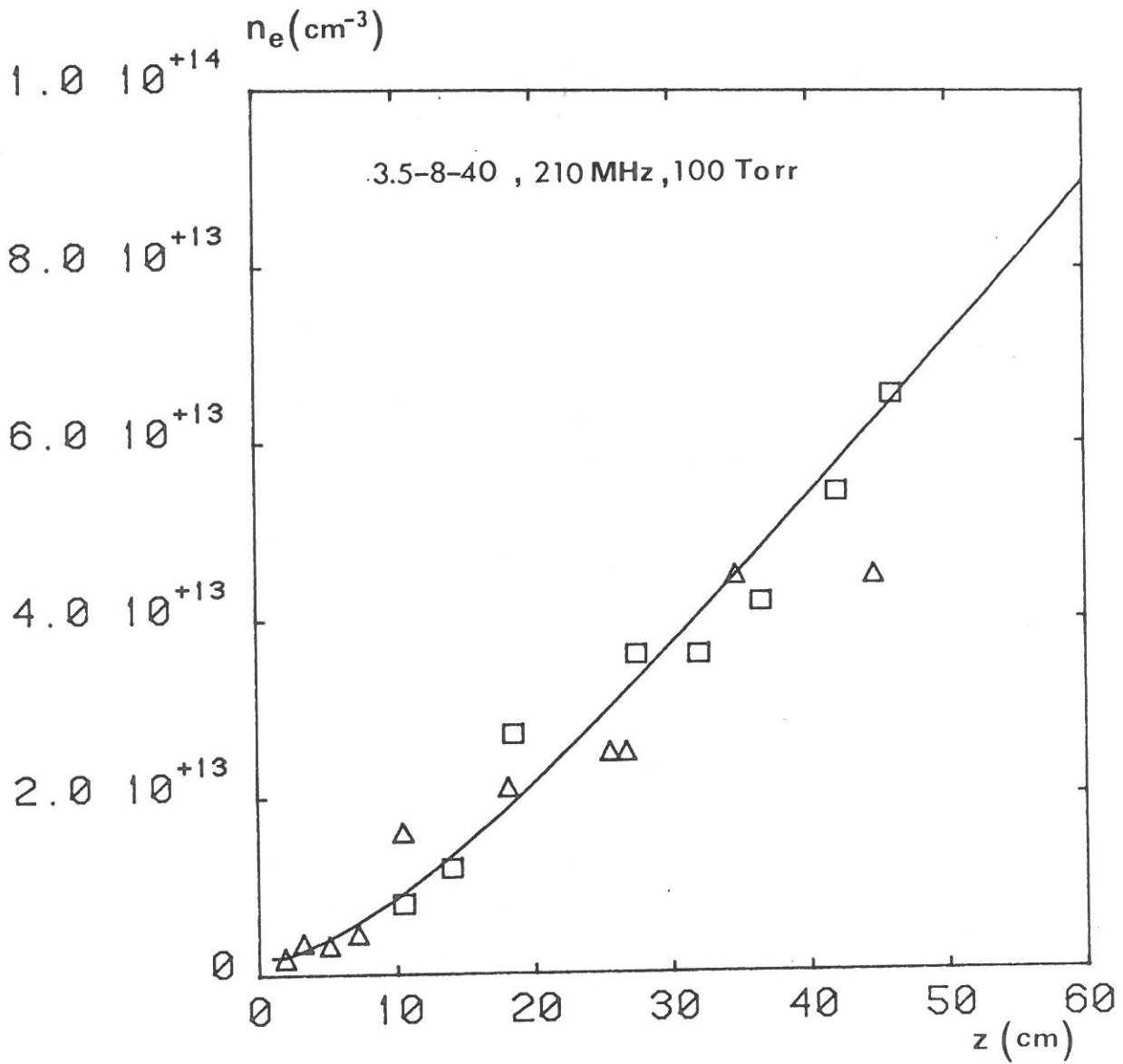


Figure III-16 : Comparaison des différents diagnostics de n_e par courbe de phase.

$n_e^{\text{exp}}(z)$ Δ d'après la courbe de phase à 210 MHz $\nu = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$
 $n_e^{\text{th}}(z)$ \square d'après onde test (2450 MHz)
 $n_e^{\text{th}}(z)$ — $\nu = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$

c) Comparaison des diagnostics

Comme indiqué sur la figure III-14, ces diagnostics peuvent être comparés à plusieurs niveaux :

- On peut tout d'abord comparer le profil expérimental déduit de l'onde test $n_e^{\text{exp, test}}(z)$ (pratiquement indépendant de v) aux différents profils $n_{ev}^{\text{exp, o}}(z)$, déduits de la courbe de phase enregistrée à la fréquence créatrice f_0 , pour différentes valeurs de v . On en déduit une valeur v_1 telle que $n_e^{\text{exp, test}}(z)$ et $n_{ev}^{\text{exp, o}}(z)$ coïncident.

Cette valeur v_1 est obtenue en faisant uniquement appel à la théorie de propagation de l'onde, par $\lambda_v(n_e)$. Elle n'implique aucune hypothèse sur le plasma.

- On peut ensuite déterminer v_2 et $n_{ev_2}(z)$ par le diagnostic général à la fréquence excitatrice f_0 , tel qu'il a été exposé précédemment (p 69), sans oublier que, dès 20 Torr, ce diagnostic est très imprécis.

- Enfin, on détermine v_3 par comparaison du profil expérimental $n_e^{\text{exp, test}}(z)$ et des profils $n_{ev}^{\text{th}}(z)$ calculés, pour différentes valeurs de v , à la fréquence excitatrice f_0 .

Il nous reste alors à comparer v_1 , v_2 et v_3 . v_1 , v_2 (dans la mesure où on peut la déterminer) et v_3 coïncident, dans la limite de précision des différents diagnostics. On a représenté, sur la figure III-17, les différents profils obtenus sur une décharge de 100 Torr d'argon, dans un 3.5-8-40, créée à 210 MHz : le profil expérimental déduit de l'onde test à 2450 MHz, le profil calculé pour $v = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, et le profil expérimental déduit de la courbe de phase à 210 MHz pour $v = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

3 - Conclusion

En conclusion, le diagnostic de v et de $n_e(z)$, à partir de la courbe de phase à la fréquence excitatrice f_0 , est

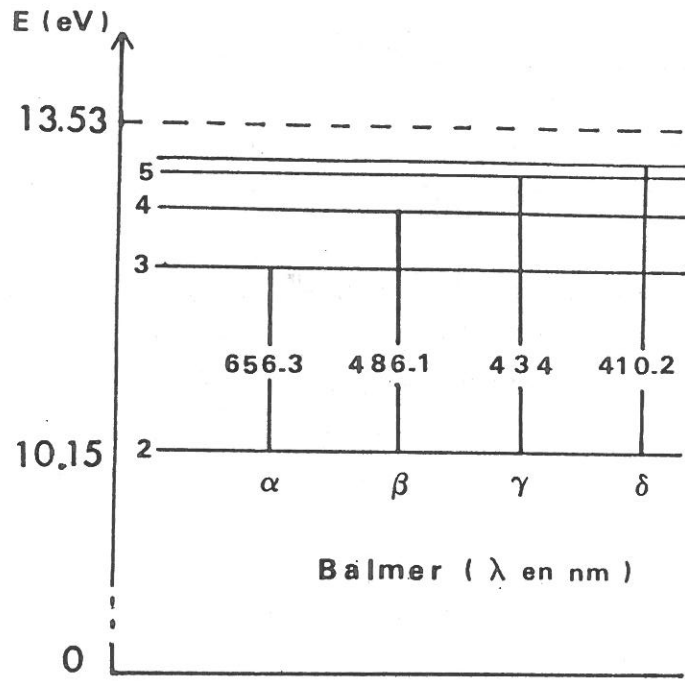


Figure III-17 : Diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène

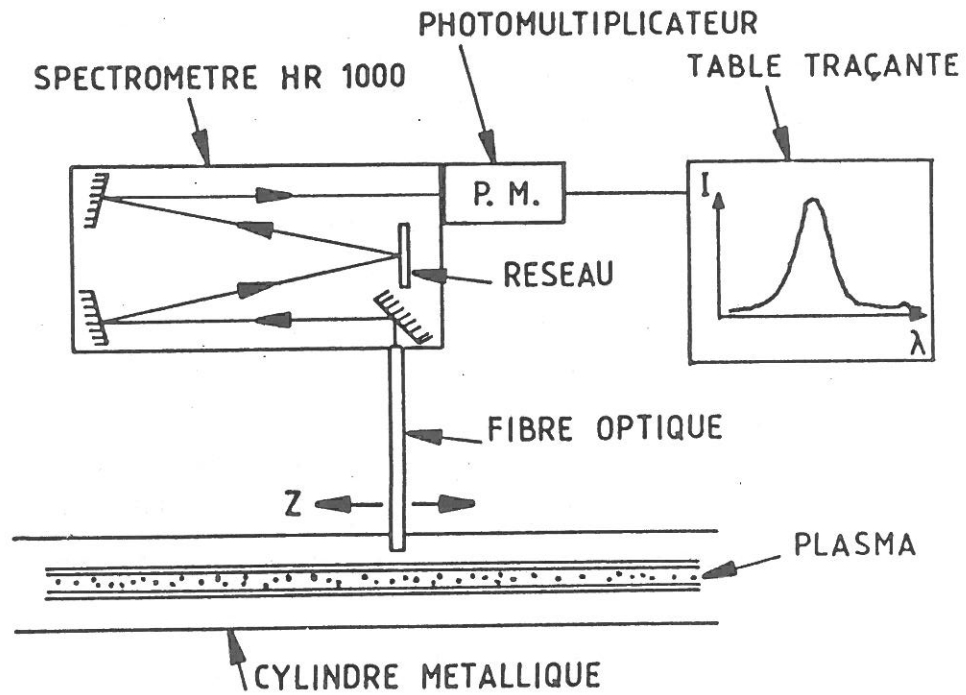


Figure III-18 : Schéma expérimental : enregistrement du profil de H_β

fiable tant que $v/\omega_0 \leq 5$. Si $v/\omega_0 \geq 5$, le diagnostic par une onde test à la fréquence f_{test} , bien que lourd à mettre en oeuvre expérimentalement, conduit directement au profil $n_e(z)$ dans la mesure où $v \leq 1$ à $2 \omega_{\text{test}}$ (il suffit de choisir f_{test} de manière adéquate). v est ensuite déduisible, soit par comparaison avec les profils $n_{e\nu}^{\text{th}}(z)$ (calculés à $\omega_0 = 2\pi f_0$), soit par comparaison avec $n_{e\nu}(z)$, déduite de la courbe de phase à f_0 . Néanmoins, nous avons vu les limitations des diagnostics par courbe de phase en fonction de la densité électronique (1 à $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, cf. figure III-8b) et de la pression (100-200 Torr) et il nous faut un autre diagnostic de densité pour des densités électroniques et des pressions supérieures.

C - Mesure de la densité électronique par élargissement Stark de H_β

Les diagnostics microondes ne permettant pas de mesurer des densités électroniques supérieures à 10^{14} cm^{-3} , d'autres diagnostics ont dû être mis en place pour mesurer des densités électroniques de 10^{14} à 10^{15} cm^{-3} . Ces densités électroniques sont difficiles à diagnostiquer, étant trop fortes pour être mesurées par cavité, et trop faibles pour envisager des mesures par interférométrie laser. Il a été choisi d'ajouter de l'hydrogène en faible quantité ($\leq 0.5 \%$) et de déduire la densité électronique de l'élargissement par effet Stark, de la raie H_β , raie de la série de Balmer entre les niveaux 4D et 2P (cf. figure III-17). Les quantités d'hydrogène introduites ont été choisies suffisamment faibles pour ne pas raccourcir la décharge de plus de 10 % de sa longueur.

Expérimentalement, on enregistre le profil de la raie H_β en plusieurs abscisses z de la décharge : la lumière émise est transmise par une fibre optique à la fente d'entrée ($20 \mu\text{m}$) d'un monochromateur (Spectromètre HR 1000 Jobin-Yvon) ; le signal de sortie, détecté par un photomultiplicateur, est enregistré sur table traçante (cf. figure III-18). La lumière captée par la fibre est l'intégrale de la lumière émise par environ deux centimètres de décharge.

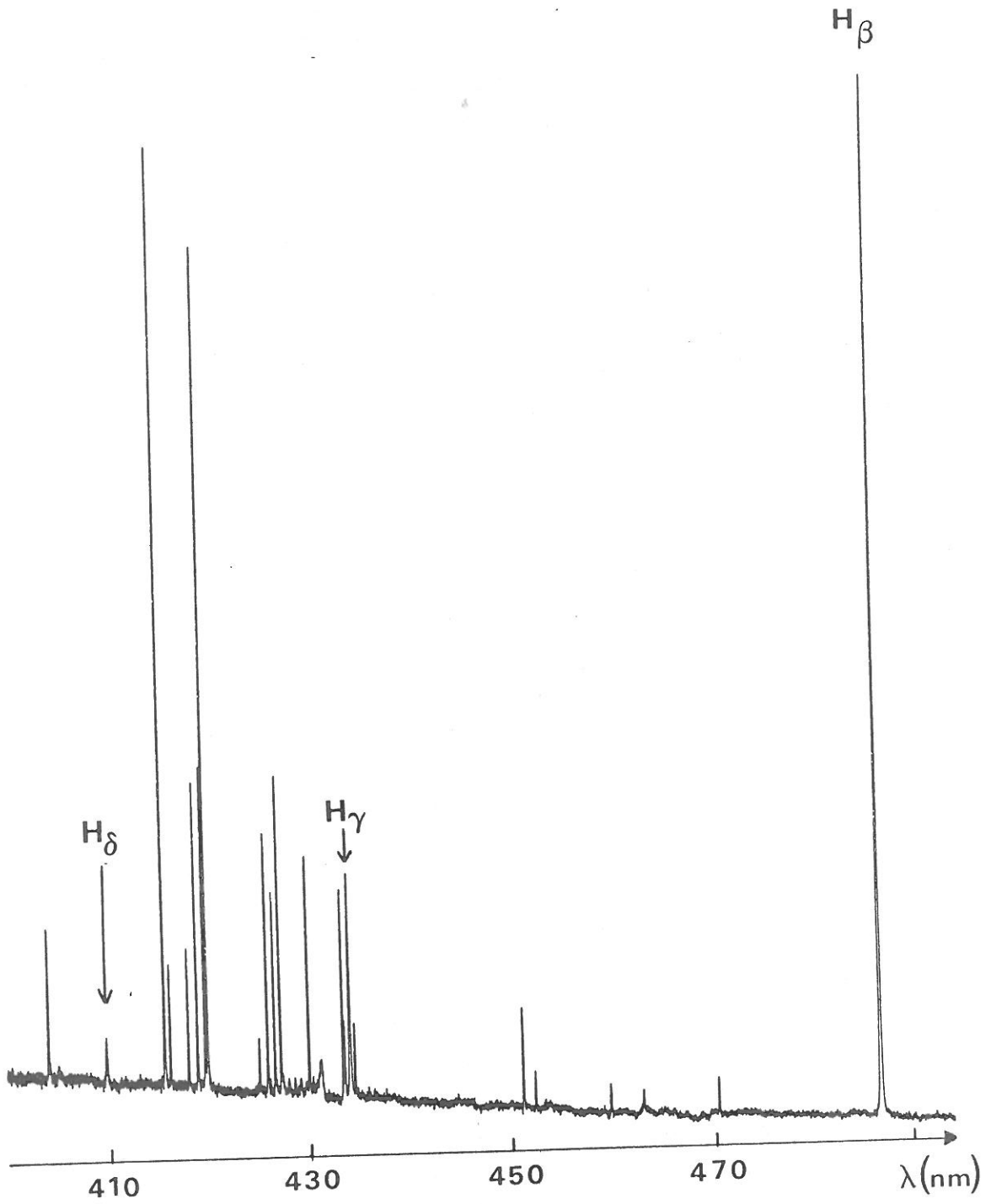


Figure III-19 : Spectre d'Argon avec 1% H₂

La figure III-19 présente le spectre d'une décharge d'argon avec environ 0.5 % d'hydrogène. Dans nos conditions de décharge ($p > 20$ Torr), la largeur à mi-hauteur de H_{β} varie de 0.05 à 0.2 nm, et est ainsi deux à dix fois plus importante que la largeur à mi-hauteur d'une raie d'argon neutre.

Les différentes causes d'élargissement de H_{β} , ainsi que la façon dont on déduit la densité électronique, sont maintenant discutées.

1 - Elargissement de H_{β} entre $5 \cdot 10^{13}$ et 10^{15} cm^{-3}

a) Généralités sur l'effet Stark

De façon très générale, l'élargissement Stark résulte des perturbations, causées par les particules chargées (ions et électrons), sur un atome excité sur le point d'émettre un photon. Les ions sont suffisamment lents pour créer un champ quasi-statique (Théorie statistique de Holtsmark) au niveau de l'atome émetteur, qui décompose ses niveaux d'énergie et décompose donc la raie émise. Les collisions électroniques ont pour effet d'élargir chacune des composantes (théorie de l'impact) et conduiraient, seules, à un profil lorentzien. En fait, le profil résulte de l'interaction combinée des électrons et des ions.

Pour des densités électroniques inférieures à 10^{16} cm^{-3} , l'effet quasi-statique des ions est prépondérant et le profil d'émission peut être calculé par la théorie de Holtsmark [20].

Dans la cas de l'hydrogène, l'effet Stark est linéaire par rapport au champ électrique, lui-même inversement proportionnel au carré de la distance entre deux ions ($d_{\text{ions}} \propto n_e^{-1/3}$). L'élargissement Stark de l'hydrogène sera donc proportionnel à $n_e^{2/3}$. Les relations entre la densité électronique et l'élargissement à mi-hauteur $\Delta\lambda_{1/2}$ ont été calculées et tabulées par GRIEM [20], sous la forme :

$$n_e = C(n_e, T_e) \cdot (\Delta\lambda_{1/2})^{3/2} \quad (\text{III-1})$$

où C est, pour une transition donnée, une fonction de n_e et de la température électronique T_e . Toutes les transitions de Balmer (H_α , H_β , H_γ , H_δ) s'élargissent par effet Stark.

Nous avons observé la raie H_β pour de multiples raisons : tout d'abord H_β (486.1 nm) est dans un espace libre du spectre d'argon (cf. figure III-19) et est la plus intense des raies de la série de Balmer ; donc la plus facilement observable expérimentalement. De plus, pour H_β , la constante $C(n_e, T_e)$ dépend très peu de n_e et de T_e . En effet, dans le domaine $5000 \text{ K} < T_e < 15\,000 \text{ K}$, $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} < n_e < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $C(n_e, T_e)$ vaut : $C(n_e, T_e) = 1.18 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ nm}^{-3/2}$, avec une erreur relative inférieure à 5 %.

Nous pouvons donc déduire la densité électronique de l'élargissement Stark de H_β . Mais l'effet Stark n'étant pas la seule cause d'élargissement de H_β , la déduction de n_e à partir du profil de H_β observé ne sera pas nécessairement directe.

b) Différentes causes d'élargissement de H_β

Nous examinons ici toutes les causes d'élargissement de H_β , en les comparant à l'élargissement Stark, qui varie de 0.05 à 0.2 nm dans nos conditions expérimentales :

- *largeur naturelle :*

la largeur à mi-hauteur du profil naturel lorentzien de la raie H_β est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$ [21] et est donc négligeable devant l'élargissement Stark.

- *élargissement collisionnel :*

les collisions entre un atome excité et les atomes neutres diminuent la durée de vie de l'atome excité ; en faisant l'hypothèse de collisions indépendantes (Théorie de l'impact), le profil d'émission est lorentzien et la largeur à mi-hauteur est proportionnelle à la densité d'atomes neutres perturbateurs. Dans notre cas nous devons principalement considérer l'élargissement de H_β par les atomes d'argon. Cet élargisse-

ment, relativement mal connu [22], est compris entre 10^{-3} et 10^{-2} nm à 100 Torr, et entre 10^{-2} et $4 \cdot 10^{-2}$ nm à 760 Torr. Ne pouvant l'évaluer précisément nous le négligerons sans oublier qu'il peut contribuer à l'élargissement de H_β aux faibles densités ou à fortes pressions.

- *élargissement Doppler* :

le profil Doppler (dû à l'agitation thermique), est gaussien et sa largeur à mi-hauteur, notée $\Delta\lambda_D$, vaut ([21]) :

$$\Delta\lambda_D = 3.4 \cdot 10^{-4} \sqrt{T_0} \quad (\text{III-2})$$

($\Delta\lambda_D$ en nm, T_0 , température des atomes d'hydrogène en K), soit 0.01 nm à 1000 K ; 0.015 nm à 2000 K. On ne pourra donc pas négliger $\Delta\lambda_D$ devant l'élargissement Stark.

- *élargissement Stark* :

d'après le relation (III-1), la largeur à mi-hauteur, notée $\Delta\lambda_S$, vaut :

$$\Delta\lambda_S = 1.9 \cdot 10^{-11} n_e^{2/3} \quad (\text{III-3})$$

($\Delta\lambda_S$ en nm et n_e en cm^{-3}), i.e., pour $n_e = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\Delta\lambda_S = 0.04$ nm et, pour $n_e = 3.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\Delta\lambda_S = 0.1$ nm.

- *autoabsorption de H_β* :

elle peut être négligée sur le diamètre du tube (1 à 5 mm) : ceci a été vérifié expérimentalement par S.R. Goode [23] dans des conditions expérimentales similaires.

Finalement, le profil d'intensité de H_β sera le produit de convolution du profil gaussien Doppler $I_D(\Delta\lambda)$ et du profil Stark $I_S(\Delta\lambda)$, ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$, λ_0 longueur d'onde au centre de la raie) :

$$(I_D * I_S)(\Delta\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_D(\Delta\lambda - x) \cdot I_S(x) dx. \quad (\text{III-4})$$

- fonction d'appareil :

l'observation du profil de H_β par un spectromètre à réseau (1200 traits/mn, focale 1 m) introduit un élargissement supplémentaire, dû à la fonction d'appareil (mesurée sur une raie d'argon non autoabsorbée à basse pression, les fentes d'entrée et de sortie étant ouvertes à 20 μm). La fonction d'appareil est assimilable à un triangle de largeur à mi-hauteur :

$$\Delta\lambda_{\text{app}} = 0.02 \text{ nm}, \quad (\text{III-5})$$

non négligeable devant l'élargissement Stark.

Ainsi faudra-t-il déconvoluer le profil expérimental d'intensité de H_β , $I^{\text{exp}}(\Delta\lambda)$, des fonctions d'appareil et Doppler, pour déduire la densité électronique.

c) Produit de convolution

Au lieu de déconvoluer $I^{\text{exp}}(\Delta\lambda)$, nous le comparerons aux profils, calculés numériquement, pour différentes valeurs de n_e :

$$I_{n_e}^{\text{cal}}(\Delta\lambda) = (I_D * I_S * I_{\text{app}})(\Delta\lambda)$$

Pour une densité électronique donnée, le calcul numérique consiste à faire le produit de convolution des trois fonctions suivantes :

- fonction d'appareil triangulaire : $\Delta\lambda_{\text{app}} = 0.02 \text{ nm}$;
- gaussienne avec $\Delta\lambda_D = 3.4 \cdot 10^{-4} \sqrt{T_0}$. T_0 n'est pas mesurée expérimentalement mais est, a priori, comprise entre 1000 K et 2000 K ;

- le profil Stark n'est pas, a priori, une fonction mathématique simple. Il n'est lorentzien que pour $n_e > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, et nous prendrons dans la suite deux formes différentes, en supposant toujours que T_e est de l'ordre de 1 eV :

- approximation par un profil lorentzien, avec :

$$\Delta\lambda_S = 1.19 \cdot 10^{-11} n_e^{2/3} \quad (\text{III-3})$$

- profil tabulé d'après les calculs de Vidal et al [24]. Ces profils sont calculés à partir d'une théorie unifiée de l'élargissement, allant de la limite quasi-statique dans les ailes de la raie à la théorie de l'impact au centre.

2 - Détermination de la densité électronique

Nous allons, dans ce paragraphe, comparer les résultats obtenus par deux méthodes, dans le but de déterminer n_e le plus simplement possible et avec le moins d'incertitude possible.

La première méthode consiste à déterminer n_e en mesurant la largeur à mi-hauteur du profil expérimental $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{exp}}$, et en la comparant à la largeur à mi-hauteur ($\Delta\lambda_{1/2}^{\text{cal}}$) du profil convolué à partir d'un profil Stark lorentzien ($\Delta\lambda_S = 1.9 \cdot 10^{-11} n_e^{2/3}$).

Cette méthode présente l'avantage d'être simple, quant aux calculs de $I_{n_e}^{\text{cal}}(\Delta\lambda)$ (sur TEKTRON 4052), et rapide, quant à sa mise en oeuvre. Elle présente, néanmoins, l'inconvénient de ne pas tenir compte de la forme du profil de H_β .

Aussi ferons nous ensuite un calcul de profils convolués, plus exact, d'après les profils Stark calculés et tabulés par Vidal et al, [24], et les comparerons nous à l'ensemble du profil $I^{\text{exp}}(\Delta\lambda)$ (calculs effectués sur UNIVAC).

Nous pourrons ainsi conclure quant à la méthode à choisir en fonction de la précision désirée.

a) Méthode "simple" de détermination de n_e

Le profil Stark est supposé lorentzien, avec $\Delta\lambda_S = 1.9 \cdot 10^{-11} n_e^{2/3}$. On calcule alors, pour T_0 donnée, les profils $I_{n_e}^{\text{cal}}(\Delta\lambda)$ et on trace la courbe $n_e(\Delta\lambda_{1/2})$. La figure III-20 présente $n_e(\Delta\lambda_{1/2})$ pour $T_0 = 1500$ K.

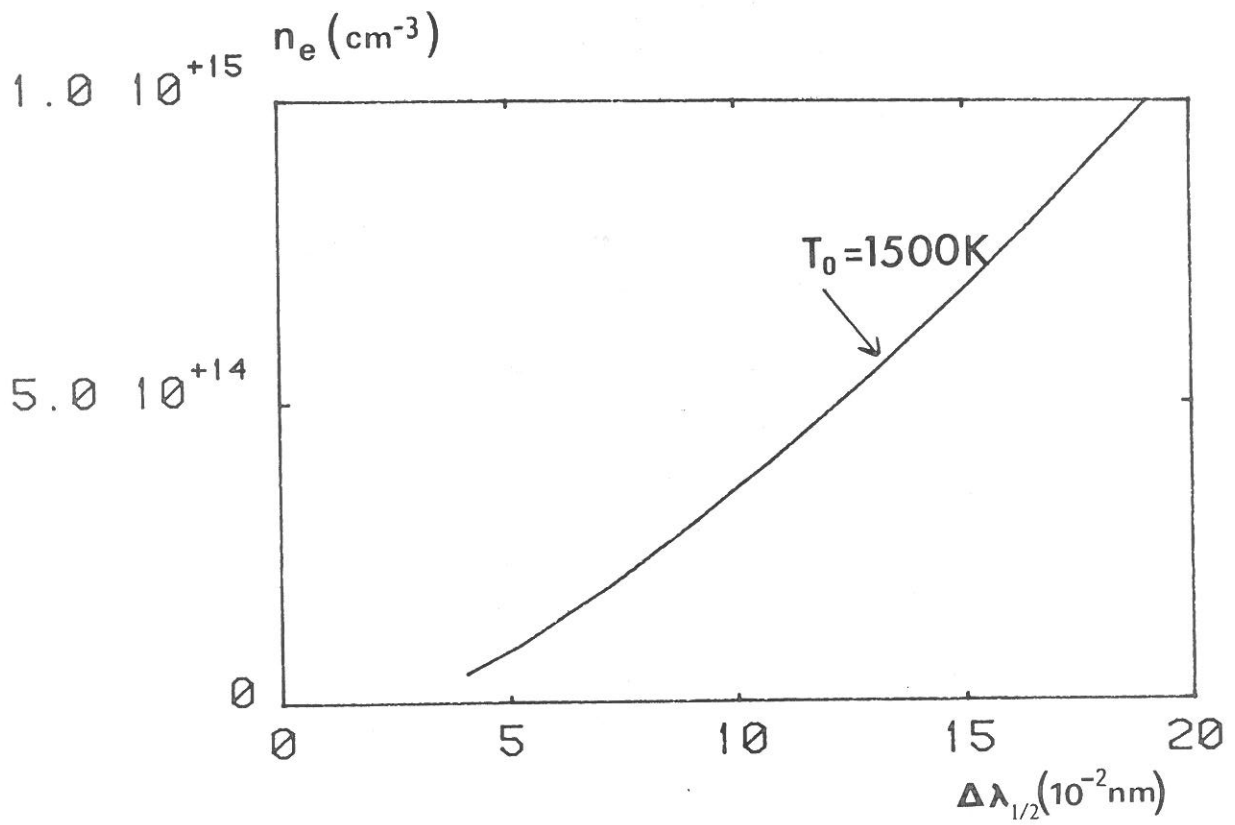


Figure III-20 : Densité électronique en fonction de la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{exp}}$

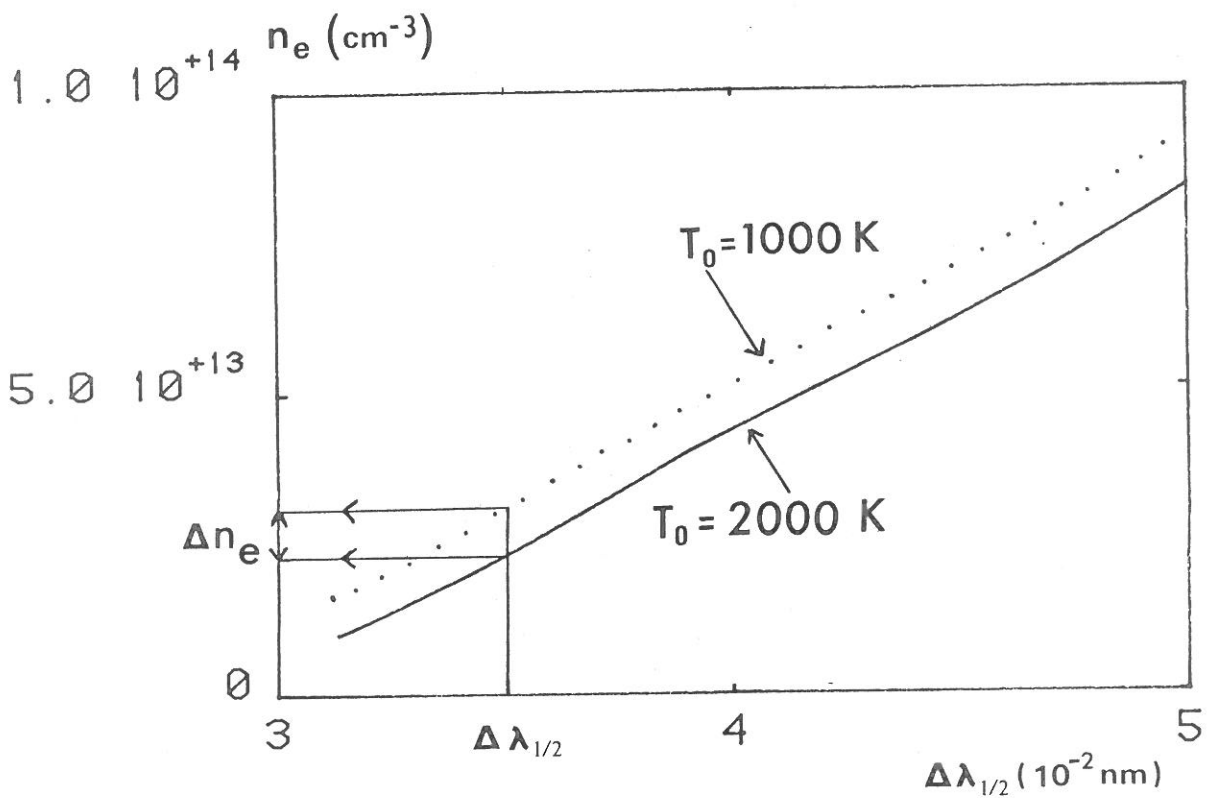


Figure III-21 : Influence de T_c sur la détermination de n_e à partir de $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{exp}}$

exp
 On mesure $\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}$ sur le profil d'intensité de H_{β} , enregistré expérimentalement, et on en déduit n_e par la courbe $n_e(\Delta\lambda_{\frac{1}{2}})$.

On peut ainsi estimer les incertitudes relatives sur $\Delta n_e/n_e$:

- incertitude relative de mesure de $\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}^{\text{exp}}$, estimée à 5 ou 10 % selon le rapport signal/bruit ;

- pour des densités inférieures à $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\Delta\lambda_S < \Delta\lambda_{\frac{1}{2}} (I_D * I_{\text{app}})$. Dans ces conditions, l'élargissement Stark n'est pas dominant dans le profil observé et, par conséquent, l'incertitude est importante. Aussi le diagnostic de n_e par l'élargissement de H_{β} ne sera-t-il considéré comme fiable que pour des densités supérieures à $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

- La figure III-21 illustre l'influence de T_0 sur la courbe $n_e(\Delta\lambda_{\frac{1}{2}})$. En considérant que T_0 est comprise entre 1000 K et 2000 K,

$$\frac{\Delta n_e}{n_e} = \frac{n_e(1000 \text{ K}) - n_e(2000 \text{ K})}{n_e(1500 \text{ K})} \text{ vaut pour :}$$

$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}} \text{ (nm)}$	0.04	0.0525	0.073
$n_e \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$5 \cdot 10^{13}$	10^{14}	$2 \cdot 10^{14}$
$\frac{\Delta n_e}{n_e}$	15 %	8 %	4 %

L'incertitude due à T_0 sera donc négligeable dès que $n_e > 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

b) Méthode "précise" de détermination de n_e

Les calculs de profils Stark ont été tabulés par Vidal et al [24] pour différentes valeurs de densités électroniques, logarithmiquement espacées. Ces profils présentent un creux au centre de la raie, résultant de la décomposition des niveaux de l'hydrogène.

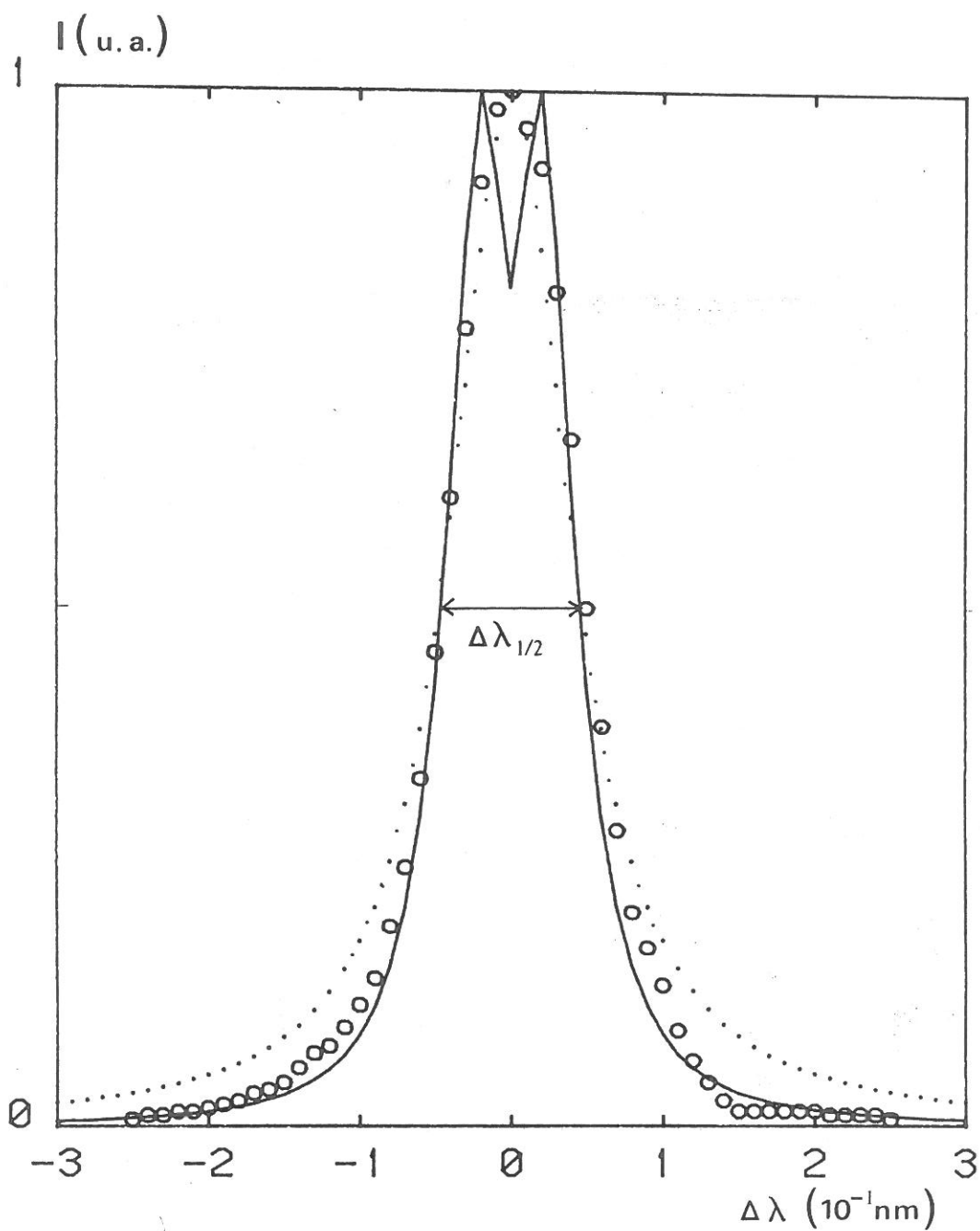


Figure III-23 : Profil de la raie H_{β}

○ : Profil enregistré expérimentalement, $\Delta\lambda_{\frac{1}{2}} = 0.095 \text{ nm}$

— : Profil calculé "optimal", $n_e = 2.810^{14} \text{ cm}^{-3}$

⋯ : Profil calculé avec un profil Stark Lorentzien, tel que ($\Delta\lambda_{\frac{1}{2}} = 0.095 \text{ nm} \rightarrow n_e = 3.310^{14} \text{ cm}^{-3}$)

La densité électronique au minimum de $\Sigma(n_e)$ est telle que les profils d'intensité de H_β , calculé et expérimental, coïncident au mieux. Nous désignerons par la suite le profil d'intensité calculé correspondant par profil "optimal".

