

ORSAY

d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée
Pour obtenir

Le TITRE de DOCTEUR EN SCIENCE

PAR

Alvaro MARGULIS

Sujet : Etude des caractéristiques du plasma
dans la région cathodique d'une décharge luminescente d'azote.

soutenue le 17 Décembre 1987 devant la Commission d'examen

A.M. Pointu	Présidente
C. Fourrier	
J. Jolly	
C. Lejeune	
P. Ranson	

A Judith.

Les travaux rapportés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas de l'Université Paris-Sud. Je remercie Monsieur A. Ricard de m'y avoir accueilli.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame A.M. Pointu qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

Que Monsieur J. Jolly dont les idées sont à l'origine de ce travail et qui m'a constamment prodigué aide et conseil reçoive ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame C. Fourrier et à Messieurs C. Lejeune et P. Ranson qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.

Je remercie Madame A.M. Pointu et Messieurs J.P. Boeuf et P. Ségur pour leur précieuse collaboration.

Je remercie également Monsieur G. Gousset ainsi que tous les membres de l'équipe "Métastables atomiques et moléculaires" pour leur aide et leur soutien amical.

Il me reste à remercier Madame C. Vergand pour avoir réalisé ce mémoire avec beaucoup de soins.

I - INTRODUCTION

Le développement des procédés plasmas utilisés dans les techniques industrielles telles que les traitements de surface, les dépôts et la gravure, suscite un grand nombre d'études consacrées aux décharges électriques et plus particulièrement au gaz ionisé constituant l'interface d'interaction avec une surface. Car seule la connaissance des caractéristiques du plasma au voisinage du matériau peut permettre une meilleure compréhension des mécanismes et aider à l'élaboration de modèles numériques conduisant à l'optimisation et au pilotage des procédés par d'autres voies que celles de l'empirisme prévalant, le plus souvent, en l'absence de données expérimentales et de modèles numériques.

Dans la région constituant l'interface plasma-matériau, où la présence de gaines électriques génère des gradients très importants pour la plupart des grandeurs caractéristiques du plasma, les diagnostics doivent se faire "in-situ" par des méthodes non perturbantes et présentant une bonne résolution spatiale et temporelle. Par exemple, dans la chute cathodique d'une décharge, une résolution de 0.1 à 0.5 mm, suivant la valeur de la pression et des taux de réactions, est souhaitable pour les mesures.

Les méthodes spectroscopiques telles que l'émission, la fluorescence induite par laser et l'effet optogalvanique laser permettent la mise au point de diagnostics satisfaisant les critères définis ci-dessus.

Ce travail est consacré à l'étude de la région cathodique, gaine cathodique et leur négative, d'une décharge luminescente d'azote.

Le chapitre II regroupe des données générales sur les décharges luminescentes, plus particulièrement sur leur région cathodique, la description du dispositif expérimental et des mesures sur la mise en équilibre de la décharge.

Les méthodes spectroscopiques utilisées sont étudiées en détail au chapitre III, qui traite également de la mise en oeuvre de ces diagnostics au point de vue expérimental ainsi que de leur résolution spatiale.

Les résultats des diagnostics effectués dans la région cathodique de la décharge sont présentés et interprétés au chapitre IV. Les mesures concernent les distributions spatiales des espèces excitées, la détermination des concentrations radiales et axiales des ions $N_2^+(X)$, les variations axiales des températures rotationnelles des différentes espèces et celles de la température vibrationnelle de $N_2^+(B)$. L'effet optogalvanique laser sur l'ion moléculaire d'azote est résolu temporellement et comparé au résultat d'un modèle théorique basé sur la différence de mobilité entre les ions $N_2^+(X)$ et $N_2^+(B)$.

Enfin, au chapitre V, nous comparons nos résultats expérimentaux sur les profils des ions suivant l'axe de la décharge à des modèles théoriques.

II - DECHARGE ELECTRIQUE.

II - 1. Classification des décharges.

La figure 1 rappelle la classification des décharges que l'on peut observer lorsqu'une différence de potentiel continue est appliquée entre deux électrodes planes et parallèles dans un gaz à basse pression $p < 10$ Torr [1].

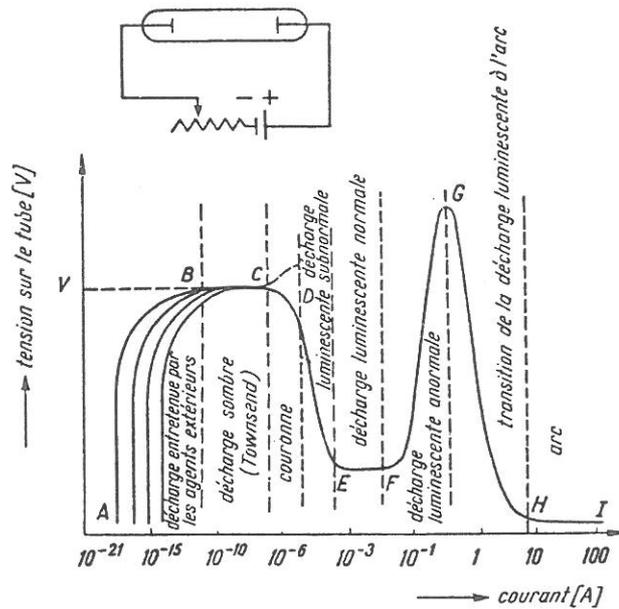


Figure 1. Classification des décharges.

La zone EF, où V est constante, correspond à la décharge luminescente normale ; si l'on augmente le courant, la surface de cathode couverte par la décharge augmente progressivement, la densité de courant j restant constante.

Lorsque la surface de la cathode est entièrement couverte, l'augmentation de courant passe par une augmentation de la densité de courant, et donc par une modification des caractéristiques du plasma. Ceci implique une augmentation de la tension. C'est la décharge luminescente anormale, zone à caractéristique $V(i)$ croissante. Remarquons enfin que la densité de courant croît conjointement avec la charge d'espace dans la gaine cathodique, entraînant une augmentation du champ électrique.

II - 2. Présentation de la décharge utilisée dans cette étude.

Nous avons utilisé une décharge électrique continue de type diode contenue dans une enceinte à vide.

L'enceinte est présentée sur la figure 2. Elle est composée d'un cylindre en acier inoxydable de 27 cm de hauteur et de 21 cm de diamètre, fermé par une platine fixe à une extrémité et par une platine amovible à l'autre. Sur une section, le cylindre comporte quatre fenêtres (3.5 cm de diamètre), alignées deux à deux et permettant l'observation de la décharge sur deux axes orthogonaux. La platine fixe comporte deux brides dont une sur l'axe du cylindre où est fixée une électrode. L'autre bride sert au branchement de la pompe à vide. La platine amovible comporte quatre brides et un passage isolé électriquement où l'on fixe la deuxième électrode. Sur les autres brides sont branchées l'entrée de gaz et deux jauges de pression.

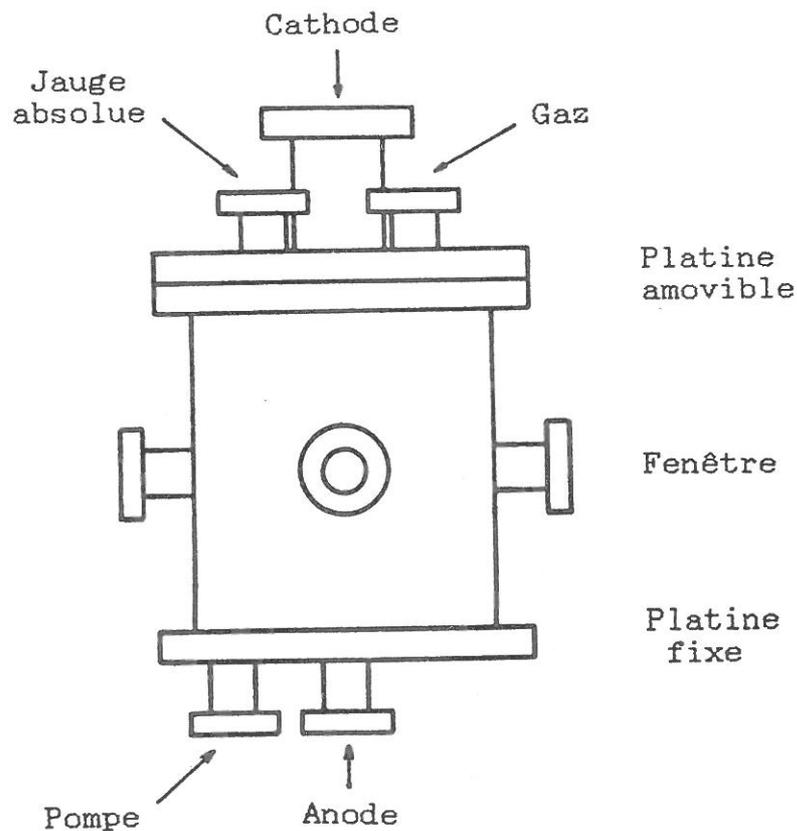


Figure 2. Enceinte à vide.

La décharge de type diode a lieu entre une cathode en fer (diamètre 29 mm) et une anode en dural (diamètre 25 mm) toutes deux planes et parallèles. La distance inter électrodes est réglable autour de 1 cm par déplacement de la cathode. Un isolant en céramique coiffe la cathode (figure 3) et permet de définir la surface émissive S de l'électrode.

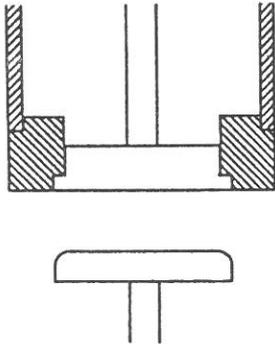


Figure 3. Vue en coupe des électrodes : cathode en haut et anode en bas. Les pièces hachurées sont des isolants.

Une pompe primaire assure un vide limite inférieur au mTorr. L'azote utilisé a une pureté de 99,999 % et son débit est mesuré par un débitmètre électronique. La décharge fonctionne avec un flux d'azote. La pression de fonctionnement est déterminée par le flux d'azote et le débit de la pompe primaire. Elle est mesurée par une jauge Pirani et une jauge à capacitance. A une pression de 1 Torr correspond un débit d'azote de 0,2 l/mn.

L'intensité du courant de décharge i_d est délivrée par une alimentation électrique stabilisée (0.5 - 5kV, 20 mA), polarisée négativement par l'intermédiaire d'une résistance de charge de 76 k Ω .

Les conditions de pression et de courant utilisées le plus souvent dans cette étude sont respectivement de 1 Torr et 10 mA. Nous verrons au paragraphe II-5.2 que dans ces conditions la caractéristique courant-tension correspond à celle d'une décharge lumineuse anormale.

II - 3. Régions d'une décharge lumineuse.

Une décharge lumineuse possède plusieurs zones d'intensité lumineuse différentes. La figure 4 représente l'aspect général d'une décharge lumineuse normale. L'épaisseur des

différentes régions dépend de la nature et de la pression du gaz , du matériau de la cathode et de la tension de décharge. La distance séparant cathode et anode peut jouer sur l'existence de ces différentes zones. Partant de la cathode, les régions suivantes sont rencontrées :

- l'espace sombre d'Aston
- la lueur cathodique
- l'espace sombre cathodique ou gaine cathodique, occupant en général l'espace situé entre la cathode et la lueur négative (les dimensions des deux premières régions étant très faibles)
- la lueur négative, constituant la zone la plus lumineuse de la décharge
- l'espace sombre de Faraday
- la colonne positive
- l'espace sombre anodique
- la lueur anodique

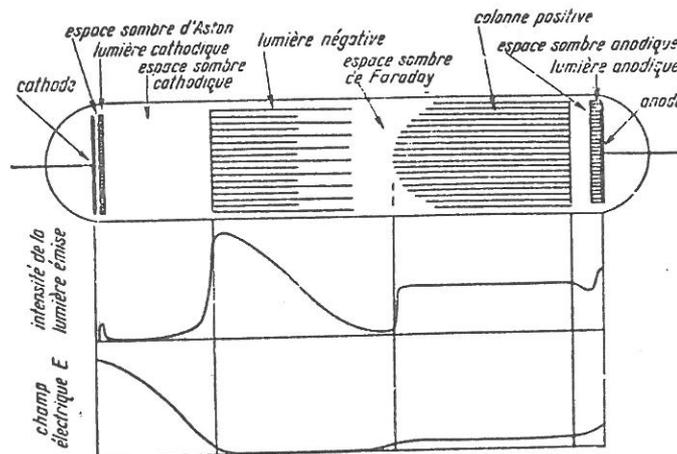


Figure 4. Décharge lumineuse normale [1]

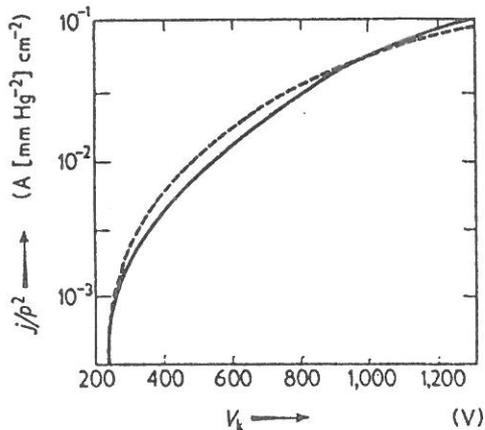
On n'observe pas toujours toutes ces régions. En particulier, si à pression constante on approche l'anode de la cathode, la colonne positive disparaît tandis que la région cathodique reste inchangée. On appellera région cathodique l'ensemble gaine cathodique et lueur négative.

Dans la décharge utilisée, la distance inter-électrodes est telle que nous n'observons pas de colonne positive aux courants et pression de travail. L'anode est généralement placée à l'intérieur de la lueur négative.

En régime normal, le produit pd_c (où d_c est l'épaisseur de la gaine cathodique) est constant et ne dépend que de la nature du couple gaz-matériau cathodique. En ce qui concerne le couple $N_2 - Fe$ [1] :

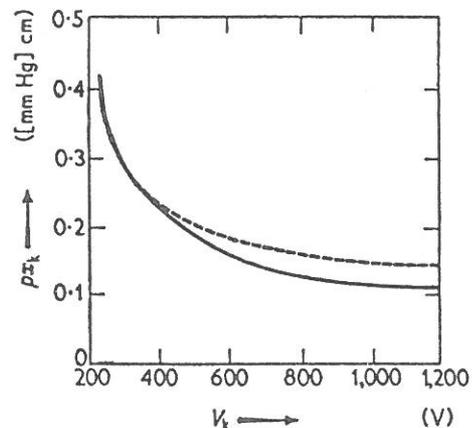
$$V = 215 \text{ V}, \quad pd_c = 0.42 \text{ Torr cm}, \quad j/p^2 = 0.4 \text{ mA cm}^{-2} \text{ Torr}^{-2}.$$

En régime anormal la densité de courant j croît avec la tension de décharge V (figure 5) [3], c'est de cette façon que nous avons défini le régime anormal, et l'épaisseur de la gaine cathodique décroît quand V augmente (figure 6) [3].



— Experiment - - - Theory

Figure 5. Densité de courant en fonction de la chute de potentiel cathodique pour une décharge lumineuse d'azote avec cathode en fer. D'après von Engel[2].



— Experiment - - - Theory

Figure 6. Epaisseur de la gaine cathodique en fonction de la chute de potentiel cathodique pour une décharge lumineuse d'azote avec cathode en fer. D'après von Engel[2].

Ainsi le produit pd_c n'est plus indépendant du courant. Il est plus petit dans le cas du régime anormal que dans le cas du régime normal. Enfin, il tend vers une valeur constante pour les plus hautes tensions : 0.1 cm Torr pour le couple $N_2 - Fe$. Nous expliquerons la contraction de la gaine cathodique lorsque la tension augmente à l'aide de l'équation d'auto-entretien de la décharge qui sera définie au paragraphe suivant.

II - 4. Coefficients de Townsend.

Si on soumet un gaz à un champ électrique, les électrons libres du gaz sont accélérés et vont par collisions ioniser des molécules, créant ainsi des paires électron-ion.

Ces électrons créés par collisions, accélérés à leur tour, vont en créer d'autres. Ce phénomène de cascade, appelé multiplication électronique dans le gaz, est caractérisé par un coefficient d'efficacité α (premier coefficient de Townsend).

Les ions, quant à eux, vont être accélérés vers la cathode et, en la percutant, vont occasionner l'éjection d'électrons hors du métal. Ce second processus de production d'électrons, émission secondaire à la cathode, est caractérisé par un coefficient γ (deuxième coefficient de Townsend).

Bien sûr, il ne s'agit là que d'une présentation sommaire. D'autres processus que les collisions électroniques participent à l'ionisation en volume et les collisions des molécules neutres et des photons avec la cathode peuvent jouer un rôle important parmi les processus d'émission secondaire.

Ces coefficients α et γ régissent le fonctionnement d'une décharge. Dans le cas du régime normal, un modèle simplifié [2] permet d'écrire la condition d'entretien de la décharge par la gaine cathodique :

$$\gamma \left(e^{\bar{\alpha} d_c} - 1 \right) = 1 \quad (1)$$

où

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{d_c} \int_0^{d_c} \alpha \, dx \quad (2)$$

Le coefficient α dépend de la position dans la gaine cathodique par l'intermédiaire du champ électrique qui, comme nous le verrons, n'est pas constant. Les valeurs de α en fonction du champ électrique sont connues[6]. L'équation (1) peut s'écrire sous la forme :

$$\bar{\alpha}d_c = \text{Ln}\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad (3)$$

Dans le cas d'une décharge d'azote, les ions sont fortement ralentis par les collisions d'échange de charge dans la gaine cathodique. Leur vitesse à la cathode varie peu avec la tension de décharge. On peut, en première approximation, considérer le coefficient γ comme indépendant de V . Le produit $\bar{\alpha}d_c$ est alors constant lorsque V varie. Nous avons vu qu'une augmentation de la tension se traduit par une augmentation du champ électrique E . Comme α croît avec E , l'épaisseur de la gaine doit diminuer. Ceci explique la contraction de la gaine cathodique lorsque l'on fait croître la tension, comme l'indique la figure 6. Mais α n'augmente pas indéfiniment avec E , il existe une valeur seuil de E au delà de laquelle α reste constant. Quand on dépasse la tension correspondant à cette valeur seuil de E , α ne varie plus et l'épaisseur de la gaine cathodique reste constante.