Résultats

La figure III-23 présente un profil expérimental pour $\Delta\lambda^{\text{exp}} = 0.95 \text{ \AA}$. Le profil "optimal" est obtenu pour $n_e = 2.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. La figure III-21 montre que le profil expérimental et le profil calculé "optimal" coïncident bien, sauf au centre de la raie.

En effet, expérimentalement, on n'observe jamais, pour des densités électroniques inférieures à 10^{15} cm^{-3} , le creux au centre de la raie que les calculs prévoient. Cette différence est généralement attribuée au fait que le calcul ne décrit pas aussi bien le centre de la raie que les ailes [23].

On note, néanmoins, que le profil d'intensité expérimental, et le profil calculé "optimal", coïncident d'autant mieux que n_e est petite. Nous ne pouvons expliquer ce phénomène de façon précise, mais nous remarquons que :

- $I_{n_e}^{\text{cal}}(\Delta\lambda)$ est calculé pour n_e donnée,
- $I^{\text{exp}}(\Delta\lambda)$ résulte de l'émission de H_β sur un diamètre du plasma où la densité électronique, $n_e(r)$, et la densité d'atomes d'hydrogène dans l'état 4P, $n_{H^*}(r)$, varient. Ainsi, sur un angle solide de 4π , $I^{\text{exp}}(\Delta\lambda)$ peut s'écrire :

$$I^{\text{exp}}(\Delta\lambda) = \int_0^a I_{H_\beta}(r) \times 2\pi r \, dr \quad (\text{III-6})$$

où $I_{H_\beta}(r)$ dépend de $n_e(r)$ et de $n_{H^*}(r)$.

De cette forme de $I^{\text{exp}}(\Delta\lambda)$, nous déduisons que :

- Le profil Stark observé ne coïncide, a priori, avec un profil calculé que dans les cas limites :

- . $n_e(r) = c^{te}$ et $n_{H^*}(r) = c^{te}$
- . $n_e(r) = c^{te}$ et $n_{H^*}(r) = 0 \text{ } r \neq 0$ (fonction de Dirac)

- Dans le cas général, la valeur de densité électronique déduite du profil d'intensité expérimental de H_β sera donc une "moyenne", fonction des répartitions radiales de n_e et de n_{H^*} .

c) Comparaison des deux méthodes

Nous présenterons, sous forme de tableau, les valeurs de densités électroniques (en cm^{-3}), déduites de trois profils d'intensité expérimentaux de H_β , par les deux méthodes exposées ci-dessus :

	exp						
	$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}$		0.062		0.095		0.18
	(nm)						
Méthode							
	$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}$		$1.5 \cdot 10^{14}$		$3.3 \cdot 10^{14}$		$9.25 \cdot 10^{14}$
	cf a)						
	profil $I(\Delta\lambda)$		$1.4 \cdot 10^{14}$		$2.8 \cdot 10^{14}$		$8.8 \cdot 10^{14}$
	cf b)						

Nous observons un bon accord entre les deux méthodes, contrairement à S.R. Goode et al. qui trouvaient que la densité déduite de la largeur à mi-hauteur était deux à trois fois supérieure à la valeur trouvée par comparaison du profil complet [23].

3 - Conclusion

De l'étude complète du profil d'intensité de H_β présentée ci-dessus, nous déduisons que la valeur de densité électronique, déduite simplement de la largeur à mi-hauteur du profil expérimental d'intensité de H_β (cf. III-2a), est correcte.

Nous estimons l'incertitude relative sur n_e , ainsi déduite, à 20 %. Elle est due :

- d'une part, à l'incertitude de mesure de $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{exp}}$ (5 à 10 %)
- d'autre part, à l'erreur commise en déduisant n_e de $\Delta\lambda_{1/2}$ (influence de T_0 , de T_e , de la forme choisie pour l'élargissement Stark, ...).

La densité électronique, déduite à une abscisse z de la décharge de la largeur à mi-hauteur du profil d'intensité de H_β , sera notée, par la suite, $n_e^{H_\beta}(z)$. Rappelons que cette valeur est une "moyenne" dépendant des répartitions radiales de n_e et de n_{H^*} .

D - Comparaison des diagnostics $n_e^{\text{phase}}(z)$ et $n_e^{H_\beta}(z)$

Quels que soient la pression ($20 \text{ Torr} \leq p \leq 100 \text{ Torr}$), le diamètre de la décharge ($a = 2$ ou 3.5 mm) et la fréquence excitatrice, la valeur de n_e déduite de l'élargissement de H_β est supérieure, d'environ un facteur 2, à celle obtenue à partir des mesures de phase (cf. figure III-24 : $p = 100 \text{ Torr}$, tube 2-8-40, $f = 210 \text{ MHz}$).

Ce facteur 2 a été trouvé par Brake et al. [25] sur le même type de décharge. Néanmoins, ils ne présentaient que des résultats relatifs à une valeur moyenne de densité et indiquaient de fortes incertitudes sur les diagnostics de n_e (phase ou H_β), et ne proposaient aucune explication à cet écart.

Nous essayons ici d'examiner plusieurs causes possibles et de proposer une interprétation :

- *Perturbation de la décharge par H_2 :*

Nous avons enregistré des courbes de phases :

- . sur un plasma d'argon pur de longueur L ,
- . sur un plasma d'argon, contenant des traces d' H_2 , de longueur L .

Ces courbes de phases conduisent aux mêmes valeurs $n_e^{\text{exp}}(z)$: la densité électronique n'est donc pas modifiée par

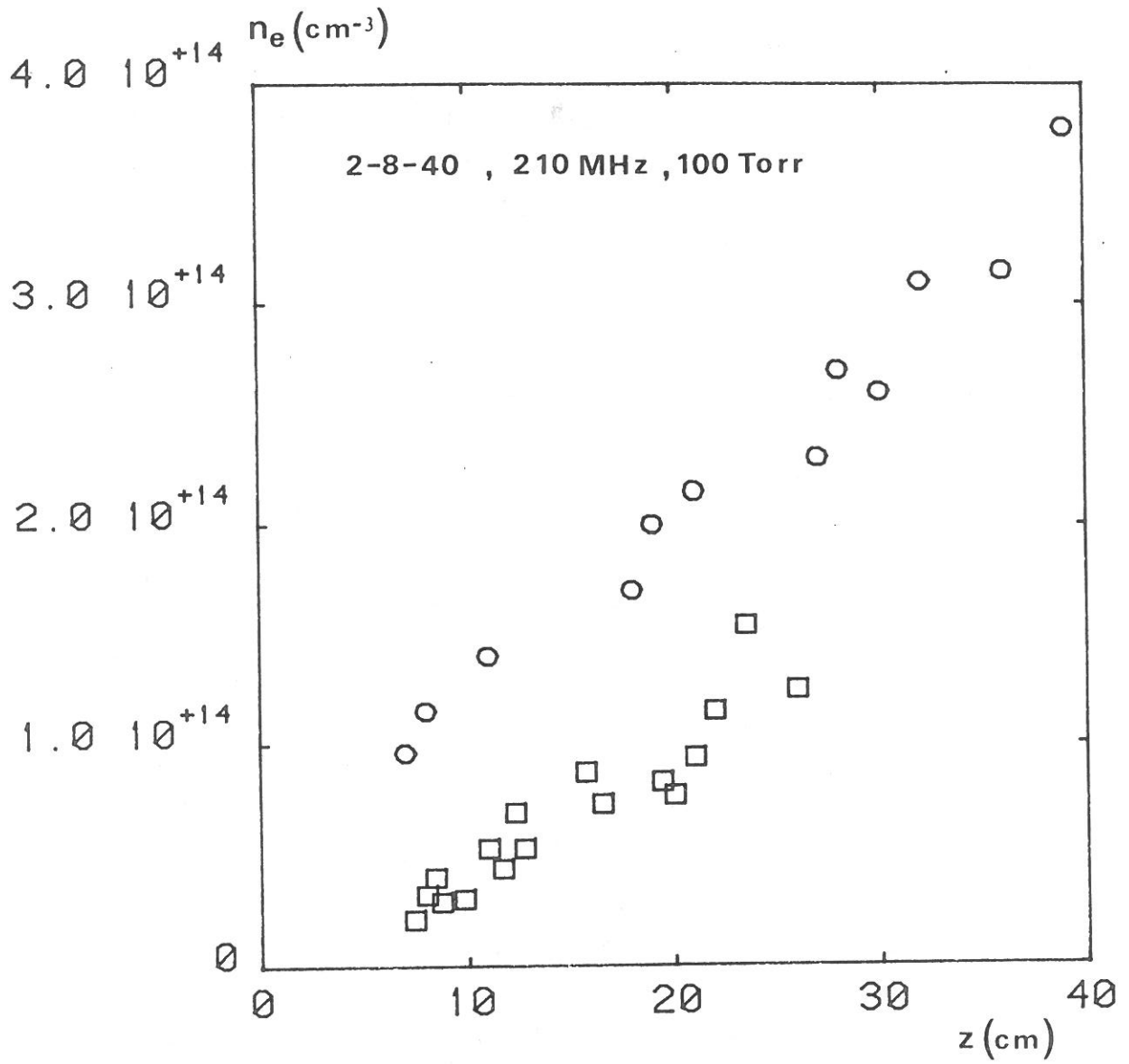


Figure III-24 : Comparaison de $n_e^{\text{phase}}(z)$ et de $n_e^{H\beta}(z)$.

○ $n_e^{H\beta}(z)$

□ $n_e^{\text{test}}(z)$

l'injection de traces d'hydrogène.

- *Incertitudes des diagnostics :*

Nous avons vu que l'incertitude relative sur les diagnostics de densités électroniques inférieures à $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, par mesure de phase ($\approx 10 \%$), ou d'élargissement de $H\beta$ ($\approx 20 \%$), ne peuvent expliquer un rapport 2 entre ces deux diagnostics.

- *Signification de n_e mesurée :*

. La densité électronique mesurée par la courbe de phase est, d'après la résolution même de l'équation de dispersion, la valeur moyenne radiale de n_e :

$$n_e^{\text{phase}} = \langle n_e \rangle = \frac{1}{\pi a^2} \int_0^a n_e(r) 2\pi r dr$$

. La densité électronique mesurée par l'élargissement de $H\beta$ est une "moyenne" dépendant des profils radiaux de n_e et de n_{H^*} (cf. III-6). On admet généralement que $H\beta$ est principalement émise au centre de la décharge. Dans ces conditions, l'expression de $I^{\text{exp}}(\Delta\lambda)$, (III-6), devient : $I^{\text{exp}}(\Delta\lambda) = I_{n_e(0)}(\Delta\lambda)$, où $n_e(0)$ désigne la densité électronique au centre de la décharge. Si l'on prend un profil $n_e(r)$ en Bessel, $n_e(r) = n_e(0) J_0(2.4 \frac{r}{a})$, alors $n_e(0) = 2.3 \langle n_e \rangle$, i.e., $n_e^{H\beta} \approx 2 \cdot n_e^{\text{phase}}$.

Nous interprétons donc le facteur 2 entre $n_e^{H\beta}$ et n_e^{phase} en considérant que $n_e^{H\beta}$ mesure la densité électronique au centre de la décharge, tandis que n_e^{phase} mesure la densité moyenne radialement. Si cette interprétation est la bonne, l'écart entre $n_e^{H\beta}$ et n_e^{phase} devrait diminuer en augmentant la pression, puisque sous l'effet de la recombinaison en volume le profil de densité électronique s'homogénéise radialement. Il semble en effet qu'à 100 Torr, et à fortes densités électroniques, le rapport $n_e^{H\beta}/n_e^{\text{phase}}$ ne soit plus que de 1.5.

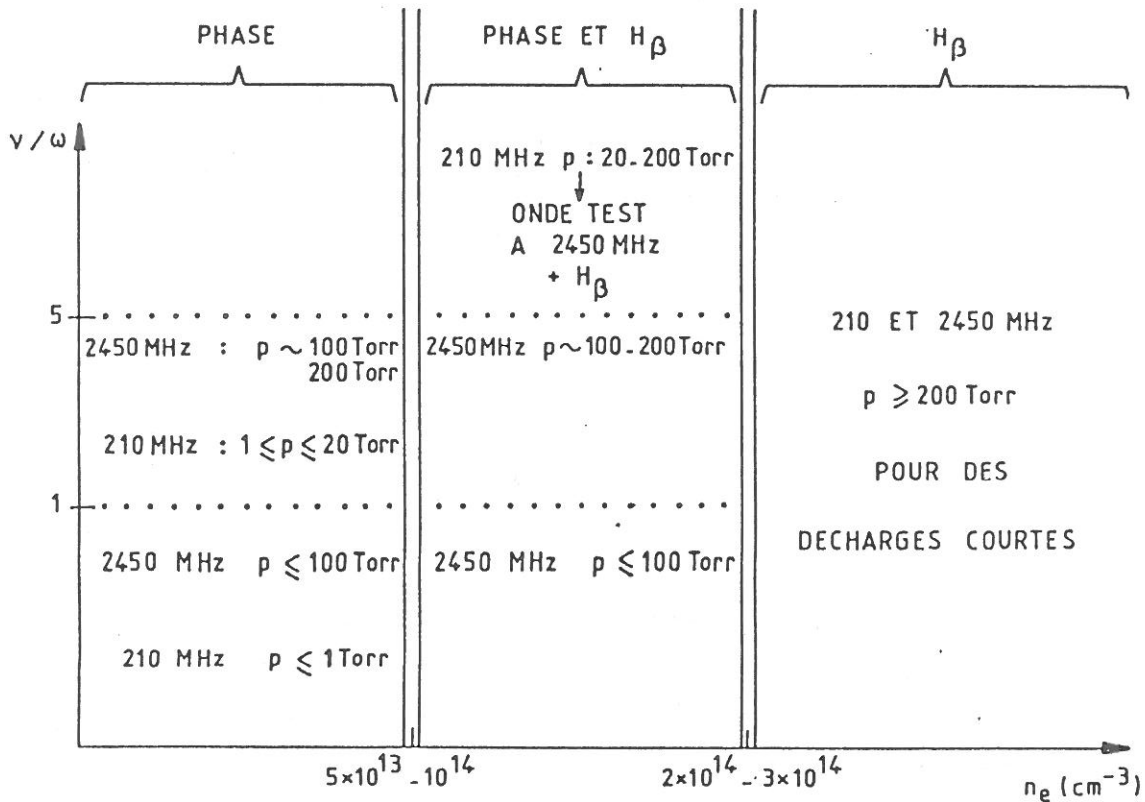
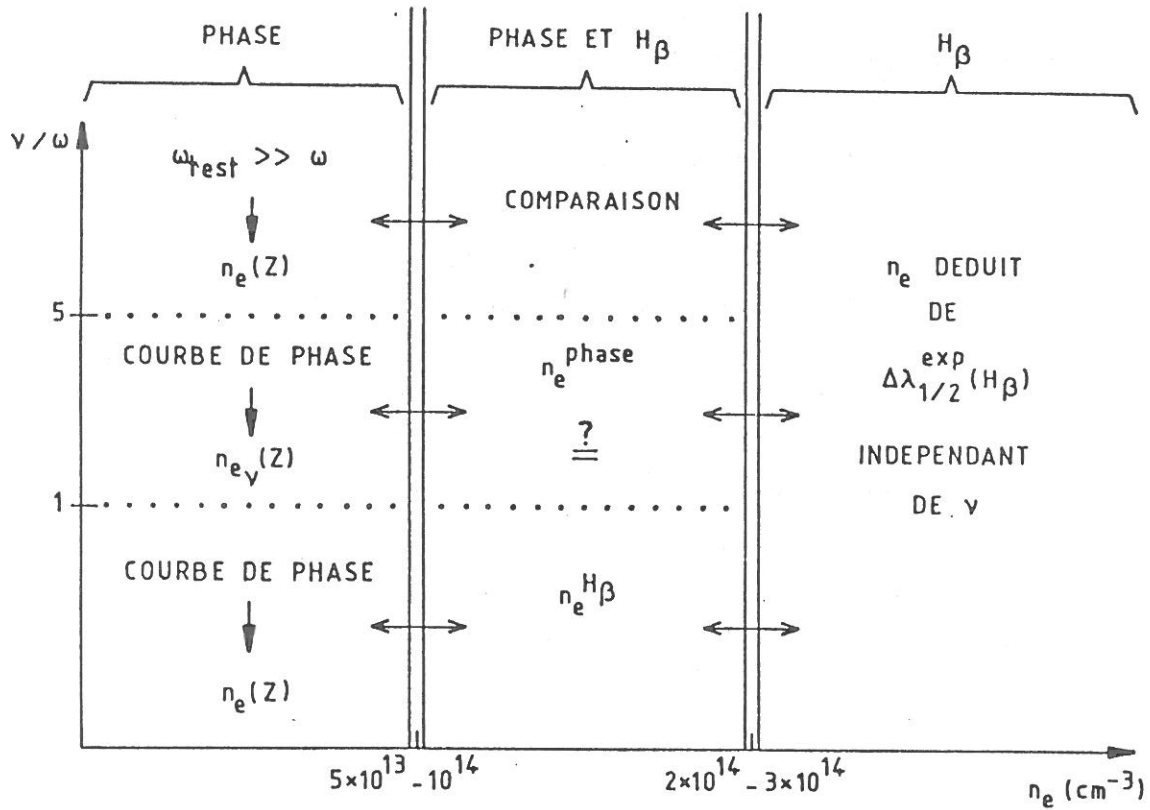


Figure III-25 : Bilan des diagnostics sur les décharges en fonction des conditions expérimentales.

E - Conclusion

En conclusion nous présentons sur la figure III-25 un bilan des différents diagnostics étudiés dans ce chapitre : d'abord leur domaine d'utilisation en fonction des paramètres v/ω et n_e ; puis les domaines correspondants en fonction des paramètres de fonctionnement de la décharge (dans des capillaires), pression et fréquence excitatrice.

Dans le chapitre suivant, nous verrons comment caractériser les décharges, à moyenne et haute pression, à partir des diagnostics de densité électronique et de fréquence de collision exposés dans ce chapitre.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET INTERPRETATION

Nous présentons dans ce chapitre une caractérisation des décharges d'argon, créées à moyenne (20-200 Torr), et haute (200 Torr - 760 Torr) pression.

Nous nous intéresserons tout d'abord aux décharges à moyenne pression, dont nous présenterons les grandeurs caractéristiques, v , θ et E_{eff} , déduites de la détermination expérimentale du profil longitudinal de densité électronique. L'étude de l'évolution de v , de θ et de E_{eff} avec la pression mettra en évidence un changement de régime dans la décharge entre les basses et les moyennes pressions.

Nous nous attacherons alors à dégager les processus physiques dominants en fonction de la pression. Nous comparerons les pertes d'électrons, par recombinaison en volume, aux pertes par diffusion ambipolaire, afin d'expliquer, du moins qualitativement, le changement de régime et le pincement du plasma, observés en augmentant la pression.

Enfin, nous nous intéresserons plus particulièrement aux plasmas d'argon créés à la pression atmosphérique. Leurs caractéristiques seront présentées, de façon à mettre en évidence les propriétés relatives à leur utilisation pour l'analyse chimique, par spectrométrie d'émission.

A - Caractérisation expérimentale à moyenne pression

Nous présentons, dans ce paragraphe, les résultats obtenus sur les décharges à moyenne pression, (20 Torr $\leq p \leq$ 200 Torr) dans un tube 3.5-8-40 à 210 et 2450 MHz, et dans un tube 2-8-40 à 210 MHz. Nous ne considérons que les décharges remplissant totalement le tube (i.e., la section du plasma S est indépendante de z et vaut Πa^2) ; c'est-à-dire pour $p \leq 100$ Torr dans le 3.5-8-40 et $p \leq 200$ Torr dans le 2-8-40.

1 - Résultats bruts

A moyenne pression, nous avons pu créer, avec 100 à 300 W de puissance, des décharges d'une cinquantaine de centimètres. Les mesures que l'on peut faire directement sur une telle décharge sont :

- enregistrer une courbe de phase (directement à 2450 MHz, ou, onde test à 2450 MHz, pour les décharges créées à 210 MHz, cf. chapitre III-B), d'où l'on déduit un profil expérimental de densité électronique, $n_e^{\text{phase}}(z)$;
- ajouter des traces d'hydrogène et mesurer la largeur à mi-hauteur de la raie H_β , en plusieurs abscisses z . On en déduit un profil expérimental de densité électronique, $n_e^{H_\beta}(z)$ (cf. chapitre III-C).
- On peut faire varier la puissance, et ainsi obtenir la courbe de la puissance nécessaire pour créer un plasma d'une longueur L quelconque, $P_{\text{inc}}(L)$.

Dans un tube donné, à une pression p fixée, on peut créer n décharges, pour des puissances P_{inc}^i ($i = 1, \dots, n$), de longueur L^i ($i = 1, \dots, n$), et mesurer, sur chacune de ces n décharges, $n_e^{H_\beta, i}(z)$ et $n_e^{\text{phase}, i}(z)$. En prenant comme référence la fin du plasma, les n profils de densité électronique se superposent. On obtient ainsi, à moyenne pression, le même résultat qu'à basse pression : le profil longitudinal de densité électronique est indépendant de la puissance fournie, cette dernière fixant uniquement la longueur de la décharge (cf. chapitre II, p43 et figure II-8).

De la courbe $P_{\text{inc}}(L)$, on peut donc déduire la puissance absorbée par une tranche Δz , située à l'abscisse z :

$$P_{\text{inc}}(z, \Delta z) = P_{\text{inc}}\left(z + \frac{\Delta z}{2}\right) - P_{\text{inc}}\left(z - \frac{\Delta z}{2}\right) \quad (\text{IV-1})$$

2 - Mesure expérimentale de θ

a) Définition

Nous avons vu que θ est la puissance nécessaire au maintien d'une paire électron-ion. Sur un volume de plasma, compris entre les abscisses $z-\Delta z/2$ et $z+\Delta z/2$, de volume $S\Delta z$ ($S = \pi a^2$), on peut calculer une valeur approchée de θ en divisant la puissance absorbée par ce volume (mesurée expérimentalement), par le nombre total d'électrons dans ce volume, soit :

$$\theta^{\text{exp}}(z) = \frac{1}{\pi a^2} \frac{P_{\text{abs}}(z, \Delta z)}{\int_{z-\Delta z/2}^{z+\Delta z/2} n_e^{\text{exp}}(\zeta) d\zeta} \quad (\text{IV-2})$$

b) Incertitude relative sur θ

Quelle que soit la méthode utilisée pour mesurer n_e , nous estimons à 10 % l'incertitude relative sur n_e^{exp} . L'incertitude relative sur P_{inc} , estimée à 20 %, provient du fait que, pour une puissance P_{inc} donnée, on crée, simultanément, par rapport au gap, la décharge étudiée de longueur L et une décharge de "1"cm du côté de l'excitateur. Nous avons donc dû estimer la fraction de P_{inc} servant à entretenir les "L"cm de décharge étudiés.

Nous considérerons une incertitude relative globale sur θ de 30 %.

c) Variation longitudinale de $\theta(z)$

La figure IV-1 présente des profils expérimentaux de $\theta^{\text{exp}}(z)$, obtenus à partir de $n_e^{\text{H}\beta}(z)$ et de $n_e^{\text{phase}}(z)$ ($p = 100$ Torr, tube 2-8-40, $f_0 = 210$ MHz). On définit, sur une décharge de longueur L , la valeur moyenne de θ^{exp} par :

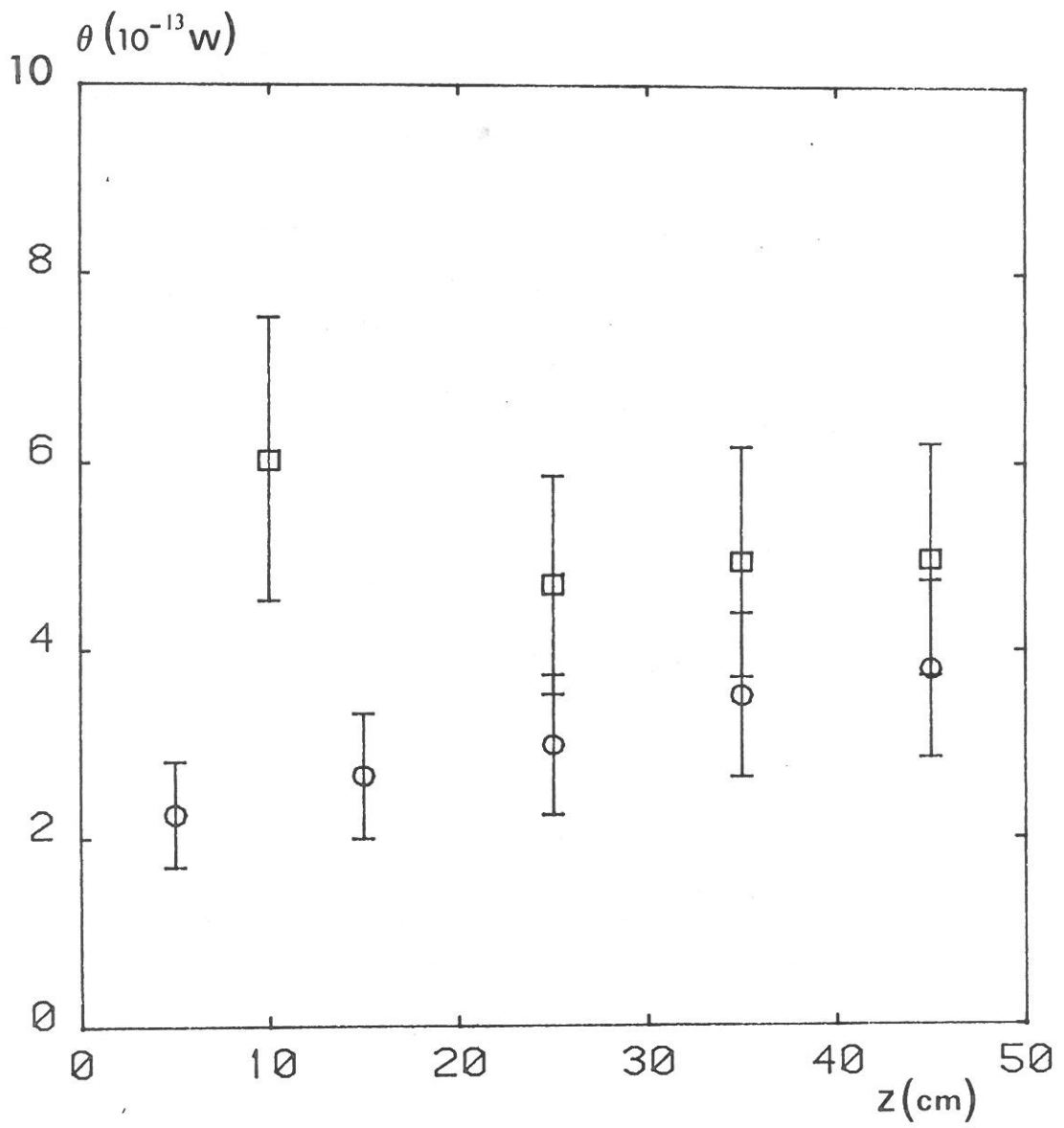


Figure IV-1 : Valeurs expérimentales de θ le long de la décharge.

○ : θ déduit de $n_e^{H\beta}(z)$

□ : θ déduit de $n_e^{\text{phase}}(z)$

$$\theta^{\text{exp}} = \frac{1}{L} \int_0^L \theta^{\text{exp}}(z) dz \quad (\text{IV-3})$$

Nous présentons, sous forme de tableau, en fonction de la pression, le rapport $\theta^{\text{exp}}(n_e^{\text{phase}})/\theta^{\text{exp}}(n_e^{\text{H}\beta})$ et l'écart maximal de $\theta^{\text{exp}}(z)$ à θ^{exp} :

P(Torr)	20	50	100
$\frac{\theta^{\text{exp}}(\text{phase})}{\theta^{\text{exp}}(\text{H}\beta)}$	1.77	1.74	1.6
$\frac{ \Delta\theta^{\text{exp}} ^{\text{max}}(\text{phase})}{\theta^{\text{exp}}}$	20 %	15 %	25 %
$\frac{ \Delta\theta^{\text{exp}} ^{\text{max}}(\text{H}\beta)}{\theta^{\text{exp}}}$	15 %	15 %	15 %

Remarques :

- Le rapport $\bar{\theta}(\text{phase})/\bar{\theta}(\text{H}\beta)$ est, par définition, égal au rapport $n_e^{\text{H}\beta}/n_e^{\text{phase}}$, c'est à dire de l'ordre de 2.
- Dans les limites de précision du calcul, θ est, quel que soit le diagnostic de n_e utilisé, indépendante de z , ce qui nous permet de considérer, qu'à moyenne pression, θ est une caractéristique de la décharge.

d) Variation de $\bar{\theta}$ avec p, a, ω

Nous choisissons de représenter, en fonction de la pression, la valeur de θ^{exp} , calculée à partir de $n_e^{\text{phase}}(z)$, pour pouvoir comparer aux valeurs de θ , obtenues à basse pression. La figure IV-2a présente les résultats obtenus pour nos différentes conditions expérimentales. Compte tenu des barres d'erreur, θ apparaît indépendante de p et de a ($a = 1$ ou 1.75 mm). Par contre, les valeurs de θ à 2450 MHz apparaissent supérieures, d'un facteur 2, à celles obtenues à 210 MHz. Nous ne pouvons pas déterminer si cet écart a une signification physique, ou s'il résulte d'une mauvaise estimation de P_{inc} à 2450 MHz (puissance importante absorbée par le plasma dans le surfa-guide).

3 - Détermination de la fréquence de collision effective

Nous avons vu, au chapitre III, comment déterminer ν par comparaison du profil expérimental de densité électronique $n_e^{\text{phase}}(z)$, aux profils théoriques $n_{e\nu}^{\text{th}}(z)$. Le calcul de $n_{e\nu}^{\text{th}}(z)$ repose sur les hypothèses suivantes (cf. p42) :

- plasma de section constante, hypothèse vérifiée puisque nous ne considérons, dans ce paragraphe A, que les décharges de rayon a .
- θ , indépendante de z , hypothèse que nous avons vérifiée expérimentalement, dans la limite $\Delta\theta/\theta < 25 \%$.
- ν indépendante de z , hypothèse que nous supposons vérifiée (i.e., nous considérons que le long d'une décharge $T_e = c^{\text{te}}$).

a) Incertitude sur ν

Elle dépend, d'une part de la précision des points expérimentaux $n_e^{\text{phase}}(z)$, d'autre part de l'erreur potentielle, introduite en considérant θ rigoureusement indépendante de z .

Pour évaluer l'influence qu'aurait une variation longitudinale de θ , le long de la décharge, nous avons déterminé ν dans deux situations limites :

- $\theta(z) = \bar{\theta} = c^{\text{te}}$
- θ variant de $0.75 \bar{\theta}$ à $1.25 \bar{\theta}$, le long d'une décharge.

Cette simulation est détaillée dans l'annexe B. Elle nous montre que, dans le cas extrême où $|\Delta\theta|/\theta=25 \%$, on a $\Delta\nu/\nu \approx 20 \%$.

Par la suite, nous considérerons une incertitude sur ν , calculée avec l'hypothèse $\theta = c^{\text{te}}$, de 25% .

b) Variation de ν avec p , a et ω

Les valeurs de ν , obtenues pour nos différentes conditions expérimentales, sont représentées sur la figure IV-2b. ν est une fonction croissante de la pression ; indépendante de ω et de a dans la limite de précision des valeurs déterminées.

4 - Champ effectif

Nous pouvons déterminer le champ effectif de maintien de la décharge, soit par (II-10) :

$$E_{\text{eff}}^2 = \frac{m}{e^2} v \cdot \theta$$

soit, en résolvant les équations de Maxwell au gap, conduisant à $\langle E_p^2 \rangle$ (à partir de P_{inc} , de v et de n_e^{gap}), reliée à E_{eff} par (II-9) :

$$E_{\text{eff}}^2 = \frac{1}{2} \frac{\langle E_p^2 \rangle v^2}{v^2 + \omega^2}$$

Les deux méthodes conduisent aux mêmes résultats, présentés sur la figure IV-2c.

L'incertitude sur E_{eff} est estimée à 30 %.

E_{eff} semble croître légèrement avec la pression et paraît, aux incertitudes près, indépendant de a et de ω .

B - Discussion

Nous nous attachons maintenant à interpréter physiquement les résultats, obtenus précédemment à moyenne pression.

Dans ce but, nous comparerons les résultats obtenus à moyenne et basse pressions.

Puis, pour expliquer le changement de comportement observé, nous proposerons un bilan énergétique simplifié de la décharge. Il nous permettra de mettre en évidence les processus dominants, d'ionisation et de recombinaison, en fonction de la pression.

Enfin, nous nous attacherons à mener cette étude en fonction des paramètres de la décharge p , a et n_e .

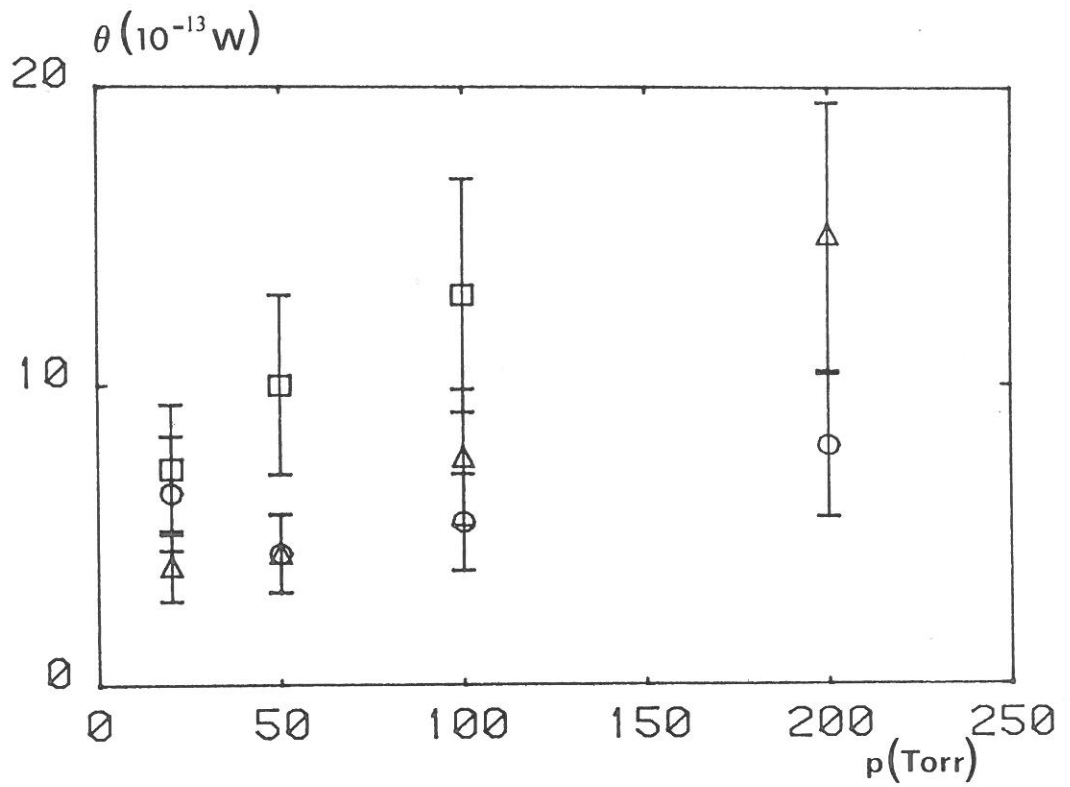


Fig. IV-2a

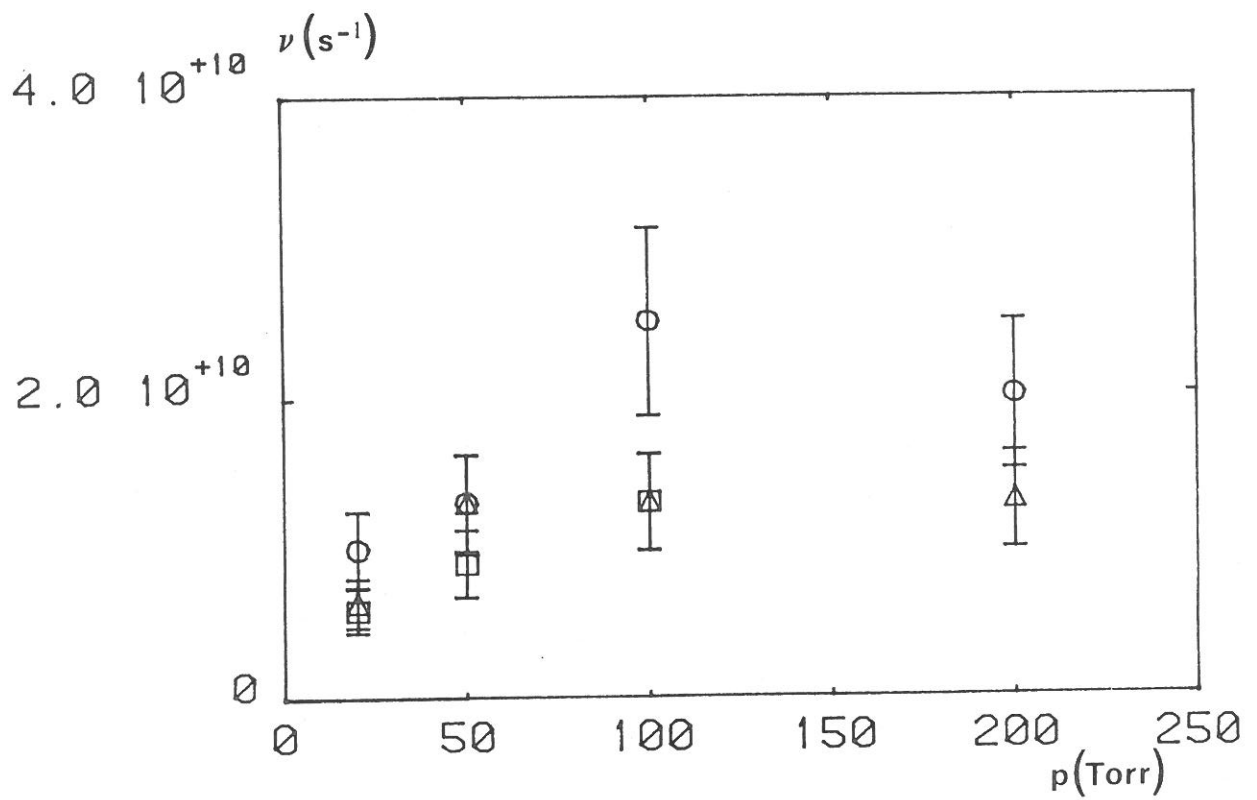


Fig. IV-2b

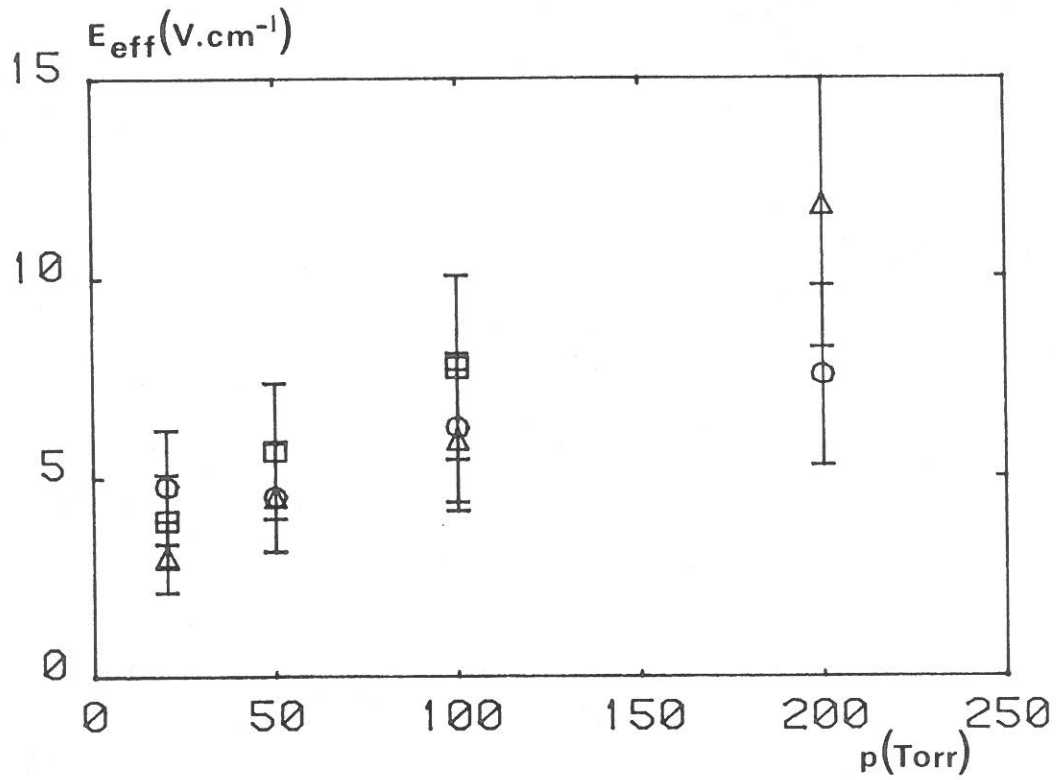


Fig. IV-2c

Figure IV-2 : Caractéristiques de la décharge en fonction de la pression.

□ 3.5-8-40 2450 MHz

Δ 3.5-8-40 210 MHz

○ 2-8-40 210 MHz

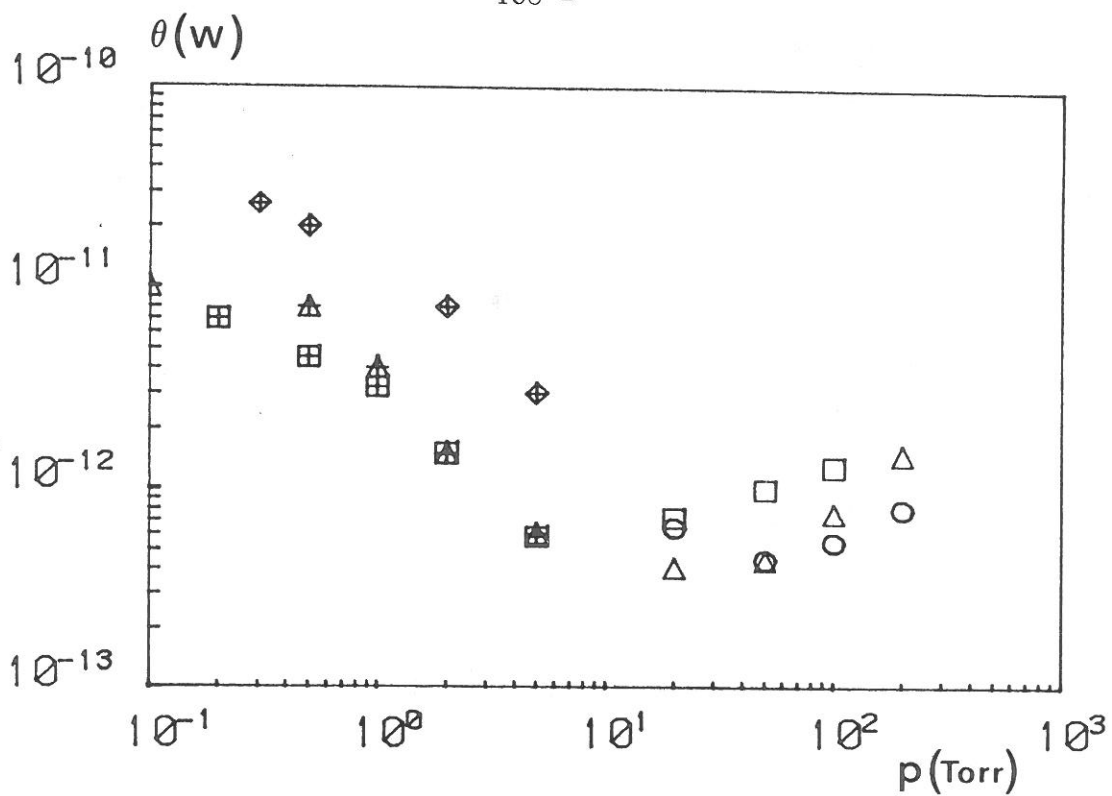


Fig. IV-3a

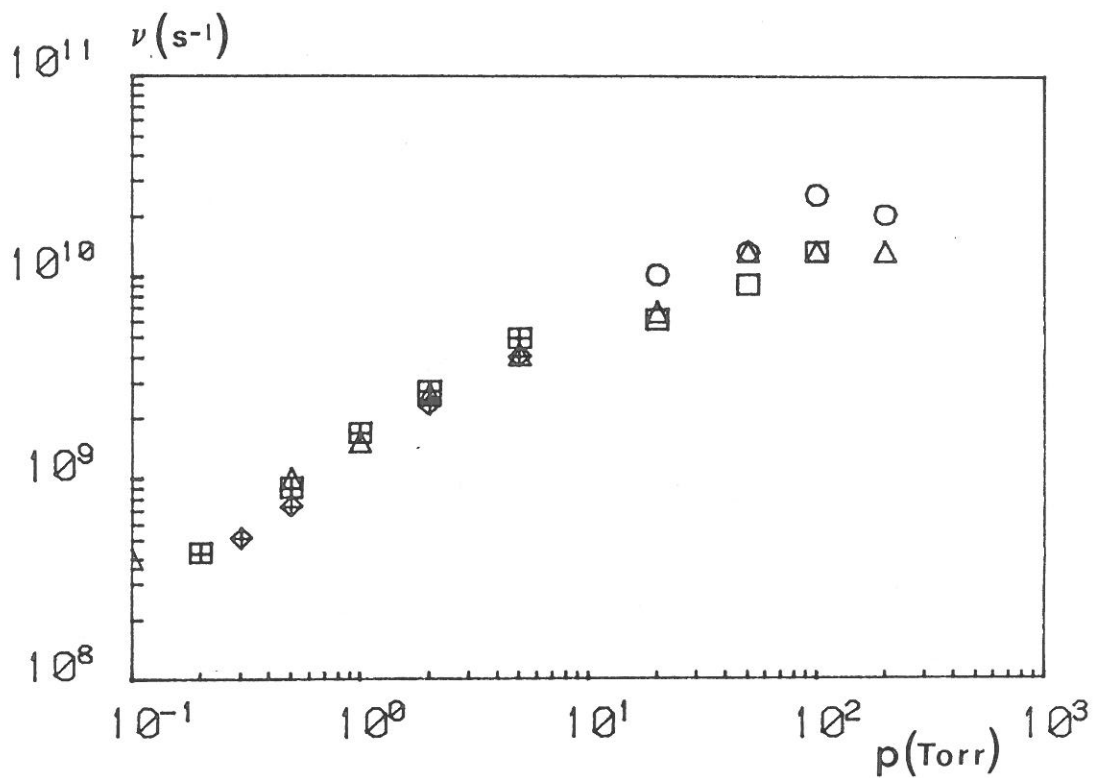


Fig. IV-3b

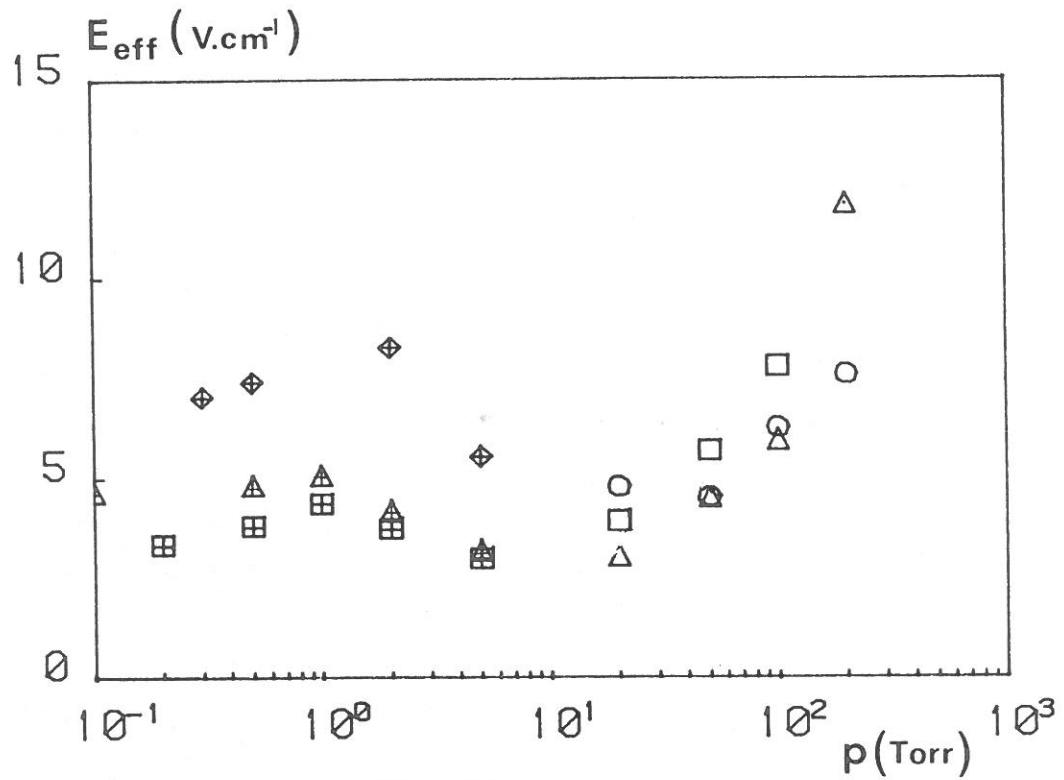


Fig. IV-3c

Figure IV-3 : Comparaison des caractéristiques de la décharge à moyenne et basse pressions.

2-8-40

◆ 2450 MHz $p < 5$ Torr

○ 210 MHz $p > 20$ Torr

3.5-8-40

△ 210 MHz $p < 5$ Torr

△ 210 MHz $p > 20$ Torr

⊞ 2450 MHz $p < 5$ Torr

□ 2450 MHz $p > 20$ Torr

1 - Comparaison des résultats basse et moyenne pressions

Les figures IV-3 a, b, c présentent l'évolution de θ , de v et de E_{eff} , avec la pression entre 100 Torr et 200 Torr, dans des tubes de rayon 1 et 1.75 mm, à des fréquences excitatrices de 210 et de 2450 MHz. Nous notons que v est une fonction continûment croissante de p , tandis que θ et E_{eff} présentent un minimum, vers 20 Torr dans le 3.5-8-40, et vers 50 Torr dans le 2-8-40.

Les valeurs de θ et de E_{eff} obtenues semblent obéir à deux lois différentes, à basse et moyenne pressions, ces deux lois se raccordant pour une pression de 20 à 50 Torr.

Cette modification du comportement des caractéristiques de la décharge, θ et E_{eff} , lorsqu'on augmente la pression, traduit certainement un changement de régime. Nous allons maintenant nous intéresser aux divers processus, d'ionisation et de recombinaison, en fonction de la pression afin d'expliquer, du moins qualitativement, les variations de θ et de E_{eff} avec la pression.

2 - Processus d'ionisation et de recombinaison

Pour faire un bilan énergétique complet de la décharge, à moyenne et haute pressions, il faut résoudre un système d'équations, analogue à celui résolu par Ferreira à basse pression (cf. II-A, p30). Néanmoins, pour des pressions supérieures à 5 Torr, il faut prendre en compte l'ionisation en plusieurs étapes et la recombinaison en volume. L'ionisation en plusieurs étapes fait intervenir les états excités de l'argon, impliquant la résolution des équations de continuité des densités des niveaux excités, et la connaissance des sections efficaces d'ionisation à partir des niveaux excités. L'étude des pertes par recombinaison en volume nécessite la connaissance des densités d'ions Ar^+ et Ar_2^+ ainsi que les constantes des nombreuses réactions entre ces ions et les atomes d'Ar neutre... La formulation et la résolution d'un tel système s'avèrent très complexes et, à notre connaissance, n'ont jamais été tentées.

Nous proposons, par la suite, une approche simplifiée du bilan de la décharge, à partir de l'équation de conservation des électrons, s'écrivant, en régime stationnaire, sous la forme :

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \nu_I^{\text{eff}} n_e - \nu_p^{\text{eff}} n_e = 0. \quad (\text{IV-4})$$

- ν_I^{eff} désigne la fréquence d'ionisation effective tenant compte de l'ionisation, en une ou plusieurs étapes.
- ν_p^{eff} désigne la fréquence de perte effective, comprenant les pertes d'électrons par recombinaison en volume et sur les parois.

Nous sommes donc conduits à estimer ν_I^{eff} et ν_p^{eff} , c'est à dire évaluer les différents processus d'ionisation et de recombinaison. Nous présentons maintenant un calcul simplifié de ν_I^{eff} et de ν_p^{eff} et nous nous intéresserons tout d'abord aux paramètres choisis pour mener ce calcul.

a) Présentation

Nous prendrons en compte, pour estimer ν_I^{eff} et ν_p^{eff} , les trois espèces ionisées intervenant dans les processus de recombinaison :

- électrons de densité n_e
- ions Ar^+ de densité $[\text{Ar}^+]$
- ions Ar_2^+ de densité $[\text{Ar}_2^+]$

Nous devons en effet, dans notre domaine de pression, prendre en compte les ions moléculaires Ar_2^+ .

Leur densité peut être mesurée expérimentalement par spectrométrie de masse. De telles mesures ont conduit, sur une colonne positive d'argon à 10 Torr [26], à un rapport $[\text{Ar}_2^+]/n_e$ de l'ordre de 10 %. Dans notre cas, la densité $[\text{Ar}_2^+]$ n'a pas été mesurée et sera estimée en supposant que Ar_2^+ est créé par la collision à 3 corps :



et qu'il est détruit par recombinaison dissociative :



La neutralité électrique nous permet de relier n_e , $[\text{Ar}^+]$ et $[\text{Ar}_2^+]$:

$$n_e = [\text{Ar}^+] + [\text{Ar}_2^+] \quad (\text{IV-5})$$

Par commodité, on introduit ξ , égal au rapport $[\text{Ar}_2^+]/n_e$, tel que $0 < \xi < 1$. Les densités $[\text{Ar}^+]$ et $[\text{Ar}_2^+]$ s'écrivent alors :

$$[\text{Ar}^+] = (1 - \xi) n_e \quad (\text{IV-6})$$

$$[\text{Ar}_2^+] = \xi n_e \quad (\text{IV-7})$$

De plus, v_I^{eff} et v_p^{eff} dépendent, a priori, de :

- la pression, p ;
- la température des neutres, T_0 ;
- la température électronique, T_e ;
- le rayon de la décharge, a ;
- la densité électronique, n_e .

Par la suite, nous chercherons à estimer v_I^{eff} , v_p^{eff} et ξ en fonction de p , de T_0 , de T_e , de n_e et de a . Selon nos conditions expérimentales, la pression varie de 20 Torr à 750 Torr et la densité électronique moyenne (longitudinalement) n_e , varie de $5.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ à $5.10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Dans toutes les expressions numériques citées par la suite, les densités (n_e , n_0 , $[\text{Ar}^+]$, $[\text{Ar}_2^+]$) sont exprimées en cm^{-3} , les pressions sont en Torr, le rayon a est en cm, et les températures (T_0 et T_e) sont en K.

A la suite de chaque expression, nous donnerons une application numérique (notée A-N) dans les conditions "typiques" suivantes :

- . a = 1 mm
- . p = 100 Torr
- . $T_o = 10^3$ K
- . $T_e = 10^4$ K
- . $n_e = 10^{14}$ cm⁻³.

b) Fréquence d'ionisation effective

La fréquence d'ionisation effective est égale à la somme des fréquences d'ionisation, en une et en plusieurs étapes. Ferreira à montré, dans une colonne positive, qu'à partir d'une pression de quelques Torr, l'ionisation en deux étapes, par les quatre états $3p^5 4s$ de l'argon, devient plus importante que l'ionisation directe [27].

ν_I^{eff} s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \nu_I^{eff} &= n_o C_o^+ + \sum_k n_k C_k^+ && (IV-8) \\ &= \underbrace{\nu_{I,o}}_{\text{ionisation}} + \underbrace{\sum_k \nu_{I,k}}_{\text{ionisation en}} \\ & && \text{directe} \quad \text{deux étapes} \end{aligned}$$

$\nu_{I,o}$ (resp. $\nu_{I,k}$) est la fréquence d'ionisation à partir du fondamental (resp. du niveau excité k), de densité n_o (resp. n_k).

C_o^+ (resp. C_k^+) est le taux d'ionisation directe (resp. à partir du niveau excité k).

D'après l'expression (IV-8), le calcul de ν_I^{eff} implique la connaissance des sections efficaces d'ionisation $\sigma_{I,k}$ et des densités n_k . Ce calcul étant trop complexe, nous ne chercherons pas à calculer ν_I^{eff} . D'après l'équation de conservation des électrons (IV-4), $\nu_I^{eff} = \nu_p^{eff}$ et nous allons maintenant chercher à évaluer ν_p^{eff} en fonction des paramètres p, a, T_o , T_e et n_e .

c) Fréquence de recombinaison effective

ν_p^{eff} s'exprime de façon générale par :

$$\nu_p^{\text{eff}} = \nu_a + \nu_R^{\text{eff}} \quad (\text{IV-9})$$

où ν_a représente les pertes d'électrons par diffusion ambipolaire suivie de recombinaison sur les parois et ν_R^{eff} désigne la fréquence effective de perte par recombinaison en volume.

Nous étudions les différents processus de pertes électroniques :

- Pertes par diffusion et recombinaison sur les parois

La fréquence de destruction des électrons par diffusion ambipolaire ν_a s'écrit : $\nu_a = D_a \nabla^2 n_e$.

D_a est le coefficient de diffusion ambipolaire parfaite valant $D_a \approx D_+ (1 + T_e/T_+)$

où D_+ est le coefficient de diffusion libre des ions et T_+ est la température des ions.

En faisant l'hypothèse d'un profil de densité électronique en $n_e = n_e^0 J_0(2.4 \frac{r}{a})$, on obtient :

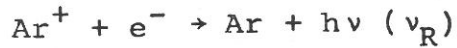
$$\nu_a = D_a \left(\frac{2.4}{a}\right)^2 \approx \left(\frac{2.4}{a}\right)^2 D_+ (1 + T_e/T_+) \quad (\text{IV-10})$$

Les ions Ar^+ et Ar_2^+ ont sensiblement la même mobilité réduite ($\approx 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$, [28]), nous supposons de plus que $T_+ = T_0$, d'où l'expression de ν_a :

$$\nu_a = 2.2 \cdot 10^{-3} T_0 (T_0 + T_e)/\text{pa}^2 \quad (\text{IV-11})$$

A-N : Dans les conditions typiques exposées précédemment ($n_e = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $T_e = 10^4 \text{ K}$, $T_0 = 1000 \text{ K}$, $a = 1 \text{ mm}$, $p = 100 \text{ Torr}$) on trouve : $\nu_a \approx 2.4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

- *Recombinaison radiative à deux corps*

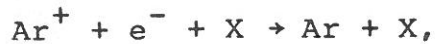


D'après Gould [30], le taux de recombinaison radiative de Ar^+ , α_R , pour $T_e \approx 10^4$ K, vaut $3,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ soit :

$$\nu_R = \alpha_R n_e (1-\xi) = 3,3 \cdot 10^{-13} n_e (1-\xi) \quad (\text{IV-12})$$

A-N : Dans nos conditions, on trouve $\nu_R \ll 33$, les pertes par recombinaison radiative sont négligeables devant les pertes par diffusion ambipolaire.

- *Recombinaison collisionnelle radiative à 3 corps*



où X est un électron ou un atome d'argon. Cette réaction est en fait une collision de l'électron avec X dans le champ de l'ion Ar^+ . Lors de cette collision, X doit emporter l'énergie libérée par la recombinaison de Ar^+ . X ne peut emporter qu'une fraction $2 m(X)/m(e^-)$ de l'énergie de l'électron. Il apparaît ainsi que seuls les électrons peuvent emporter l'énergie de recombinaison de Ar^+ ; nous négligerons donc la recombinaison collisionnelle $\text{Ar}^+ + e^- + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}$ [29].

La recombinaison collisionnelle électronique est en fait une recombinaison, conduisant à un état très excité de l'argon, suivie d'une succession d'excitations et de désexcitations, avant que l'atome d'argon ne retombe sur le fondamental; ce processus complexe a été étudié, sous le nom de recombinaison radiative-collisionnelle [29], et des valeurs du taux de recombinaison correspondant, noté α_{CR} , ont été calculées et mesurées [31], [32]. α_{CR} dépend de n_e et est, en première approximation, proportionnel à $T_e^{-9/2}$. La fréquence de destruction des électrons correspondante vaut :

$$\nu_{CR} = \alpha_{CR} n_e (1-\xi) \quad (\text{IV-13})$$

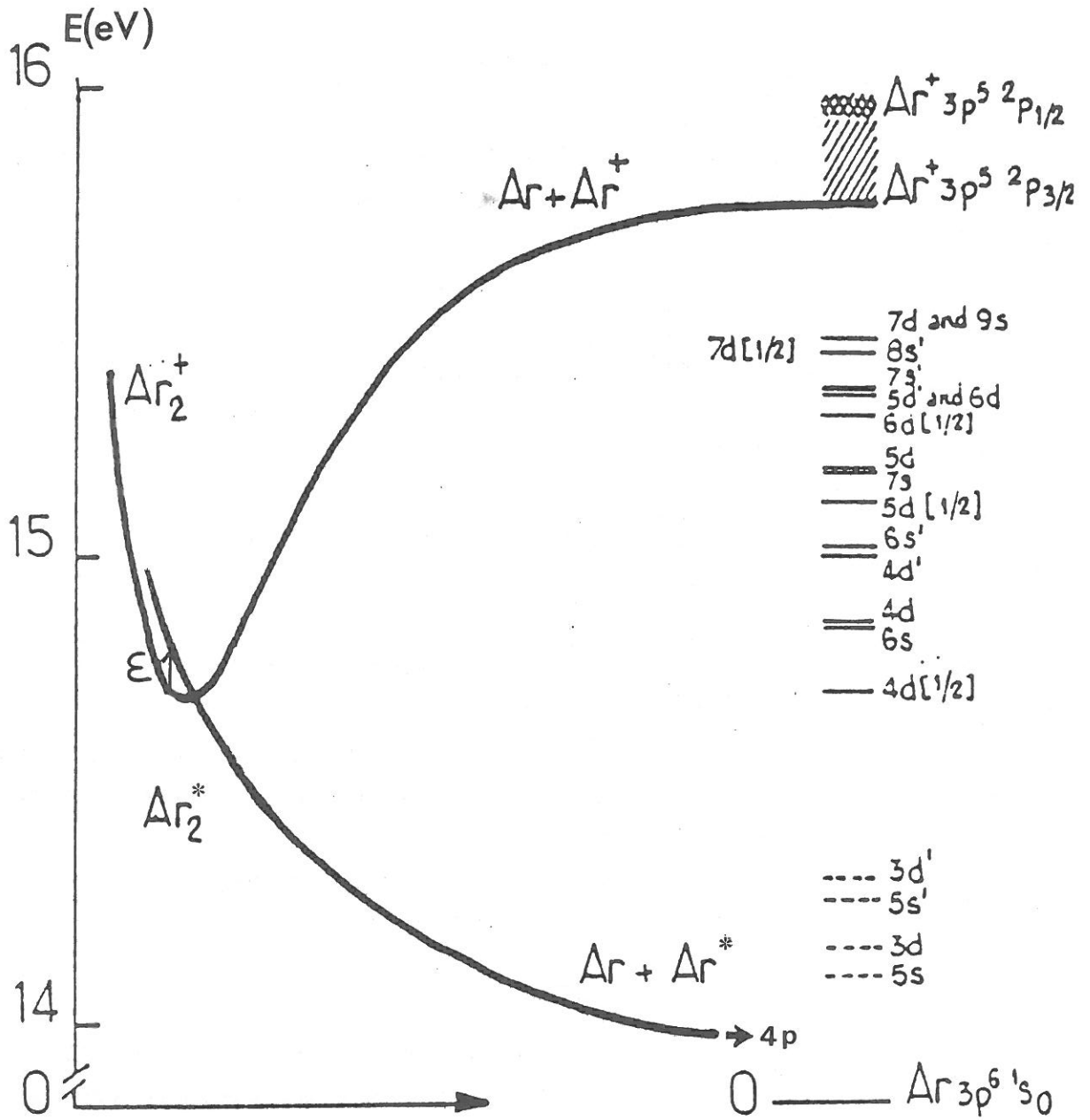


Figure IV-4 : Diagrammes énergétiques de Ar et de la molécule Ar_2^+ .

Nous prenons pour α_{CR} les valeurs calculées par Chen [32], bien qu'aux fortes densités électroniques (10^{16} cm^{-3}), elles paraissent supérieures à celles mesurées par Gleizes [31] d'un facteur 100 à 1000 :

α_{CR} ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$)	T_e	4000	8000	10000
	n_e			
	10^{13}	$6,7 \cdot 10^{-11}$	$4,2 \cdot 10^{-12}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$
	10^{14}	$4,8 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$7,1 \cdot 10^{-12}$
	10^{15}	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-11}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$

A-N : Dans nos conditions "typiques", on trouve $v_{CR} < 700 \text{ s}^{-1}$. La recombinaison collisionnelle radiative n'est donc pas un processus important de pertes.

- *Recombinaison dissociative de Ar_2^+*

Celle-ci s'effectue en deux étapes : L'ion Ar_2^+ capture l'électron pour former un état Ar_2^+ , ayant une courbe d'énergie potentielle répulsive (cf. figure IV-4). Ar_2^+ peut, soit s'auto-ioniser ($\rightarrow Ar_2^+ + e^-$), soit se dissocier, en peuplant le niveau 4p de l'argon ($Ar_2^+ + e^- \rightarrow Ar(4p) + Ar$).

Des mesures du coefficient de recombinaison dissociative, α_D , ont été effectuées par Biondi et Cunningham. Leur synthèse a été faite par T.F. O'Malley [33] et α_D ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$) vaut, pour l'argon :

$$\alpha_D = 9.6 \cdot 10^{-7} \left(1 - \exp\left(-\frac{630}{T_0}\right)\right) \left(\frac{T_e}{300}\right)^{-0.67} \quad (\text{IV-14})$$

A-N : Dans nos conditions "typiques", on obtient :

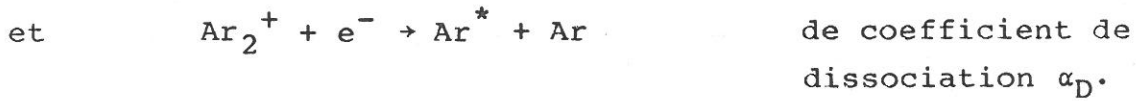
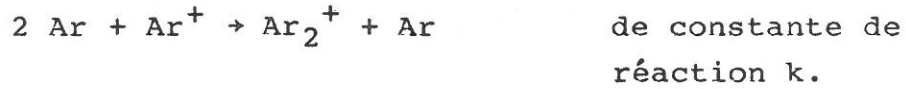
$$v_D = \alpha_D n_e \xi = 4.3 \cdot 10^6 \xi \cdot (\text{s}^{-1}).$$

La recombinaison dissociative sera donc le processus de perte dominant, si la densité d'Ar₂⁺ est supérieure à 5 % de la densité électronique.

Il nous reste à déterminer la densité [Ar₂⁺].

- Densité de Ar₂⁺

Nous ne prenons en compte que les deux processus :



L'équation de continuité pour Ar₂⁺ s'écrit, en régime stationnaire, et en négligeant les pertes par diffusion de Ar₂⁺

$$\left[D_+ \left(\frac{2.4}{a} \right)^2 \ll \alpha_D n_e \text{ pour } p \geq 5 \text{ Torr} \right] :$$

$$\frac{\partial [\text{Ar}_2^+]}{\partial t} = k n_0^2 [\text{Ar}^+] - \alpha_D n_e [\text{Ar}_2^+] = 0$$

d'où :

$$\xi = \frac{k n_0^2}{k n_0^2 + \alpha_D n_e} \quad (\text{IV-15})$$

La constante k a été mesurée par de nombreux auteurs. Nous prenons la valeur de synthèse, retenue par Fitzwilson et al [26], $k = 2,5 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$.

D'où l'expression finale de ξ :

$$\xi = \frac{1}{1 + 4.2 \cdot 10^{-14} n_e \frac{T_0^2}{p^2} f(T_0, T_e)} \quad (\text{IV-16})$$

$$f(T_0, T_e) = 9.6 \cdot 10^{-7} \left(1 - \exp\left(-\frac{630}{T_0}\right)\right) \left(\frac{T_e}{300}\right)^{-0.67}$$

A-N : Dans l'exemple choisi, on trouve $\xi = 5 \%$. On déduit de ξ , la valeur de ν_D : $\nu_D = \alpha_D \cdot n_e \cdot \xi = 2.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.

d) Bilan

Nous résumons, sous forme de tableau, les valeurs obtenues dans les conditions : $T_0 = 1000 \text{ K}$, $T_e = 10^4 \text{ K}$, $p = 100 \text{ Torr}$, $n_e = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $a = 1 \text{ mm}$.

ξ	ν_a	ν_R	ν_{CR}	ν_D
5 %	$2.4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	30 s^{-1}	700 s^{-1}	$2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$

Nous ne retenons que les deux processus dominant de destruction des électrons :

- diffusion ambipolaire et recombinaison sur les parois, de fréquence ν_a , fonction de p , de a , de T_0 et de T_e mais indépendante de n_e .

$$\nu_a = 2.2 \cdot 10^{-3} T_0 (T_0 + T_e) / p a^2 \quad (\text{IV-11})$$

- recombinaison dissociative de Ar_2^+ fonction de T_0 , de T_e , de p et de n_e mais indépendante du rayon du plasma :

$$\nu_D = \frac{9.6 \cdot 10^{-7} \cdot f(T_0, T_e) \cdot n_e}{1 + 4.2 \cdot 10^{-14} n_e \frac{T_0^2}{p^2} f(T_0, T_e)} \quad (\text{IV-17})$$

avec $f(T_0, T_e) = \left(1 - \exp\left(-\frac{630}{T_0}\right)\right) \left(\frac{T_e}{300}\right)^{-0.67}$

Les fréquences effectives, d'ionisation et de recombinaison, s'écrivent alors :

$$\nu_I^{\text{eff}} = \nu_p^{\text{eff}} = \nu_a + \nu_D . \quad (\text{IV-18})$$

3 - Etude en fonction de p, de a et de n_e

Nous cherchons ici à déduire, des expressions précédentes, le régime de la décharge, puis nous étudierons le comportement de θ avec la pression et avec la densité électronique, par une approche simplifiée du bilan énergétique de la décharge.

a) Régime de la décharge

Nous présentons sur la figure IV-5 les variations de ν_a et de ν_D avec la pression, entre 1 et 200 Torr, pour des températures données ($T_0 = 1000$ K et $T_e = 10^4$ K) :

- ν_a , indépendante de n_e , est représentée pour $a = 1$ mm et pour $a = 1.75$ mm.
- ν_D , indépendante de a , est représentée pour $n_e = 10^{13}$, 10^{14} , 10^{15} cm⁻³.