II - 5. Région cathodique.

II - 5.1 Densité de courant à la surface de la cathode.

La densité de courant j est constante dans la décharge. Elle est égale à la somme des densités de courant ionique j_i et électronique j_e , en particulier sur la cathode :

$$j = j_K = j_{i_K} + j_{e_K} \quad (4)$$

où K désigne la cathode.

La densité de courant électronique à la cathode provient de deux groupes d'électrons secondaires :

- extraits par bombardement d'ions (coefficient γ_i) et de neutres (coefficient γ_n)
- extraits par bombardement de photons.

$$j_{e_K} = \gamma_i j_{i_K} + \gamma_n e \varphi_n + G j_{e_{LN}}$$

où φ_n est le flux de molécules neutres sur la cathode, e la charge

de l'électron et G le coefficient pour les photons issus de la lueur négative. Il existe aussi une émission secondaire due aux photons issus de la gaine, mais elle est négligeable [3] par rapport aux deux autres mécanismes cités précédemment.

Nous définissons un coefficient d'émission secondaire γ dû aux ions et aux neutres :

$$\gamma j_{i_K} = \gamma_i j_{i_K} + \gamma_n e\phi_n$$

Ceci est justifié par le fait que le flux de neutres rapides sur la cathode provient de la neutralisation des ions dans la gaine cathodique. La relation (5) s'écrit alors :

$$j_{e_K} = \gamma j_{i_K} + G j_{e_{LN}} \quad (5')$$

A la lisière de la lueur négative le courant est principalement électronique : $j_{e_{LN}} \simeq j$. La densité de courant ionique sur la cathode s'écrit avec cette égalité et les relations (4) et (5') :

$$j_{i_K} = \frac{1 - G}{1 + \gamma} j \quad (6)$$

Le rendement γ_i de l'émission électronique due au bombardement ionique dépend aussi bien de la nature et de l'énergie des ions que de l'état de la surface de la cathode. En l'absence de données bibliographiques sur les différents coefficients pour le couple $N_2 - Fe$, nous essaierons d'étudier comment varie γ_i en fonction des différents paramètres, en nous appuyant sur des résultats obtenus pour d'autres couples gaz-matériau. La figure 7 présente la variation de γ_i avec l'énergie des ions N_2^+ et N^+ bombardant une cathode en platine. L'augmentation de γ_i avec l'énergie des ions est observée pour la plupart des couples gaz-matériau alors que l'augmentation à basse énergie est assez rare ; elle est cependant observée pour d'autres matériaux de cathode bombardés par des ions d'azote. Le rendement est aussi sensible à une adsorption de gaz : par exemple avec des ions d'argon de 100 eV bombardant une surface de platine, le rendement est divisé par deux si une couche d'azote est adsorbée sur cette surface (figure 8). Le rendement dû au bombardement d'ions d'hélium apparaît comme assez sensible à la température d'une surface en molybdène (figure 9).

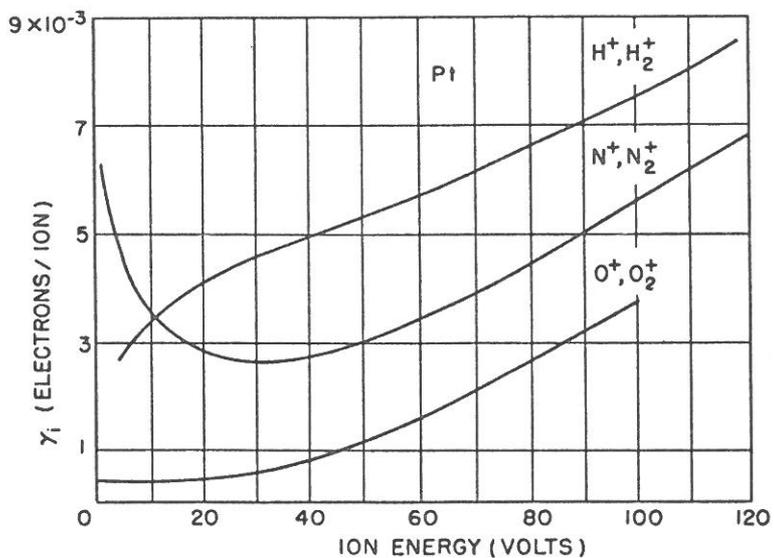


Figure 7. Coefficient d'émission secondaire en fonction de l'énergie des ions d'azote sur une surface en platine [4].

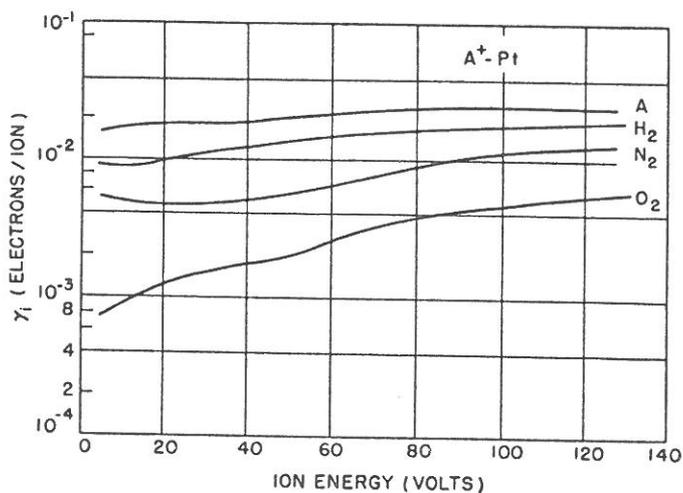


Figure 8. Coefficient d'émission secondaire pour des ions d'argon sur une surface en platine dans A, H₂, N₂ et O₂ [4].

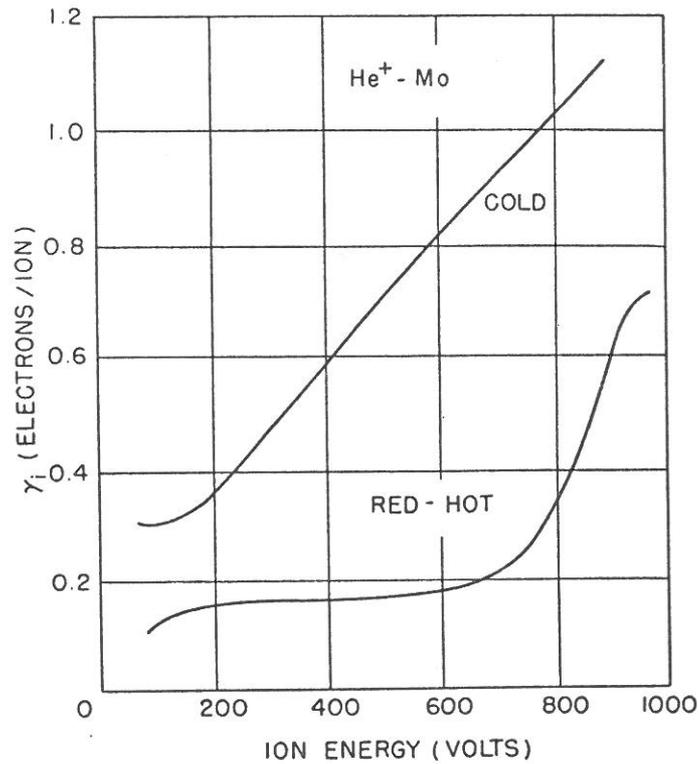


Figure 9. Coefficient d'émission secondaire pour des ions d'hélium sur une surface de molybdène chaude et froide [4].

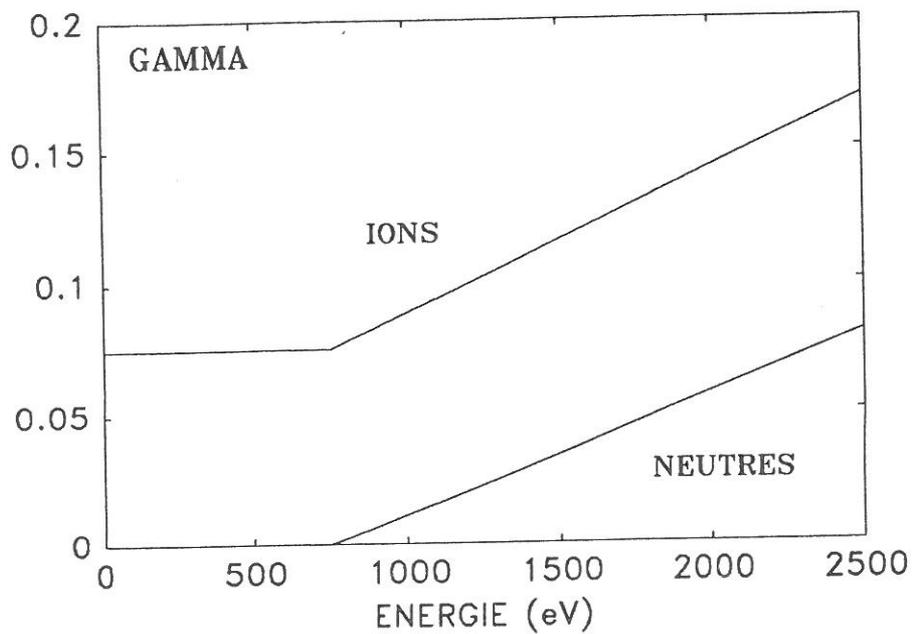


Figure 10. Coefficient d'émission secondaire pour des ions et des atomes neutres d'argon sur une surface en molybdène [5].

Le tableau 1 donne une valeur de γ_i pour des ions d'azote d'une centaine d'eV bombardant une surface en fer.

Métal	H ₂	N ₂	Ar
Fe	0.061	0.020	0.058
Ni	0.053	0.036	0.058

- TABLEAU 1 -

Valeurs de γ_i pour des ions d'énergie ~ 100 eV [5]

Ces valeurs montrent que les rendements sont faibles avec les ions d'azote. La mesure de la distribution énergétique des électrons émis donne une énergie moyenne de quelques eV au voisinage de la cathode [5].

Le rendement γ_n de l'émission électronique produite par un faisceau de particules neutres demeure négligeable tant que leur énergie cinétique ne dépasse pas quelques centaines d'eV (figure 10). Toutefois, l'échange de charge entre N₂⁺ et N₂ étant important dans la chute cathodique, le bombardement de la cathode par des neutres rapides (quelques centaines d'eV) peut être important. Le coefficient γ_n ne serait pas négligeable, mais nous n'avons pas de données précises sur sa valeur. Il est probablement inférieur ou au plus égal à γ_i .

Un électron peut être émis par la surface bombardée par des photons si la fréquence de la radiation est supérieure à une fréquence critique correspondant au travail d'extraction ϕ .

La longueur d'onde critique λ_c (en nm) est donnée par la relation [2]

$$\lambda_c \phi = 1240$$

où ϕ est en Volts. Pour le fer, $\phi = 4.5$ V, la longueur d'onde de la radiation doit être inférieure à 276 nm.

L'émission secondaire due au bombardement de photons issus de la lueur négative est importante dans une décharge d'azote avec une cathode en fer d'après Von Engel [2], ce qui n'est pas étonnant puisque l'azote émet beaucoup dans l'ultra violet,

surtout dans la lueur négative.

Nous montrerons (paragraphe V-2) qu'un coefficient global de 0.05, introduit dans le calcul de la densité des ions dans la décharge, donne des résultats en bon accord avec les mesures.

Le profil du champ électrique dans la gaine cathodique peut être estimé (paragraphe II - 5.3) et l'épaisseur de cette gaine, mesurée. On peut alors calculer la valeur moyenne du premier coefficient de Townsend définie par la relation (2), α étant connu en fonction du champ électrique [6-7]. A partir de la relation (1) on détermine le coefficient d'émission secondaire qu'il faudrait avoir pour l'auto-entretien de la décharge :

$$\gamma = 0.06$$

Ainsi, le courant à la cathode est principalement ionique, la contribution électronique est inférieure à 10%.

II - 5.2 Différence de potentiel aux bornes de la décharge. Caractéristique courant-tension.

La plus grande partie de la chute de potentiel existant entre l'anode et la cathode se fait dans la gaine cathodique [1].

Des mesures de champ électrique [8] dans la lueur négative d'une décharge de He-Ne montrent que la chute de potentiel γ est très faible, de l'ordre de quelques Volts/cm. D'autre part, la chute de potentiel anodique n'est importante que si l'anode se trouve dans la colonne positive [3]. Notre décharge est entravée au niveau de la lueur négative, la chute de potentiel anodique est donc relativement faible.

La tension de décharge a une valeur comprise entre 550 V et 600 V pour $p = 1$ Torr et $i = 10$ mA ($j = 1.5$ mA/cm² sur la cathode), la chute de potentiel dans la gaine est donc de l'ordre de 500 V dans ces conditions ; la décharge est anormale. Si on se réfère à la figure 5, on trouve pour ces mêmes conditions, $V_c \simeq 300$ V. Cette différence est probablement due, d'une part à la pureté du métal de la cathode et d'autre part à la géométrie de la

décharge. En effet, dans notre cas les parois de l'enceinte sont très loin du plasma alors que les valeurs expérimentales obtenues par Güntherschulze [9] et présentées par Von Engel [2] ont été obtenues avec une décharge dans une enceinte cylindrique dont la paroi est en contact avec le plasma.

On observe, à pression et courant constant, une évolution de la tension de décharge à partir du moment de l'allumage de la décharge (figure 11). Cette évolution est très rapide pendant la première heure, puis beaucoup plus lente. La tension atteint une valeur à peu près stable au bout de plusieurs heures de fonctionnement.

D'autre part, nous avons mesuré la température du support de la cathode et nous observons le même type de comportement (figure 12). La température augmente rapidement au début, pendant 1 heure environ, puis se stabilise.

Il faut remarquer que cette mesure de température ne représente que qualitativement la température de la cathode, notre but étant d'avoir une idée du temps de mise en équilibre thermique de l'électrode. Le support de la cathode est très massif et la partie qui se trouve à l'extérieur de l'enceinte à vide est à la température ambiante, il y a donc un fort gradient de température sur le support de la cathode, qui mesure ~ 20 cm. La température d'équilibre mesurée est donc très inférieure à la température de la surface de l'électrode.

La mise en température de la cathode, associée à la variation du coefficient d'émission secondaire avec la température, peut expliquer l'augmentation de la tension de décharge. En effet, si γ diminue lorsque la température de la cathode augmente, il faut augmenter la tension aux bornes des électrodes pour garder constant le courant de décharge.

De plus, nous avons observé une différence de comportement de la tension de décharge suivant qu'elle avait fonctionné récemment ou non. En effet, après quelques jours sans fonctionner, la tension à l'allumage de la décharge est relativement basse,

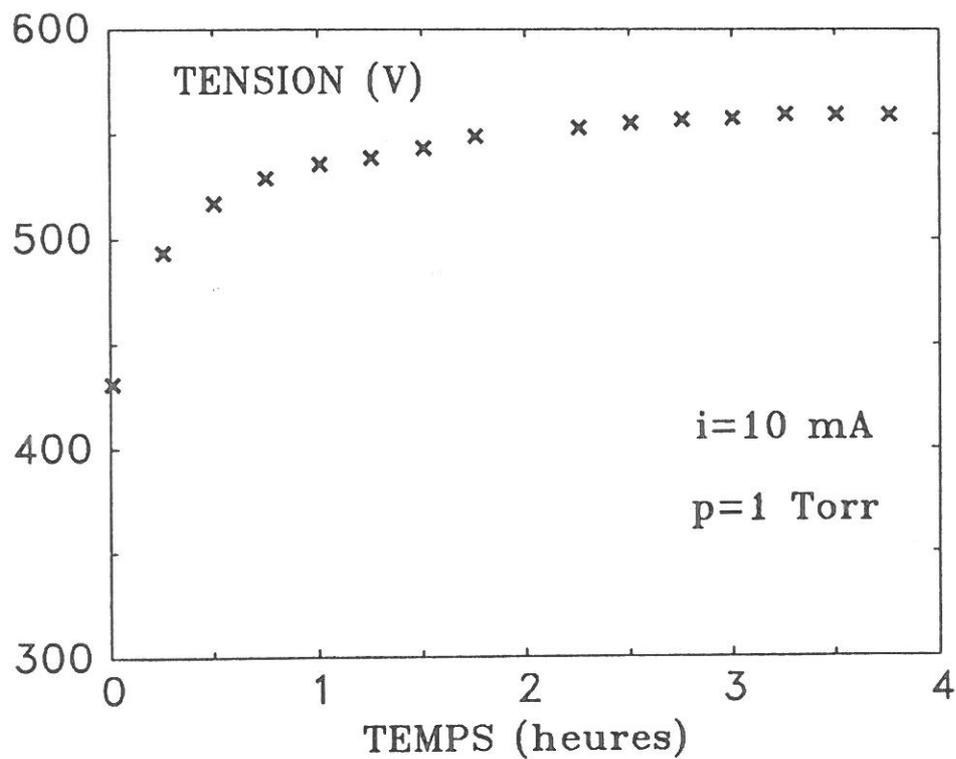


Figure 11. Tension de décharge nécessaire pour maintenir un courant de décharge de 10mA.