Dans un tube 2-8-40 (resp. 3.5-8-40), on observe la transition entre les régimes de diffusion ambipolaire et de recombinaison en volume vers 50 Torr (resp. 30 Torr).

On vérifie ainsi que le changement de régime s'effectue à une pression d'autant plus faible que le diamètre du tube est grand.

On note que les courbes, obtenues pour $\nu_D(p)$, dépendent peu de n_e , dans les conditions étudiées. Le changement de régime ne dépend donc que de p et de a . En première approximation, la transition entre les deux régimes apparaît, dans un capillaire, pour un produit pa de l'ordre de 5 Torr.cm.

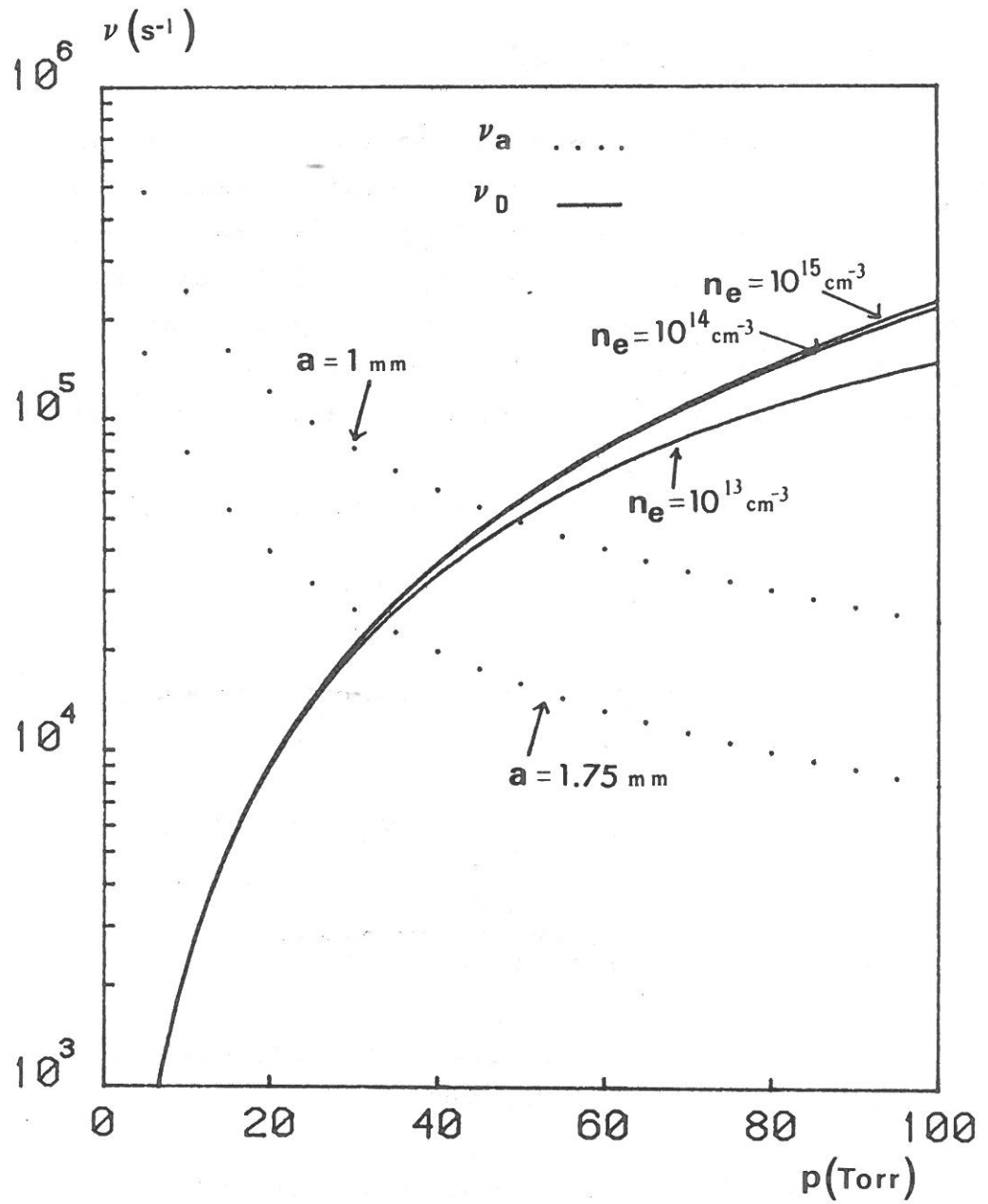


Figure IV-5 : Evolution de ν_a et de ν_D avec la pression.

Ces résultats sont en bon accord avec les modifications de comportement, de θ et de E_{eff} , observées (cf. figures IV -3a et IV -3b).

b) Evaluation de $\theta(p, n_e)$

θ est la puissance nécessaire au maintien d'une paire électron-ion, c'est à dire, l'énergie cédée, par unité de temps et par électron, au plasma. C'est la somme des puissances transférées aux atomes neutres par collisions, élastiques ou inélastiques (excitation ou ionisation). On ne tient pas compte des transferts électron-électron qui n'ont pour effet que de rendre maxwellienne la fonction de distribution électronique :

θ s'écrit, de façon générale :

$$\theta = \underbrace{\frac{3m}{M} k T v_e}_{\text{élastique}} + \underbrace{e V_I v_{I,0} + \sum_k e(V_I - V_k) v_{I,k}}_{\text{ionisation}} + \underbrace{\sum_j e V_j v_{0,j} + \sum_{\substack{\ell, m \\ m > \ell}} e (V_m - V_\ell) v_{\ell, m}}_{\text{excitation}} \quad (\text{IV-19})$$

L'ensemble des notations utilisées est donné dans l'annexe B. Nous rappelons que :

V_I (resp. V_j) est le potentiel d'ionisation (resp. d'excitation du niveau j) de l'argon.

$v_{I,k}$ (resp. $v_{\ell, m}$) est la fréquence d'ionisation à partir du niveau k (resp. d'excitation du niveau ℓ vers le niveau m).

n_k est la densité du niveau excité k .

Après avoir négligé le transfert de puissance par collision élastique, on montre (cf. Annexe B), que l'on peut mettre θ sous la forme :

$$\begin{aligned}\theta &= e V_I \left(\nu_{I,0} + \sum_k \nu_{I,k} \right) (1 + \chi) \\ &= e V_I \nu_I^{\text{eff}} (1 + \chi)\end{aligned}\tag{IV-20}$$

où χ est une fonction des n_k, ν_k, l, \dots , que nous ne savons pas calculer directement, mais qui est égale au rapport de la puissance servant uniquement à l'excitation (puissance réémise sous forme de lumière, d'échauffement, ...) sur la puissance servant à l'ionisation (compensant les pertes dans la décharge).

La relation (IV-18) : $\nu_p^{\text{eff}} = \nu_I^{\text{eff}}$ nous permet d'écrire θ sous la forme :

$$\theta = e V_I \nu_p^{\text{eff}} (1 + \chi)\tag{IV-21}$$

Nous notons θ_I la puissance $e V_I \nu_p^{\text{eff}}$, nécessaire à l'ionisation. En supposant que χ varie lentement avec la pression, et est pratiquement constant le long d'une décharge, nous espérons pouvoir déduire de θ_I , du moins qualitativement, les variations de θ .

Quelles que soient les conditions de décharge, θ_I s'écrit sous la forme :

$$\theta_I = e V_I (\nu_a + \nu_D)\tag{IV-22}$$

θ_I dépend a priori de a , de T_0 , de T_e , de p et de n_e .

Nous allons étudier successivement les variations de θ_I avec :

- la densité électronique, à p fixée
- la pression.

Variation de θ_I avec n_e

L'expression de θ_I devient :

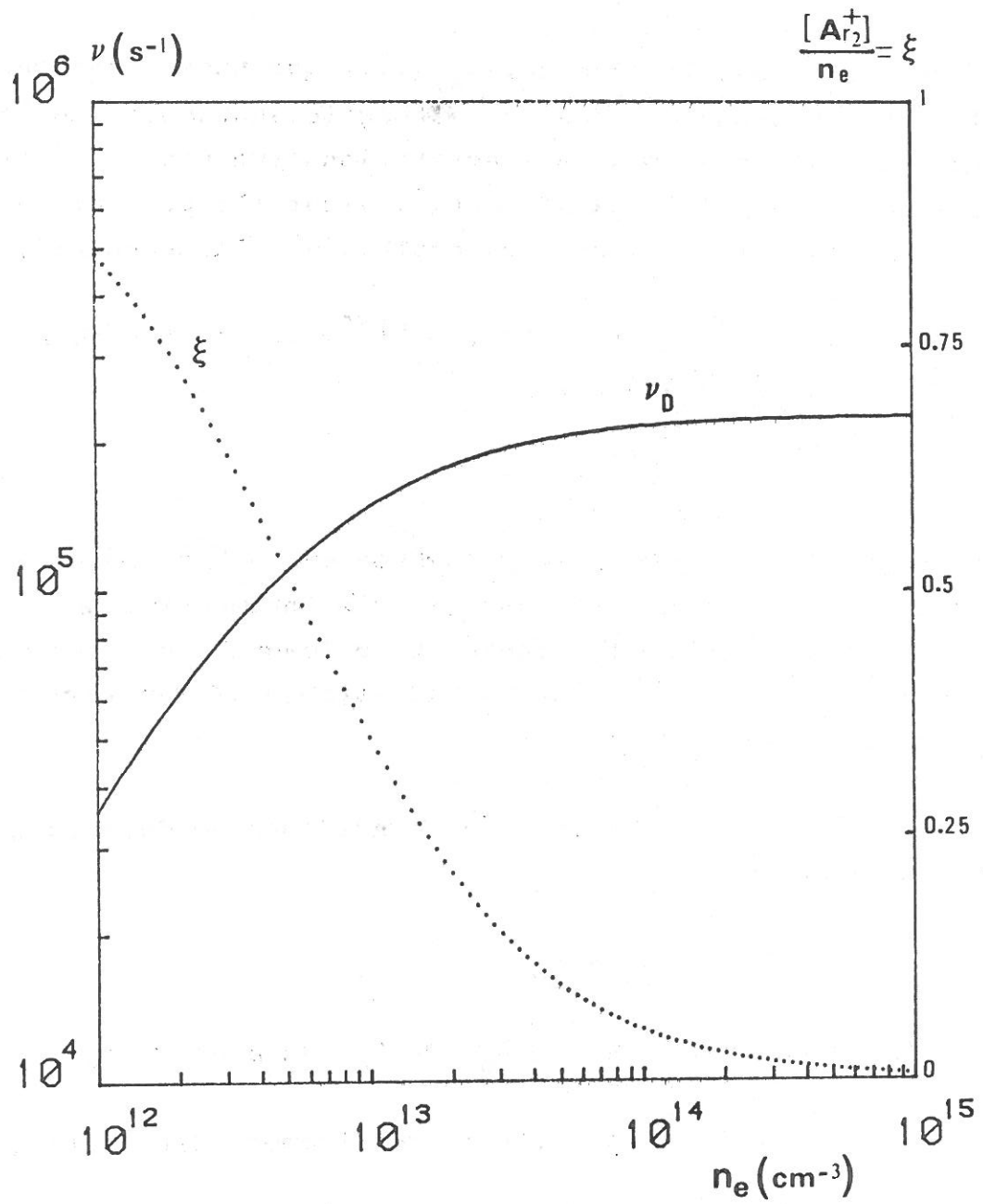


Figure IV-6 : Evolution de ν_D et de ξ en fonction de la densité électronique.

$P = 100 \text{ Torr}$, $T_0 = 1000 \text{ K}$, $T_e = 10 \text{ 000 K}$.

- à basse pression : $v_a \gg v_D$, $\theta_I \approx eV_I v_a$
- à moyenne pression : $v_a \approx v_D$, $\theta_I = eV_I (v_a + v_D)$
- à haute pression : $v_a \ll v_D$, $\theta_I \approx eV_I v_D$.

Nous avons vu que v_a est indépendante de n_e . Nous nous intéressons maintenant aux variations de v_D avec la densité électronique, pour des pressions supérieures à 20 Torr.

D'après les expressions de v_D et de ξ :

$$v_D = \frac{9.6 \cdot 10^{-7} \cdot f(T_o, T_e) \cdot n_e}{1 + 4.2 \cdot 10^{-14} n_e \frac{T_o^2}{p^2} f(T_o, T_e)} \quad (\text{IV-17})$$

$$f(T_o, T_e) = (1 - \exp(-\frac{630}{T_o})) (\frac{T_e}{300})^{-0.67}$$

$$\xi = 1 (1 + 4.2 \cdot 10^{-14} n_e \frac{T_o^2}{p^2} f(T_o, T_e)) \quad (\text{IV-16})$$

on voit que :

- aux faibles densités électroniques v_D est proportionnelle à n_e et ξ tend vers 1. Dans ces conditions la vitesse de création des ions Ar_2^+ est bien supérieure à leur vitesse de disparition ;
- aux fortes densités électroniques v_D tend vers une limite, indépendante de n_e et de T_e :

$$v_D \rightarrow 2.3 \cdot 10^7 p^2 / T_o^2 = 1.8 \cdot 10^{-31} n_o^2 \quad (\text{IV-23})$$

Les ions Ar_2^+ sont détruits au fur et à mesure de leur création.

A-N : Entre 20 Torr et 760 Torr nous choisissons les valeurs "réalistes" suivantes :

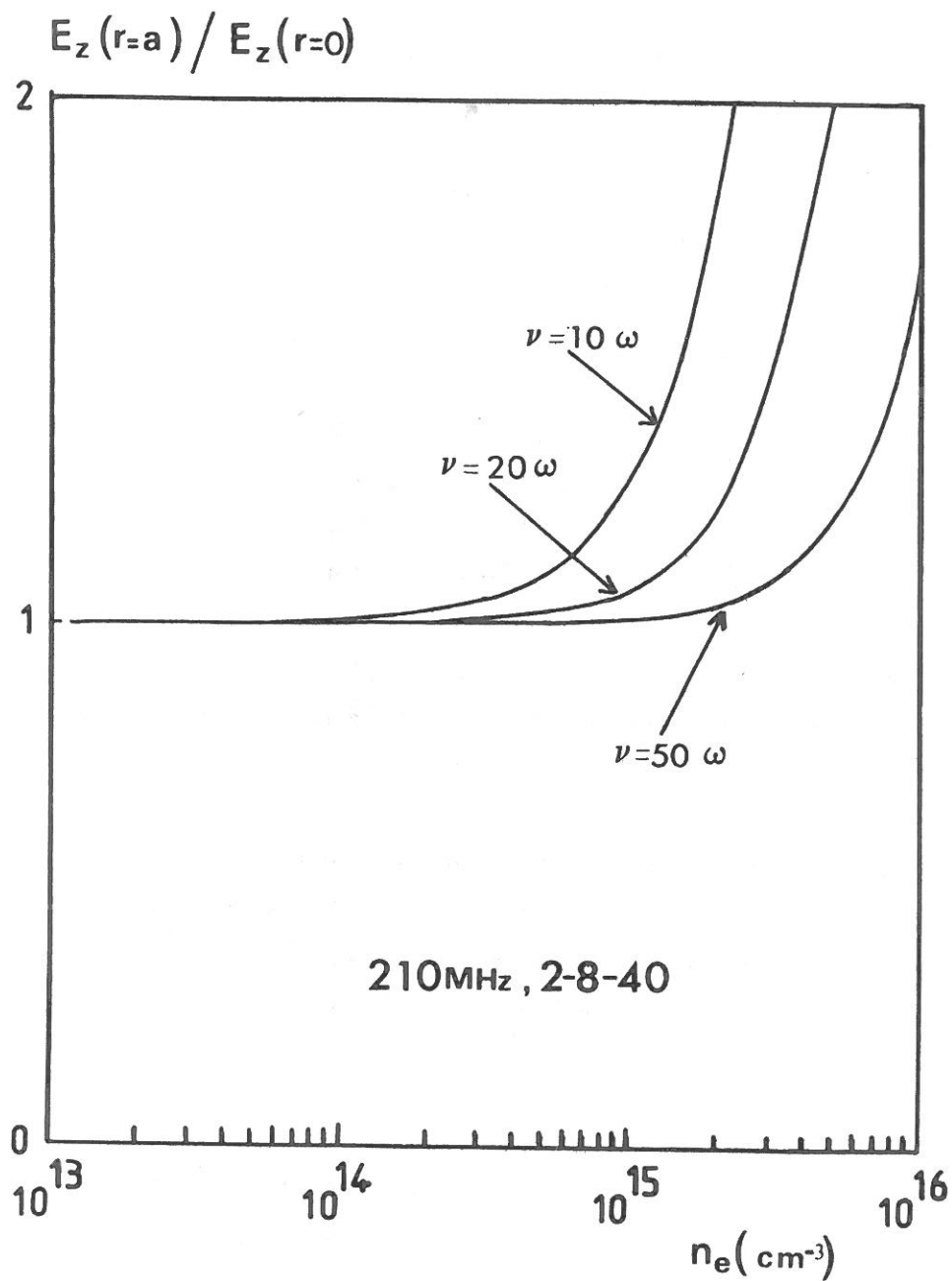


Figure IV-8 : Pénétration du champ électromagnétique en fonction de la densité électronique.

- à basse pression : $v_a \gg v_D$, $\theta_I \approx eV_I v_a$
- à moyenne pression : $v_a \approx v_D$, $\theta_I = eV_I (v_a + v_D)$
- à haute pression : $v_a \ll v_D$, $\theta_I \approx eV_I v_D$.

Nous avons vu que v_a est indépendante de n_e . Nous nous intéressons maintenant aux variations de v_D avec la densité électronique, pour des pressions supérieures à 20 Torr.

D'après les expressions de v_D et de ξ :

$$v_D = \frac{9.6 \cdot 10^{-7} \cdot f(T_o, T_e) \cdot n_e}{1 + 4.2 \cdot 10^{-14} n_e \frac{T_o^2}{p^2} f(T_o, T_e)} \quad (\text{IV-17})$$

$$f(T_o, T_e) = (1 - \exp(-\frac{630}{T_o})) (\frac{T_e}{300})^{-0.67}$$

$$\xi = 1 (1 + 4.2 \cdot 10^{-14} n_e \frac{T_o^2}{p^2} f(T_o, T_e)) \quad (\text{IV-16})$$

on voit que :

- aux faibles densités électroniques v_D est proportionnelle à n_e et ξ tend vers 1. Dans ces conditions la vitesse de création des ions Ar_2^+ est bien supérieure à leur vitesse de disparition ;
- aux fortes densités électroniques v_D tend vers une limite, indépendante de n_e et de T_e :

$$v_D \rightarrow 2.3 \cdot 10^7 p^2 / T_o^2 = 1.8 \cdot 10^{-31} n_o^2 \quad (\text{IV-23})$$

Les ions Ar_2^+ sont détruits au fur et à mesure de leur création.

A-N : Entre 20 Torr et 760 Torr nous choisissons les valeurs "réalistes" suivantes :

$$T_o = 1000 \text{ K et } T_e = 10^4 \text{ K.}$$

Dans ces conditions, le critère pour que v_D soit indépendante de n_e s'écrit :

$$n_e \gg 2.4 \cdot 10^{13} p^2 / T_o^2 f(T_o, T_e).$$

On vérifie que ce critère est vérifié sur les décharges étudiées. A titre d'exemple nous avons tracé, sur la figure IV-6, les variations de v_D et de ξ avec n_e pour $p = 100$ Torr. A 100 Torr la densité électronique, mesurée expérimentalement, varie de 10^{13} à $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, v_D est indépendante de n_e pour cette gamme de densités électroniques.

Nous en déduisons que v_D et donc θ_I sont constantes le long d'une colonne de plasma, quelle que soit la pression.

Si l'on suppose que χ varie peu le long de la décharge ($T_e \approx \text{cte}$, $n_o \approx \text{cte}$) on trouve que $\theta = (1+\chi)\theta_I$ varie peu avec z , résultat obtenu expérimentalement (cf. IV-A-1c et figure IV-1).

Variation de θ_I avec p :

Après avoir montré que θ_I est une caractéristique d'une décharge nous pouvons étudier les variations de θ_I avec la pression (sachant que $eV_I = 2.54 \cdot 10^{-18} \text{ J}$).

D'après les expressions (IV-11) et (IV-23), θ_I (en W) s'écrit, en fonction de p , de T_o , de T_e et de a :

$$\theta_I = 2.2 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T_o (T_o + T_e)}{pa^2} + 5.8 \cdot 10^{-11} \frac{p^2}{T_o^2} \quad (\text{IV-24})$$

A-N : Nous traçons pour $T_o = 1000 \text{ K}$, $T_e = 10^4 \text{ K}$ et $a = 1 \text{ mm}$, les variations de θ_I sous la forme :

$$\theta_I (p) = 5.94 \cdot 10^{-12}/p + 5.8 \cdot 10^{-17} p^2$$

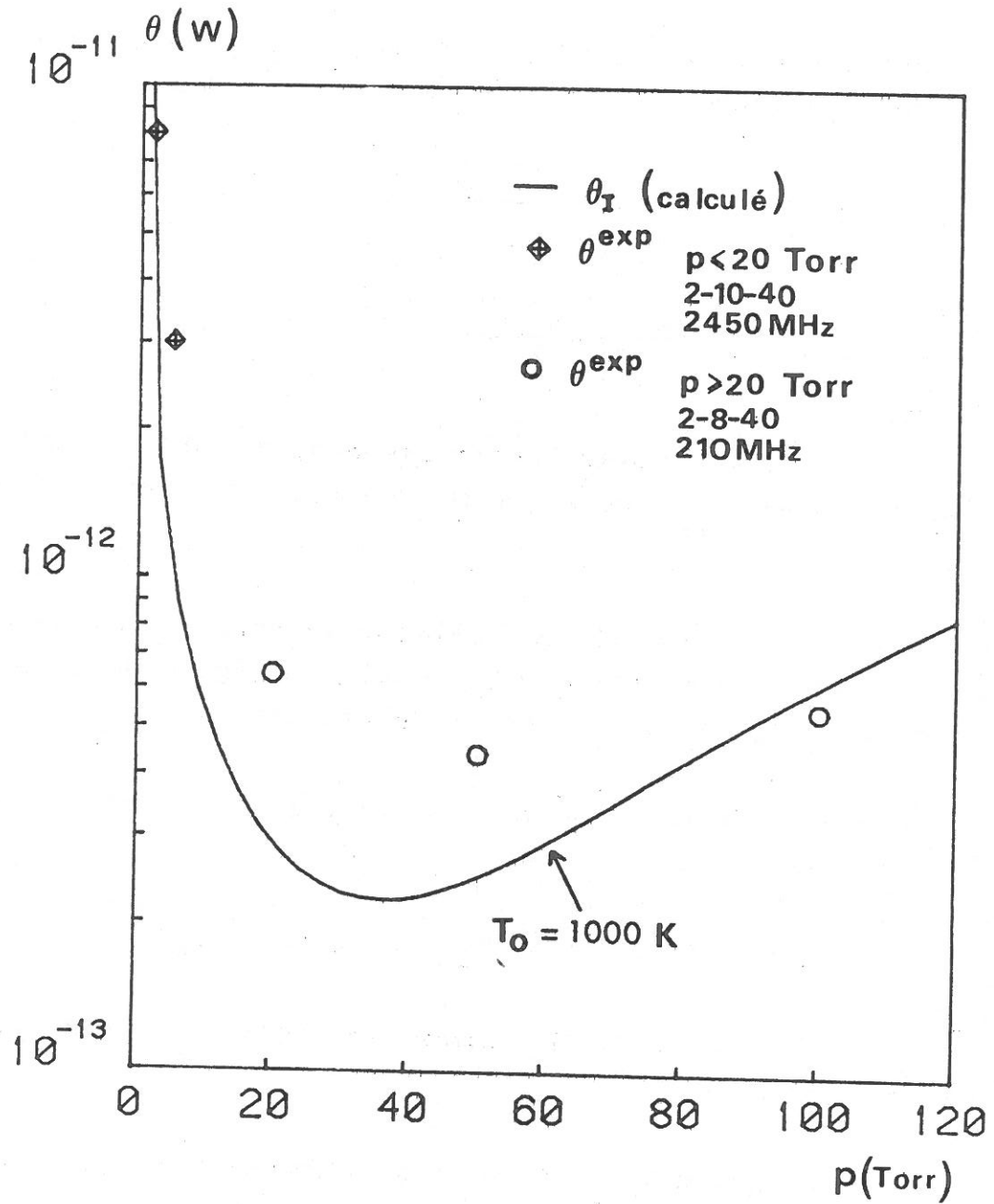


Figure IV-7 : Evolution de θ_I et de θ^{exp} avec la pression ($T_e = 10^4 \text{ K}$).

θ_I présente un minimum pour une pression p de l'ordre de 50 Torr.

Nous nous intéressons maintenant aux limites à basse et haute pressions.

. *basse pression* : $\theta_I (p) = eV_I v_a (p)$. θ_I peut se mettre sous la forme :

$$\theta_I = 0.1 \frac{T_e (1+T_o/T_e)}{n_o a^2}$$

ou :

$$\frac{\theta_I}{n_o} = 0.1 \frac{T_e (1+T_o/T_e)}{(n_o a)^2}$$

De plus, à très basse pression, quand l'ionisation est principalement directe, on montre que χ est de l'ordre de 1 ([1]), soit $\theta = 2 \theta_I$.

On retrouve alors, qualitativement, la loi de similitude du modèle de Ferreira $\theta/n_o (n_o a)$ (en régime de diffusion ambipolaire, T_e est une fonction du produit pa).

. *haute pression* : $\theta_I (p) = eV_I v_D (p)$. θ_I peut se mettre sous la forme :

$$\theta_I = 5.8 \cdot 10^{-11} p^2/T_o^2 = 5.2 \cdot 10^{-49} n_o^2$$

Ainsi θ_I apparaît comme une fonction du carré de la densité de neutres.

L'expression $\theta = \theta_I (1+\chi)$ dépend de la variation de χ avec la pression, variation que nous ne pouvons évaluer, mais qui, a priori, est bien moins rapide que celle de θ_I avec la pression. Nous concluons simplement que θ doit être une fonction croissante de la pression et nous essaierons, dans le chapitre suivant, de mesurer θ à plus haute pression et de la comparer à θ_I , obtenue par cette approche très simplifiée du bilan énergétique de la décharge.

C - Caractérisation des décharges haute-pression

Après l'étude des plasmas à moyenne pression, nous nous intéressons maintenant aux plasmas d'argon créés à haute pression ($200 \text{ Torr} \leq p \leq 760 \text{ Torr}$), d'abord en relation avec l'étude réalisée précédemment, puis dans l'objectif de l'utilisation de telles décharges pour l'analyse chimique par spectrométrie d'émission.

A partir de 200 Torr, seules les décharges créées à 210 MHz dans un tube 2-8-40 ou 1.3-10-40 ont été étudiées. En effet, le plasma devient un mince filament, sur lequel les diagnostics de phase ne peuvent plus être interprétés. Seuls les diagnostics spectroscopiques seront employés.

Nous nous intéresserons tout d'abord au phénomène de pincement du plasma, puis nous développerons les résultats relatifs aux décharges créées à la pression atmosphérique et enfin nous examinerons les divers processus susceptibles d'exciter un échantillon injecté dans la décharge.

1 - Pincement du plasma

Le phénomène de striction du plasma apparaît, dans un tube de rayon a , à partir d'une pression d'autant plus faible que a est grand. Puis, dans un tube donné, lorsqu'on augmente la pression le rayon du plasma diminue [35].

Nous présenterons tout d'abord une étude expérimentale de ce phénomène, puis nous essaierons de dégager les processus physiques qui en sont la cause.

a) Etude expérimentale

L'étude expérimentale du pincement a fait l'objet de nombreux travaux, [34], [35]. Le rayon du plasma, a_p , a été mesuré par photos ([34], [35]) et ces études montrent, qu'à une pression p donnée, a_p est d'autant plus grand que :

- a est grand [35]
- la puissance fournie est importante [34]
- la fréquence excitatrice est élevée [34].

Des photos, prises sur une décharge créée à la pression atmosphérique, à 210 MHz, dans un 2-8-40, montrent que le rayon du plasma décroît du gap vers la fin de la décharge. On vérifie ainsi que le rayon du plasma est une fonction croissante de la puissance fournie (qui décroît du gap à la fin du plasma).

Expérimentalement, on observe, en augmentant la pression, de curieux résultats quant au diagnostic de la densité électronique : alors que la densité électronique, déduite de l'élargissement de H_β croît avec la pression, n_e déduite de la courbe de phase, décroît légèrement avec la pression.

Le diagnostic de n_e à partir de l'élargissement Stark de H_β ne fait aucune hypothèse sur le volume occupé par le plasma. Par contre, le diagnostic de n_e à partir d'une courbe de phase repose sur les caractéristiques de propagation de l'onde, dépendant très fortement du rayon et de la nature des différents milieux où l'onde se propage. En effet les solutions de l'équation de dispersion dans une décharge pincée (structure à quatre milieux : plasma (de rayon a_p , argon neutre (entre a_p et a), quartz et air), sont, a priori, différentes de celles obtenues pour un plasma remplissant le tube.

Nous avons étudié, de façon détaillée, l'influence du pincement du plasma sur le dépouillement d'une courbe de phase (cf. Annexe C). Cette étude montre qu'en dépouillant une courbe de phase, enregistrée sur un plasma de rayon a_p ($a_p < a$), avec la solution de l'équation de dispersion obtenue pour $a_p = a$, on sous-estime la densité électronique. Ceci nous permet d'expliquer la divergence observée entre $n_e^{H_\beta}$ et n_e^{phase} .

Réciproquement, on peut déduire la pression pour laquelle le plasma se pince, de la divergence de $n_e^{H\beta}$ et de n_e^{phase} . Ainsi, nous avons trouvé que le plasma se pince :

- entre 50 Torr et 100 Torr dans le 3.5-8-40
- entre 100 Torr et 200 Torr dans le 2-8-40.

Nous cherchons maintenant à établir les causes de cette striction du plasma.

b) Interprétation physique

Les premières études de pincement de décharge ont été réalisées sur des colonnes positives [29]. Il apparaît dans des conditions de pression et de diamètre similaires à celles observées sur les décharges créées par onde de surface. Néanmoins, les interprétations données reposent sur la concentration du courant au centre de la décharge, et ne sont donc pas, a priori, applicables aux décharges créées par onde de surface.

Dans un premier temps, nous examinerons si le pincement résulte d'une non-pénétration de l'onde au coeur du plasma, puis nous envisagerons une interprétation du pincement similaire à celle proposée pour la colonne positive.

Pénétration du champ électromagnétique

Nous étudions, dans un tube 2-8-40 à 210 MHz, la répartition radiale du champ électromagnétique. Nous avons vu, au chapitre I, que la composante E_z est dominante dans le plasma. Nous avons tracé, sur la figure IV-8, le rapport $E_z(r=a)/E_z(r=0)$ en fonction de la densité électronique pour différentes valeurs de ν , correspondant à des pressions de 50 à 760 Torr.

Entre 50 et 760 Torr, la densité électronique, déterminée expérimentalement, varie de 10^{14} à 10^{15} cm^{-3} . Quelle que soit la pression, le champ électrique est pratiquement

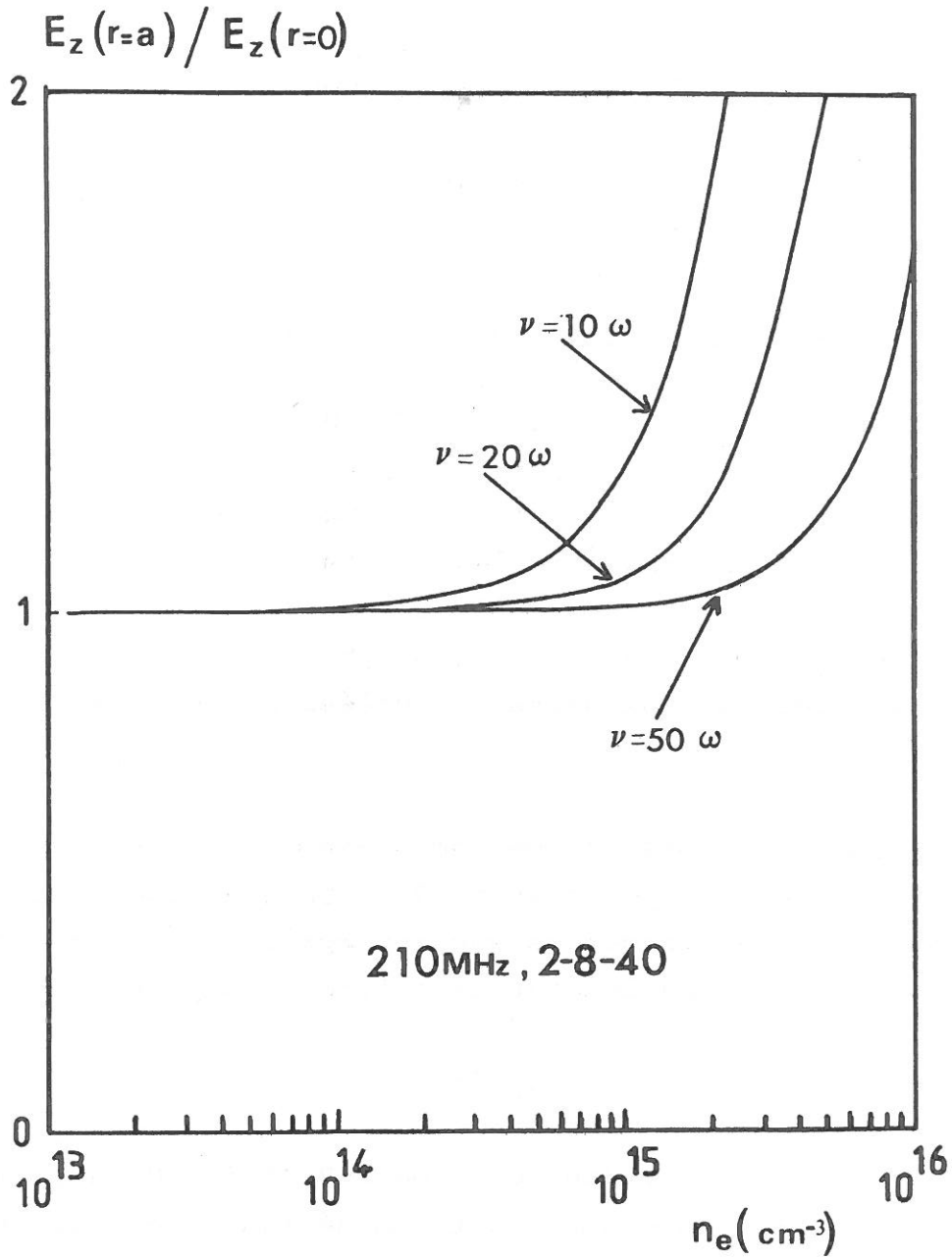


Figure IV-8 : Pénétration du champ électromagnétique en fonction de la densité électronique.

homogène radialement.

Le pincement ne résulte donc pas d'un effet de peau, le champ électrique pénètre parfaitement dans le plasma. Nous examinons maintenant une interprétation proche de celle donnée dans les colonnes positives.

Recombinaison en volume

Nous avons vu, au paragraphe IV-B-2, que la recombinaison en volume devient le processus dominant de perte des électrons vers 50 Torr (tube 2-8-40). Ceci signifie qu'un électron, créé au centre de la décharge, sera détruit par recombinaison (dissociative de Ar_2^+) avant d'atteindre la paroi du tube. Le rayon du plasma est alors déterminé par la zone d'ionisation.

Le pincement, dans une colonne positive où le taux de recombinaison en volume est important, est généralement attribué au développement d'une instabilité due au gradient de température entre le centre de la décharge et les parois : ce gradient de température a pour effet de concentrer le courant au centre de la décharge, ceci ayant alors pour effet d'augmenter le gradient de température...

Dans une décharge créée par onde de surface, le gradient radial de température ([36]) doit, de même, conduire à concentrer l'ionisation au centre de la décharge.