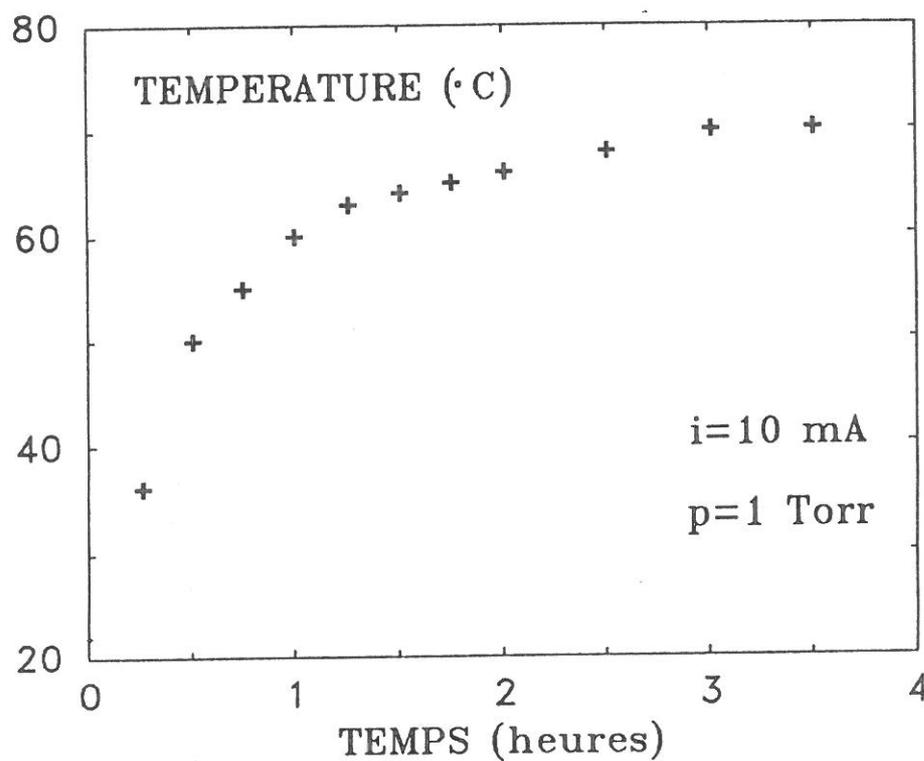


Figure 12. Température du support de cathode en fonction du temps après l'allumage de la décharge.

380 V à 1 Torr et 10 mA, et augmente pendant plusieurs heures. Le lendemain ou après plusieurs jours de fonctionnement, la tension à l'allumage est plus élevée, 440 V dans les mêmes conditions, et la stabilisation est plus rapide.

La cathode est modifiée par la décharge, par nitruration ou par diffusion des molécules ou atomes d'azote, mais d'une façon non définitive [28]. Après quelques jours sous vide sans fonctionner, on retrouve les caractéristiques initiales.

Des caractéristiques courant-tension sont présentées sur la figure 13 pour des pressions différentes. Elles ont été mesurées après plusieurs heures de fonctionnement, lorsque la tension reste presque constante, à pression et courant constant.

II - 5.3 Champ électrique dans la gaine cathodique.

Des expériences [10] montrent que le champ électrique décroît quasi linéairement dans la gaine cathodique jusqu'à une valeur proche de zéro en $z = d_c$ (figure 14). Il peut alors être décrit par une loi du type :

$$E(z) = E_0 \left(1 - \frac{z}{d_c} \right) \text{ pour } 0 \leq z \leq d_c \quad (7)$$

où z représente la distance axiale par rapport à la surface de la cathode et E_0 le champ électrique à la cathode que l'on détermine par les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{aligned} V &= V_c \text{ pour } z = d_c \\ V &= 0 \text{ pour } z = 0 \end{aligned}$$

et la relation de Poisson : $E = - \frac{dV}{dz}$ qui nous permet d'exprimer le potentiel en un point de la gaine cathodique :

$$V(z) = \frac{V_c}{d_c^2} z(2 d_c - z) \quad (8)$$

On en déduit : $E_0 = - \frac{2 V_c}{d_c}$

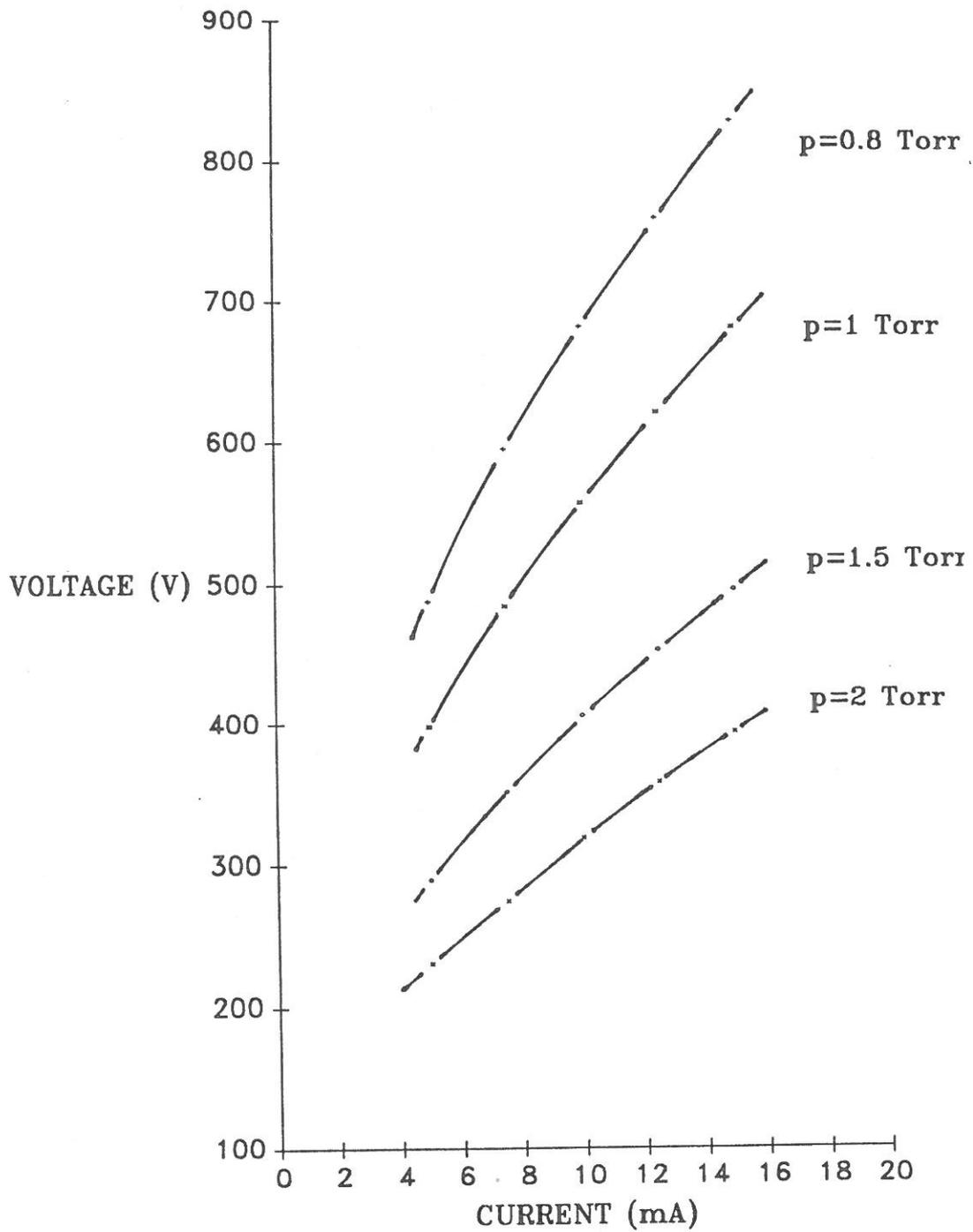


Figure 13. Caractéristiques courant-tension à différentes pressions d'azote.

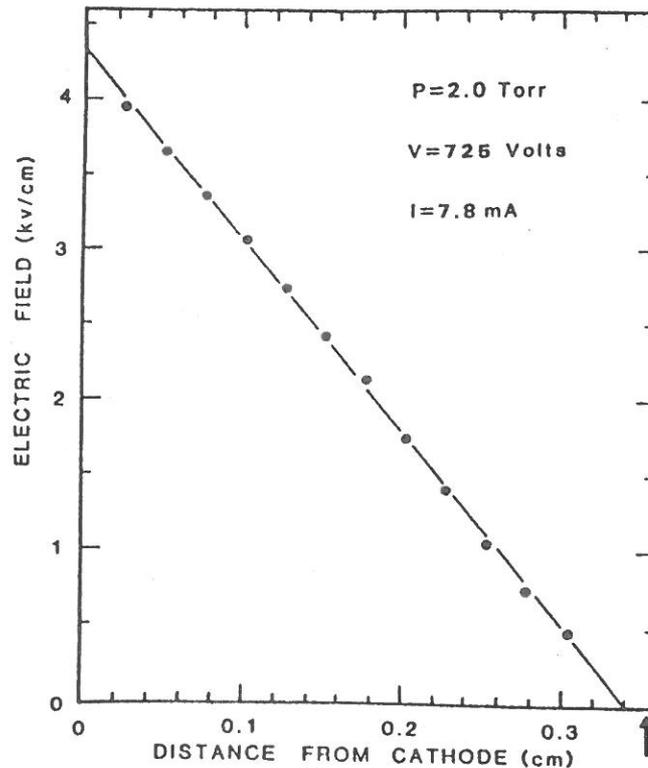


Figure 14. Champ électrique en fonction de la distance par rapport à la cathode dans une décharge de Ne. La droite représente la pente calculée par une méthode de regression linéaire appliquée aux points expérimentaux. La flèche indique la position de l'anode [10].

II - 5.4 Lueur négative.

A la lisière entre la gaine cathodique et la lueur négative, le champ électrique est faible et insuffisant pour accélérer les électrons de manière significative. Les électrons ont une distribution en énergie comportant trois groupes [1]: les électrons "primaires", à caractère de faisceau, sont ceux qui ont traversé la gaine sans effectuer de collisions, atteignant une énergie de l'ordre de eV_c ; ces électrons vont par collision donner naissance aux électrons "secondaire" qui en se thermalisant par chocs successifs fournissent le groupe d'électrons "ultimes". Ce groupe d'énergie très faible représente l'espèce la plus nombreuse.

Les densités et les énergies respectives de deux groupes ont été mesurées à Nantes [11] dans une décharge de pulvérisation à la pression $p = 0.1$ Torr d'Argon, qui correspond à $pd = 0.3$ Torr cm, et avec une densité de courant $j = 1.5$ mA cm⁻² :

secondaires	: $n_e = 2 \cdot 10^9$ cm ⁻³	$\langle E \rangle = 7$ eV
ultimes	: $n_e = 6 \cdot 10^{11}$ cm ⁻³	$\langle E \rangle = 0.6$ eV

Enfin, la lueur négative est une région globalement neutre, les concentrations électronique et ionique sont égales :

$$n_e = n_i$$

III - DIAGNOSTIC DU PLASMA

III - 1. Introduction.

Nous nous proposons d'étudier principalement la distribution des espèces, molécules neutres et ions, présentes dans la décharge, ainsi que leur température rotationnelle. Cette dernière caractérise bien sur l'excitation des molécules, mais dans certains cas représente aussi la température du gaz, qui est une donnée très importante puisqu'elle détermine avec la pression, la densité des molécules présentes dans le plasma.

Nous nous intéresserons particulièrement à la mesure de la concentration locale des ions d'azote à l'état fondamental, qui représentent la grande majorité des ions formés dans la décharge.

Nous voulons un diagnostic "in situ" du plasma et qui ne le perturbe pas.

Nous voulons aussi une technique à haute résolution temporelle et spatiale comparée aux temps et dimensions caractéristiques du phénomène à étudier.

III - 2. Etats étudiés.

Pour l'étude des espèces excitées de l'azote (ion et neutre), c'est l'émission du plasma qui a été choisie. Cette technique est non perturbante et nous avons obtenu une résolution spatiale inférieure à 0.2 mm sur l'axe de la décharge. L'analyse faite par émission du plasma est purement qualitative dans la mesure où nous n'avons pas fait d'étalonnage absolu.

Pour caractériser la molécule d'azote, nous avons choisi l'état électronique $N_2(C)$, et pour l'ion moléculaire l'état électronique $N_2^+(B)$. Le diagramme d'énergie de ces états de l'azote est présenté sur la figure 15.

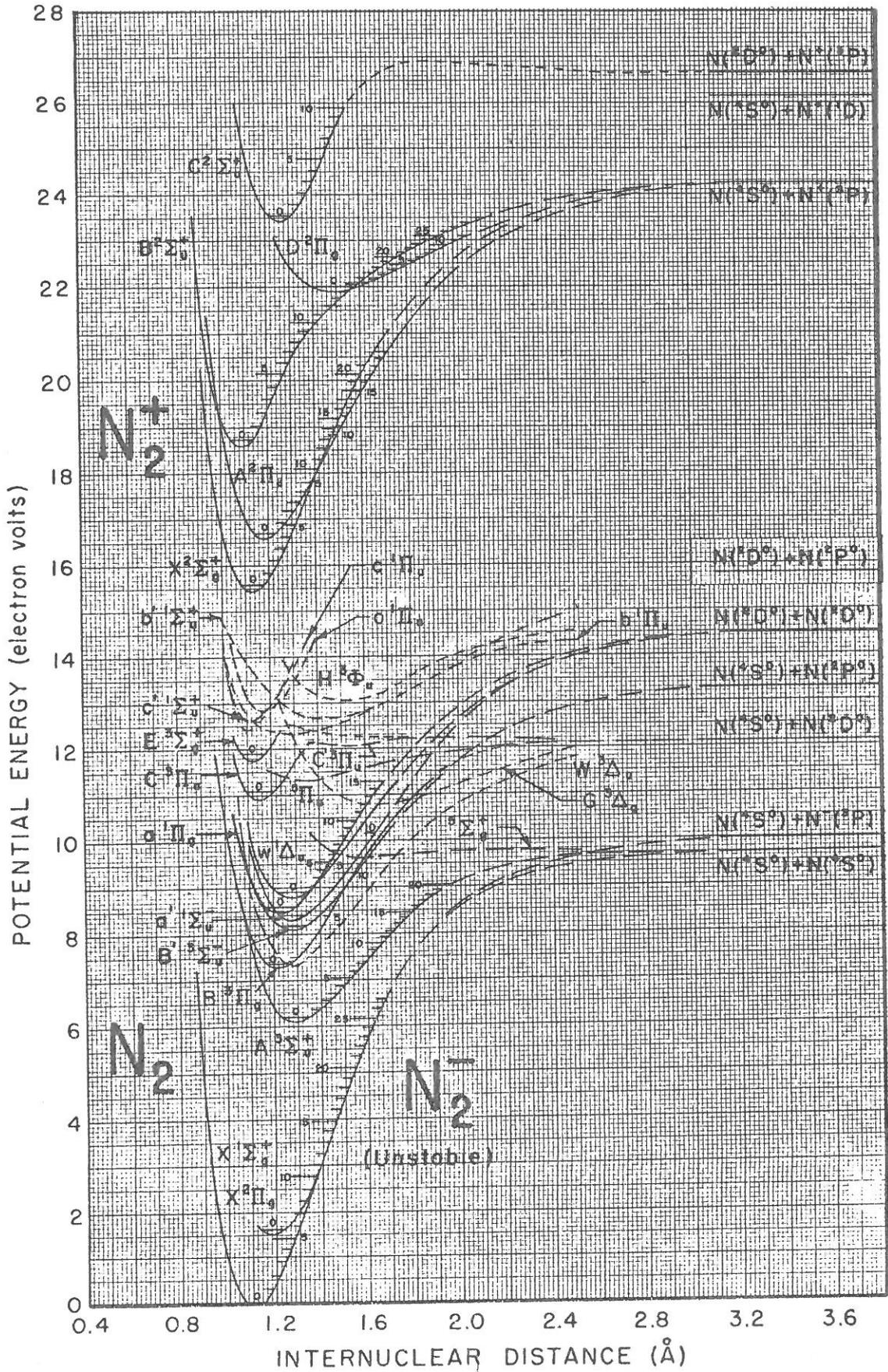


Figure 15. Diagramme d'énergie de l'azote [12].

L'état $N_2(C^3\Pi_u)$ est un état à courte durée de vie (< 40 ns) [12]. Le second système positif correspond aux transitions entre les états électroniques $C^3\Pi_u$ et $B^3\Pi_g$ de la molécule d'azote. Ce système est constitué de bandes vibrationnelles, chacune d'entre elles présente une structure de raies rotationnelles. Nous avons choisi la transition la plus intense dont la tête de bande est à 337.1 nm : $N_2(C, v'=0) \rightarrow N_2(B, v''=0)$. La figure 16 présente un exemple typique de son spectre d'émission.

Les molécules dans l'état $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ se désexcitent rapidement (durée de vie ≈ 60 ns [12]) par émission d'un rayonnement vers l'état fondamental de l'ion $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$. Nous avons choisi la transition la plus intense du premier système négatif : $N_2^+(B, v'=0, N') \rightarrow N_2^+(X, v''=0, N'')$ dont la tête de bande est à 391.4 nm (figure 17). Seules les transitions avec $\Delta N = N' - N'' = \pm 1$ sont possibles ce qui donne les branches P($\Delta N = -1$) et R($\Delta N = +1$).

Pour l'étude de l'état fondamental de l'ion moléculaire nous avons choisi deux techniques "laser" : la fluorescence induite par laser et l'effet optogalvanique laser. En spectroscopie laser, la résolution temporelle est limitée par la durée de l'impulsion laser, et la résolution spatiale, par la diffraction du faisceau quand celui-ci est focalisé [13]. Ce sont les limites théoriques, mais il faut tenir compte des limites expérimentales.

L'état $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, niveau fondamental de l'ion moléculaire d'azote, est principalement détruit par collisions avec les molécules neutres suivant la réaction :



dont le coefficient, $k = 3.5 \cdot 10^{-29}$ cm⁶/s à 450 K a été mesuré par Böhringer et Arnold [14]. Ce qui correspond à une durée de vie de 60 μ s pour une pression de 1 Torr et une température de 450 K.

Le coefficient de destruction de l'ion $N_2^+(X)$ a été mesuré par Gottscho dans la lueur négative d'une décharge R.F., entre 20 et 90 kHz [15]. Il obtient $k = 3.4 \cdot 10^{12}$ cm³/s à 350 K. Si l'on suppose que sa valeur reste la même à 450 K, la durée de vie des

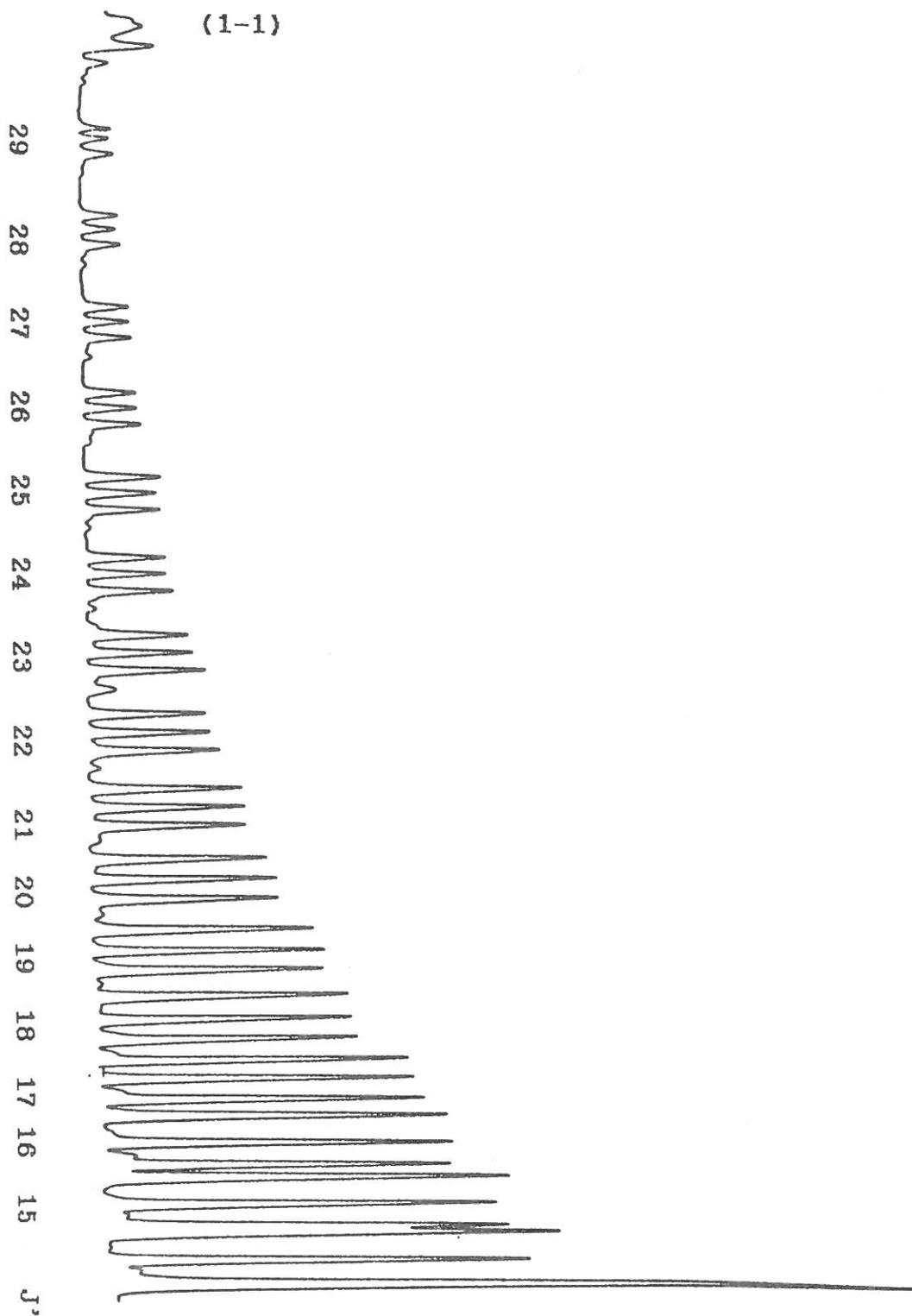


Figure 16. Spectre rotationnel de la transition (0-0) du second système positif de N_2 .

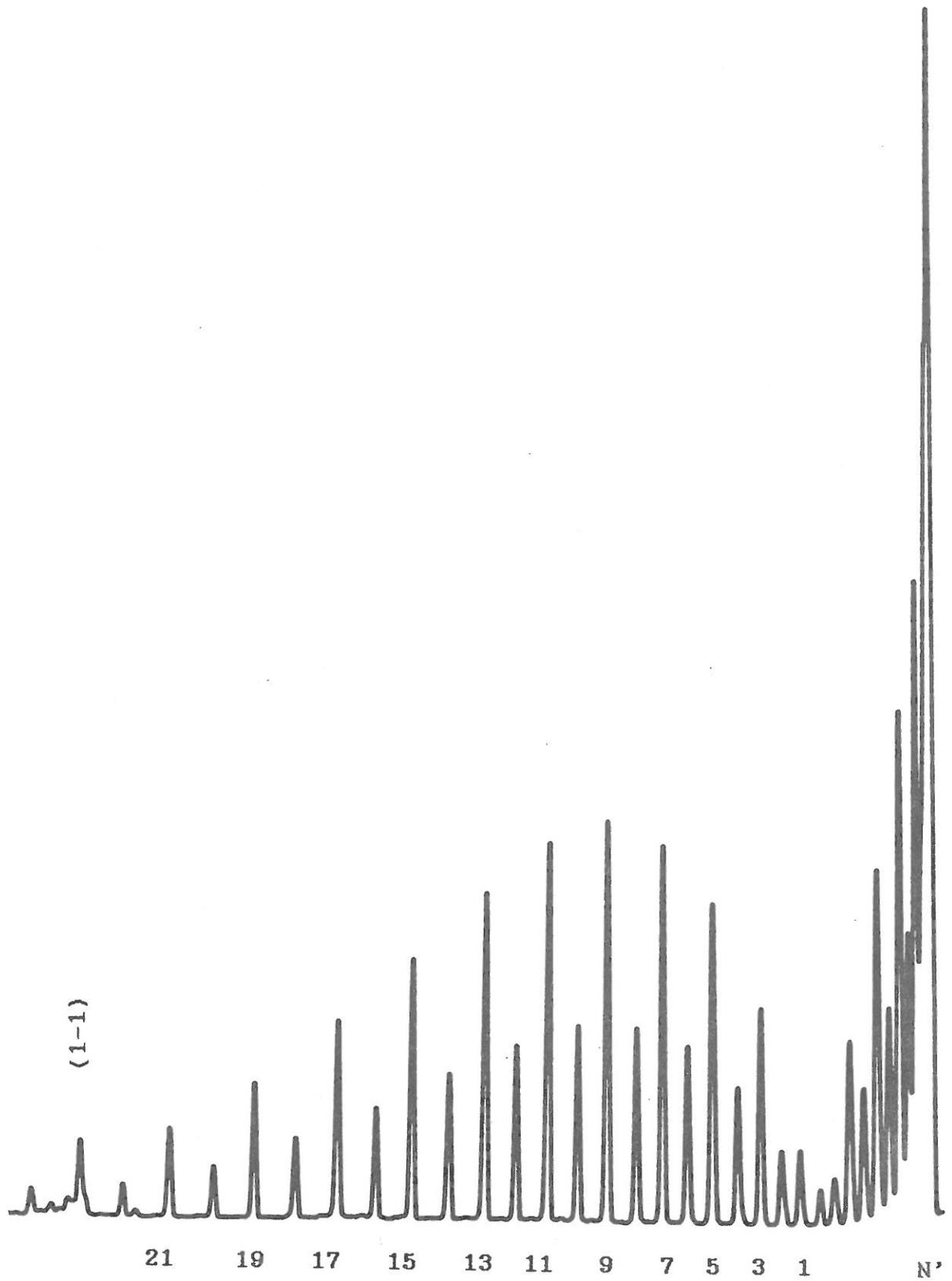


Figure 17. Spectre rotationnel de la transition (0-0) du premier système négatif de N_2 .

ions est de $15 \mu\text{s}$. Cette différence par rapport aux mesures de Böhringer et Arnold pourrait s'expliquer par la présence d'un champ électrique résiduel dans la lueur négative qui accélérerait les ions vers les électrodes.

Dans tous les cas, la durée de vie des ions $\text{N}_2^+(\text{X})$ est très longue par rapport à celles des états excités étudiés.

III - 3. Méthodes spectroscopiques utilisées.

III - 3.1. Emission induite par le plasma.

L'intensité lumineuse émise lors d'une transition entre deux niveaux rotationnels est donnée par [16] :

$$I(J', J'') = C h\nu(J', J'') A(J', J'') N(J') \quad (9)$$

Dans cette expression J' et J'' sont respectivement les niveaux rotationnels supérieurs et inférieurs, $N(J')$ la population du niveau J' , $\nu(J', J'')$ la fréquence de la raie émise, $A(J', J'')$ la probabilité de transition et C une constante qui dépend du volume émissif. Les niveaux J' et J'' se trouvent sur deux niveaux vibrationnels ν' et ν'' de deux états électroniques différents.

Dans le cas d'une raie rotationnelle, la probabilité de transition $A(J', J'')$ s'exprime en fonction du produit des moments dipolaires électronique, vibrationnel et rotationnel [16] :

$$A(J', J'') = a \nu^3(J', J'') \frac{R_e^2(\nu', \nu'')}{W_e} q(\nu', \nu'') \frac{S(J', J'')}{W_{J'}}$$

où a est une constante, R_e le moment dipolaire électronique, $q(\nu', \nu'')$ le facteur de Franck-Condon pour la transition $\nu'-\nu''$, $S(J', J'')$ le moment dipolaire rotationnel (facteur de Hönl-London), W_e le poids statistique de l'état électronique, et $W_{J'}$ celui du niveau rotationnel J' . Ces poids statistiques sont donnés par les relations suivantes :

$$W_e = (2 - \delta_{0,\Lambda'}) (2S' + \Lambda')$$

$$W_{J'} = 2J' + 1$$

où S' est le nombre quantique de spin électronique, Λ' le nombre quantique de moment orbital et $\delta_{0,\Lambda}$ tel que :

$$\begin{aligned} \delta_{0,\Lambda'} &= 0 \text{ si } \Lambda' \neq 0 \\ \delta_{0,0} &= 1 \end{aligned}$$

L'intensité de lumière émise par un niveau rotationnel est proportionnelle à la densité de population du niveau supérieur de la transition. Elle dépend aussi de la fréquence de la raie émise, mais lorsque l'on enregistre un spectre rotationnel comme celui présenté sur la figure 17, la variation de la fréquence est inférieure à 1 %, on peut alors la négliger.

D'autre part, la population d'un niveau rotationnel, par rapport à la population totale du niveau vibrationnel dépend de la température rotationnelle T_R du niveau. C'est d'ailleurs de cette façon que l'on définit la température rotationnelle.

Soit N_J la population d'un niveau rotationnel et N la population du niveau vibrationnel, elles sont reliées par la relation [16] :

$$N_J = \frac{N}{Q} (2J + 1) e^{-B_V J(J+1)hc/kT_R} \quad (10)$$

avec

$$Q = \sum_J (2J + 1) e^{-B_V J(J+1)hc/kT_R}$$

La quantité N_J/N permet de déterminer la répartition de la population du niveau vibrationnel sur les différents niveaux rotationnels. On détermine ainsi la fonction de partition du niveau vibrationnel. Pour effectuer ces calculs, il est indispensable de connaître la température rotationnelle du niveau vibrationnel.

III - 3.2. Fluorescence induite par laser.

III - 3.2.1. Résolution temporelle.

En régime de décharge continue l'azote ionisé se trouve en régime stationnaire.

La population d'un niveau électronique, vibrationnel ou rotationnel est constante : les phénomènes de peuplement et de dépeuplement par rayonnement et par collisions inélastiques s'équilibrent. L'étude de ces divers phénomènes peut se réaliser par perturbation brève devant la durée de vie du niveau à étudier. La perturbation est induite par pompage optique à partir d'un niveau couplé optiquement au niveau à étudier. La population de l'état perturbé revient à son état quasi stationnaire suivant une loi de relaxation qui caractérise les phénomènes radiatifs et collisionnels.

L'augmentation de population $\Delta N_a(t)$ du niveau a, induite par le pompage optique à un instant t après l'impulsion laser, va émettre un rayonnement de fluorescence qui s'ajoute au rayonnement émis par la population dans le cas stationnaire. L'intensité $\Delta I_{a \rightarrow b}(t)$ du rayonnement spontané à la fréquence $\nu'_{a \rightarrow b}$ induit par la population supplémentaire $\Delta N_a(t)$ s'écrit suivant la relation (9) :

$$\Delta I_{a \rightarrow b}(t) = C_1 h \nu_{a \rightarrow b} A_{a \rightarrow b} \Delta N_a(t) \quad (11)$$

L'intensité supplémentaire $\Delta I_{a \rightarrow b}(t)$ est liée directement à la surpopulation du niveau à étudier, donc l'analyse du rayonnement permet de connaître l'évolution temporelle de $\Delta N_a(t)$.

L'évolution de la quantité $\Delta N_a(t)$ va dépendre des différents phénomènes de relaxation que nous allons analyser. L'équation d'évolution de cette population $\Delta N_a(t)$ peut s'écrire sous la forme générale

$$\frac{d \Delta N_a(t)}{dt} = A_a \Delta N_a(t) + \sum_{\substack{b \neq a \\ b \rightarrow a}} A_{b \rightarrow a} \Delta N_b(t) \quad (12)$$

où A_a représente les pertes radiatives et collisionnelles.

$$A_a = - A_0 - \sum_{b \neq a} k_{a \rightarrow b} [M] - \sum_{b \neq a} k_{a \rightarrow b} [M][M'] \quad (13)$$

A_0 représente les processus de dépeuplement radiatif spontané vers tous les niveaux b couplés au niveau a et qui ont une énergie inférieure ($A_0 = [\tau_0]^{-1}$ où τ_0 représente la durée de vie naturelle du niveau considéré). Dans notre étude nous avons supposé que le milieu est optiquement mince ce qui revient à négliger les phénomènes de réabsorption et d'émission stimulée.

Les quantités $-\sum_{b \neq a} k_{a \rightarrow b} [M]$ et $-\sum_{b \neq a} k_{a \rightarrow b} [M][M']$ représentent les termes de pertes par collisions soit à deux corps pour le premier terme, soit les collisions à trois corps pour le second. Dans notre cas, nous considérerons les collisions à trois corps comme négligeables, cette hypothèse ayant été vérifiée expérimentalement. Les termes entre crochets $[M]$ représentent la densité des particules perturbatrices exprimées en cm^{-3} ce qui entraîne que les termes de collision $k_{a \rightarrow b}$ s'expriment en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$. Les particules perturbatrices sont :

- des électrons, nous montrerons plus loin que leur densité est faible dans la décharge ($10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) vis à vis des particules neutres et donc que leur influence sur la destruction collisionnelle est négligeable,

- des particules neutres dans l'état fondamental,

- des particules dans un état excité.

Nous avons considéré que le nombre de collisions entre particules excitées est négligeable vis à vis du nombre de collisions entre les particules excitées étudiées et les particules neutres dans l'état fondamental.

Les termes $\sum_{b \neq a} A_{b \rightarrow a} \Delta N_b(t)$ dans la relation (12) représentent les processus radiatifs et collisionnels peuplant le niveau a à partir des niveaux b . Ces niveaux b ne sont pas perturbés par le rayonnement laser, leur variation de population

est beaucoup plus faible que celle du niveau a. Nous négligerons donc ces termes.

Dans l'équation (12) nous avons négligé les termes de diffusion : l'état que nous avons étudié n'étant pas métastable la durée des phénomènes est beaucoup plus courte que les temps liés aux phénomènes de diffusion.

Pour les études de fluorescence induite, certaines conditions doivent être remplies par le laser :

- le rayonnement laser ne doit pas modifier de façon notable la population des états fondamentaux c'est-à-dire la densité des particules prépondérantes dans les phénomènes de collision et de peuplement.

- la puissance délivrée par le laser doit être faible afin d'éviter le phénomène de saturation pour le niveau étudié et pour éviter d'autre part le phénomène d'émission spontanée amplifiée qui provoque une destruction rapide du niveau.

Quand ces conditions sont effectivement vérifiées, la validité des relations précédentes est assurée.

III - 3.2.2. Perturbation sélective de la population d'un niveau.

Le laser est utilisé pour pomper une transition



et induire une surpopulation sur l'état supérieur de cette transition.