2 - Plasmas à la pression atmosphérique

Les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique sont généralement utilisés à la fréquence industrielle de 2450 MHz, et ont fait l'objet de différentes études spectroscopiques [25], [34], [36]. Néanmoins, nous avons étudié les décharges créées à 210 MHz, qui présentent l'avantage d'être, pour une puissance donnée, plus longues que celles créées à 2450 MHz (cf. chapitre II- p.39) ; les mesures de phases sont donc plus faciles à mettre en oeuvre. La densité électronique est moins

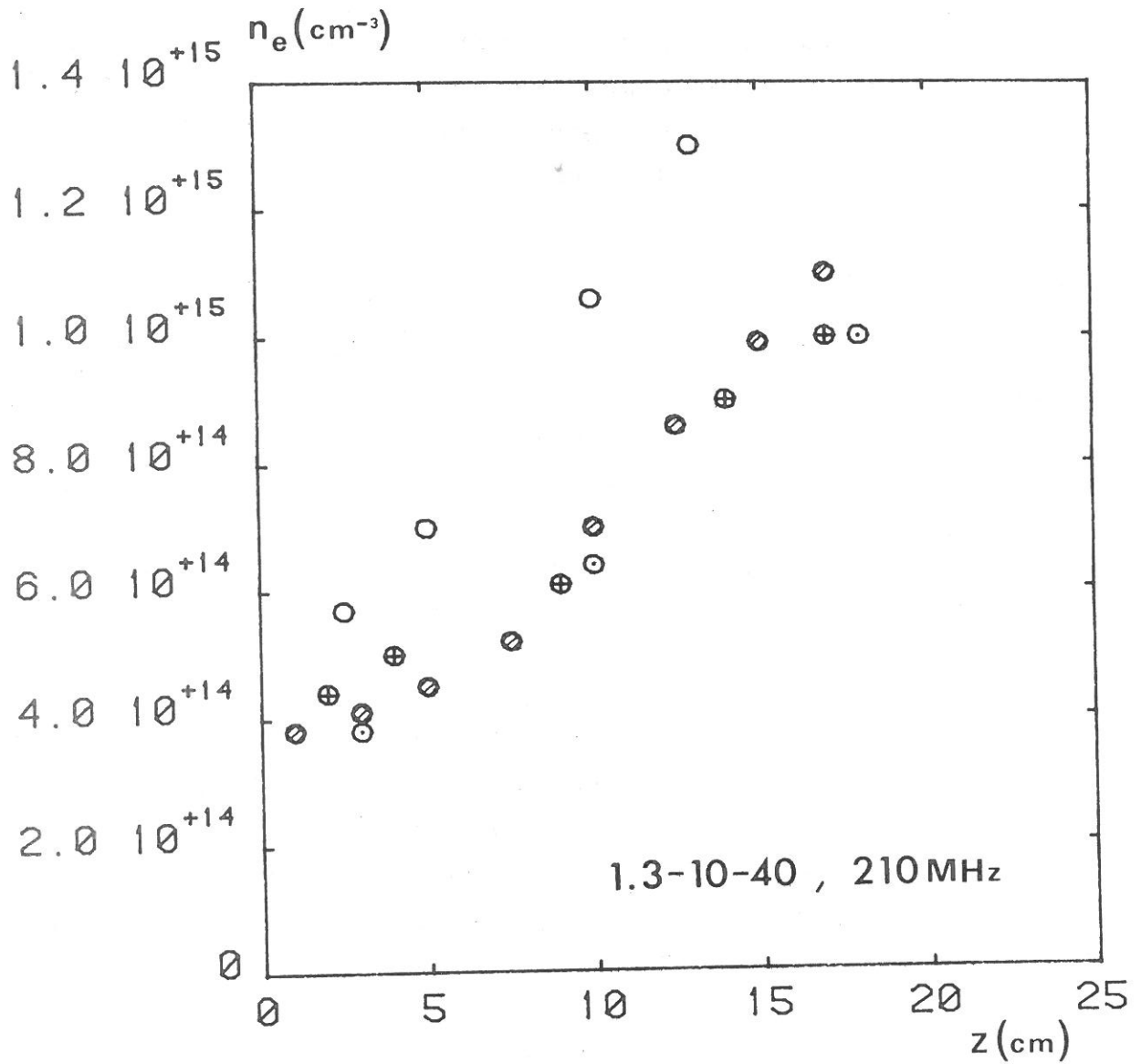


Figure IV-9 : Profil longitudinal de densité électronique à la pression atmosphérique pour différents flux:

- 0.25 l/mn
- ⊕ 0.5 l/mn
- ⊘ 1 l/mn
- ⊙ 2 l/mn

élevée à 210 MHz qu'à 2450 MHz (cf. figures II-7 et II-9). Néanmoins, à haute pression, les caractéristiques de la décharge (longueur, températures, densités) pour une puissance donnée, dépendent assez peu de la fréquence excitatrice [34]. Par la suite, nous pourrons donc comparer nos résultats avec ceux obtenus à 2450 MHz.

Nous présentons nos résultats expérimentaux à 210 MHz puis nous chercherons à tester la validité du modèle présenté dans la partie IV-B.

Résultats expérimentaux

Nous avons étudié des décharges d'argon en flux à la pression atmosphérique, créées à 210 MHz dans un tube 1.3-10-40 dans les conditions suivantes :

- flux de 0.1 à 3 ℓ/mn
- puissance couplée au plasma de 20 à 250 W.

Pour une puissance donnée, la décharge est d'autant plus longue que le flux est important. On obtient, par exemple, pour une puissance de 250 W les longueurs suivantes (L) en fonction du flux :

flux (ℓ/mn)	0.1	0.2	0.5	1.2	2
L (cm)	12	15	18	19.5	21

Sur les décharges à haute pression notre seul diagnostic a été de déduire la densité électronique de l'élargissement de H_β . La figure IV-9 présente les profils longitudinaux de densité obtenus en fonction du flux d'argon : la densité électronique est plus élevée à faible flux mais devient pratiquement indépendante du flux à partir de 0.5 ℓ/mn d'argon.

Les densités obtenues sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Brake et al [25], valeurs déduites du profil de H_{β} intégré sur toute la longueur de la décharge, créée à 2450 MHz.

Evaluation de θ

A partir du profil longitudinal de densité électronique, on peut calculer une valeur moyenne de θ :

$$\bar{\theta} = \frac{P_{\text{abs}}(z, \Delta z)}{\int_0^L n_e^{H_{\beta}}(z) \cdot S_p(z) dz}$$

où S_p désigne la section du plasma à l'abscisse z : $S_p = \pi a_p^2$

D'après les mesures du rayon du plasma effectuées par Rogers [34], on peut estimer que, pour $a = 0.65$ mm, a_p est de l'ordre de 0.4 mm.

On peut alors calculer un ordre de grandeur de $\bar{\theta}^{\text{exp}}$ en considérant les cas extrêmes possibles selon les incertitudes sur a_p et sur le rapport $n_e^{H_{\beta}}/\langle n_e \rangle$. Nous présentons les valeurs de $\bar{\theta}^{\text{exp}}$ (en W) sous forme de tableau :

$n_e^{H_{\beta}}/\langle n_e \rangle$ \ a_p (mm)	0.2	0.4	0.6
1	$7 \cdot 10^{-12}$	$1.8 \cdot 10^{-12}$	$8 \cdot 10^{-13}$
2	$1.4 \cdot 10^{-11}$	$3.6 \cdot 10^{-12}$	$1.6 \cdot 10^{-12}$

D'autre part, les mesures spectrométriques réalisées par Moussounda et al [36] sur une décharge créée par onde de surface à 2450 MHz, donnent les températures suivantes :

$$T_o \approx 2000 \text{ K}$$

$$T_e \approx 5000 \text{ K}$$

A partir de ces valeurs, on calcule θ_I (cf. IV-B p126)
 $\theta_I = 8 \cdot 10^{-12} \text{ W.}$

Malgré l'importante incertitude sur $\bar{\theta}^{\text{exp}}$, la valeur de θ_I (inférieure à θ par définition $\theta = \theta_I (1+\chi), \chi > 0$) apparaît surestimée par rapport à sa valeur réelle dans la décharge. θ croît avec la pression, mais moins rapidement que ne le prévoit le calcul de θ_I ($\theta_I \propto n_o^2$).

Ainsi, le modèle ne décrit que qualitativement les variations de θ avec la pression. Une première amélioration consisterait à introduire dans le modèle la molécule Ar_2^* , jouant, a priori, un rôle non négligeable dans la formation de Ar_2^+ ... ainsi que les atomes métastables d'argon jouant, eux aussi, un rôle important dans la décharge.

3 - Processus d'excitation

Nous nous intéressons aux diverses réactions que peut subir un atome X, introduit dans une décharge d'argon.

X peut être excité et ionisé par :

- Collisions électroniques :



pouvant être suivies de :



- Transferts d'excitation :

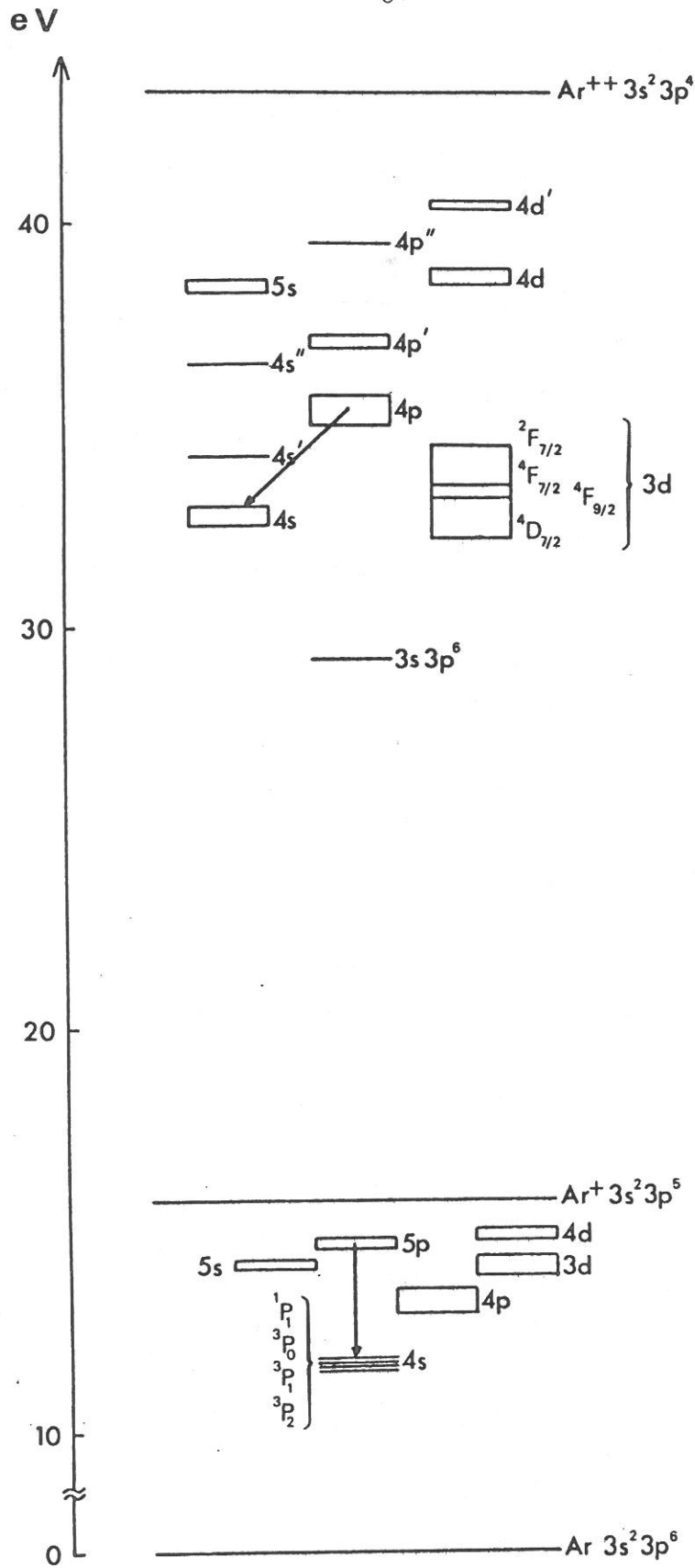
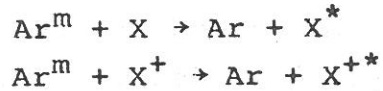
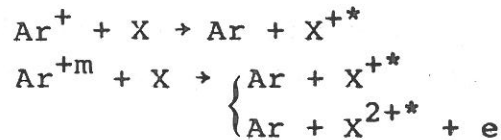


Figure IV-10 : Diagramme des niveaux d'énergie de l'argon.



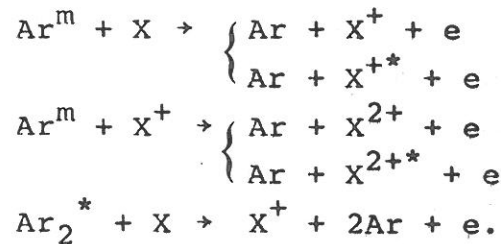
Ar^m désigne les niveaux métastables de $\text{Ar } ^3\text{P}_2$ et $^3\text{P}_0$, d'énergie 11 eV au dessus du fondamental de Ar (cf. figure IV-10).

- Transferts de charge :



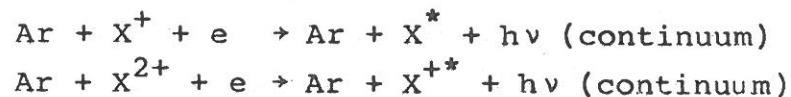
Ar^{+m} désigne les niveaux métastables $^4\text{D}_{7/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{F}_{7/2}$ de Ar^+ , d'énergies comprises entre 32 et 34 eV au dessus du fondamental de Ar.

- Ionisation penning :

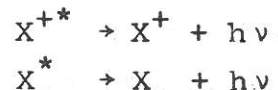


Ces réactions sont ensuite suivies des désexcitations suivantes :

- Recombinaison :



- Désexcitations radiatives :



Les réactions principales dépendent bien sûr des densités de Ar^+ , de Ar^m , de Ar_2^* , de la densité électronique, des températures du gaz et des électrons, ainsi que de la nature de X.

Ainsi les processus d'excitations mis en jeu sont-ils, a priori, différents selon le type de plasma envisagé, et selon la pression.

L'étude des réactions dominantes a été réalisée dans les plasmas induits par haute fréquence [37], et dans les plasmas micro-ondes [45].

Dans les décharges micro-ondes à haute pression, les principaux processus d'ionisation, d'excitation et de désexcitation d'un échantillon X proposés sont les suivants [45] :

- ionisation penning par les atomes métastables d'argon : $\text{Ar}^m + \text{X} \rightarrow \text{Ar} + \text{X}^{+*} + e \dots$

- recombinaison de X^+ par les électrons lents : $\text{X}^+ + e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar} + \text{X}^* + h\nu$.

- désexcitation radiative de X^* .

L'excitation paraît alors d'autant plus importante que la densité de métastables est élevée.

Des mesures de densités de métastable $^3\text{P}_2$ dans une décharge créée par onde de surface (2450 MHz), dans un tube de 5 mm de diamètre, entre 20 et 300 Torr, ont conduit à des densités de l'ordre $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, semblant saturer à partir de 100 Torr. Des valeurs similaires ont été obtenues par Moussounda et al [36] à la pression atmosphérique.

Il apparaît donc difficile de prévoir quelle sera la pression optimale d'excitation pour un échantillon X.

D - Conclusion

En conclusion, nous avons pu caractériser les décharges à moyenne et haute pressions et comprendre la transition entre les régimes à basse et haute pressions : on note que la puissance nécessaire au maintien d'une paire électron-ion est minimale vers 50 Torr.

De par la température électronique ($5000 \text{ K} < T_e < 10000 \text{ K}$), la température des neutres ($1000 \text{ K} < T_0 < 2000 \text{ K}$), la densité électronique ($10^{14} < n_e < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) et la densité de métastables ($10^{11} < [\text{Ar}^m] < 10^{12} \text{ cm}^{-3}$), les décharges d'argon créées par onde de surface à moyenne et haute pressions sont, a priori, de bonnes sources d'excitation pour l'analyse chimique par spectrométrie d'émission.

Nous présentons, dans le chapitre suivant, quelques utilisations de ces décharges à moyenne et haute pressions en analyse de gaz et de solutions.

CHAPITRE V

APPLICATION A L'ANALYSE CHIMIQUE

L'analyse chimique par spectrométrie d'émission d'un échantillon (gaz, liquide ou solide) consiste à observer les désexcitations radiatives de l'échantillon, auparavant porté à l'état d'atomes libres excités (et éventuellement ionisés) par une source d'excitation adéquate. Une telle analyse est qualitative (reconnaissance d'après le spectre d'émission) et quantitative (intensité des raies émises). Les sources d'excitation furent d'abord les flammes chimiques avant que les plasmas de gaz rares (inertes chimiquement) à la pression atmosphérique ne soient utilisés : en effet les décharges à la pression atmosphériques sont faciles à mettre en oeuvre (aucun dispositif de pompage) et leur température est suffisamment élevée pour volatiliser et exciter un échantillon.

Tout système d'analyse est caractérisé par le type de décharge utilisé. On considère généralement trois grandes familles (selon les fréquences et les modes de couplage utilisés):

- les plasmas en courant continu, DCP (Direct Current Plasmas) [38], dont un dispositif avec un plasma d'arc est commercialisé,

- les plasmas ICP (Inductive Coupled Plasmas) [37], [39], [40], créés à 12,27, 40 ou 68 MHz. De nombreux dispositifs d'analyse ICP sont commercialisés (notamment par Jobin-Yvon). Le plasma est créé dans une enceinte de quartz par un inducteur à plusieurs spires (entourant l'enceinte à plasma). Le fonctionnement de la décharge nécessite de fortes puissances (≥ 1 kW), la température des neutres est élevée (≥ 5000 K, [37]) et par conséquent de forts flux de gaz (de refroidissement) sont nécessaires (≈ 15 l/mn). L'argon est le plus souvent utilisé, de par sa facilité à s'ioniser et son faible prix de revient. La température élevée facilite la volatilisation d'un échantillon liquide ou solide. De plus ces décharges sont très stables

lors de l'injection d'un échantillon,

- les plasmas MIP (Microwave Induced Plasmas) [45], [46], plus récemment développés. Ils sont généralement créés à la fréquence industrielle de 2450 MHz :

- soit par cavité Beenakker [47], [48]
- soit par onde de surface (surfatron).

Les plasmas micro-ondes fonctionnent avec des puissances relativement faibles (≈ 100 W). Ils sont hors équilibre thermodynamique ($T_0 < 2500$ K, $T_e \approx 5000$ K, [36]), la température des neutres (plus faible qu'en ICP) permet le fonctionnement de la décharge avec de faibles flux (≤ 1 l/mn) mais rend difficile la volatilisation (si nécessaire) de l'échantillon dans le plasma. Néanmoins, les flux mis en jeu étant faibles, on peut utiliser l'hélium avec un prix de revient raisonnable : l'hélium a un potentiel d'ionisation élevé ($E_i = 24.6$ eV), très supérieur à celui de l'argon, permettant notamment d'exciter les halogènes : en effet, l'énergie du premier niveau excité d'un halogène est supérieure à l'énergie d'ionisation de l'argon, mais est inférieure à l'énergie d'ionisation de l'hélium.

Le type de décharge utilisé ne suffit pas à caractériser un dispositif d'analyse : la seconde caractéristique est la technique d'introduction de l'échantillon.

Un échantillon gazeux peut être introduit directement dans la décharge. Par contre les liquides ou solides doivent être introduits, soit sous forme de particules très fines, soit sous forme gazeuse, après vaporisation.

Nous avons effectué plusieurs expériences d'analyse avec une décharge d'argon créée par onde de surface : tout d'abord une analyse de gaz, impurités de méthane dans l'argon, puis une analyse de solutions métalliques, vaporisées par un four graphite avant d'être injectées dans la décharge.

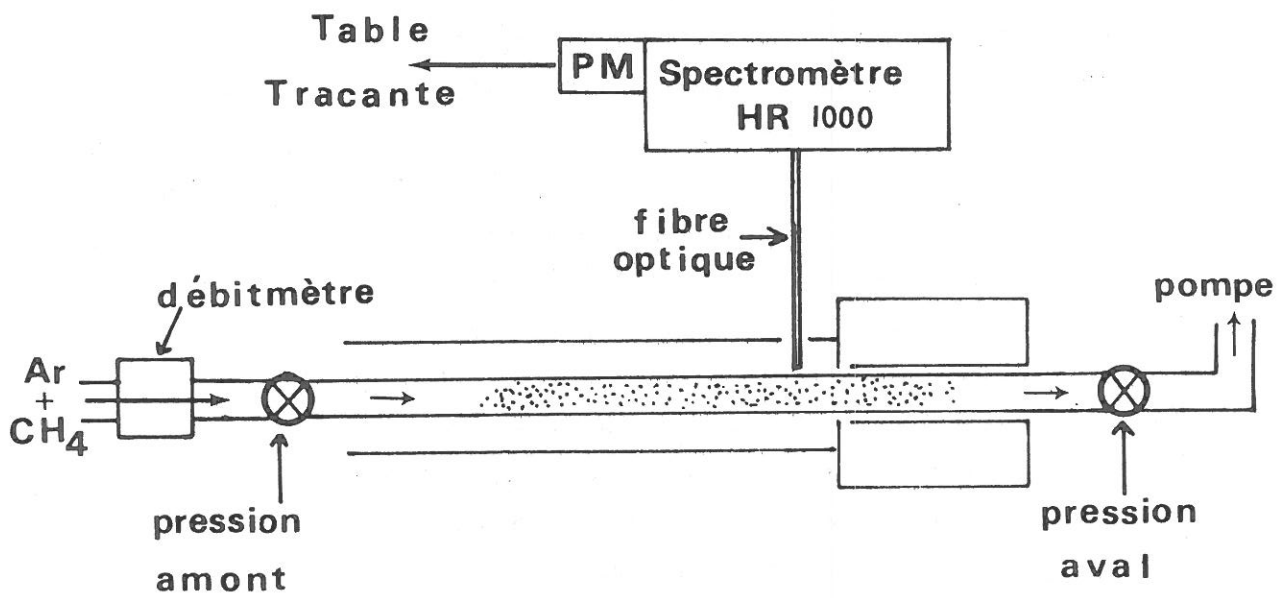


Figure V-1 : Schéma expérimental:analyse de gaz.

Nous présentons tout d'abord l'analyse de gaz, pour laquelle nous avons tout particulièrement étudié l'émission observée en fonction de la pression (20 Torr - 760 Torr). Puis nous nous intéresserons à l'analyse de liquides par une décharge d'argon créée par onde de surface à la pression atmosphérique ; nous comparerons les performances de ce dispositif à celles obtenues avec d'autres dispositifs, utilisant notamment un plasma ICP.

A - Analyse de gaz

L'analyse d'impuretés présentes dans un gaz est très facile à mettre en oeuvre : on crée, en flux, une décharge du gaz à analyser et une fibre optique prélève la lumière émise, soit en bout de plasma (lumière intégrée sur toute la longueur de la décharge), soit perpendiculairement à l'axe du plasma. Nous présentons nos conditions expérimentales puis les résultats obtenus, spectre de la décharge, performances à la pression atmosphérique et influence de la pression.

1 - Conditions expérimentales

Nous avons analysé des impuretés de méthane, CH_4 , présentes dans de l'argon. La décharge est créée en flux sur le mélange Ar- CH_4 , le flux étant dirigé du bout de la décharge vers l'excitateur afin de pouvoir observer l'émission dès que l'impureté pénètre dans le plasma (cf. figure V-1). Nous précisons nos diverses conditions expérimentales :

- *plasma* : . $f = 210 \text{ MHz}$, tube 3.5-8-40
 - . $20 \text{ Torr} \leq p \leq 760 \text{ Torr}$
 - . $5 \text{ W} \leq P_{\text{inc}} \leq 200 \text{ W}$
 - . $5 \text{ cm} \leq L \leq 20 \text{ cm}$
- *gaz* : Ar + CH_4 : $1 \text{ ppm} \leq [\text{CH}_4] \leq 20 \text{ ppm}$
- *flux* : $0.1 \text{ l/mn} \leq \text{flux} \leq 2 \text{ l/mn}$
- *étude spectroscopique* :
 - . fibre perpendiculaire à la décharge, placée à 2 cm de l'excitateur (cf. figure V-1)
 - . spectromètre JY HR1000, fentes ouvertes à $100 \mu\text{m}$.

On crée ainsi une décharge d'argon (+ CH₄) en régime stationnaire sur laquelle on peut aisément enregistrer un spectre.

2 - Spectre de la décharge

Quelle que soit la pression, le spectre de la décharge présente, entre 360 nm et 500 nm, outre les raies d'argon :

- les bandes moléculaires de CH : systèmes B²Σ-X²Π (tête de bande (0,0) à 388.9 nm) et A²Δ-X²Π (tête de bande (0,0) à 431.4 nm) (cf. figure V-2).

- les bandes moléculaires de C₂ : système ³AΠ_g-X³Π_u (têtes de bande (0,0) à 516.5 nm, (1,1) à 512.9 nm, (1,0) à 473.7 nm, (2,1) à 471.5 nm, (3,2) à 469.8 nm, (4,3) à 468.5 nm et (6,5) à 468 nm) (cf. figure V-3).

- les bandes moléculaires de CN : système B²Σ-X²Σ (têtes de bande (0,0) à 388.3 nm, (1,1) à 387.1 nm, (2,2) à 386.2 nm et (3,3) à 385.5 nm) (cf. figure V-4). On vérifie qu'en l'absence de CH₄, ces bandes n'apparaissent pas.

- les raies de l'hydrogène, peu intenses par rapport aux bandes moléculaires.

L'étude du spectre en différentes positions le long de la décharge montre que le méthane est cassé dès son contact avec le plasma : on observe une bande de CH très intense en bout de plasma. CN et C₂ sont formés ensuite.

Le spectre enregistré est stable dans le temps. De plus les intensités sont parfaitement reproductibles, d'une analyse à l'autre, en se replaçant dans les mêmes conditions (i.e., P_{inc}, P_{amont}, P_{aval}, flux).

Par la suite nous mesurerons les intensités des têtes de bande de CH (431.4 nm), de C₂ (473.7 nm) et de CN (388.3 nm); l'incertitude relative ΔI/I étant estimée à 10 %.

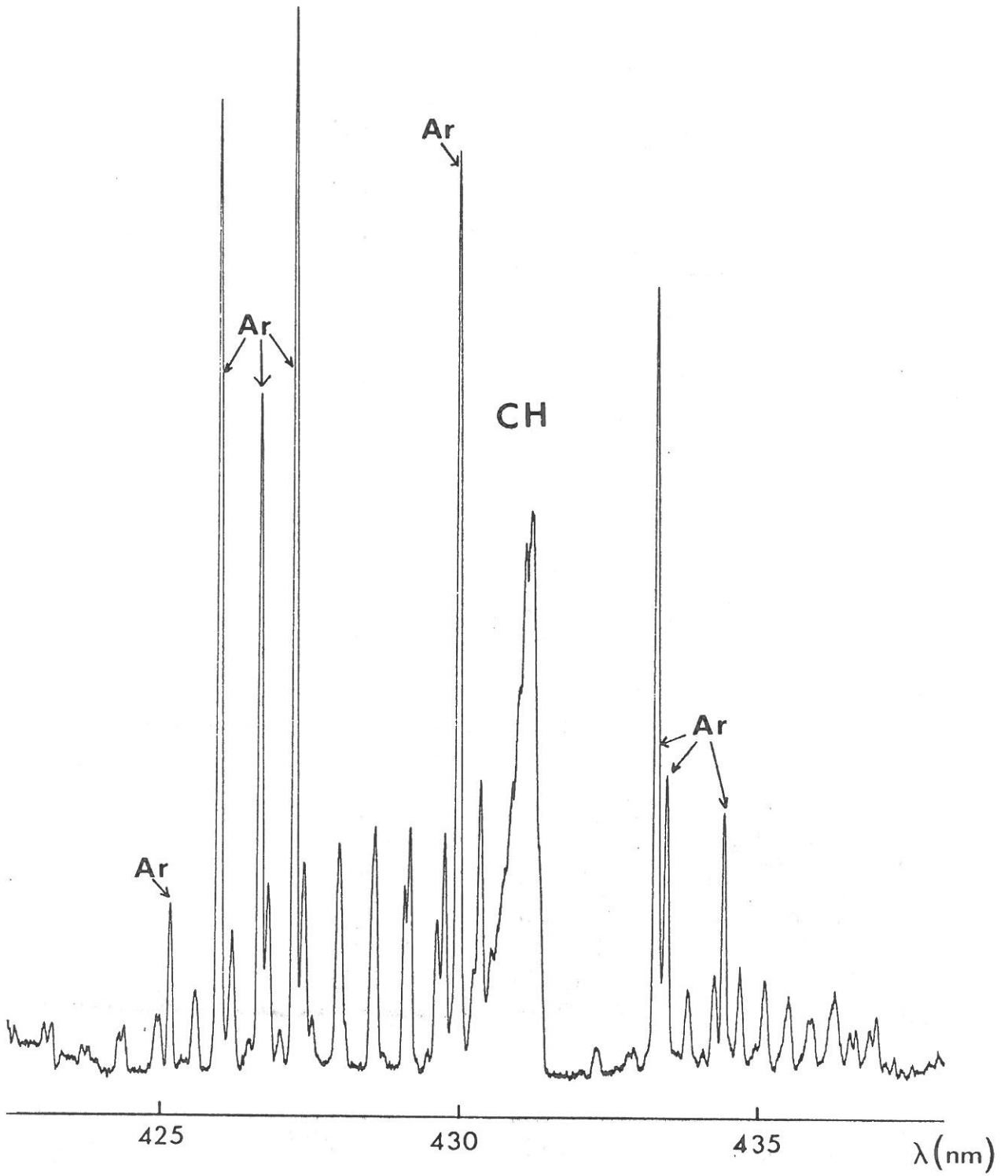


Figure V-2 : Spectre de CH

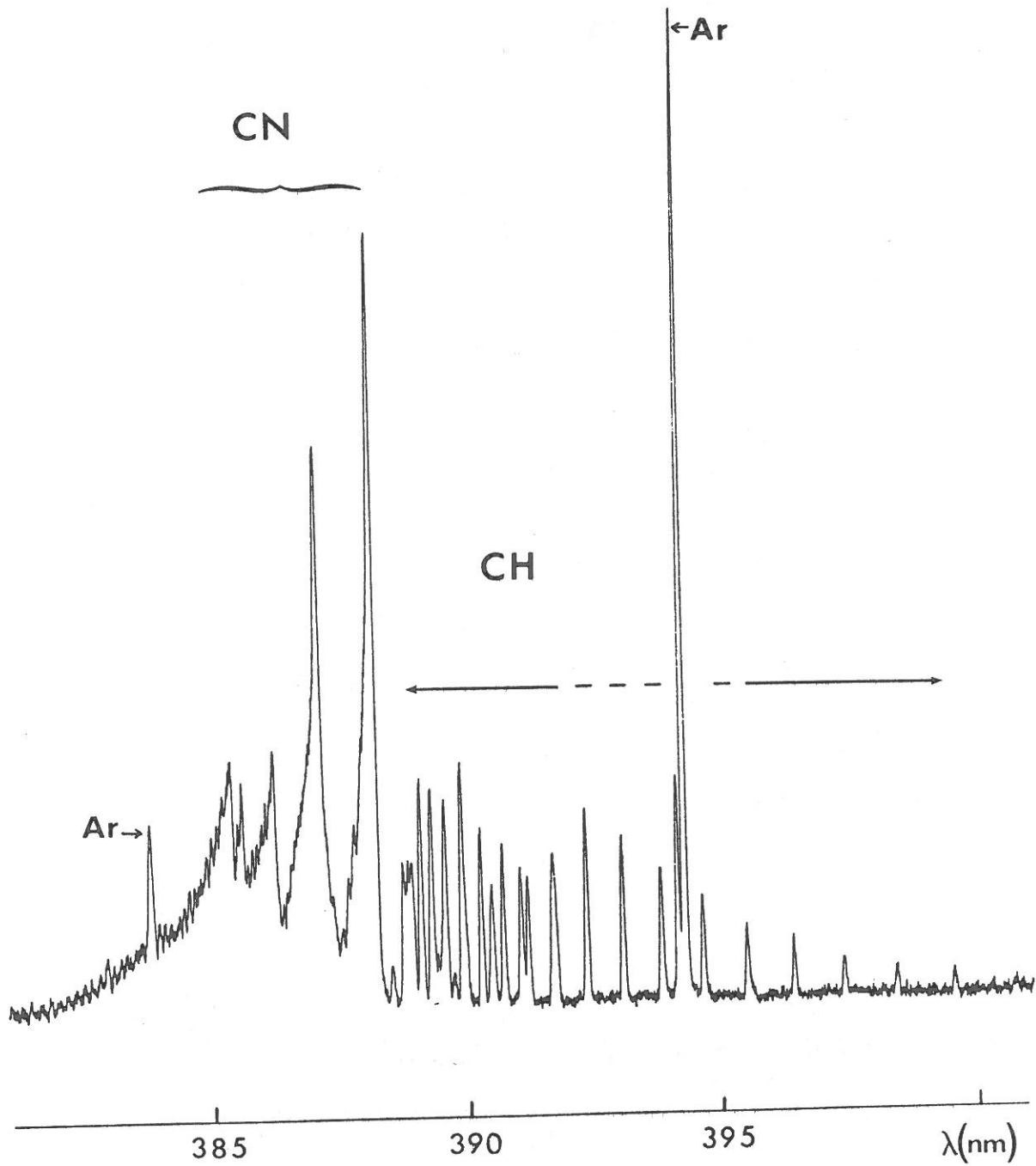


Figure V-3 : Spectre de CN et de CH

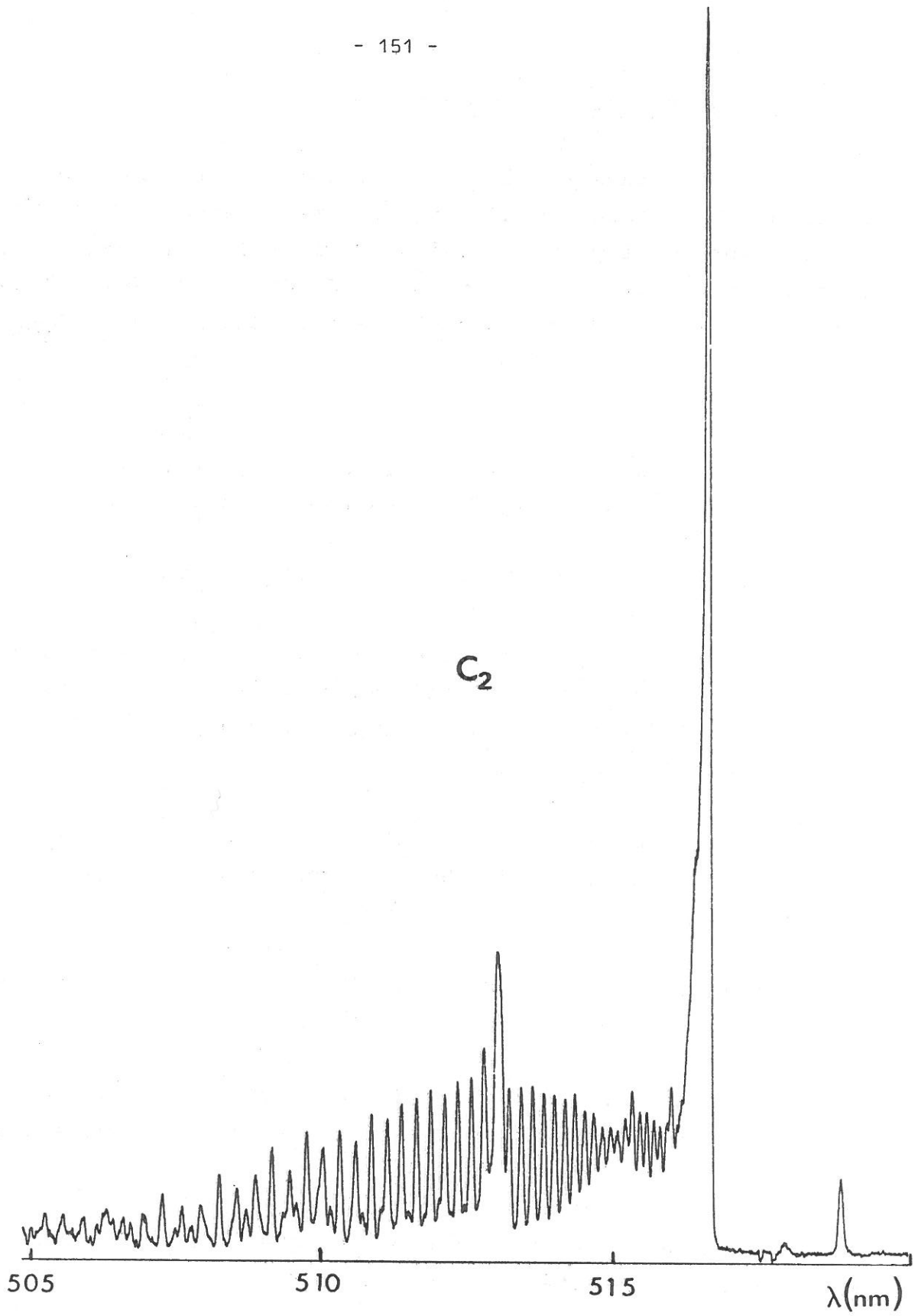


Figure V-4 : Spectre de C_2

3 - Analyse à la pression atmosphérique

Cette étude a été réalisée avec une puissance de l'ordre de 70 W, soit une décharge d'une dizaine de centimètres. La fibre optique est située à 2 cm de l'excitateur et on mesure l'intensité des têtes de bande de CH, de C₂ et de CN en fonction du flux et de la concentration en CH₄, notée [CH₄].