Le nombre de transitions induites par le rayonnement laser est égal au nombre de photons absorbés $N_a(\lambda)$ par le plasma. $N_a(\lambda)$ est égal au nombre de photons incidents $N_i(\lambda)$ moins le nombre de photons transmis $N_t(\lambda)$

$$N_a(\lambda) = N_i(\lambda) - N_t(\lambda) \quad (14)$$

Le nombre de photons transmis longitudinalement par un plasma de longueur l , s'exprime, si l'émission induite par le laser est négligeable (c'est le cas lorsque la transition n'est pas saturée), par la relation

$$N_t(\lambda) = I_l(\lambda) \exp \{-k_0 l P(\lambda)\} \quad (15)$$

où $I_l(\lambda)$ est l'intensité du laser avec une répartition spectrale gaussienne de largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda_l$, $P(\lambda)$ le profil de la raie d'émission de la transition $N_2^+(B) \rightarrow N_2^+(X)$ que nous supposons gaussien de largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda_D$ (la largeur Doppler de la raie d'émission) et k_0 le coefficient d'absorption au centre de la raie. Ce coefficient s'écrit [17]

$$k_0 = 8.35 \times 10^{-13} \frac{\lambda_0^2}{\Delta\lambda_D} f_{\lambda_0} n_1 \quad \text{en cm}^{-1} \quad (16)$$

où λ_0 est la longueur d'onde de la transition, f_{λ_0} sa force d'oscillateur et n_1 la densité de population du niveau inférieur de la transition $N_2^+(X^2 \Sigma, v'' = 0, N'')$. La largeur Doppler de la raie d'émission est définie par la relation

$$\frac{\Delta\lambda_D}{\lambda_0} = 7.16 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T_g}{M}} \quad (17)$$

avec T_g la température du gaz et $M = 28$, la masse atomique de N_2 .

Le nombre de photons incidents est donné par l'intensité du laser. Alors

$$N_a(\lambda) = I_l(\lambda) \{1 - \exp(-k_0 l P(\lambda))\} \quad (18)$$

Comme la densité de population de l'ion à l'état fondamental est de l'ordre de $10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ dans la lueur négative et la force d'oscillateur de la transition est de l'ordre de 10^{-2} , k_0 est inférieur à 10^{-4} cm^{-1} . Nous pouvons alors réécrire l'équation (18) sous la forme

$$N_a(\lambda) = I_L(\lambda) k_0 l P(\lambda)$$

Le nombre de transitions induites par le laser, c'est-à-dire la surpopulation du niveau supérieur, s'écrit :

$$\Delta N = \int_{-\infty}^{+\infty} N_a(\lambda) d\lambda$$

La densité de population créée localement par le rayonnement laser est alors

$$\Delta n_2 = \frac{\Delta N}{V_L}$$

où V_L est le volume de plasma perturbé par le laser

$$\Delta n_2 = C n_1 \quad (19)$$

avec

$$C = 8.35 \cdot 10^{-13} \frac{\lambda_0^2}{\Delta\lambda_D} F_{\lambda_0} \frac{1}{V_L} \int_{-\infty}^{+\infty} I_L(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$

La population supplémentaire Δn_2 induite par le laser est donc directement proportionnelle à la population du niveau inférieur de la transition, c'est-à-dire au niveau fondamental de l'ion $N_2^+(X)$.

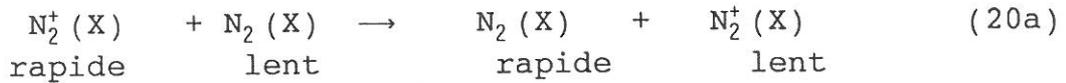
Contrairement à l'émission qui donne des informations sur la population des états excités, l'intensité du signal de fluorescence, donné par la relation (11) est directement proportionnelle à la concentration d'ions $N_2^+(X)$.

III - 3.3. Effet optogalvanique laser.

L'effet optogalvanique est défini comme la modification de l'impédance d'une décharge électrique par l'absorption de photons par le gaz. Cette absorption pouvant être résonante ou pas.

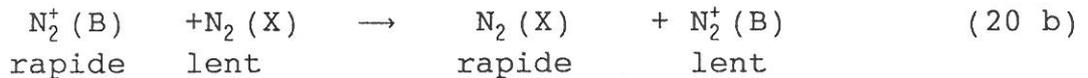
Comme nous l'avons vu au paragraphe II.5.1., dans la gaine cathodique d'une décharge le courant est principalement ionique et la mobilité des ions est limitée par les collisions d'échange de charge avec les molécules neutres. Au cours d'une telle collision,

un ion qui a acquis de l'énergie dans le champ électrique devient neutre mais conserve son énergie de translation. Il se crée ainsi, dans la gaine cathodique, des molécules neutres rapides.



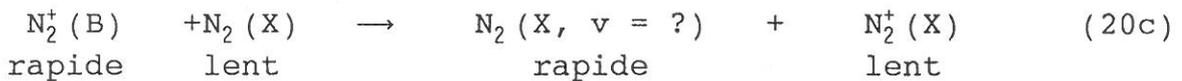
La section efficace d'échange de charge entre l'ion N_2^+ à l'état fondamental et la molécule neutre N_2 est de l'ordre de 50 \AA^2 [18] à basse énergie ($\sim 10 \text{ eV}$) et diminue lentement lorsque l'énergie augmente [19]. Pour une décharge d'azote à 1 Torr avec une température de 500 K dans la gaine cathodique, le libre parcours moyen d'échange de charge ℓ_{EC} est de 0.1 mm, soit très inférieur à l'épaisseur de la gaine cathodique ($d_c \simeq 3 \text{ mm}$). Il y aura beaucoup (~ 30) de collisions d'échange de charge pendant la traversée de la chute cathodique par les ions $\text{N}_2^+(\text{X})$.

Dans le cas de l'ion $\text{N}_2^+(\text{B})$, aucune donnée bibliographique n'existe concernant la section efficace. Mais il est clair que l'échange de charge symétrique



correspond à une collision beaucoup plus compliquée puisqu'elle ferait intervenir non seulement l'échange d'un électron de valence mais également un transfert d'excitation électronique.

Un échange de charge non symétrique serait envisageable :



Mais là encore, une transformation d'énergie serait nécessaire.

Il en résulte que l'échange de charge des ions $\text{N}_2^+(\text{B})$ est beaucoup moins probable et donc que son libre parcours moyen sera plus important que celui de l'ion dans le niveau fondamental.

Nous ferons l'hypothèse que les ions $\text{N}_2^+(\text{B})$ n'effectuent pas de collision d'échange de charge pendant leur temps de transit

dans la gaine cathodique. Leur libre parcours moyen est cependant limité par leur durée de vie radiative. Les ions $N_2^+(B)$ créés par le laser sont librement accélérés dans la chute cathodique. Ils atteignent la cathode avec une vitesse beaucoup plus élevée que les ions à l'état fondamental qui sont ralentis par les collisions d'échange de charge. L'excitation des ions par le laser va donc se traduire par une augmentation du courant de décharge constituant l'effet optogalvanique [27].

La perturbation de courant induite par une impulsion laser très courte (~ 10 ns) peut s'écrire :

$$\delta i(t) = e n_i^* [v_i^* - v_i^0] S \frac{V_1}{V_g} \quad (21)$$

où n_i^* est la densité d'ions excités par le rayonnement laser qui arrivent sur la cathode, v_i^* et v_i^0 les vitesses à la surface de la cathode respectivement des ions excités et des ions à l'état fondamental, S la surface de la cathode et V_1/V_g est la fraction correspondant au volume de la gaine perturbé par le laser.

Le nombre d'ions excités qui atteignent la cathode est limité par leur durée de vie radiative τ_0 et par leur destruction collisionnelle avec les molécules neutres. Leur densité à la surface de la cathode s'écrit :

$$n_i^*(t) = n_{i0}^* e^{-t/\tau} \quad (22)$$

où n_{i0}^* est la densité d'ions excités par le rayonnement laser et τ la durée de vie des ions excités, qui s'écrit d'après la relation (13) :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k [N_2] \quad (23)$$

k est le coefficient de destruction collisionnelle par les neutres et $[N_2]$ la densité de molécules d'azote.

Comme la température du gaz augmente dans la gaine cathodique lorsque l'on s'approche de la cathode, la densité des molécules d'azote n'est pas constante dans la gaine; elle s'écrit:

$$[N_2](z) = 3.5 \cdot 10^{16} \frac{T_0}{T_g(z)} p \quad \text{en cm}^{-3} \quad (24)$$

T_g est la température du gaz en K, p la pression en Torr et z la distance par rapport à la cathode.

La différence de vitesse sur la surface de la cathode entre les ions excités et les ions à l'état fondamental est calculée à partir du profil du champ électrique dans la chute cathodique (paragraphe II- 5.3.), en supposant que l'ion excité a, à l'instant initial la vitesse de l'ion à l'état fondamental et qu'il est ensuite accéléré dans le champ électrique.

III - 4. Montages expérimentaux.

Le dispositif expérimental est présenté sur les figures 18 et 19. Nous allons décrire en détail le dispositif utilisé suivant la méthode de diagnostic employée : émission, fluorescence induite par laser ou effet optogalvanique laser.

III - 4.1 Emission.

La lumière émise par le plasma est analysée par un monochromateur Sopra de focale 1.5 m à résolution spectrale élevée $r \leq 150\,000$ et détectée par un photomultiplicateur (P. M.) Hamamatsu type 212 UH. Le signal de sortie du P.M. est amplifié par un picoampèremètre et soit enregistré sur papier, soit stocké sur micro-ordinateur par l'intermédiaire d'une carte convertisseur analogique-digital.

Un système périscopique à miroirs permet de tourner de 90° l'image de la fente d'entrée du monochromateur, de façon à la rendre parallèle à la surface des électrodes.

La lumière émise par le centre de plasma est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur dont la hauteur est réglée à 5 mm et la largeur inférieure à 0.1 mm. Un diaphragme de 3 mm est placé sur l'axe optique de façon à limiter la profondeur de champ.

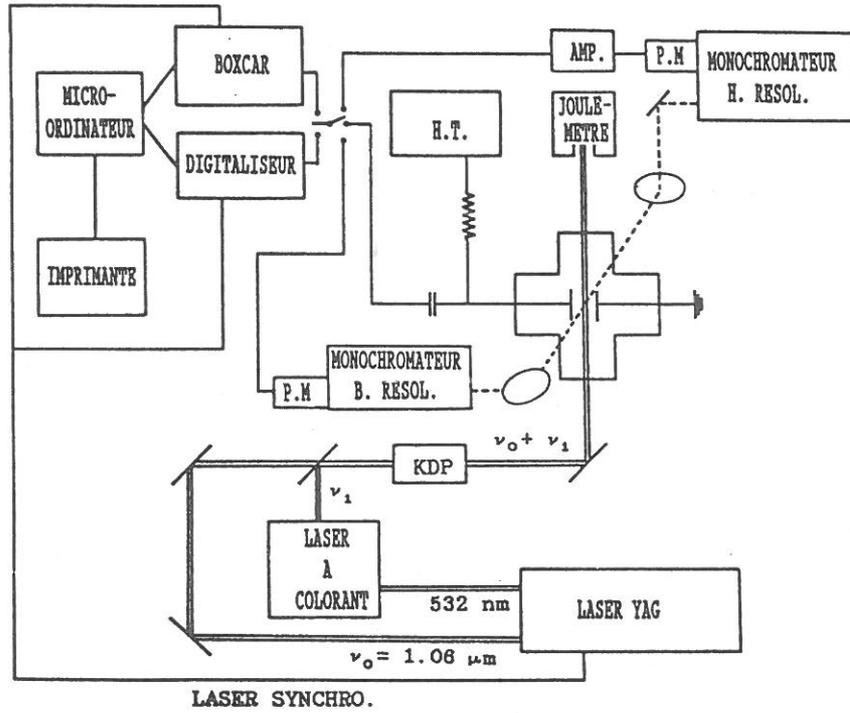


Figure 18. Représentation schématique du dispositif expérimental dans son ensemble.

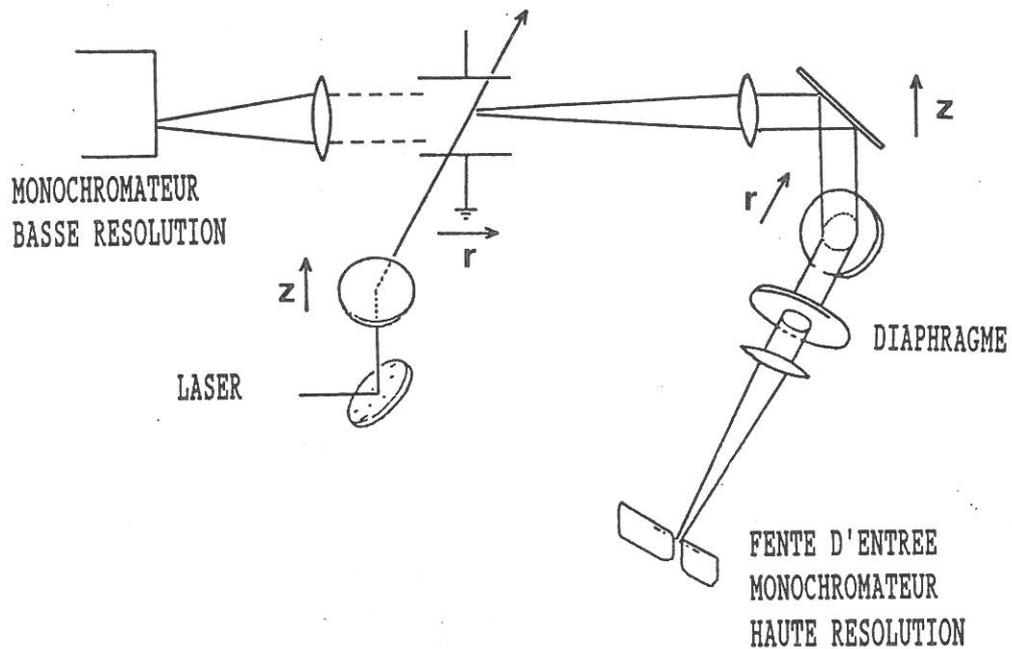


Figure 19. Montage optique permettant la résolution spatiale de l'émission du plasma et de la fluorescence induite par laser.

Le système périscopique à miroirs mobiles permet l'étude de la lumière émise en tout point de la décharge avec une résolution spatiale supérieure à 0.2 mm.

III - 4.2. Fluorescence induite.

Contrairement à l'émission qui ne donne d'informations que sur les niveaux radiatifs, la fluorescence induite par laser permet de faire des mesures sur l'ion moléculaire à l'état fondamental $N_2^+(X)$ qui représente la grande majorité des ions formés dans la décharge.

Les molécules dans l'état $N_2^+(X, v'' = 0, N'')$ sont photoexcitées sélectivement dans l'état $N_2^+(B, v' = 0, N')$ à l'aide d'un laser à colorant accordable pompé par un laser YAG.

Le fondamental du laser YAG (1.06 μm) est doublé dans un cristal avec un rendement de l'ordre de 40 %. L'harmonique 2 (532 nm) ainsi créé sert à pomper le colorant (de la rhodamine 640 diluée dans du méthanol). Ce colorant émet dans le domaine de longueur d'onde 610-620 nm. On mélange alors, dans un cristal KDP, l'émission du colorant avec le résiduel du fondamental du laser YAG après son doublage. La longueur d'onde obtenue après mélange est donnée par :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\text{YAG}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{colorant}}}$$

elle varie de 380 nm à 410 nm suivant la longueur d'onde du laser à colorant sélectionnée.

Un système électronique à deux photodiodes placées après le cristal mélangeur, règle automatiquement l'orientation du cristal, de façon à optimiser l'énergie du faisceau laser ultra-violet. Ce système est utilisé lorsque l'on enregistre un spectre rotationnel, puisque l'orientation optimale dépend fortement de la longueur d'onde du laser à colorant.

Le laser à colorant délivre des impulsions de 1 mJ environ aux longueurs d'onde qui nous intéressent avec une largeur à mi-hauteur de 10 ns à la fréquence de répétition de 10 Hz.

La largeur spectrale de l'émission laser est de l'ordre de 0.02 nm. Le laser nous permet de peupler sélectivement chaque niveau rotationnel de $N_2^+(B, v' = 0)$ lorsqu'il est accordé sur les transitions de la branche R. Réglé sur la tête de bande, il permet de peupler les niveaux rotationnels avec $N' = 9$ à $N' = 15$ simultanément.

Le faisceau laser traverse la décharge parallèlement à la surface des électrodes. Deux des quatre fenêtres de l'enceinte sont disposées à l'incidence de Brewster pour éviter les réflexions parasites du faisceau laser.

La lumière de fluorescence émise par les niveaux rotationnels est observée perpendiculairement au faisceau laser et à l'axe de la décharge.

La lumière est analysée soit à l'aide d'un monochromateur large bande $R \leq 1000$ (Jobin-Yvon M 25), soit avec le monochromateur Sopra à haute résolution décrit au paragraphe précédent.

Le monochromateur large bande nous permet de détecter l'ensemble des rotations sur la branche P. C'est très important lorsque l'on enregistre un spectre rotationnel, puisqu'il n'est pas nécessaire de balayer simultanément le laser à colorant et le monochromateur. Par contre, lorsque l'on travaille avec une longueur d'onde d'émission laser fixe, on peut utiliser le monochromateur Sopra, qui a l'avantage de permettre l'analyse de la lumière de fluorescence avec une très bonne résolution spatiale.

Pour éviter que l'analyse ne soit perturbée par la lumière laser, nous analysons la lumière de fluorescence induite sur la transition $N_2^+(B, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X, v'' = 1)$ à 427.8 nm.

Comme pour la détection de l'émission, la lumière de fluorescence sélectionnée par l'un des deux monochromateurs est détectée à l'aide d'un photomultiplicateur Hamamatsu. Le signal délivré par le photomultiplicateur est envoyé sur un échantillonneur moyennneur P.A.R. (Boxcar) qui effectue une analyse temporelle du signal par rapport à un signal de référence délivré par le laser YAG.