Influence du flux

En faisant varier le flux entre 0.1 et 2 l/mn l'intensité des différentes têtes de bande varie d'au plus 20 %.

Intensité en fonction de la concentration de méthane

En se fixant un flux de 1.5 l/mn nous avons étudié la variation de l'intensité des différentes têtes de bande avec la concentration de méthane. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V-5 :

- l'intensité de la tête de bande de CH n'est pas linéaire avec la concentration de CH₄. Nous n'avons pas pu analyser des densités de CH₄ inférieures à 1 ppm,

- l'intensité de la tête de bande CN a les mêmes variations avec [CH₄] que celle de CH,

- l'intensité de la tête de bande de C₂ est linéaire avec [CH₄] mais le spectre de C₂ n'apparaît que pour des concentrations de CH₄ supérieures à 2 ppm.

Nous avons alors cherché à étudier l'influence de la pression sur l'intensité de la bande de CH.

4 - Influence de la pression

La décharge d'argon avec 20 ppm de méthane est maintenant créée en flux à différentes pressions : les pressions, amont et aval, sont mesurées, et le flux est choisi suffisamment faible pour que le gradient de la pression sur la décharge

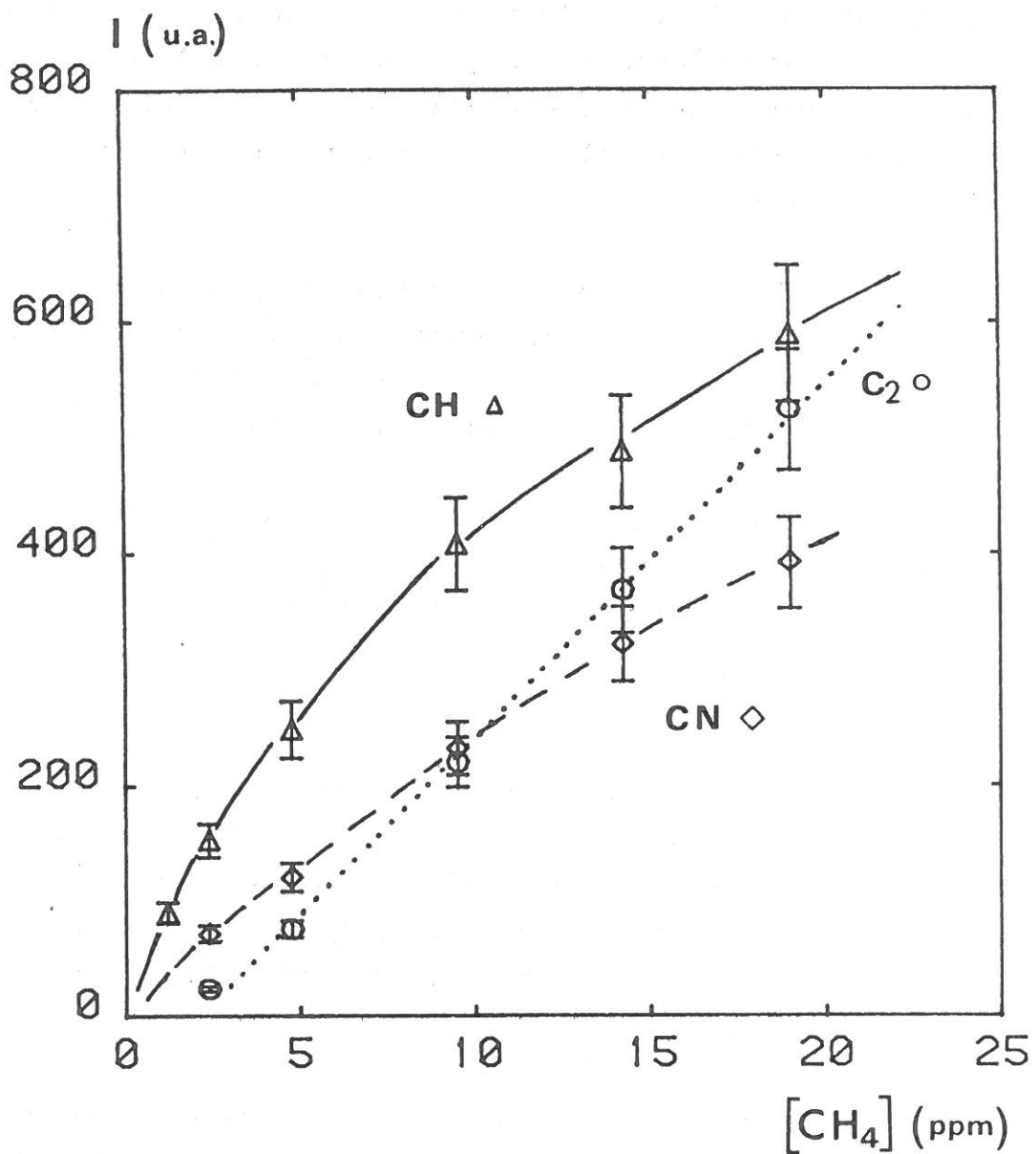


Figure V-5 : Intensité d'émission en fonction de la concentration en CH_4 (plasma à la pression atmosphérique).

Δ : Tête de bande de CH à 431.4 nm

\diamond : Tête de bande de CN à 388.3 nm

\circ : Tête de bande de C_2 à 473.7 nm

soit inférieur à 20 %. Nous avons créé des décharges d'une dizaine de centimètres avec, quelle que soit la pression, un même débit massique (correspondant à un débit de 0.1 l/mn dans les conditions normales). La fibre optique est toujours située à 2 cm de l'excitateur.

Les variations de l'intensité de la tête de bande de CH avec la pression sont présentées sur la figure V-6 : à 100 Torr avec 25 W on obtient un signal supérieur à celui obtenu à la pression atmosphérique avec 70 W.

Cette étude, réalisée sur le mélange Argon-CH₄, nous montre donc que la pression atmosphérique n'est pas nécessairement la pression optimale pour l'analyse.

5 - Conclusion

Nous avons pu faire de l'analyse de gaz avec un dispositif très simple, qui s'avère très stable et très reproductible. Nous avons ainsi vérifié que les décharges créées par onde de surface sont particulièrement bien adaptées à l'analyse de gaz et sont notamment de très bons détecteurs en chromatographie gazeuse.

De plus, il apparaît sur cette étude (avec un mélange Ar-CH₄) que les performances maximales ne sont pas nécessairement obtenues à la pression atmosphérique, mais plutôt à moyenne pression, entre 100 et 200 Torr dans nos conditions expérimentales.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude, d'une part avec d'autres corps, d'autre part en faisant une étude longitudinale précise (intensité d'émission...) qui permettrait de relier l'intensité d'émission aux caractéristiques physiques du plasma (n_e , $[Ar^m]$, T_e , T_0 ...) et de mieux comprendre les processus d'excitation mis en jeu.

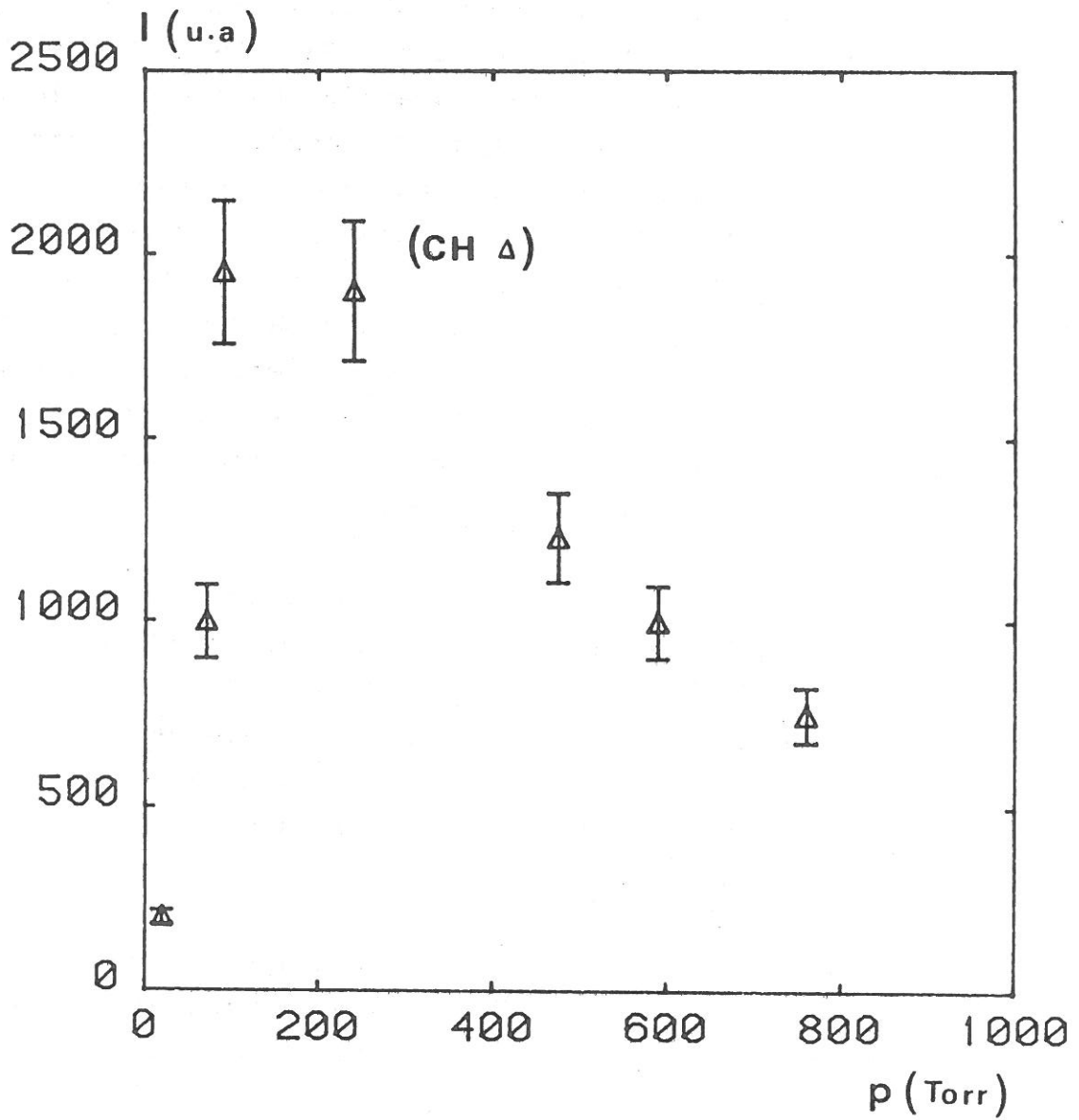


Figure V-6 : Intensité d'émission de CH (431.4 nm) en fonction de la pression. $[CH_4] = 20$ ppm.

B - Analyse de solutions métalliques

Un échantillon liquide doit être injecté sous forme de gouttes suffisamment fines pour qu'elles soient volatilisées et excitées durant leur temps de séjour dans la décharge. En pratique le diamètre des gouttes injectées doit être inférieur à 10 μm . L'échantillon liquide est donc généralement introduit sous forme d'aérosol, obtenu par nébulisation pneumatique du liquide ou, plus récemment, par nébulisation ultrasonique. Ces techniques sont tout à fait adaptées à l'introduction de liquides dans un plasma ICP, de puissance suffisamment importante pour volatiliser ces microgouttes sans se déstabiliser. Par contre un plasma microonde, entretenu par de faibles puissances, risque de s'éteindre. Aussi en MIP la nébulisation est-elle suivie de désolvation [48], [49].

Néanmoins l'introduction par nébulisation nécessite de disposer du liquide à analyser en volumes de plusieurs millilitres, ce qui n'est pas toujours possible. Notamment, depuis plusieurs années, les biologistes s'intéressent aux éléments métalliques présents dans des substances organiques ou biologiques (moelle épinière, tissus...), substances disponibles en très faibles quantités.

Ainsi l'utilisation d'un four graphite, volatilisant de faibles volumes liquides (10-100 μl) dans la décharge, s'est-elle développée depuis plusieurs années, aussi bien en ICP [41], [42], [43], [44], qu'en MIP [50].

Le four graphite paraît particulièrement bien adapté aux plasmas microondes : en effet le plasma n'a plus qu'à exciter une vapeur et on a vu au paragraphe précédent que les plasmas microondes étaient parfaitement adaptés à l'analyse de gaz.

Nous présentons maintenant des expériences d'analyse de solutions métalliques, associant un four graphite à un plasma d'argon, créé par onde de surface, à la pression atmosphérique, dispositif n'ayant pas fait l'objet de publication à

l'heure actuelle. Nous comparerons ses performances (seuils de détection) à celles obtenues avec d'autres dispositifs associant, nébulisation ou four graphite, à un plasma, MIP ou ICP.

1 - Conditions expérimentales

Nous présentons dans ce paragraphe le dispositif expérimental utilisé. Puis nous étudierons le pic d'émission (forme, reproductibilité, influence de la puissance, des flux...) afin de fixer les conditions optimales d'analyse.

a) Dispositif expérimental

L'ensemble du dispositif d'analyse est présenté sur la figure V-7. Nous décrivons successivement les trois éléments de ce dispositif, le four (introduction de l'échantillon), la décharge (source d'excitation) et le système spectroscopique (analyse de la lumière émise).

- *Le four graphite :*

Nous utilisons un four commercial (Electrothermal Vaporizer PSA). L'échantillon liquide est injecté par une micro-pipette dans un creuset de 50 μl , situé au centre d'une barrette de graphite disposée horizontalement. Une différence de potentiel, appliquée aux extrémités de la barrette, porte sa température (par effet Joule) jusqu'à 2500°C. Le refroidissement des électrodes est assuré par air comprimé (en circuit fermé). L'ensemble, barrette-électrode est placé dans une "cloche" de pyrex, d'un volume de l'ordre du litre.

Une fois volatilisé, l'échantillon est entraîné vers la décharge par un flux d'argon (flux porteur). Compte-tenu de la géométrie du four l'échantillon est, nécessairement, entraîné vers le haut et comme il ne suit pas un tube coudé, l'ensemble du dispositif (four, tube, surfatron) est vertical, mesurant environ un mètre.

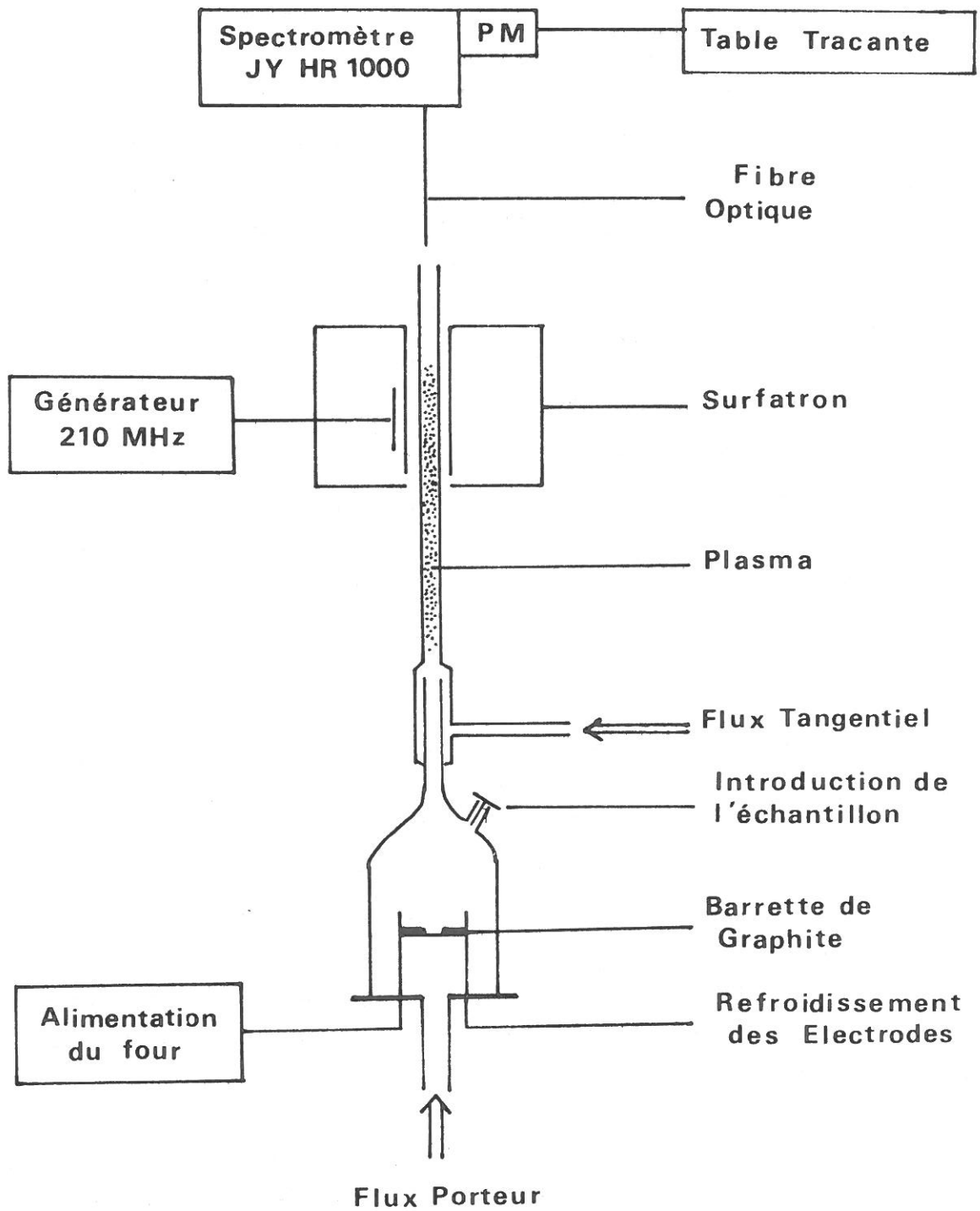


Figure V-7 : Schéma expérimental : Analyse de liquides.

Ce four est programmable : on peut imposer un cycle quelconque de tension (donc de température) en fonction du temps. Cet échauffement par paliers permet, dans une première phase de séchage, à une température voisine de 100°C, d'évaporer l'eau (une température trop élevée peut éjecter des microgouttes de liquide hors du creuset) puis, dans une seconde phase, à environ 2500°C, de vaporiser la substance métallique à analyser (vaporisation). Le cycle peut comporter plusieurs paliers pour des échantillons plus complexes (par exemple, évaporation de l'eau, puis de composants organiques, puis de métaux...). Ce fractionnement dans le temps des vaporisations permet au plasma de retrouver son état stationnaire entre deux éléments, l'interaction se faisant ainsi avec un plasma relativement bien connu.

- *La décharge :*

Elle est créée à 210 MHz, sur le flux de gaz porteur à la pression atmosphérique, dans un tube de diamètre intérieur 3.5 mm. La longueur de la décharge varie de 5 cm ($P_{inc} = 50$ W) à 20 cm ($P_{inc} = 200$ W). Les caractéristiques de ce plasma ont été étudiées au chapitre précédent (IV-C) : $n_e \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $T_o \approx 2000$ K, $T_e \approx 5000$ K.

La position du surfatron et la puissance sont ajustées de façon à ce que le plasma soit le plus près possible du four (afin de minimiser le risque de dépôt de l'échantillon sur les parois entre le four et le plasma).

L'injection de vapeur d'eau, sauf à très faibles flux ($\approx 0,1$ l/mn) éteint le plasma. Pour éviter l'extinction du plasma un second flux est introduit, tangentiellement, à la sortie du four. Son rôle est de gagner le gaz porteur, i.e., de s'écouler entre la paroi et le gaz porteur afin d'éviter les contacts de l'échantillon avec la paroi. Pour jouer ce rôle de gainage, la vitesse d'écoulement du gaz tangentiel doit être inférieure à celle du gaz porteur [37]. L'influence des flux sera étudiée par la suite.

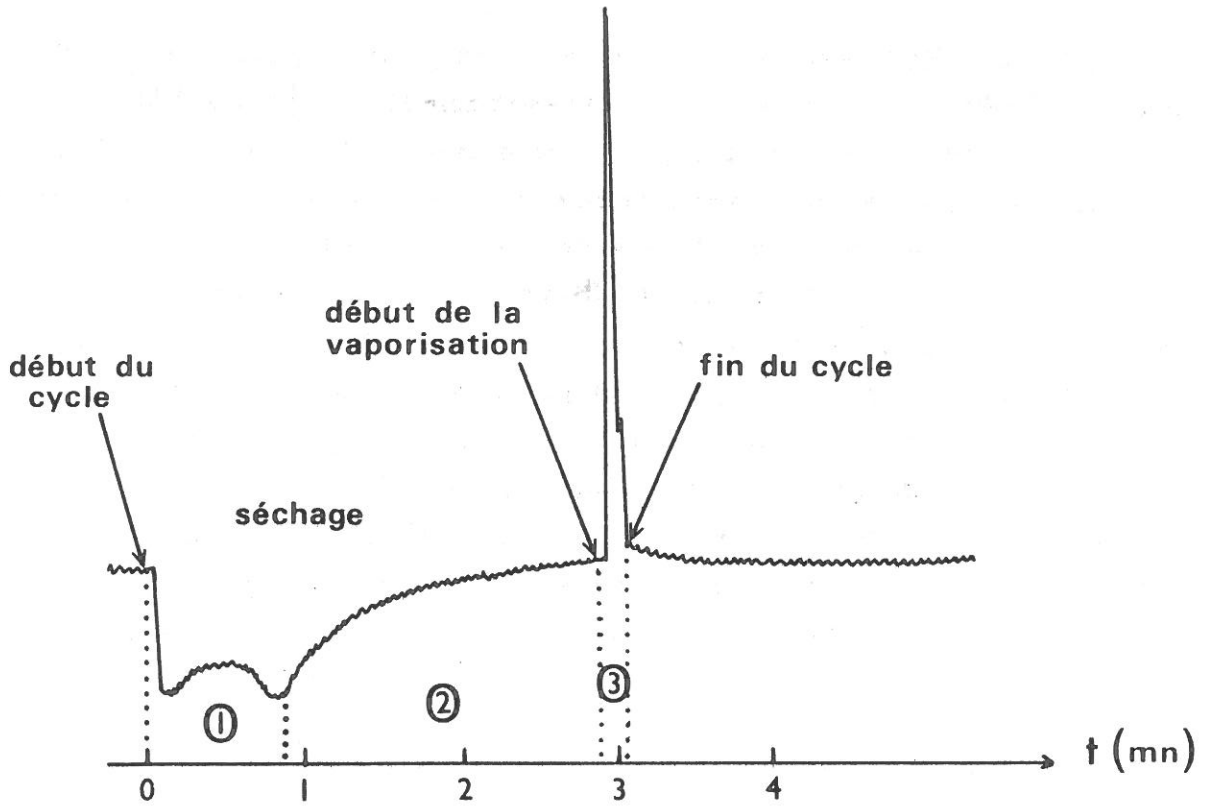


Figure V-8 Cycle : 176s Séchage, 5s vaporisation.

$50\mu\text{l}$ de Zn à 1 mg/l ($\lambda = 481.05\text{ nm}$)

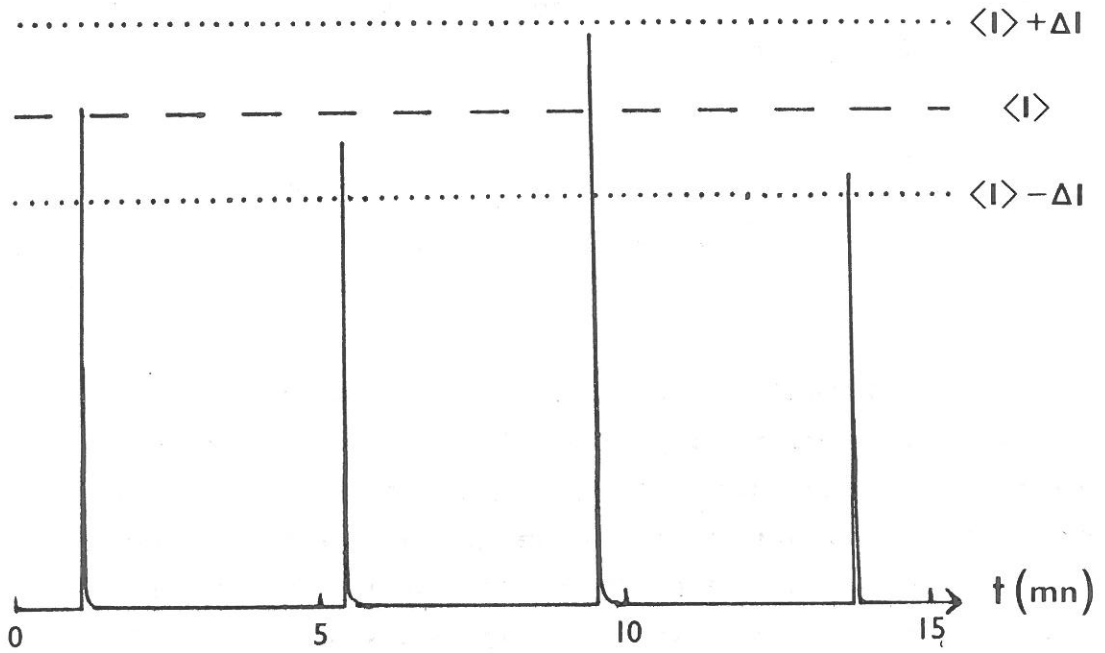


Figure V-9 : Reproductibilité du signal.

Cycle de 3 mn - $50\mu\text{l}$ de Zn à 10 mg/l

- *Le système spectroscopique :*

Une fibre optique, placée dans l'axe du plasma, transmet la lumière émise à la fente d'entrée du spectromètre JY HR 1000 manuel. Le photomultiplicateur utilisé ne nous a permis d'observer que les longueurs d'onde supérieures à 300 nm.

Le spectromètre est calé sur une longueur d'onde λ , caractéristique de l'élément à analyser, et on étudie les variations de l'intensité lumineuse émise en fonction du temps : $I_\lambda(t)$, enregistrée sur table traçante. Ce signal représente une intensité intégrée sur la longueur de la décharge.

b) Pic d'émission enregistré

La figure V-8 présente un enregistrement $I_\lambda(t)$ type (obtenu avec 50 μl d'une solution de zinc à 1 mg/l, sur la raie 481.05 nm de Zn) : on applique à $t=0$ un cycle de chauffage de 3 mn de séchage ($T_{\text{four}} \approx 100^\circ\text{C}$) suivi de 5 s de vaporisation ($T_{\text{four}} \approx 2500^\circ\text{C}$). On observe sur le signal $I_\lambda(t)$ trois phases :

- phase ① $0 \leq t \leq 1$ mn : le plasma raccourcit sous l'effet de la vapeur d'eau, l'intensité du fond continu diminue,

- phase ② 1 mn $\leq t \leq 3$ mn : le plasma retrouve progressivement son état de plasma d'argon,

- phase ③ 3 mn $\leq t \leq 3$ mn + 5s : au temps $t=3$ mn, on peut vaporiser la vapeur métallique dans le plasma d'argon (alors dans son état stationnaire). Le plasma est stable pendant son passage. On enregistre un pic, sur un temps de l'ordre de 3 à 5 s.

Par la suite nous chercherons à relier la concentration en élément métallique à la hauteur du pic d'émission observé. Pour cela nous étudions la reproductibilité de ce pic ainsi que l'influence des différents paramètres (flux, puissance) sur sa hauteur.

- *Reproductibilité* :

On répète un même cycle sur n microgouttes d'une solution donnée. La figure V-9 présente un essai de reproductibilité sur une solution de 10 mg/l de Zinc (cycle : 3 mn séchage, 5 s vaporisation). On trouve, typiquement, un écart maximal par rapport à la valeur moyenne d'intensité de la raie de 20 %. Cette dispersion est relativement importante par rapport aux dispersions généralement rapportées ([42] ≤ 5 %). Cette dispersion résulte notamment de la difficulté à caler le spectromètre (manuel) au maximum d'intensité de la raie observée et à suivre la dérive du spectromètre dans le temps.

Dans toutes les mesures effectuées ultérieurement nous prendrons en compte une incertitude relative maximale $\Delta I/I = 20$ %.

- *Influence des flux*

La figure V-10a montre, dans la limite des précisions expérimentales, que le flux tangentiel n'influe pas sur le pic d'émission observé. Ce résultat n'est pas étonnant puisque le flux tangentiel n'a qu'un rôle de gainage et ne transporte pas l'échantillon. Nous avons choisi un flux tangentiel relativement élevé afin que la déstabilisation de la décharge par la vapeur d'eau soit la plus courte possible.

On note, par contre, que l'intensité d'émission dépend fortement du flux porteur (cf. figure V-10b) : elle croît avec le flux porteur jusqu'à atteindre un maximum pour un flux de 3 l/mn puis décroître aux forts flux.

Le signal $I_\lambda(t)$ est, a priori, proportionnel au nombre d'atomes métalliques excités, présents dans la décharge à l'instant t . L'intensité maximale du pic correspond donc à l'instant où il y a la plus grande quantité d'échantillon dans la décharge. Cette densité dépend, d'une part, de la dispersion (temporelle et éventuellement spatiale) de l'échantillon avant de pénétrer dans le plasma, et, d'autre part, de sa vitesse

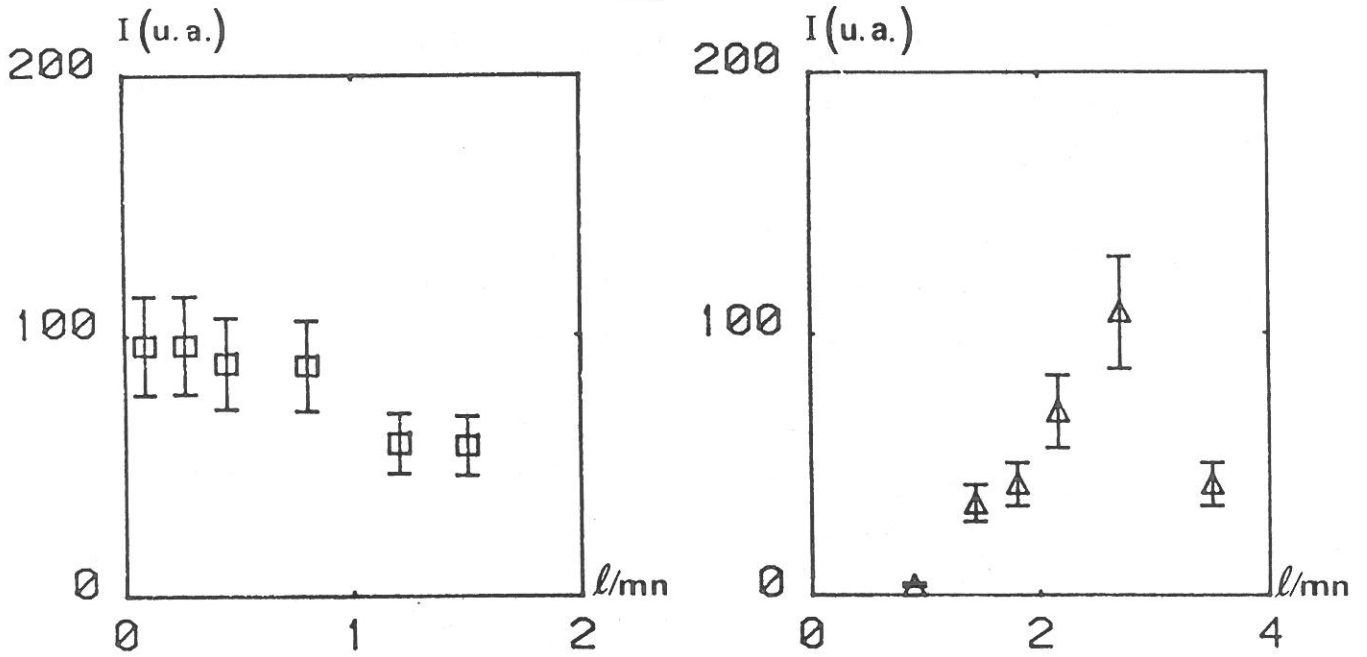


Figure V-10

a : Influence du
flux tangentiel .
flux porteur : 3 l/mn

$L = 10 \text{ cm}$
 $P_{\text{inc}} = 75 \text{ W}$

b : Influence du
flux porteur.
flux tangentiel : 0,5 l/mn

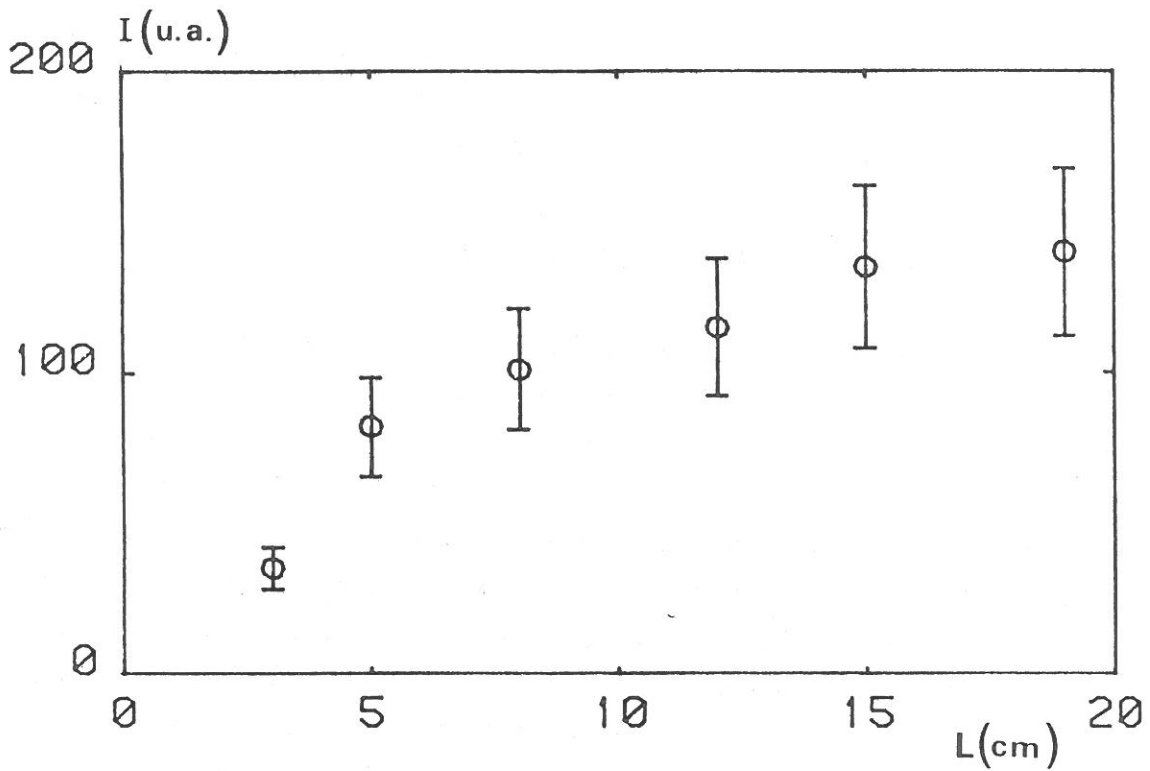


Figure V-II : Influence de la longueur de décharge

flux porteur : 3 l/mn

flux tangentiel : 0.5 l/mn

d'écoulement dans la décharge. Cette dernière est de l'ordre de 1 à 10 m/s, soit un temps de séjour de l'échantillon dans la décharge de l'ordre de 20 ms.

Le signal sera d'autant plus fort que l'échantillon atteindra le plasma "groupé" et qu'il y séjournera longtemps. Néanmoins, ces deux conditions sont contradictoires :

- A faible flux porteur l'échantillon se vaporise dans les $2\pi sr$ autour du creuset : soit il se dépose sur les parois (froides) du four, soit il atteint la décharge avec une forte dispersion temporelle. Malgré un temps de séjour relativement long dans la décharge, la concentration d'échantillon y est toujours faible.