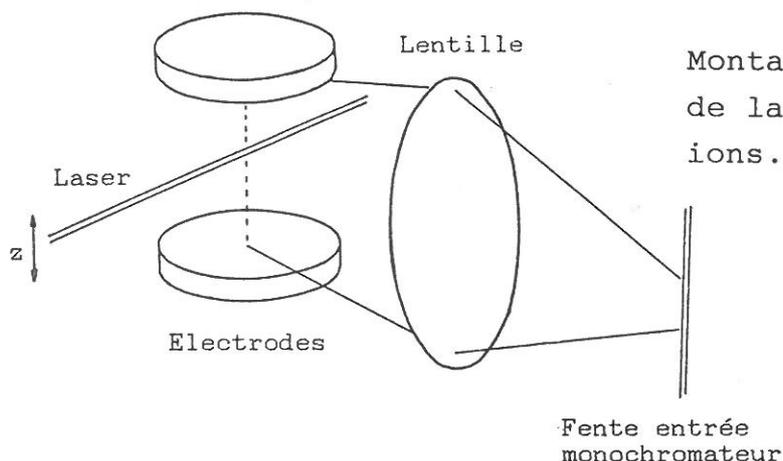
Cet échantillonneur moyennneur permet d'analyser le signal avec des "portes" d'une durée supérieure où égale à 2 ns, soit avec un retard fixe par rapport au signal de référence, soit en déplaçant la "porte" d'analyse. Avec ce dernier mode de fonctionnement on obtient la dépendance temporelle du signal de fluorescence, à partir de laquelle on calcule la durée de vie des niveaux rotationnels. Le mode en porte fixe est utilisé lorsque l'on balaye la longueur d'onde du laser à colorant pour obtenir le spectre rotationnel de l'ion moléculaire $N_2^+(X)$.

Le faisceau laser est dirigé parallèlement à la surface des électrodes et crée une région de fluorescence sur un diamètre de la décharge. Pour obtenir une bonne localisation du faisceau dans la décharge, on utilise suivant les cas un diaphragme ou une fente. Un miroir mobile permet de déplacer le faisceau entre les électrodes.

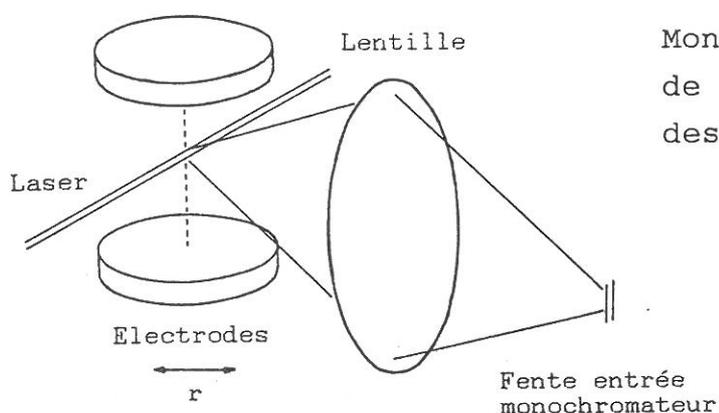
Pour l'analyse suivant l'axe de la décharge, on sélectionne une partie du faisceau laser avec une fente de 1×8 mm parallèle à la surface des électrodes. Pour l'analyse radiale de la décharge, on utilise un diaphragme de 1 mm de diamètre.

Dans les deux cas, le faisceau laser traverse la décharge; il n'y a pas de localisation sur l'axe parallèle au faisceau laser. Cette localisation est obtenue par l'observation de la lumière de fluorescence uniquement sur l'axe de la décharge.

Pour déterminer le profil axial de la concentration d'ions, la lumière émise par l'axe de la décharge est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur large bande. Cette fente est parallèle à l'axe de la décharge et sa largeur détermine la résolution de l'observation.



Pour obtenir un profil radial avec la configuration décrite ci-dessus, il faudrait déplacer simultanément le laser et le monochromateur, de façon à faire la mesure de concentration toujours à la focale du système optique d'analyse de la lumière de fluorescence. Nous avons choisi de fixer laser et champ d'analyse, et de déplacer la décharge. L'analyse est faite avec le monochromateur Sopra, qui permet une analyse spatiale bien meilleure que celle obtenue avec le monochromateur Jobin-Yvon. La fente du monochromateur est réglée très fine et avec une faible hauteur, le volume perturbé par le laser et analysé par le monochromateur est donc très petit.



La résolution spatiale est finalement donnée par l'intersection de deux faisceaux croisés : le faisceau laser et la lumière analysée par le monochromateur. La détection est très locale et permet de faire des mesures axiales et radiales dans la décharge.

III - 4.3. Effet optogalvanique.

La photoexcitation de l'ion $N_2^+(X)$ modifie l'impédance de la décharge: il faut mesurer la variation du courant de décharge qui en résulte. La différence de potentiel aux bornes de la décharge est analysée à travers une capacité de découplage (1 nF) par le boxcar.

Nous avons vu que le signal optogalvanique est proportionnel au volume de la gaine éclairé par le laser. Pour déterminer la forme temporelle de l'impulsion optogalvanique, on éclaire avec le laser toute la gaine de la décharge de façon à obtenir le maximum de signal.

Par ailleurs, la décharge émet un "bruit" électrique très important ; pour en tenir compte on effectue une analyse avec laser et une analyse sans laser. Par différence, nous obtenons l'impulsion optogalvanique.

Nous avons vu que, en fluorescence induite, la résolution spatiale de l'analyse pouvait être très bonne grâce à l'utilisation de deux faisceaux croisés. Pour l'effet optogalvanique la résolution spatiale est uniquement donnée par le faisceau laser. Cette technique nous permet de faire des mesures sur l'axe de la décharge. Elle n'est par contre pas très adaptée aux mesures radiales.

IV - RESULTATS - INTERPRETATION.

IV - 1. Profils d'émission.

Sur les profils axiaux en émission des molécules $N_2(C)$ (figure 20) on voit, à partir de la cathode ($z = 0$), une zone sombre correspondant à la gaine cathodique, puis une rapide augmentation de l'intensité lumineuse suivie d'une décroissance plus lente, c'est la lueur négative. Pour un courant de décharge de 5 mA l'intensité lumineuse s'annule côté anode alors que pour un courant supérieur ou égal à 7.5 mA, la décharge est entravée au niveau de la lueur négative qui n'a pas assez d'espace pour se développer complètement.

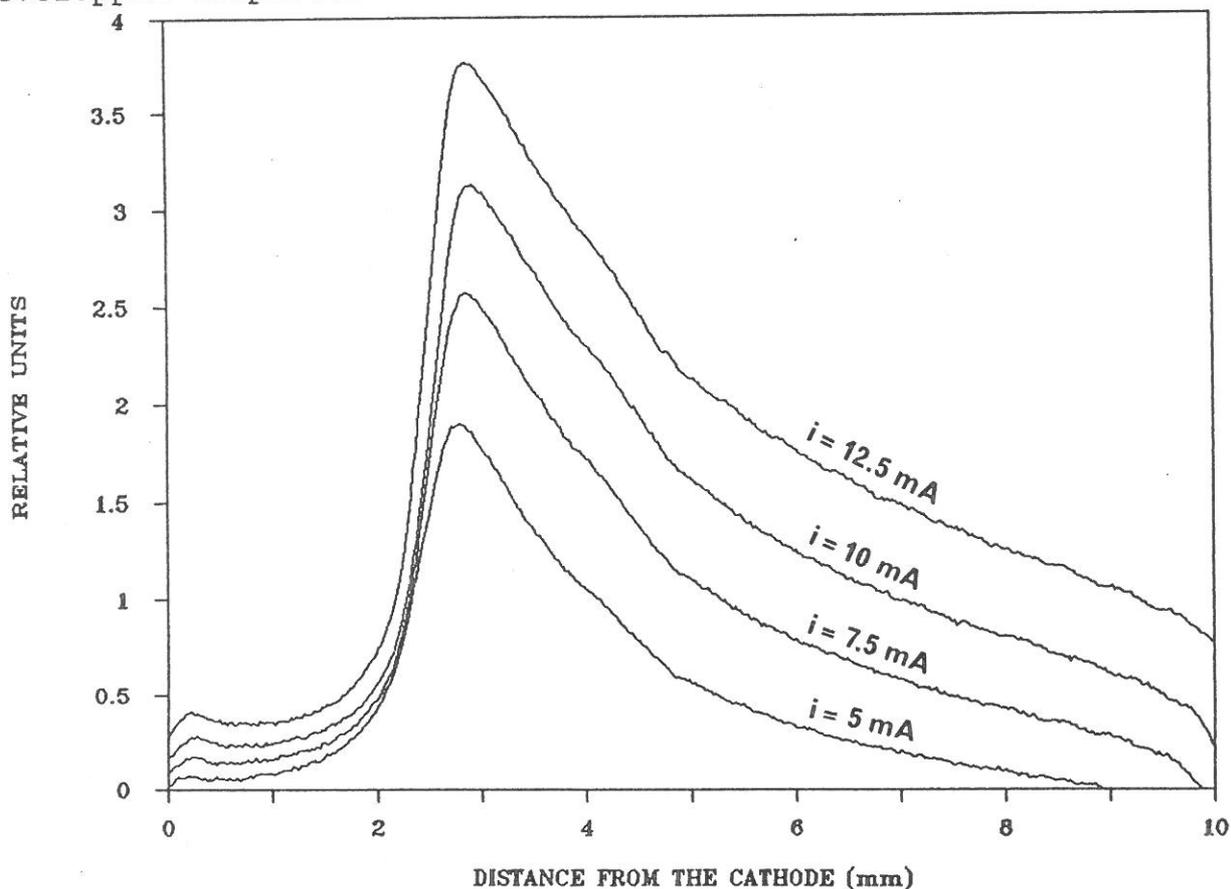


Figure 20. Profil axial d'émission du niveau $N_2(C)$ en fonction de la distance par rapport à la cathode, pour différents courants de décharge à $p=1$ Torr.

La forme de ce profil s'explique très bien en considérant la section efficace d'excitation de la molécule d'azote par collision électronique (figure 21). Cette section efficace a un

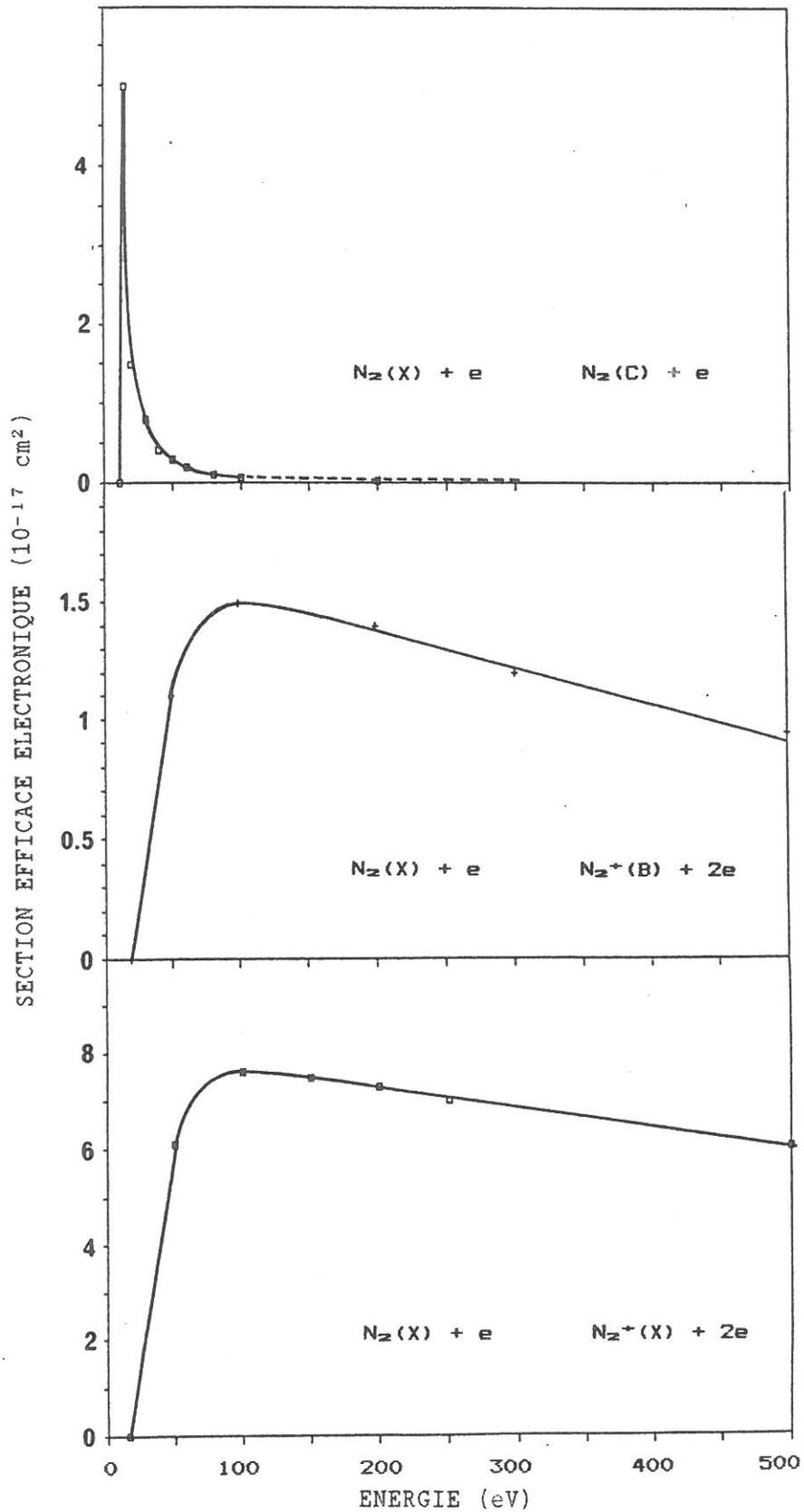


Figure 21. Sections efficaces électroniques d'excitation, d'ionisation et excitation, et d'ionisation de la molécule N_2 en fonction de l'énergie des électrons [6].

seuil à 11 eV et est très piquée à environ 15 eV [6]. Nous avons vu que les électrons émis par la cathode sont très fortement accélérés dans la gaine cathodique. Très rapidement, ils atteignent puis dépassent l'énergie correspondant au maximum de la section efficace ; ceci explique le petit maximum d'intensité lumineuse que l'on observe au voisinage immédiat de la cathode. Les électrons secondaires créés dépassent eux aussi rapidement l'énergie du maximum de la section efficace et ce n'est qu'en bordure de la gaine, les électrons y étant très nombreux et le champ électrique plus faible, que l'efficacité d'excitation devient importante. Dans la lueur négative les électrons ne gagnent plus d'énergie, le champ électrique étant très faible ; ils perdent donc progressivement la faculté d'exciter la molécule, ce qui explique la décroissance de la lumière émise.

Compte tenu de la faible vitesse des espèces neutres et de la courte durée de vie du niveau $N_2(C)$, les molécules se désexcitent à l'endroit où elles ont été créées. Le profil de lumière émise représente donc la fonction d'excitation axiale.

Nous montrerons que la température rotationnelle des molécules neutres varie peu dans la décharge. La variation de la fonction de partition du niveau est peu importante et on peut négliger son influence sur le profil axial de l'intensité de la lumière émise.

La différence entre le profil d'émission de l'ion $N_2^+(B)$ (figure 22) et le profil d'émission de la molécule neutre dans la gaine cathodique s'explique par deux remarques : a) la section efficace d'excitation directe de l'ion N_2^+ n'est pas du tout piquée comme celle de la molécule neutre (figure 21). Les électrons de forte énergie (quelques centaines d'eV) ont une section efficace encore importante. Il est donc normal de trouver relativement plus d'ions excités que de molécules excitées dans la gaine cathodique. b) Dans cette région, les ions sont accélérés vers la cathode. Leur émission de lumière n'est donc pas directement représentative de l'endroit où ils ont été créés. Les ions $N_2^+(B)$ se désexcitent à une distance égale, en moyenne, à l'espace parcouru pendant leur durée de vie radiative. Ceci est vrai si l'on suppose, comme nous l'avons déjà fait, que les ions excités sont en "chute libre" dans la gaine cathodique (paragraphe III. 3.3).

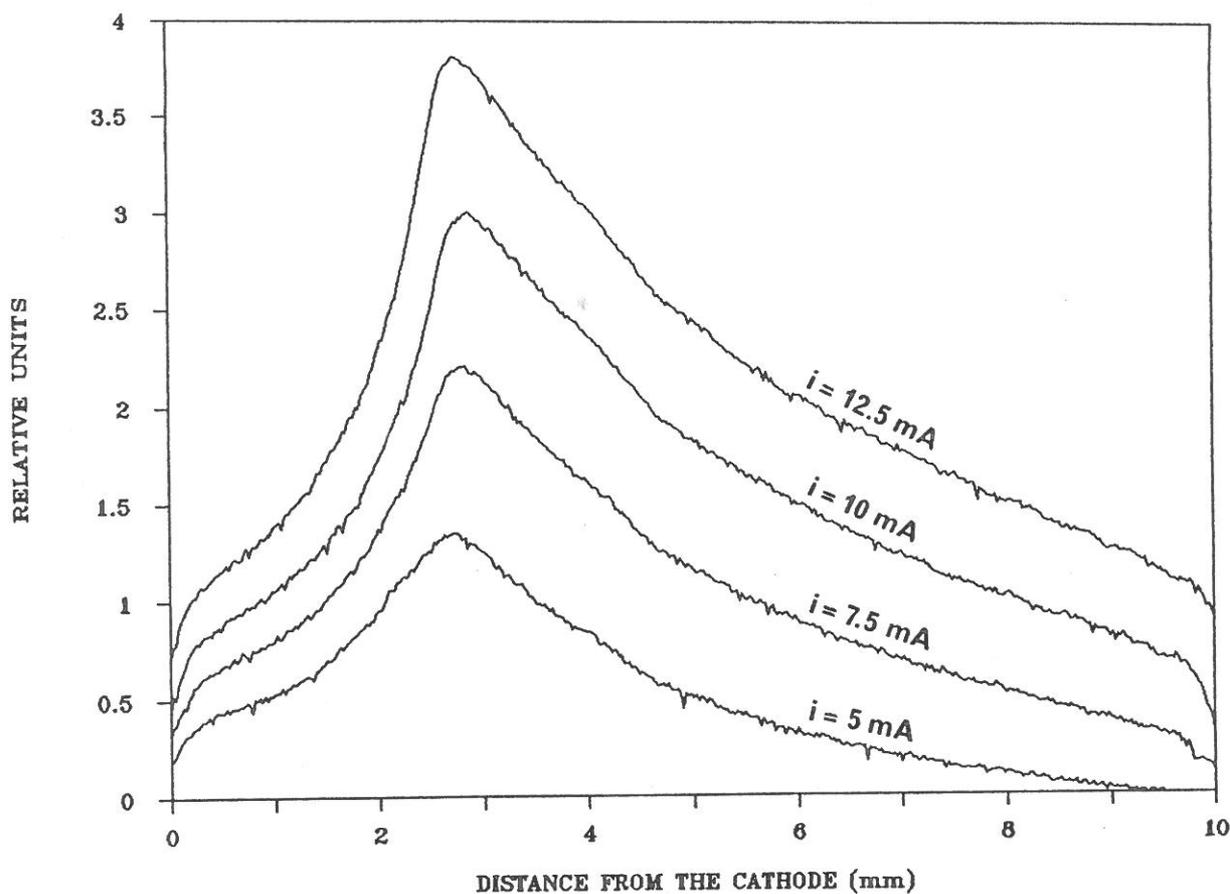
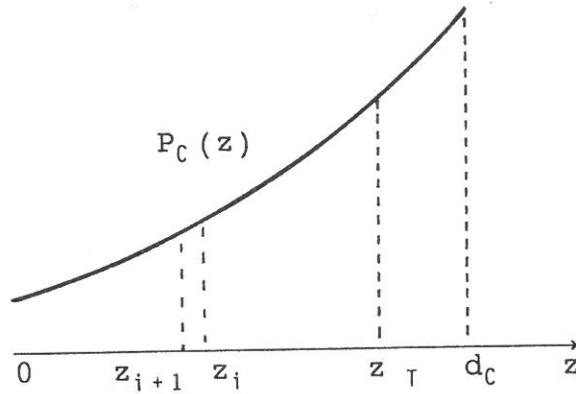


Figure 22. Profil axial d'émission du niveau $N_2^+(B)$ en fonction de la distance par rapport à la cathode, pour différents courants de décharge, à $p=1$ Torr.

A partir de ces considérations et du profil d'émission de l'ion moléculaire nous pouvons calculer un profil de création de l'ion N_2^+ excité dans la gaine cathodique. La méthode de calcul est la suivante : on suppose connu le profil de création $P_c(z)$ des ions excités et on calcule leur profil d'émission qui est comparé au profil d'émission expérimental. S'ils n'ont pas la même forme on modifie $P_c(z)$ et on recommence le calcul jusqu'à trouver un bon accord entre les profils d'émission calculé et expérimental. $P_c(z)$ représente alors le profil de création des ions $N_2^+(B)$.

Lorsque les ions excités sont en "chute libre" dans la gaine cathodique, l'équation du mouvement dans le champ électrique permet de déterminer le temps δt associé à un déplacement δz de l'ion. Sachant que les ions vont se désexciter par émission suivant la loi : $n(t) = n_0 e^{-t/\tau}$, on calcule la contribution de chaque "tranche" z_T de plasma (d'épaisseur très petite par rapport à d_c) au profil d'émission.



L'intensité émise par la tranche (z_i, z_{i+1}) due aux ions créés en z_T est proportionnelle au nombre d'ions qui se sont désexcités dans la tranche :

$$I_{i,i+1}^{z_T} \propto n(z_i) - n(z_{i+1}) = n(z_T) \left(e^{-t(z_i)/\tau} - e^{-t(z_{i+1})/\tau} \right)$$

où $n(z_T)$ est donné par le profil $P_C(z_T)$.

L'intensité totale émise par la tranche (z_i, z_{i+1}) s'écrit alors :

$$I_{i,i+1} = \sum_{z_T=z_i}^{d_C} I_{i,i+1}^{z_T}$$

On détermine ainsi le profil d'émission associé au profil de création que l'on s'est donné. Il faut alors chercher le profil de création dont le profil d'émission s'ajuste le mieux au profil d'émission expérimental. Le problème de cette méthode est de se donner un profil de création des ions excités au départ qui ne soit pas trop éloigné de la réalité, de façon à rendre le calcul aussi court que possible. Dans notre cas, le profil d'émission des molécules neutres s'est avéré être un bon point de départ pour le calcul. Le profil de création de l'ion $N_2^+(B)$ ainsi déterminé est présenté sur la figure 23. Ce profil ressemble à celui des molécules excitées tout en donnant un nombre plus important d'ions excités que de molécules excitées dans la gaine cathodique.

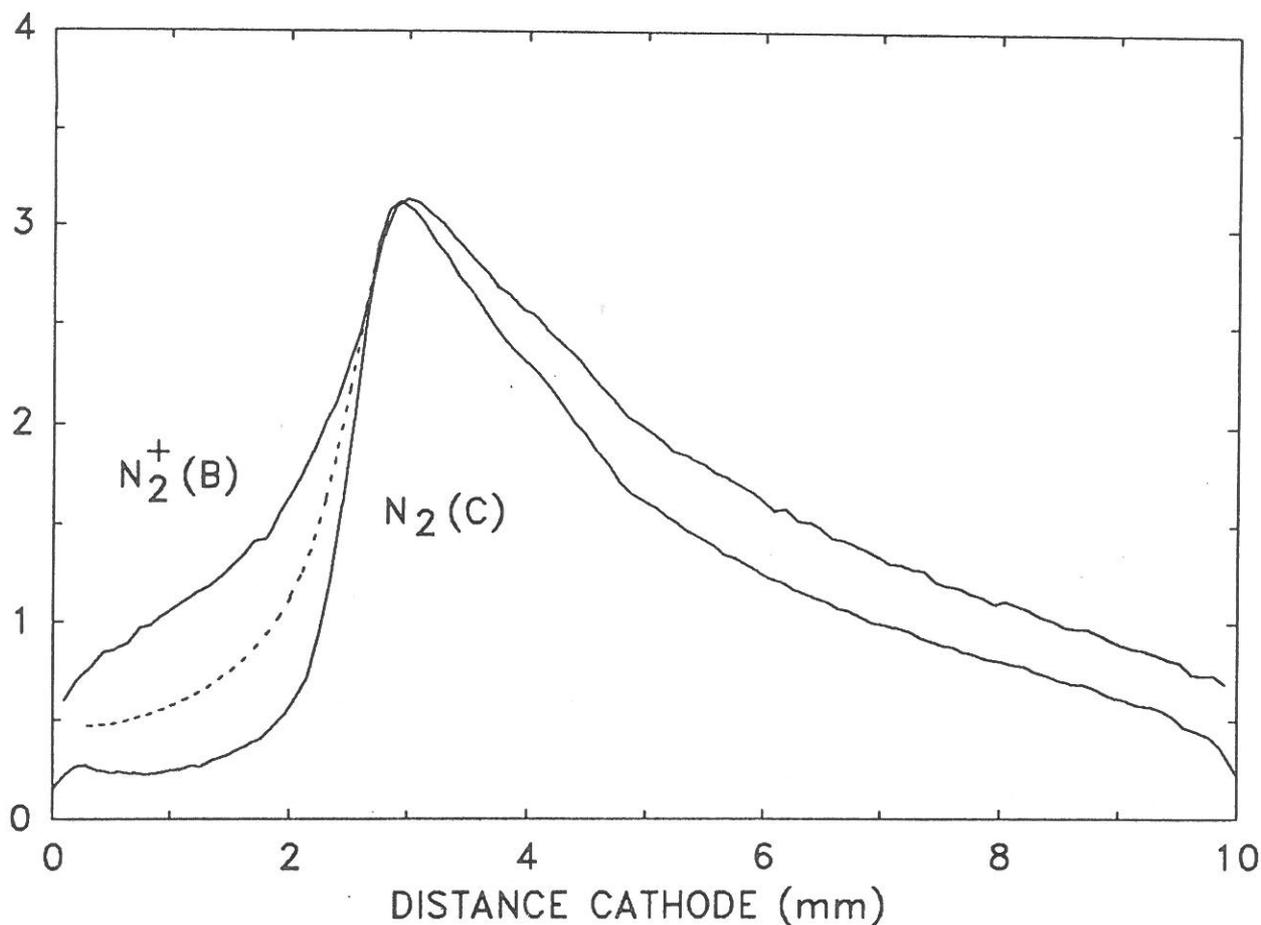


Figure 23. Profil axial de création du niveau $N_2^+(B)$ (en pointillé) calculé à partir de son profil d'émission ($p=1$ Torr, $i=10$ mA).

IV - 2. Distribution spatiale des ions.

Le profil axial obtenu par fluorescence induite par laser sur l'ion $N_2^+(X)$ (figure 24) diffère sensiblement de celui de la lumière émise. La décroissance vers l'anode est pratiquement linéaire et son maximum se trouve plus éloigné de la cathode (1.5 mm) que celui de la lumière émise par $N_2^+(B)$, alors que les sections efficaces de création par collisions électroniques de ces deux états ont la même dépendance en énergie. Les ions $N_2^+(X)$ ont une très grande durée de vie. Ils peuvent donc diffuser dans la lueur négative où le champ électrique est pratiquement nul, ce qui explique la différence de leur profil axial par rapport à ceux des ions et molécules excités.

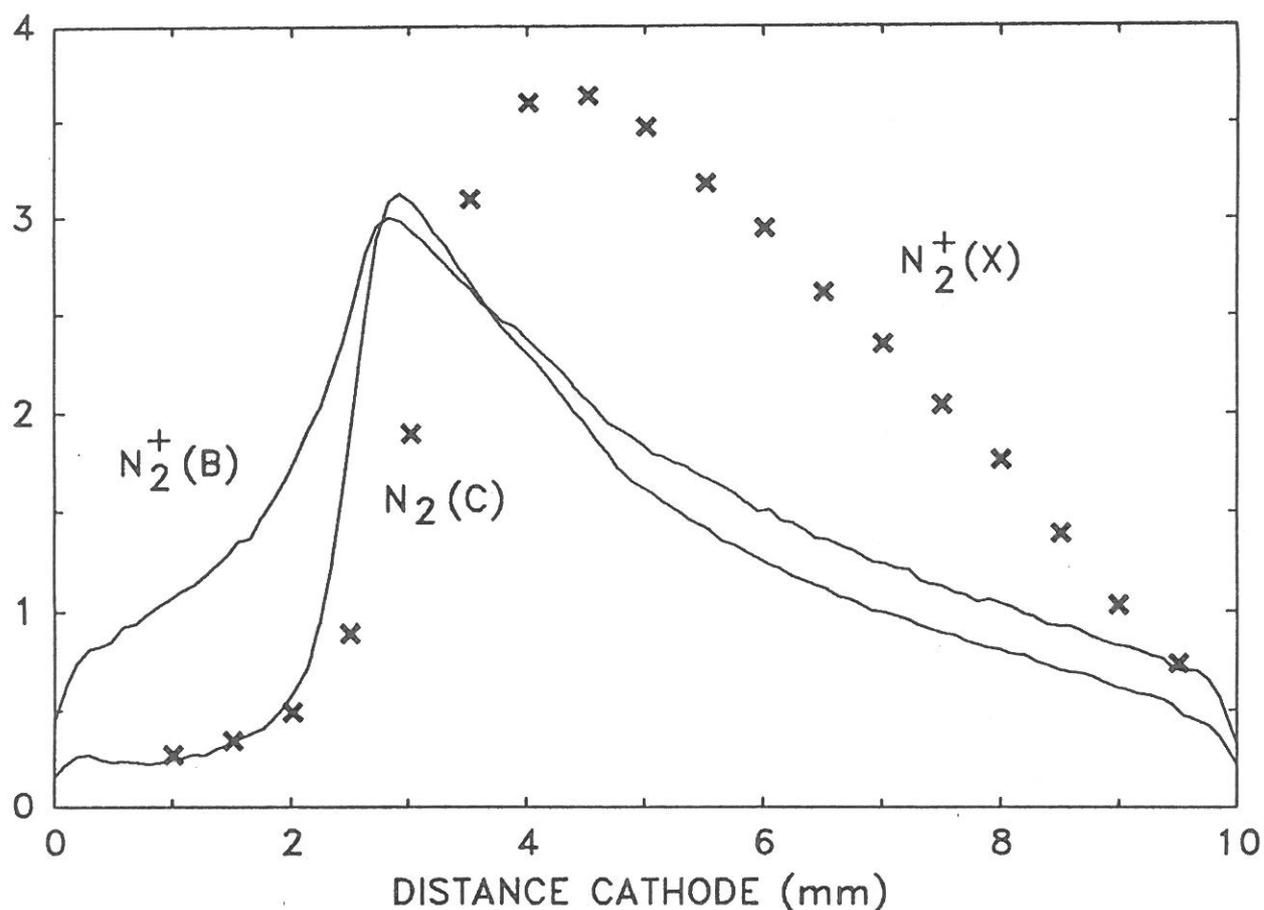


Figure 24. Profil axial de fluorescence induite par laser sur l'ion $N_2^+(X)$, comparé aux profils d'émission des niveaux $N_2(C)$ et $N_2^+(B)$, à $p=1$ Torr et $i=10$ mA.

La détection de la fluorescence est telle que, quelque soit l'endroit où l'ion est excité, on "voit" son photon de fluorescence pourvu que l'ion ait le temps d'émettre avant d'arriver à la cathode. Ce point prend de l'importance lorsque l'on s'approche de la cathode et que le temps de collection t_c de l'ion excité devient comparable, puis inférieur, à la durée de vie radiative de l'ion $N_2^+(B)$.

Soit n_0^* le nombre d'états $N_2^+(B)$ créés par le laser, le nombre d'ions qui ont le temps d'émettre leur photon de fluorescence avant d'atteindre la cathode s'écrit :

$$n_0^* \left(1 - \exp - \frac{t_c}{\tau} \right)$$

Le facteur $1 - \exp - \frac{t_c}{\tau}$ représente la correction à apporter au profil expérimental due au temps de collection de l'ion excité en fonction de l'endroit où se fait l'excitation. Le profil ainsi corrigé est présenté sur la figure 25.

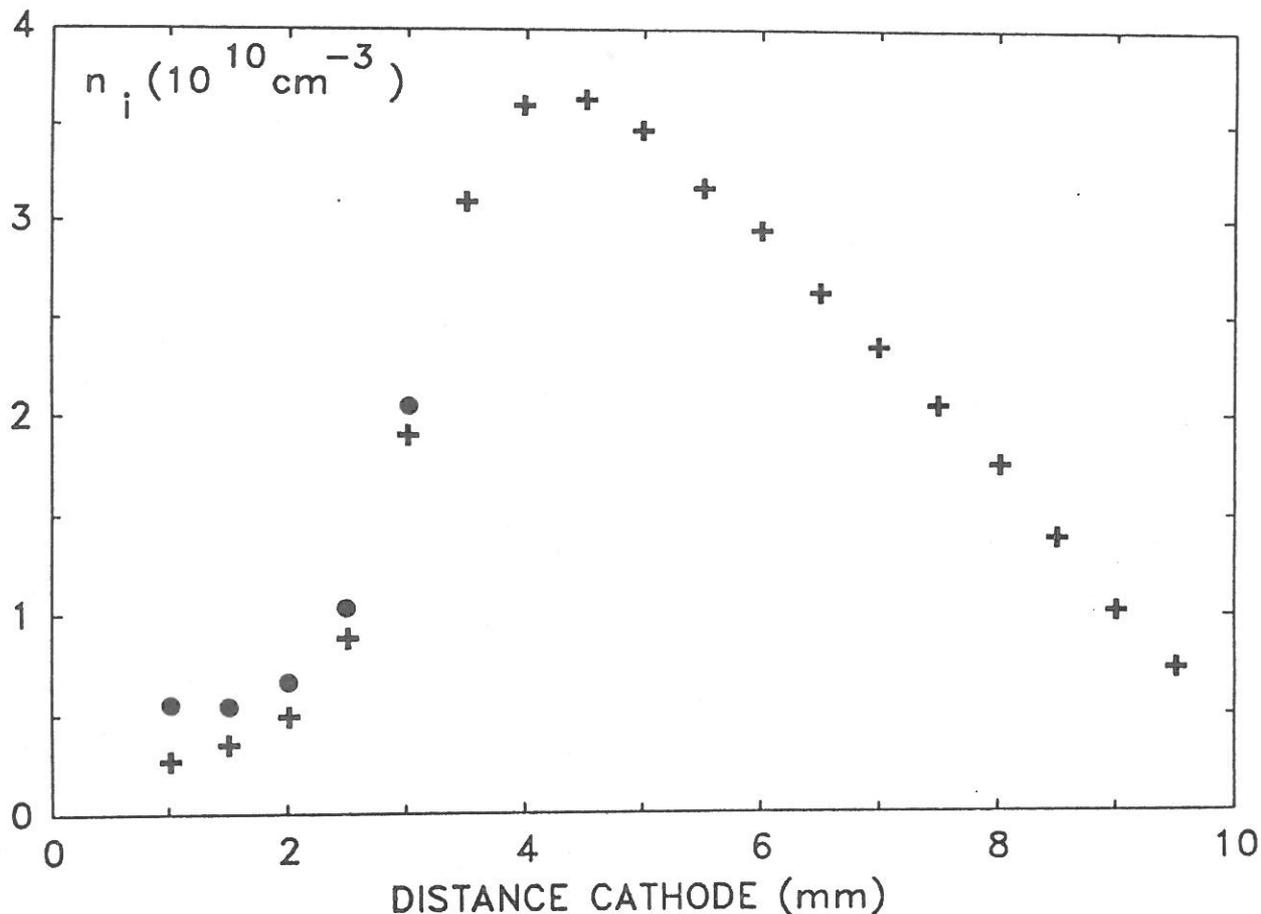


Figure 25. Profil axial de la concentration des ions $N_2^+(X)$. Intensité du signal de fluorescence induite par laser (+) et signal de fluorescence corrigé (•), à $p=1$ Torr et $i=10$ mA.