- A fort flux porteur, l'échantillon est, a priori, mieux dirigé vers la décharge, mais son temps de séjour n'est plus suffisant.

On peut ainsi interpréter l'optimum obtenu expérimentalement comme un compromis entre la directivité et le temps de séjour de l'échantillon dans la décharge.

- *Influence de la longueur de décharge :*

Pour allonger la décharge, on augmente la puissance microonde. Pour un flux donné, on augmente ainsi le temps de séjour de l'échantillon dans la décharge. La figure V-11 présente l'intensité émise en fonction de la longueur de la décharge. C'est une fonction croissante de la longueur de la décharge, saturant à partir d'une quinzaine de centimètres : la croissance correspond à l'augmentation du temps de séjour de l'échantillon dans la décharge et la saturation peut s'interpréter en considérant, qu'à un instant t , tout l'échantillon est dans la décharge ; alors, augmenter la longueur, devrait uniquement élargir le pic d'émission.

c)- Conditions de fonctionnement

Nous récapitulons ici les conditions de fonctionnement choisies pour étudier l'intensité émise en fonction de la concentration de l'échantillon. Le cycle a été choisi de façon à ce qu'en fin de période de séchage le plasma ait retrouvé son état stationnaire de plasma d'argon (i.e. longueur, intensité de continuum...).

Echantillon : 50 μ l de solution métallique

Four graphite : 3 mn de séchage ($T \approx 100^\circ\text{C}$, non mesurée)
5 s de vaporisation ($T_{\text{max}} \approx 2500^\circ\text{C}$).

Flux porteur : 3 l/mn
(Argon) tangentiel : 0.6 l/mn.

Décharge : fréquence excitatrice : 210 MHz
tube en quartz : $\phi_{\text{int}} = 3,5$ mm,
 $\phi_{\text{ext}} = 8$ mm
puissance : 75 W (resp. 150 W)
longueur : 10 cm (resp. 15 cm)

Observation
spectroscopique : fibre ($l \approx 1$ m) en bout de plasma
spectromètre JY HR 1000
fentes d'entrée et de sortie : 100 μ m
PM : 1500 V, $\lambda > 300$ nm

2 - Résultats

L'étude de l'intensité émise (mesurée par la hauteur du pic d'émission) en fonction de la concentration de l'échantillon a été réalisée sur :

- une solution de zinc (de 10 $\mu\text{g/l}$ à 1 g/l)
- une solution équimolaire de Pb, Zn, Cd, Mn, Cu (de 10 $\mu\text{g/l}$ à 10 mg/l).

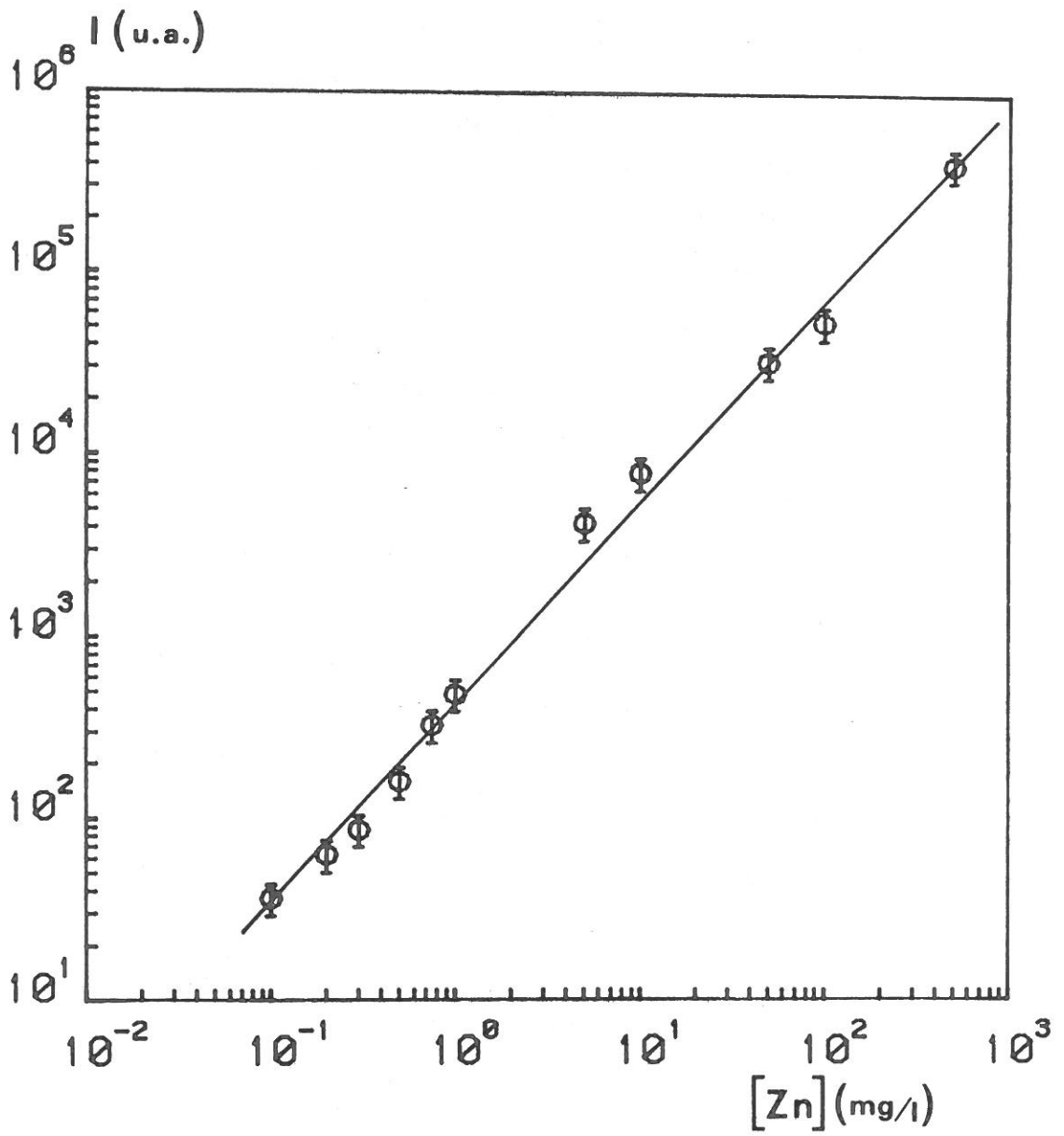


Figure V-12 : Intensité émise en fonction de la concentration en zinc.

Nous allons étudier successivement la linéarité de l'intensité émise par rapport à la concentration de l'échantillon, puis les seuils de détection obtenus pour les différents métaux. Nous comparerons ensuite nos résultats à ceux obtenus par d'autres techniques d'analyse, et nous discuterons les modifications à apporter à notre dispositif (MIP surfatron + four graphite) afin d'améliorer ses performances.

a) Linéarité

Les solutions de zinc de différentes concentrations (10 $\mu\text{g}/\text{l}$ à 1 g/l) ont été analysées, sur la raie 481.05 nm de ZnI, dans les conditions décrites au paragraphe V-B3 ($P_{\text{inc}} = 75 \text{ W}$, $L \approx 10 \text{ cm}$). La figure V-12 présente la hauteur du pic d'émission en fonction de la concentration de l'échantillon : on observe une bonne linéarité sur cinq ordres de grandeur.

Une étude similaire a été menée sur les raies, 405.8 nm de PbI, 324.7 nm de CuI, 403.1 nm de MnI, 361.05 nm de CdI et 481.05 nm de ZnI, de la solution Zn-Pb-Cu-Pn-Cd ($P_{\text{inc}} = 200 \text{ W}$, $L = 15 \text{ cm}$). Les intensités émises par les différents métaux sont des fonctions linéaires de la concentration de l'échantillon de 50 $\mu\text{g}/\text{l}$ à 10 mg/l (cf. figure V-13).

b) Seuils de détections

On définit le seuil de détection comme la concentration pour laquelle le pic d'émission est trois fois plus important que les fluctuations du fond continu d'émission. Lors de la détection de faibles concentrations d'échantillon on doit, entre deux analyses, passer de l'eau distillée et vérifier que le signal obtenu sur la raie choisie (Pb, Zn...) est nul. Dans le cas contraire on assiste à un effet mémoire dont les causes peuvent être :

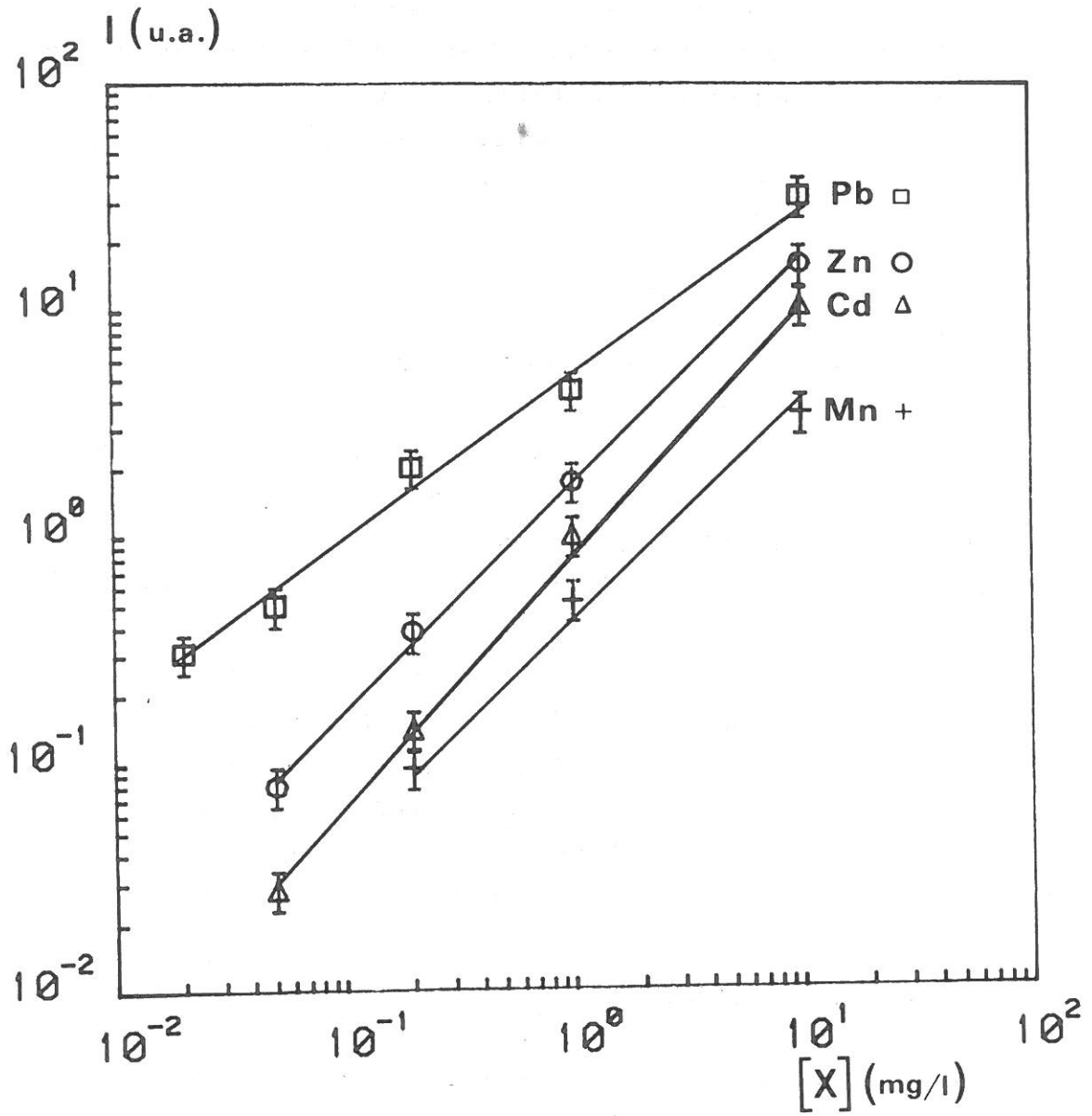


Figure V-13 : Intensité émise en fonction de la concentration en solution métallique.

- Une détérioration de la barrette de graphite après un certain nombre de cycles (conduisant, à terme, à sa rupture). On observe alors une émission "résiduelle" des corps analysés auparavant. Nous avons donc utilisé une barrette neuve pour déterminer les seuils de détection.

- Une émission par des surfaces voisines de la barrette de graphite, qui peuvent être suffisamment chauffées lors d'un cycle (par exemple près des électrodes) pour vaporiser des traces d'échantillon, préalablement déposées (après une vaporisation ou bien simplement par maladresse lors du remplissage du creuset). Nous avons observé un pic résiduel sur le cuivre (324.7 nm), qui ne nous a pas permis d'analyser des concentrations de cuivre inférieures à 200 µg/l (en fait des oxydes de cuivre bleus recouvraient toutes les surfaces métalliques du four).

Le zinc, le plomb, le cadmium et le manganèse ne présentent pas de pics résiduels et on détermine les seuils de détection suivants :

- Pb (sur PbI, 405.7 nm) : 20 µg/l i.e., 2 ppb
- Zn (sur ZnI, 481.05 nm) : 50 µg/l i.e., 14 ppb
- Cd (sur CdI, 361.05 nm) : 50 µg/l i.e., 8 ppb
- Mn (sur MnI, 403.08 nm) : 100 µg/l i.e., 33 ppb.

c) Comparaison avec les performances d'autres dispositifs

Le tableau ci-contre présente les seuils de détection obtenus avec différents dispositifs d'analyse :

- ICP + nébulisation pneumatique [41],
- ICP + nébulisation ultrasonique [49],
- MIP (surfatron) + nébulisation ultrasonique + désolvation [49],
- ICP + four graphite [41], [42],
- MIP (cavité Beenakker) + four graphite [50],
- nos résultats : MIP (surfatron) + four graphite.

Notons, tout d'abord, que le seuil de détection d'un élément X dépend de la raie d'observation de X choisie : il est d'autant plus faible que la raie observée est intense.

Compte-tenu du photomultiplicateur utilisé, nous n'avons pu observer que les raies d'émission de longueur d'onde supérieure à 300 nm : nous n'avons donc pas observé les raies les plus intenses de Mn, de Cd et de Zn (cf. tableau). De plus, nous n'avons pas pu étudier l'intensité des raies ioniques par rapport aux raies de neutres. Finalement, seules les performances sur le plomb sont directement comparables à celles publiées sur les différents dispositifs : le seuil de détection du plomb est bien inférieur en MIP (20 µg/l avec surfatron et 50 µg/l [50]) qu'en ICP (130 µg/l ([41] avec four graphite). Par contre pour les autres éléments (Zn, Cd, Mn), nos résultats actuels (les raies d'observation n'étant pas les raies d'émission les plus intenses) sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec un dispositif MIP (Beenakker) + four graphite [50] ou bien MIP (surfatron) + nébulisation ultrasonique + désolvation [49].

D'après les diverses remarques faites dans ce chapitre, il est légitime de penser que ces performances peuvent être très nettement améliorées.

3 - Bilan

Les améliorations à apporter concernent, d'une part le système d'observation spectroscopique et d'autre part l'introduction de l'échantillon dans le plasma.

- Observation spectroscopique

Une étude plus précise nécessiterait évidemment d'observer le domaine spectral entre 150 et 300 nm, d'une part pour obtenir de meilleures performances, d'autre part, l'observation (ou non) des raies ioniques des différents échantillons devrait permettre une meilleure compréhension des processus d'excitation dans la décharge.

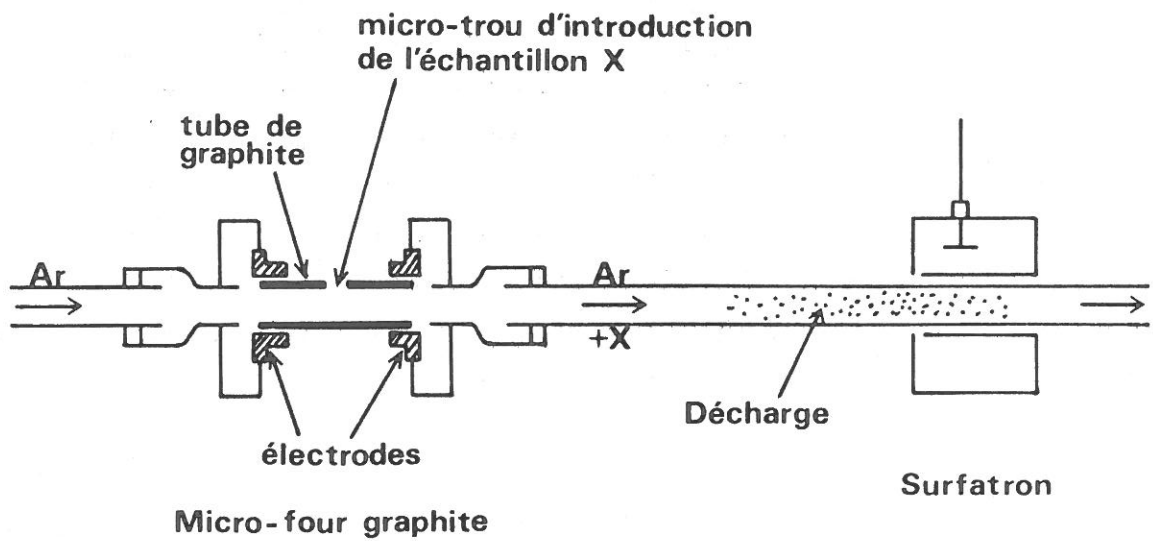


Figure V-14 : Dispositif d'analyse avec un micro-four.
Schéma de Principe

De plus, une étude de l'émission, perpendiculairement à la décharge, en fonction du temps et de la distance par rapport à l'excitateur $I_\lambda(z,t)$ devrait permettre de comprendre, d'une part la répartition des vitesses de l'échantillon dans le plasma, et d'autre part de relier l'émission aux propriétés du plasma (n_e , $[Ar^+]$, $[Ar^m]$...).

- Introduction de l'échantillon

L'introduction de l'échantillon sous forme de vapeur paraît parfaitement adaptée aux décharges micro-ondes. Néanmoins d'autres conceptions de four devraient mieux diriger l'échantillon vers le plasma (i.e., minimum de dispersion, temporelle et spatiale, de la "bouffée" de vapeur).

Un four graphite de très faible volume (< 1 ml), disposé en ligne avec la décharge présente, a priori, un bien meilleur entrainement de l'échantillon.

De tels fours ont été utilisés dans diverses études [41], [50]. Un schéma de principe en est présenté sur la figure V-14 : l'échantillon vaporisé est entrainé, sans risque de se disperser (contrairement au four grand volume ≈ 1 l utilisé) avec une vitesse d'écoulement importante.

CONCLUSION

Le travail de caractérisation des décharges micro-on-
des à moyenne pression, que nous avons effectué en suivant une
démarche expérimentale, nous a permis de mettre clairement en
évidence une zone de transition entre les régimes à basse et
haute pressions. L'évaluation qualitative des différents
processus de création et de perte des électrons nous a fourni
l'interprétation suivante de cette transition :

- A basse pression ($p < 5$ Torr), la décharge est contrô-
lée par diffusion ambipolaire, les électrons sont détruits par
recombinaison sur les parois.

- A haute pression ($p > 100$ Torr), les électrons sont
détruits par recombinaison en volume de Ar_2^+ .

La compétition de ces deux processus, variant en sens
contraire avec la pression, explique le minimum de la puissance
nécessaire au maintien d'une paire électron-ion observé entre
20 et 50 Torr.

D'autre part, les résultats obtenus pour des pressions
supérieures à 20 Torr montrent que l'on ne peut plus décrire la
décharge par des lois de similitude semblables à celles obte-
nues à basse pression. En particulier, la puissance nécessaire
au maintien d'une paire électron-ion θ est une caractéristique
de la décharge, fonction croissante de la pression, ne dépen-
dant du rayon de la décharge qu'à travers les valeurs des tem-
pératures des neutres et des électrons.

Cette caractérisation des plasmas à moyenne pression
à permis d'étudier les limites des diagnostics classiques de la
densité électronique à partir de la mesure de phase, la lon-
gueur d'onde ne dépendant plus que faiblement de la densité
électronique pour des densités élevées. Nous précisons néan-
moins que jusqu'à $2 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$, la technique de l'onde test
permet un diagnostic précis et fiable de densité électronique,
s'affranchissant notamment de la fréquence de collision effec-

tive. Dans cette gamme de densité ($n_e < 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), les seules limitations à son utilisation sont de nature expérimentale, à savoir posséder une décharge suffisamment longue ($L > 30 \text{ cm}$) et un générateur à la fréquence adéquate (i.e., telle que $v < \omega_{\text{test}}$). Pour des densités électroniques supérieures à 10^{14} cm^{-3} , l'élargissement Stark devient supérieur aux autres causes d'élargissement et la densité électronique peut être déduite de la largeur à mi-hauteur de $H\beta$. Nous avons ainsi pu comparer les deux techniques de diagnostics.

Enfin, nous avons pu montrer que l'emploi de telles décharges pouvait constituer un nouvel atout dans les techniques d'analyse chimique par spectrométrie d'émission, tout particulièrement pour l'analyse de gaz (détecteur en chromatographie gazeuse par exemple) ou l'analyse de liquides disponibles en très faibles quantités (substances organiques par exemple). Le principal avantage des plasmas MIP est de consommer moins d'énergie ($\approx 100\text{W}$) et de gaz porteur (flux inférieur à 1 l/mn) que les torches ICP. Le principal handicap des plasmas MIP réside dans leur difficulté à volatiliser un échantillon, liquide ou solide, d'où la parfaite adaptation d'un four graphite aux plasmas MIP. Compte tenu de nos performances (notamment avec le plomb), notre dispositif (décharge créée par onde de surface + four graphite) devrait s'avérer très compétitif après quelques améliorations, telles que l'utilisation d'un four graphite, de faible volume, en ligne avec la décharge.

Cette étude a également montré, que selon les processus d'excitation mis en jeu ou le type d'échantillon la pression optimale de travail n'est pas nécessairement la pression atmosphérique : nous avons, par exemple, mis en évidence un maximum de sensibilité à l'analyse de gaz ($\text{Ar} + \text{CH}_4$) à moyenne pression ($\approx 100 \text{ Torr}$). De plus, ces décharges devraient être utilisées à des pressions inférieures pour faire de la fragmentation.

Cette étude nous a permis, d'une part de mieux comprendre les plasmas à moyenne et haute pressions et, d'autre part, de réaliser des expériences d'analyse chimique avec ces décharges. L'étape ultérieure consisterait à étudier, à partir de ces deux études complémentaires, les processus d'excitation de l'échantillon dans la décharge.

ANNEXES

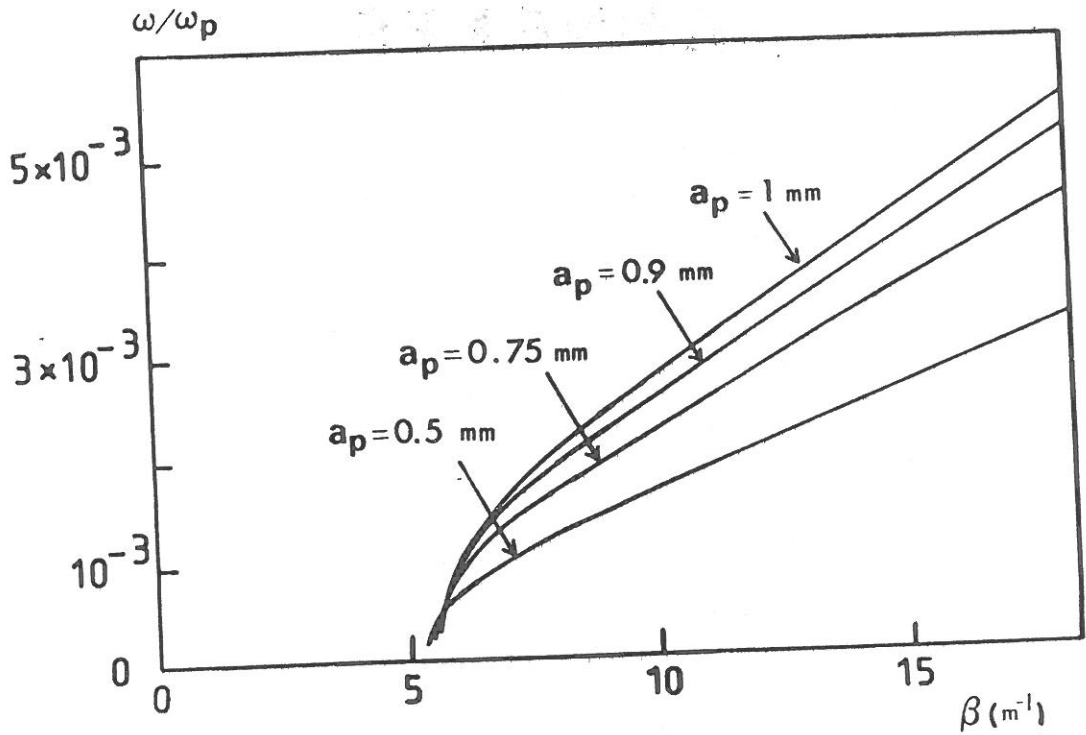
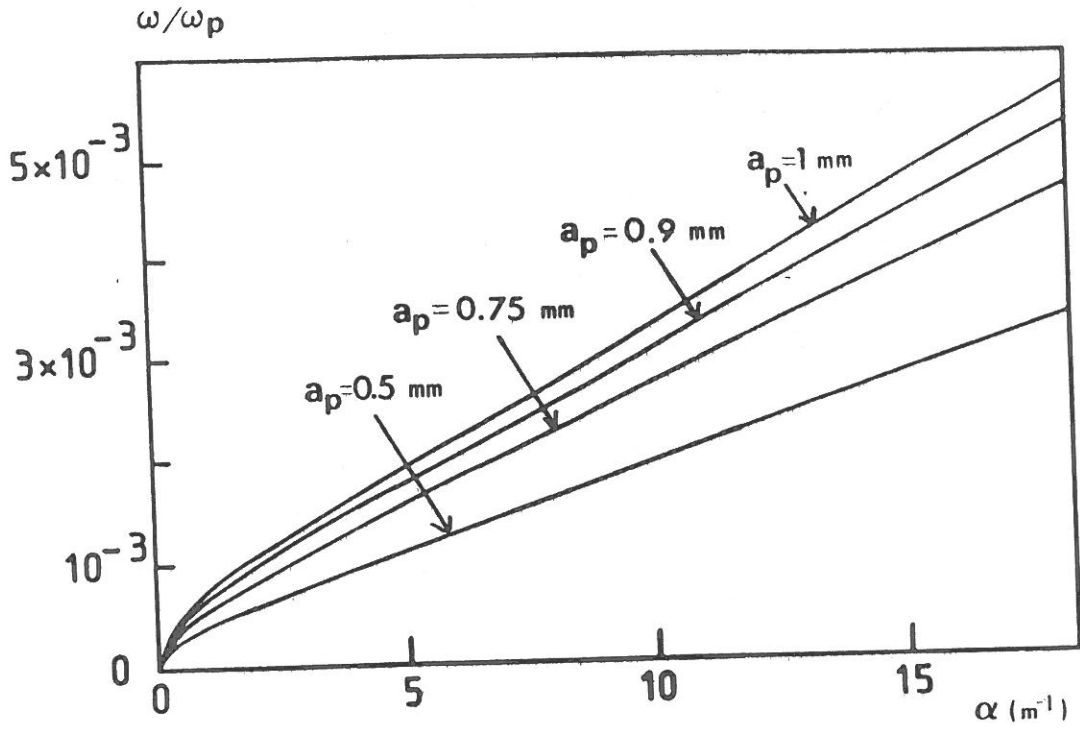


Figure A-1 : COurbe de phase sur un plasma pincé
 $2a_p$ -2-8-40, 210 MHz, $\nu = 2.610^{10} \text{ s}^{-1}$

ANNEXE A

DEPOUILLEMENT D'UNE COURBE DE PHASE SUR UN PLASMA PINCE

Dans un tube capillaire, pour des pressions supérieures à 100 Torr, on observe un pincement du plasma : son rayon, a_p , devient inférieur au rayon intérieur du tube a . Dans ces conditions, l'onde de surface se propage dans une structure cylindrique à 4 milieux, plasma, argon neutre ($\epsilon_r = 1$), quartz, air, limité par un cylindre métallique.

Nous présentons dans cette annexe :

- les courbes de dispersion obtenues pour un plasma pincé,
- l'influence du pincement sur le dépouillement de la courbe de phase enregistrée expérimentalement,
- le calcul de profils théoriques de densité électronique, $n_{ev}^{th}(z)$, sur un plasma pincé,
- l'influence du pincement sur la détermination de v et de θ .

A - Courbes de dispersion

La résolution des équations de Maxwell dans la structure cylindrique :

- plasma de rayon a_p , $\epsilon_r = \epsilon_p$
- argon neutre de rayon extérieur a , $\epsilon_r = 1$
- quartz de rayon extérieur b , $\epsilon_r = 4$
- air de rayon extérieur d , $\epsilon_r = 1$
- cylindre métallique

suit une démarche similaire à celle menée au chapitre I. Le milieu argon neutre apporte deux équations de continuité (de E_z et de H_ϕ) supplémentaires. Le système est ainsi formé de six équations et sa résolution conduit à annuler un déterminant 6×6 . La figure A1 présente les courbes de phase obtenues dans un tube 2-8-40 pour différents rayons du plasma, $a_p = 0.5, 0.75, 0.9, 1$ mm ($f = 210$ MHz, $v = 20 \omega$). Pour des valeurs de v et de ω/ω_p (i.e., n_e) fixées, α et β sont d'autant plus grands

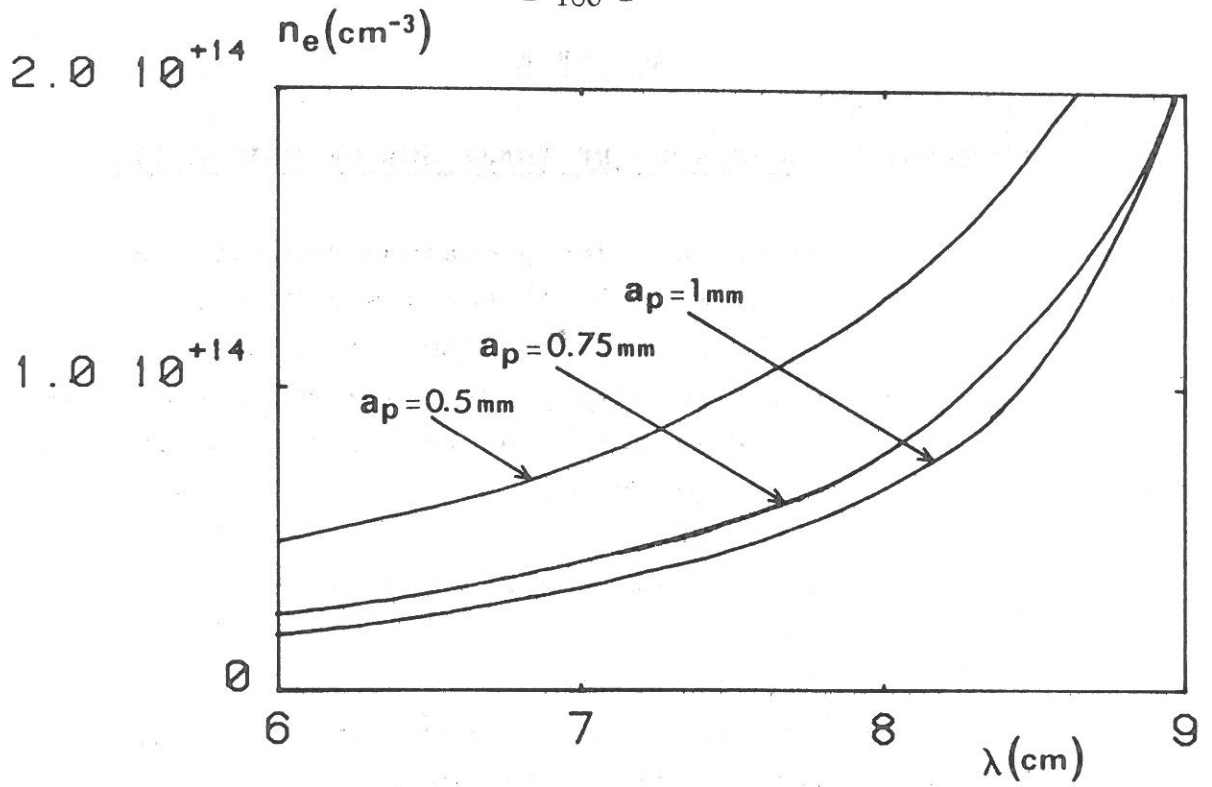


Figure A-2a : $\lambda(n_e)$, $2a_p$ -2-8-40, 2450 MHz,

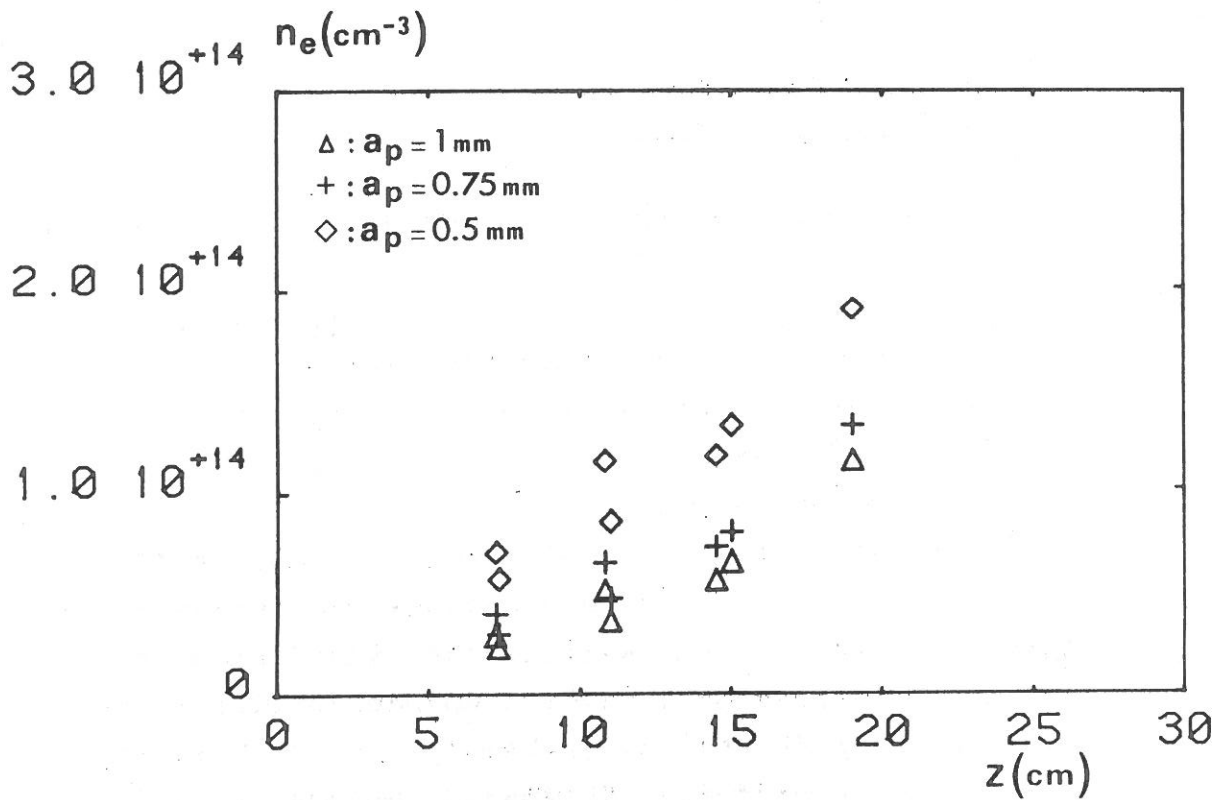


Figure A-2b : $n_e^{\text{test}}(z)$ pour différentes valeurs de a_p

Figure A-2 : Influence de a_p sur le dépouillement de $\lambda^{\text{test}}(z)$:
 $2-8-40$, 200 Torr, $f_0 = 210 \text{ MHz}$, $f_{\text{test}} = 2450 \text{ MHz}$

que le plasma est pincé.

B - Dépouillement de la courbe de phase expérimentale

On considère une courbe de phase expérimentale, enregistrée sur un plasma pincé, par exemple un plasma de 200 Torr d'argon, créé à 210 MHz, dans un tube 2-8-40. Nous considérons ici la courbe de phase expérimentale d'une onde test à 2450 MHz. La résolution de l'équation de dispersion, pour l'onde test, dans un plasma pincé, conduit aux courbes, $\lambda^{2450}(n_e)$, représentées sur la figure A2-a. Ainsi, la densité électronique, déduite d'une valeur quelconque $\lambda^{\text{exp}}(z)$, est d'autant plus élevée que le plasma est pincé (sauf aux densités électroniques très élevées).

Ainsi, pour un plasma légèrement pincé, dépouiller la courbe de phase expérimentale avec les solutions de l'équation de dispersion calculées pour $a_p = a$, conduit à une densité électronique sous-estimée.

On voit sur la figure A2-b que, pour la décharge étudiée ($p = 200$ Torr, $f_0 = 210$ MHz, $f_{\text{test}} = 2450$ MHz, tube 2-8-40), la densité électronique est sous-estimée, d'un facteur deux si $a_p = 0.5$ mm = $a/2$.

C - Calcul de profils théoriques de densité électronique

En supposant que le plasma est pincé de façon uniforme, c'est à dire que son rayon a_p est indépendant de z , on peut calculer des profils théoriques, fonction de v et de a_p , en intégrant l'expression :

$$\frac{dn_e}{dz} = \frac{2\alpha_{v,ap}}{1 + \frac{n_e}{\alpha_{v,ap}} \frac{d\alpha_{v,ap}}{dn_e}}$$

La figure A3-a présente les courbes $\alpha_{v,ap}(n_e)$, obtenues à 210 MHz pour $v = 20 \omega$ dans un 2-8-40, pour différentes valeurs de $a_p = 0.5, 0.75, 1$ mm. Les profils de densité

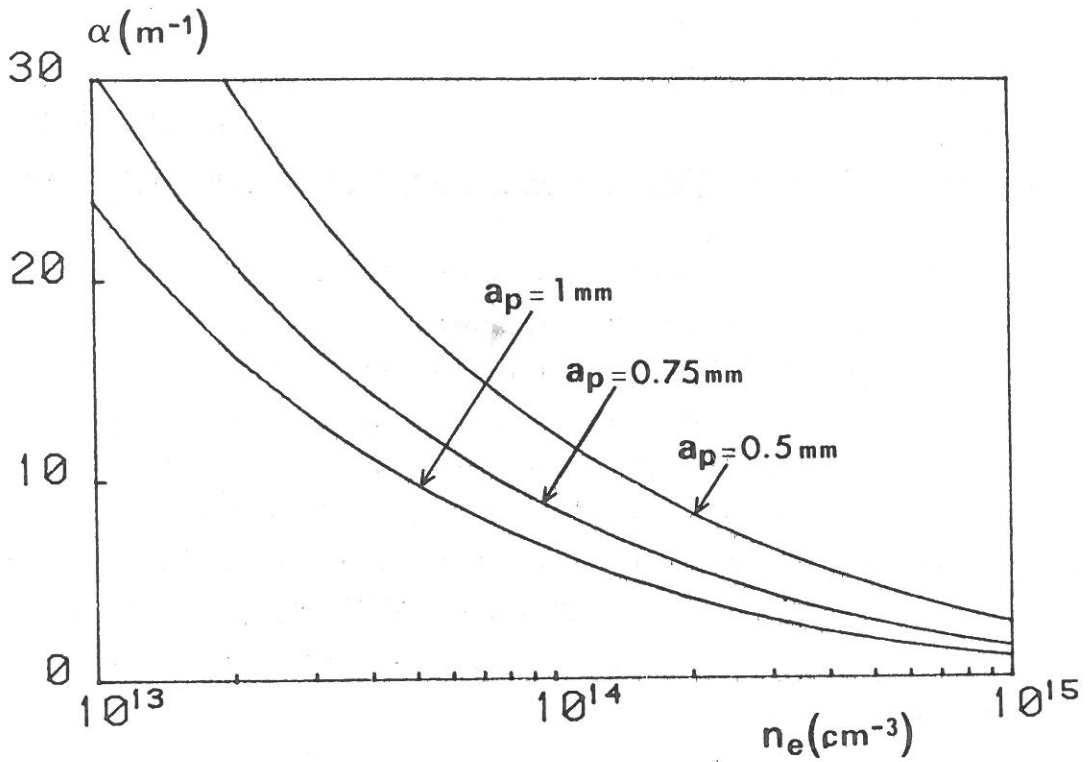


Fig A-3a : Atténuation $\alpha(n_e)$

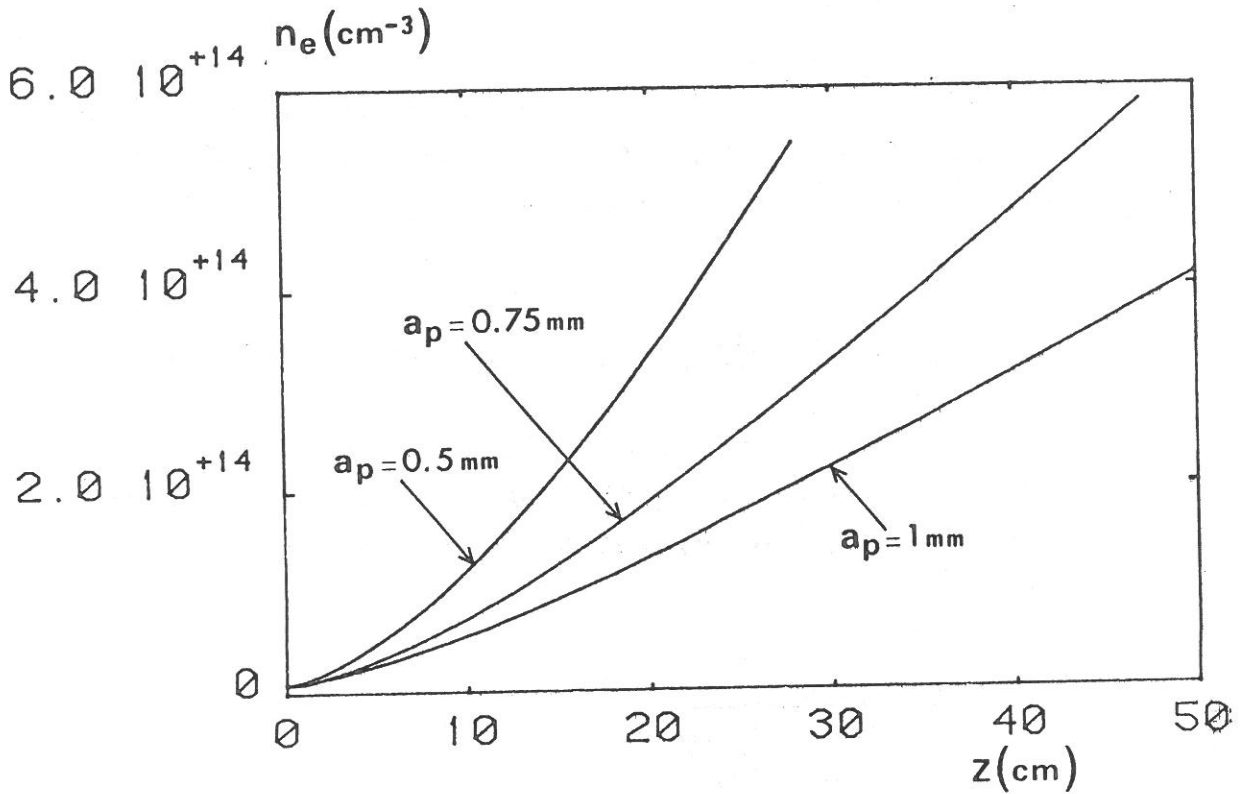


Fig.A-3b : Profils théoriques $n_{e v}^{\text{th}}(z)$

Figure A-3 : Influence du rayon du plasma a_p
 $2a_p = 2-8-40$, $f = 210 \text{ MHz}$, $v = 20 \omega$

électronique $n_{e,ap}^{th}(z)$ correspondants sont tracés sur la figure A3-b.

Pour une valeur de v donnée, la pente du profil de densité électronique est d'autant plus grande que le plasma est pincé. Réciproquement, à un profil de densité électronique $n_e(z)$ donné, correspond une valeur de v , d'autant plus faible que le plasma est pincé.

D - Influence du pincement sur la détermination de v et de θ

Nous cherchons maintenant à évaluer les erreurs, commises sur v et sur θ , lorsque l'on dépouille la courbe de phase enregistrée sur un plasma pincé, en ne tenant pas compte du pincement (i.e., en utilisant les solutions de l'équation de dispersion pour $a_p = a$).

Dans ce but nous faisons l'étude la plus simple possible : on considère une décharge de 200 Torr d'argon créée à 210 MHz dans un 2-8-40. On enregistre une courbe de phase d'une onde test à 2450 MHz, conduisant à des valeurs de longueur d'onde $\lambda(z)$.

On dépouille cette courbe de phase dans deux cas extrêmes :

- $a_p = a = 1$ mm, i.e., plasma non pincé
- $a_p = a/2 = 0.5$ mm, plasma fortement pincé.

De plus nous faisons les hypothèses simplificatrices suivantes : a_p , v et θ sont indépendants de z .

Dans ces conditions nous déduisons successivement :

- Les profils $n_e^{exp}(z)$, dépendant de a_p , déduits de $\lambda(z)$ (cf. figure A2-b).
- Les profils $n_{e,v}^{th}(z)$, dépendant de a_p (cf. figure A3-b).

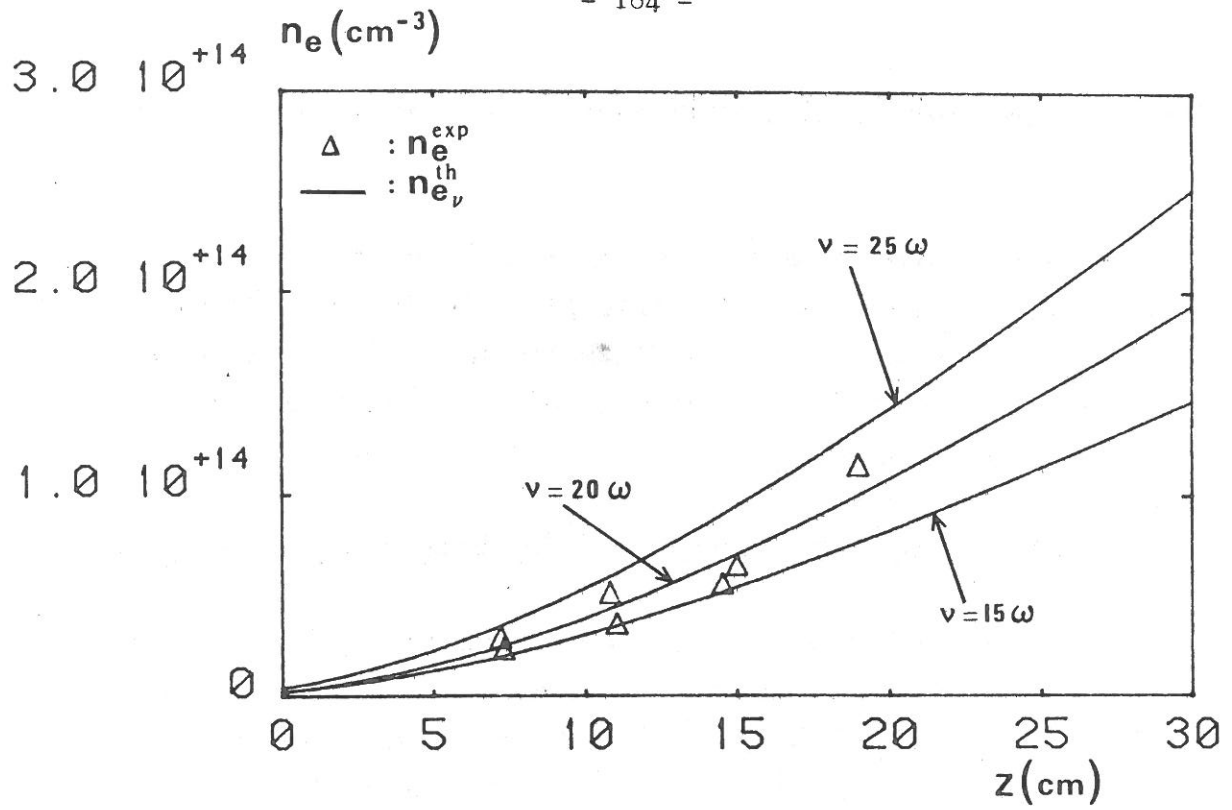


Fig A-4a : $a_p = 1$ mm

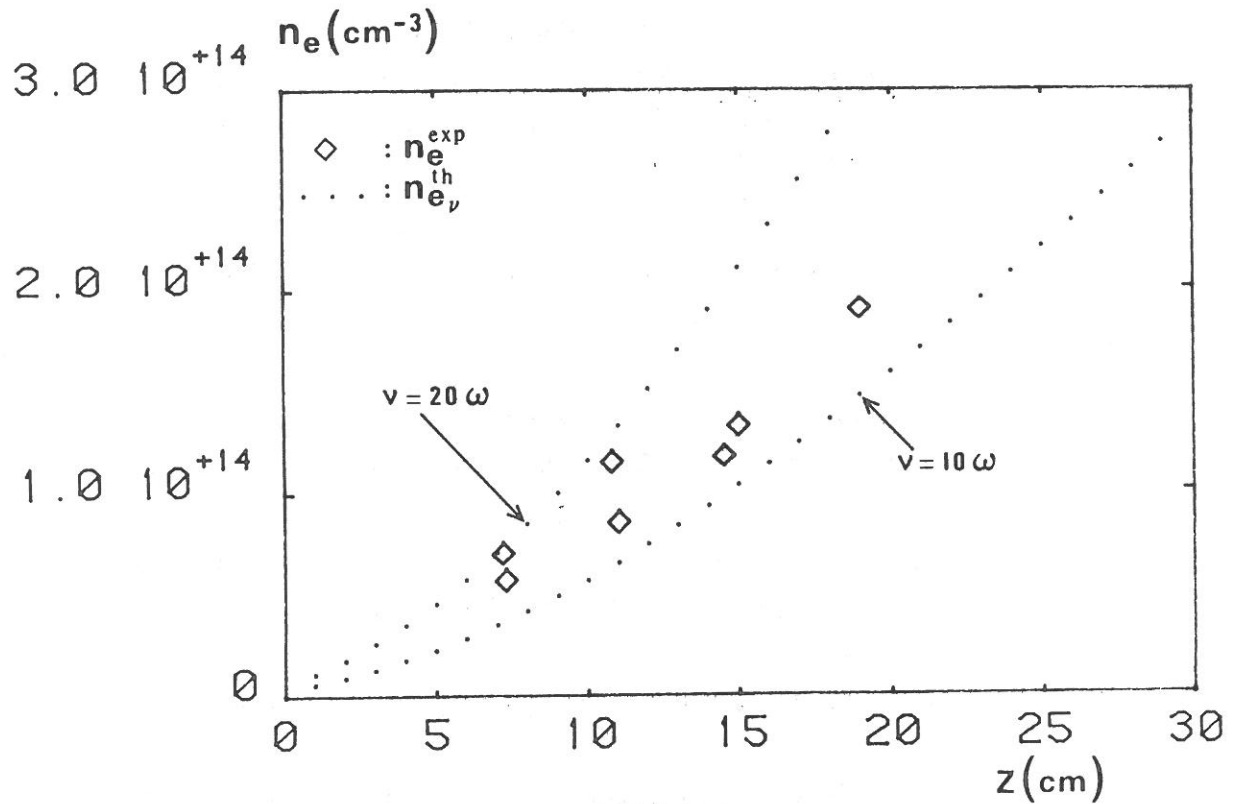


Fig. A-4b : $a_p = 0.5$ mm

Figure A-4 : Influence de a_p sur le diagnostic de ν
tube 2-8-40, $f_0 = 210$ MHz

- La valeur de v par comparaison, pour $a_p = a$ et $a_p = a/2$, de $n_{ev}^{th}(z)$ et de $n_e^{exp}(z)$ (cf. figures A4-a pour $a_p = a$ et A4-b pour $a_p = a/2$).

- La valeur moyenne de θ calculée par :

$$\bar{\theta}(a_p) = P_{inc} / \Pi a_p^2 \int_0^L n_e^{exp}(z) dz.$$

Nous résumons sous forme de tableau les résultats obtenus :

	$n_e^{gap}(cm^{-3})$	$v(s^{-1})$	$\theta(W)$
$a_p = a = 1 \text{ mm}$	$1,9 \cdot 10^{14}$	$2,6 \cdot 10^{10} \pm 6 \cdot 10^9$	$9,2 \cdot 10^{-13}$
$a_p = a/2 = 0,5 \text{ mm}$	$3,7 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{10} \pm 6 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^{-12}$

Bien que cette étude ait été réalisée en faisant de nombreuses hypothèses simplificatrices, ne correspondant pas nécessairement à la réalité (notamment $a_p(z) = c^{te}$), nous pouvons dégager les principaux effets du pincement sur nos techniques usuelles de diagnostic.

En utilisant les solutions de l'équation de dispersions pour $a_p = a$:

- on sous-estime la densité électronique
- l'erreur commise sur v paraît relativement faible
- θ , inversement proportionnel à la section du plasma, est très sensible au pincement et en le négligeant on sous-estime θ .

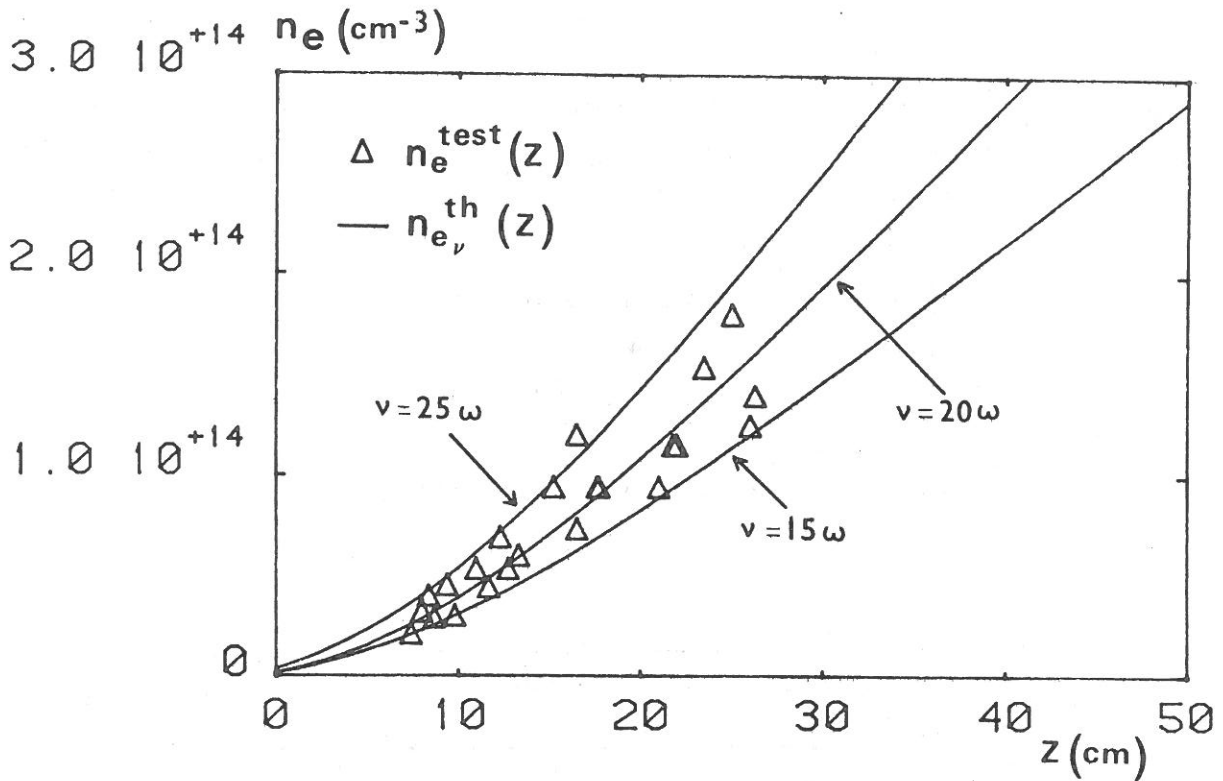


Fig. - Ba - : $\theta = C e$

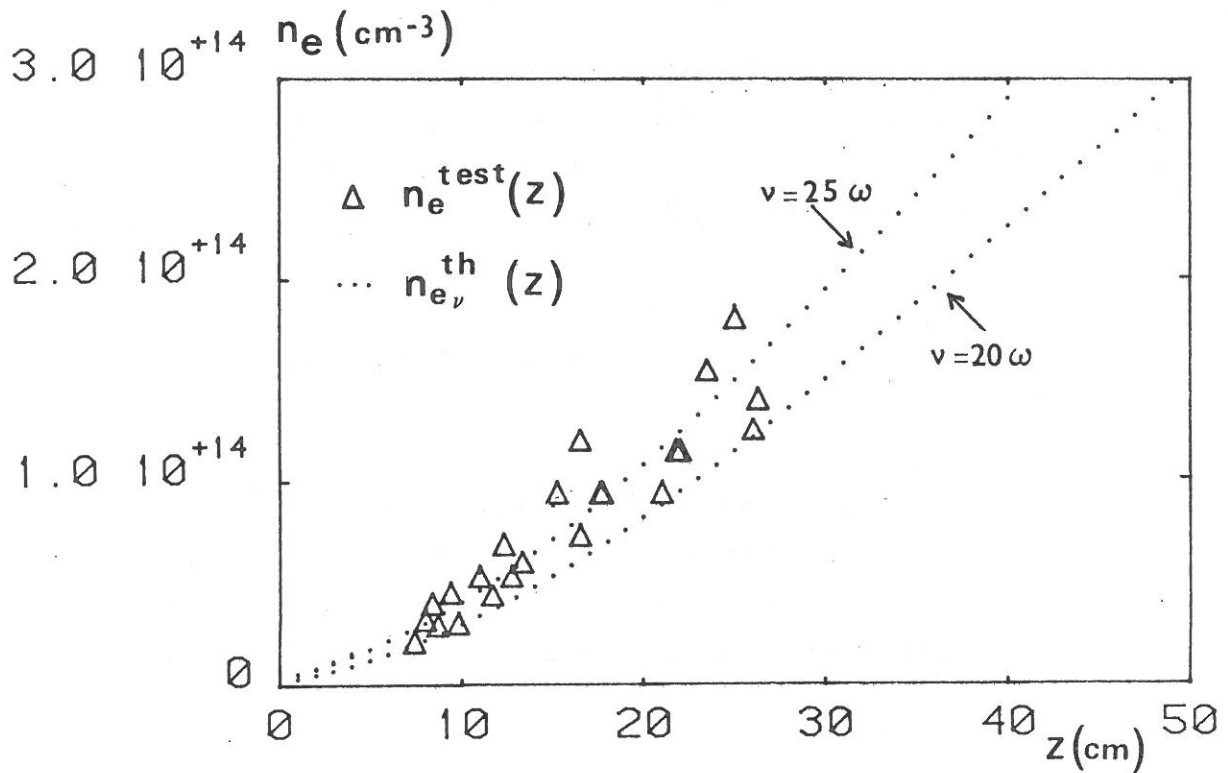


Fig. - Bb - : $\theta = \theta_0 \cdot n_e^q$

Figure B : Influence de la variation longitudinale de θ sur la détermination de ν .

Tube 2-8-40, $f_0 = 210$ MHz, $p = 100$ Torr

ANNEXE B

INFLUENCE DE LA VARIATION DE θ LE LONG DE LA DECHARGE

Nous considérons, ici, une décharge donnée, sur laquelle le profil de densité électronique a été déterminé expérimentalement. Nous cherchons à évaluer l'influence d'une variation longitudinale de θ ($\theta(z)$) sur la détermination de v .

Nous prenons, à titre d'exemple, les résultats relatifs à une décharge de 100 Torr d'argon, dans un 2-8-40 à 210 MHz. Pour évaluer l'influence de la variation longitudinale de θ nous cherchons à évaluer v , dans les deux cas extrêmes suivants :

- $\theta(z) = C^{te}$, la figure B-a illustre la détermination de v dans ces conditions. L'incertitude relative sur v est inférieure à 20 %.
- $\theta(z) = \theta_0 n_e(z)^q$ où q est une constante. Nous choisissons cette forme de variation de $\theta(z)$, nous permettant d'intégrer aisément (Tektro 4052) :

$$\frac{dn_e}{dz} = \frac{2 \alpha_v n_e}{1 + \frac{d\theta}{dn_e} \frac{n_e}{\theta} - \frac{d\alpha_v}{dn_e} \frac{n_e}{\alpha_v}} \quad (II)14)$$

Nous avons choisi q de façon que θ varie de 0.75θ à 1.25θ sur la longueur de la décharge.

En ordre de grandeur, cette variation de θ correspond à la variation maximale trouvée expérimentalement (cf. Chapitre IV, p103). La figure B-b présente la détermination de v dans ces conditions.

Dans l'exemple considéré, nous trouvons les valeurs suivantes de v :

$$- \theta = c^{te} \rightarrow v = 2.6 \cdot 10^{10} \pm 6 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$- \theta = \theta_{oe} n^q \left(\left| \frac{\Delta\theta}{\theta} \right| < 25 \% \right) \rightarrow v = 2 \cdot 10^{10} \pm 5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$$

Nous en déduisons que l'erreur potentielle, introduite sur v en supposant $\theta = c^{te}$, est inférieure à 20 %.

ANNEXE C

ECRITURE DETAILLEE DE θ

Nous présentons dans cette annexe une expression générale de θ , énergie transférée par un électron (ayant acquis son énergie dans le champ microonde) et par unité de temps au milieu d'argon l'environnant.

Cette puissance est cédée, soit par collision élastique avec les neutres, soit par collision inélastique (excitation ou ionisation) et nous écrirons θ comme la somme de trois puissances transférées par :

$$\theta = \underset{\text{élastiques}}{\text{collisions}} \quad + \quad \sum \underset{\text{(directe ou non)}}{\text{ionisations}} \quad + \quad \sum \underset{\text{non)}}{\text{excitation (à partir du fondamental ou non)}}$$

①
②
③

Pour écrire l'expression générale de θ nous utiliserons les notations suivantes :

V_I : potentiel d'ionisation de l'argon

V_j : énergie du niveau excité de l'argon

C : taux de réaction, défini pour une réaction binaire :



$v_{I,0} = n_0 C_0^+$ - n_0 densité d'Ar dans l'état fondamental
 - C_0^+ taux d'ionisation directe.

$v_{I,k} = n_k C_k^+$ - n_k densité d'Ar excité au niveau k
 - C_k^+ taux d'ionisation à partir du niveau k.

$v_{0,j} = n_j C_0^j$ - C_0^j taux d'excitation, à partir du fondamental, du niveau j.

$v_{l,m} = n_e C_l^m$ - C_l^m taux d'excitation du niveau excité l ($m \geq l$)

ν : fréquence de collision électron-neutre.

m : masse de l'électron.

e : charge de l'électron.

$$\theta = \underbrace{\frac{3m}{M} k T \nu}_① + \underbrace{e V_I \nu_{I,0} + \sum_k e (V_I - V_k) \nu_{I,k}}_② + \underbrace{\sum_j e V_j \nu_{0,j} + \sum_{\substack{\ell, m \\ \ell > m}} e (V_\ell - V_m) \nu_{\ell, m}}_③$$

Dans les termes 2 et 3 apparaissent les processus (ionisation ou excitation) à partir du fondamental et à partir d'un niveau excité k quelconque.

Des calculs d'ordre de grandeur montrent que la puissance transférée par collisions élastiques est inférieure à 10 % de $eV_I \nu_I^{\text{eff}}$, aussi la négligerons nous.

On peut alors mettre θ sous la forme :

$$\theta = eV_I \left(\nu_{I,0} + \sum_k \nu_{I,k} - \sum_k \frac{V_k}{V_I} \nu_{I,k} + \sum_j \frac{V_j}{V_I} \nu_{0,j} + \sum_{\substack{\ell, m \\ \ell > m}} \frac{V_\ell - V_m}{V_I} \nu_{\ell, m} \right)$$

$$\theta = eV_I \left(\nu_{I,0} + \sum_k \nu_{I,k} \right) \left(1 + \frac{\sum_k \left(\frac{V_k}{V_I} \nu_{I,k} - \frac{V_k}{V_I} \nu_{0,k} \right) + \sum_{\ell, m} \frac{V_\ell - V_m}{V_I} \nu_{\ell, m}}{\nu_{I,0} + \sum_k \nu_{I,k}} \right)$$

χ

- La puissance $eV_I (\nu_{I,0} + \sum_k \nu_{I,k}) = eV_I \nu_I^{\text{eff}}$ représente la puissance totale nécessaire à l'ionisation, qu'elle soit directe ou en plusieurs étapes.

- La puissance $eV_I \nu_I^{\text{eff}} \chi$ représente la puissance fournie sous forme d'excitation, n'ayant pas contribué à l'ionisation, ensuite convertie en échauffement, en puissance lumineuse...

L'expression de χ fait intervenir les potentiels d'excitation et d'ionisation, les densités des états excités et les taux d'ionisation et d'excitation : χ dépend étroitement de la fonction de distribution électronique mais ne peut être calculée que par résolution d'un modèle collisionnel radiatif complet. Cependant, T_e variant lentement avec la pression, de 20 à 760 Torr, nous supposerons que χ varie lentement avec la pression.

Ainsi, en première approximation, considérerons nous que les variations de $eV_I \nu_I^{\text{eff}}$ reflètent celles de θ .

REFERENCES

- [1] J. MAREC, E. BLOYET, M. CHAKER, P. LEPRINCE et P. NGHIEM
"Microwave Discharges", Electrical Breakdown and
Discharges in Gases, Plenum Pub. Corp., Pt B, 347 (1983).
- [2] V.N.M. GLAUDE, M. MOISAN et R. PANTEL, P. LEPRINCE et J.
MAREC - J. Appl. Phys. 51, 5693 (1980).
- [3] M. MOISAN, C. BEAUDRY, L. BERTRAND, E. BLOYET, J.M. GAGNE,
P. LEPRINCE, J. MAREC, G. MITCHEL, A. RICARD, Z. ZAKRZEWSKI
IEEE Gas Discharge Conference 143, 382 (1976).
- [4] M. MOISAN, C. BEAUDRY et P. LEPRINCE
IEEE Trans. Plasma Sci. PS-3, 55 (1975).
- [5] M. CHAKER, P. NGHIEM, E. BLOYET, P. LEPRINCE, J. MAREC
J. Phys. Lettres 43, 71 (1982).
- [6] C. BOISSE-LAPORTE, A. GRANIER, E. DERVISEVIC, P. LEPRINCE,
J. MAREC
à paraître dans J. Phys. D (1986).
- [7] C. BOISSE-LAPORTE, A. GRANIER, E. BLOYET, P. LEPRINCE, J.
MAREC
à paraître dans J. Appl. Physics (1986).
- [8] P. NGHIEM, M. CHAKER, E. BLOYET, P. LEPRINCE et J. MAREC
Rapport interne n° 188 - LPGP (ORSAY) (1981).
- [9] M. CHAKER, P. NGHIEM, E. BLOYET, P. LEPRINCE et J. MAREC
Rapport interne n° 190 - LPGP (ORSAY) (1981).
- [10] S. SAADA, E. BLOYET, E. DERVISEVIC et C. LAPORTE
Rapport interne N° 202 - LPGP (ORSAY) (1983).
- [11] E. DERVISEVIC, E. BLOYET, C. LAPORTE et S. SAADA
Rapport interne n° 203 - LPGP (ORSAY) (1984).

- [12] C. BOISSE-LAPORTE, A. LAYE-GRANIER, E. BLOYET, E. DERVISEVIC, P. LEPRINCE, J. MAREC, Z. RAKEM, S. SAADA
Rapport interne n° 205 - LPGP (ORSAY) (1984).
- [13] A.W. TRIVELPIECE
"Slow wave propagation in plasma wave guides"
San-Francisco Press (1967).
- [14] W.P. ALLIS, S.J. BUCHBAUM et A. BERS
"Waves in Anisotropic Plasmas", the M.I.T. Press (1963).
- [15] R. MALLAVARPU
Michigan State University, Ph. D., Engineering electronics
and electrical 77-5851.
- [16] N.W. Mc LACHLAN
Bessel Functions for Engineer" Oxford University Press
(1961).
- [17] C.M. FERREIRA
J. Phys. D : Appl. Phys. 14, 1811 (1981).
- [18] C.M. FERREIRA
J. Phys. D : Appl. Phys. 16, 1673 (1983).
- [19] P. NGHIEM, M. CHAKER, E. BLOYET, P. LEPRINCE, J. MAREC
J. Appl. Phys. 53 (4), 2920 (1982).
- [20] H.R. GRIEM
"Plasma Spectroscopy". Mc Graw Hill, N.Y. (1964).
- [21] A. RICARD
"Spectroscopie des plasmas atomiques et ioniques"
Rapport interne n° 186, LPGP (ORSAY) (1981).
- [22] W.R. HINDMARSH, A.D. PETFORD, G. SMITH
Proc. Roy. Soc. A297, 296 (1967).

- [23] S.R. GOODE et J.P. DEAVOR
Spectrochimica Acta 39B (6), 813 (1984).
- [24] C.R. VIDAL, J. COOPER et E.W. SMITH
The Astrophysical Journal Supplement Series n° 214, 25, 37
(1973).
- [25] M. BRAKE, J. ROGERS, M. PETERS, J. ASMUSSEN and J. KERBER
Plasma Chemistry and Plasma Processing 5 (3), 255 (1985).
- [26] R.L. FITZWILSON and L.M. CHANIN
J. Appl. Phys. 44 (12), 5337 (1973)
- [27] C.M. FERREIRA, J. LOUREIRO, A. RICARD
J. Appl. Phys. 57 (1), 82 (1984).
- [28] J.L. DELCROIX
"Physique des Plasmas", Tome 2, Dunod (1966).
- [29] B.E. CHERRINGTON
"Gaseous Electronics and Gas Lasers", Pergamon Press (1979)
- [30] R.J. GOULD
The Astrophysical Journal 219, 250 (1978).
- [31] A. GLEIZES, H. KAFROUNI
XIII - ICPIG, Berlin (1977).
- [32] C.J. CHEN
The Journal of Chemical Physics 50 (4), 1560 (1968).
- [33] T.F. O'MALLEY, A.J. CUNNINGHAM et R.M. HOBSON
J. Phys. B : Atom. Molec. 5, 2126 (1972).
- [34] J. HUBERT, M. MOISAN, A. RICARD
Spectrochimica Acta 34B (1), 1 (1979).
- [35] J. ROGERS
"Properties of Steady-State, High-Pressure, Argon Micro-
wave Discharges", Ph. D. Thesis, Michigan State Universi-
ty (1982).

- [36] P.S. MOUSSOUNDA, P. RANSON, J.M. MERMET
Spectrochimica Acta 40B (4), 641 (1985).
- [37] J.M. MERMET, C. TRASSY
Revue de Physique Appliquée 12, 1219 (1977).
- [38] MYRON H. MILLER, E. DELYLE, M.S HENDRICK
Spectrochimica Acta 39B (1), 13 (1984).
- [39] J. MERMET, C. TRASSY
"Applications analytiques des plasmas HF (ICP)" Lavoisier.
Technique et Documentation (1983).
- [40] L.M. FAIRES
American Laboratory, Nov. 1982, 16.
- [41] A. AZIZ, J.A.C. BROEKAERT, F. LEIS
Spectrochimica Acta 37B (5), 369 (1982).
- [42] H. MATUSIEWICZ, R.M. BARNES
Spectrochimica Acta 40B, (1-2), 29 (1985).
- [43] H. MATUSIEWICZ, R.M. BARNES
Appl. Spectroscopy 38 (5), 745 (1984).
- [44] H. MATUSIEWICZ, R.M. BARNES
Spectrochimica Acta 40B (1-2), 41 (1985).
- [45] A.T. ZANDER, G.M. HIEFTJE
Appl. Spectroscopy 35 (4), 357 (1981).
- [46] S.R. GOODE, K.W. BAUGHMAN
Appl. Spectroscopy 38 (6), 755 (1984).
- [47] C.I.M. BEENAKKER
Spectrochimica Acta 31B, 483 (1976).
- [48] A. BOLLO-KAMARA, E.G. CODDING
Spectrochimica Acta 36B (10), 973 (1981).

[49] M.H. ABDALLAH, S. COULOMBE, J.M. MERMET; J. HUBERT
Spectrochimica Acta 37B (7), 583 (1982).

[50] A. AZIZ, J.A.C. BROEKAERT, F. LEIS
Spectrochimica Acta 37B (5), 381 (1982).

NB : LPGP : Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas
(Orsay).