Nous montrerons que la température rotationnelle du niveau fondamental de l'ion moléculaire augmente rapidement lorsque l'on s'approche de la cathode. Ceci produit une variation de la répartition de la population des niveaux rotationnels de l'état $N_2^+(X)$. Par exemple, la variation de la population relative du niveau rotationnel $N''=8$ est de l'ordre de 30 % lorsque la température passe de 450 K à 800 K, températures mesurées respectivement dans la lueur négative et dans la gaine cathodique. Si on effectue les mesures par fluorescence induite par laser sur le niveau $N''=8$, dans la branche R, on va retrouver cette variation sur le profil de la concentration des ions. Plutôt que d'effectuer une nouvelle correction sur les mesures, nous avons choisi une autre méthode

d'excitation. La fluorescence induite par laser est faite dans la branche P, où le laser peut peupler plusieurs niveaux rotationnels simultanément (paragraphe III-4.2). La variation de la population relative des niveaux perturbés par le laser est alors inférieure à 10 %.

La valeur absolue de la densité d'ions n_i est déterminée à partir du courant de décharge en considérant que le courant à la cathode est entièrement ionique. En effet, nous avons vu au paragraphe II-5.1. que la contribution électronique est de l'ordre de 5% à la cathode, à cause de la faible valeur de γ . On a alors :

$$\frac{i_d}{S} = j_i(z=0) = e n_i(z=0) v_i(z=0) \quad (25)$$

où $v_i(z=0)$ est la vitesse des ions frappant la cathode, calculée en admettant qu'elle correspond au gain de vitesse dans la gaine cathodique au voisinage immédiat de la cathode, sur une distance comparable au libre parcours moyen de la réaction d'échange de charge. Dans nos conditions de décharge habituelles, $i_d = 10$ mA et $p = 1$ Torr, la vitesse ainsi calculée est de l'ordre de 2×10^6 cm/s. On en déduit :

$$n_i(z=0) = 5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$$

Il faut cependant noter que si l'incertitude des mesures dans la lueur négative est raisonnable (< 10 %), il n'en est pas de même dans la gaine cathodique où la concentration d'ions est plus faible. L'incertitude sur la mesure du signal de fluorescence au voisinage de la cathode est de l'ordre de 50 % ; on retrouve donc cette incertitude sur la valeur absolue de la concentration des ions dans la décharge.

Les profils radiaux de la concentration des ions à différents endroits de la décharge sont présentés sur la figure 26. Ces profils sont symétriques par rapport à l'axe de la décharge. Il n'y a pas d'élargissement des profils lorsque l'on s'éloigne de la cathode, la diffusion transverse des ions est donc peu importante par rapport à leur diffusion longitudinale.

Les valeurs absolues sont obtenues par normalisation par rapport au profil axial de concentration des ions.

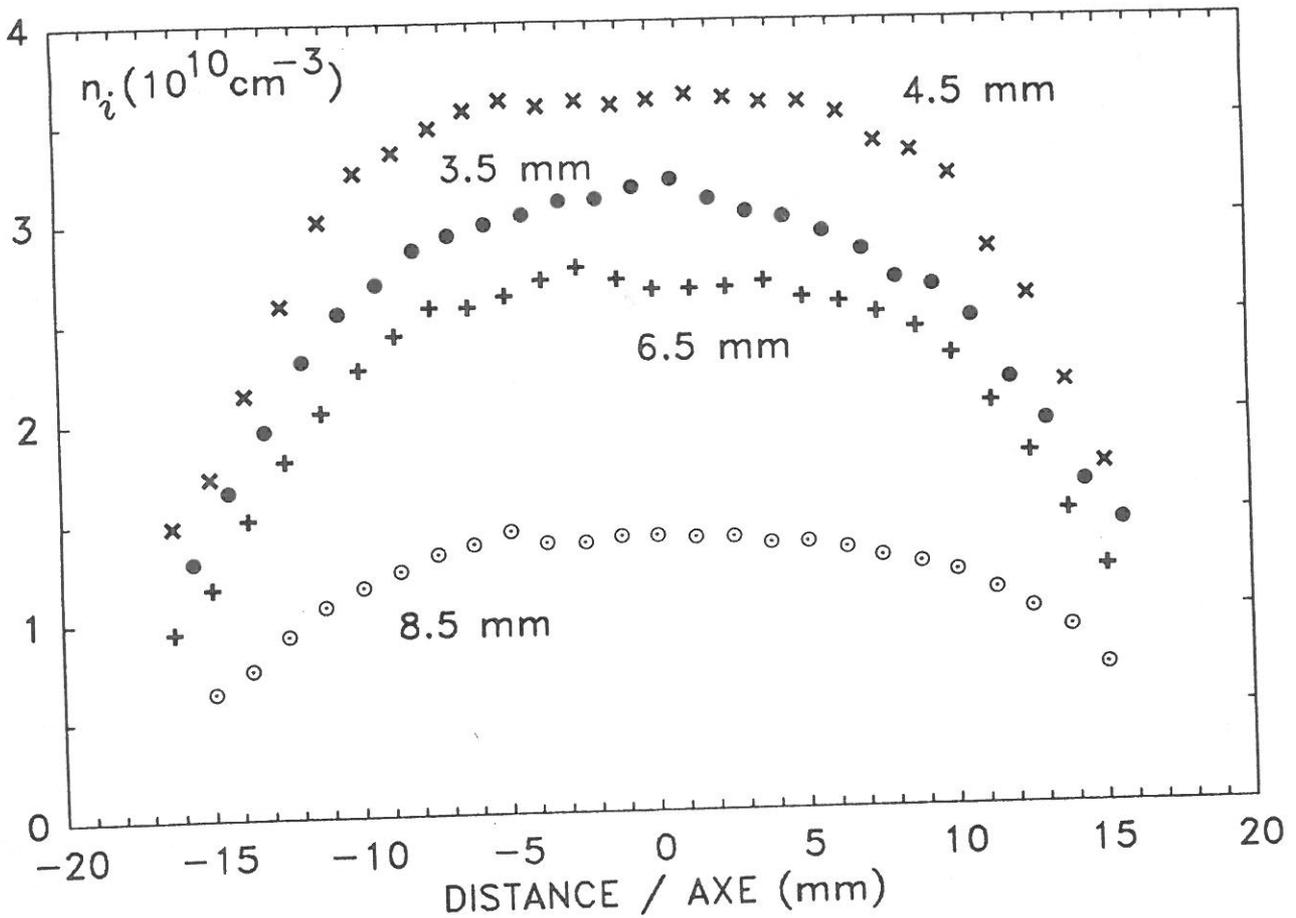


Figure 26. Distribution radiale de la concentration des ions à différentes distances de la cathode, à $p=1$ Torr et $i=10$ mA.

IV - 3. Résolution temporelle des signaux de fluorescence et optoalvanique.

IV - 3.1 Fluorescence induite par laser.

Le signal de fluorescence induite par laser dans la lueur négative résolu dans le temps est enregistré avec le boxcar et présenté sur la figure 27. Par une méthode de moindre carré nous avons obtenu la courbe, du type $\exp -t/\tau$ d'après la relation (12), qui s'ajuste le mieux aux valeurs expérimentales. Le calcul permet de déterminer la durée de vie du niveau excité : $\tau = 30 \pm 3$ ns.

La durée de vie de l'ion $N_2^+(B)$ ainsi déterminée est bien plus courte que sa durée de vie naturelle $\tau_0 = 61$ ns [12]. A la désexcitation radiative il faut ajouter une destruction collisionnelle pour les molécules d'azote.

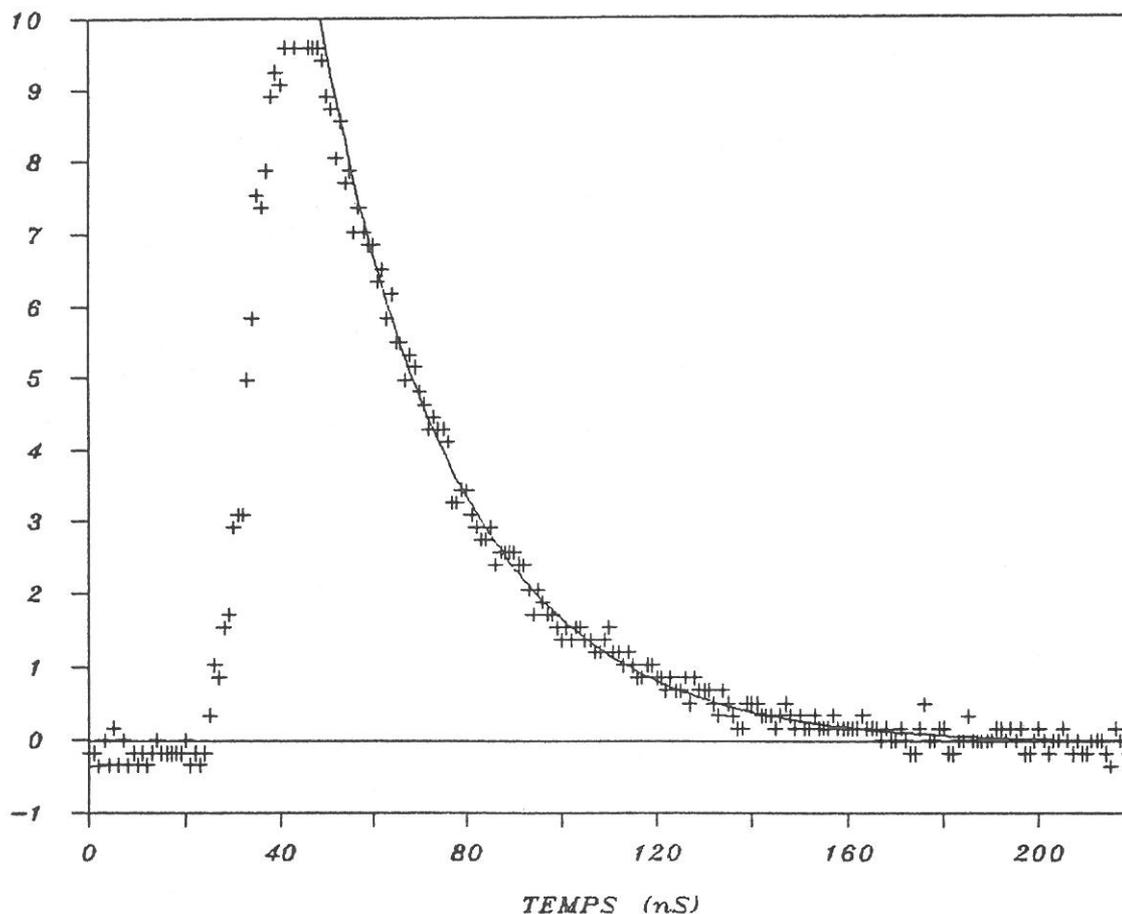


Figure 27. Dépendance temporelle du signal de fluorescence induite par laser (+), à $p=1$ Torr et $i=10$ mA.

La fréquence de désexcitation $A=1/\tau$ d'un niveau vibrationnel de $N_2^+(B)$ est donnée par la relation (23) avec $k=8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Si l'on suppose que la température du gaz est de 450 K, on peut calculer la durée de vie :

$$\tau = 30 \text{ ns}$$

Il y a un très bon accord entre la valeur expérimentale et la valeur calculée.

Notons enfin que la durée de vie reste constante tout au long de la lueur négative. Dans la gaine cathodique le signal de fluorescence induite par laser est beaucoup plus faible comme nous l'avons vu précédemment. Il nous a permis néanmoins, de mesurer une durée de vie du même ordre de grandeur que celle mesurée dans la lueur négative, mais avec une incertitude plus grande.

IV - 3.2 Effet optogalvanique.

Le signal optogalvanique est enregistré et traité de la même manière que le signal de fluorescence (figure 28). La durée de vie ainsi déterminée dans la gaine cathodique est de l'ordre de 60 ns, c'est-à-dire très proche de la durée de vie naturelle de $N_2^+(B)$. Or nous avons constaté, par fluorescence, que ce niveau excité est effectivement détruit par collision avec les molécules neutres. Par contre, nous ne connaissons pas les voies de sortie de cette destruction collisionnelle.

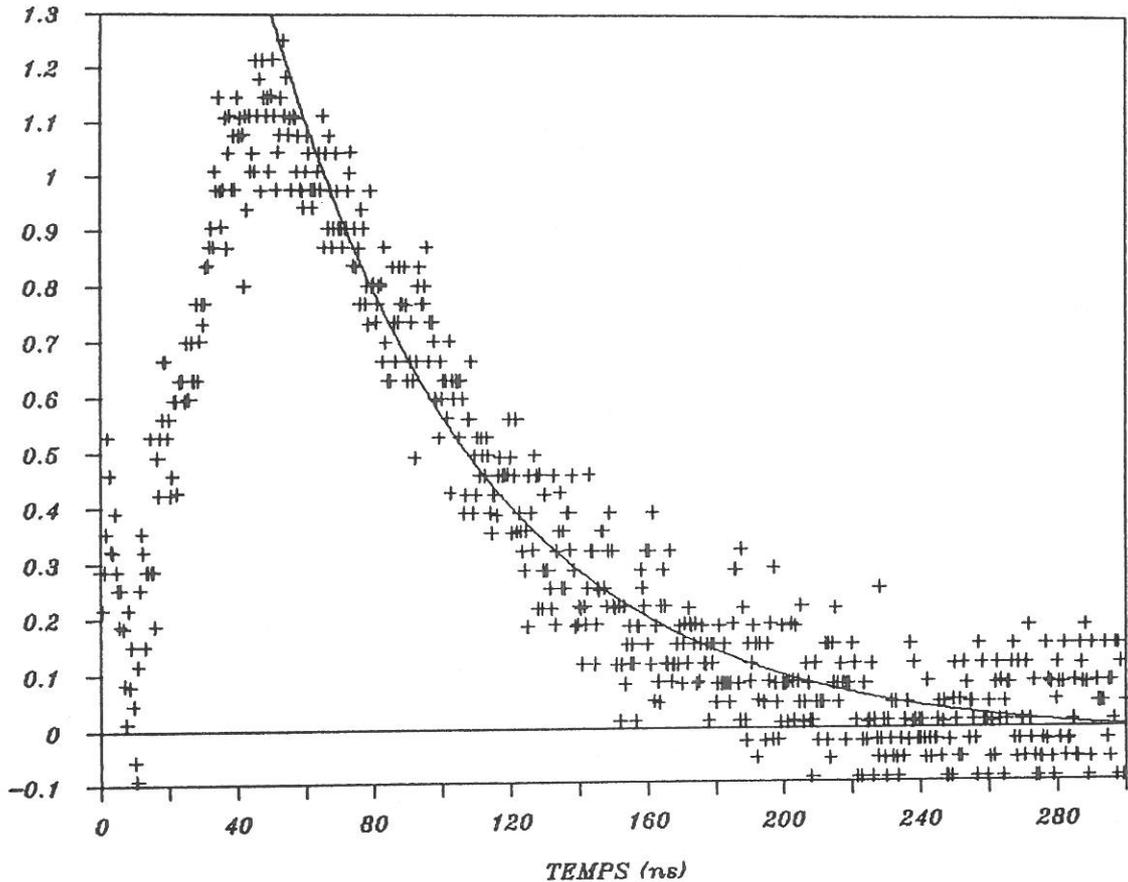


Figure 28. Dépendance temporelle du signal optogalvanique laser (+) à $p=1$ Torr et $i=10$ mA.

D'après ce dernier résultat, on peut penser que si le niveau excité $N_2^+(B)$ est bien détruit par collision, il y a création d'un ion moléculaire dont la mobilité est aussi grande que celle de $N_2^+(B)$ et donne, par conséquent, un effet optogalvanique du même type.

Nous voyons deux voies de sortie possibles pour la destruc-

tion collisionnelle: la création d'un ion à l'état fondamental excité vibrationnellement avec $v = 12$, ou la création d'un ion sur le niveau électronique $A^2\Pi$ excité vibrationnellement avec $v = 9$ ou 10 .

Dans le cas de l'échange de charge $N_2^+(X, v = 12) - N_2$ il y a, en plus de l'échange d'un électron de valence, un transfert d'énergie vibrationnelle entre l'ion excité et la molécule. Dans la réaction d'échange de charge $N_2^+(A, v = 9 \text{ ou } 10) - N_2$, il faut un transfert d'énergie électronique en énergie vibrationnelle ; ces réactions sont aussi peu probables que l'échange de charge $N_2^+(B) - N_2$.

Compte tenu de ce résultat sur la durée de vie apparente de $N_2^+(B)$ pour l'effet optogalvanique, nous avons utilisé la relation (21) sans tenir compte de la destruction collisionnelle de $N_2^+(B)$. La courbe obtenue, ainsi que le résultat expérimental, sont présentés sur la figure 29.

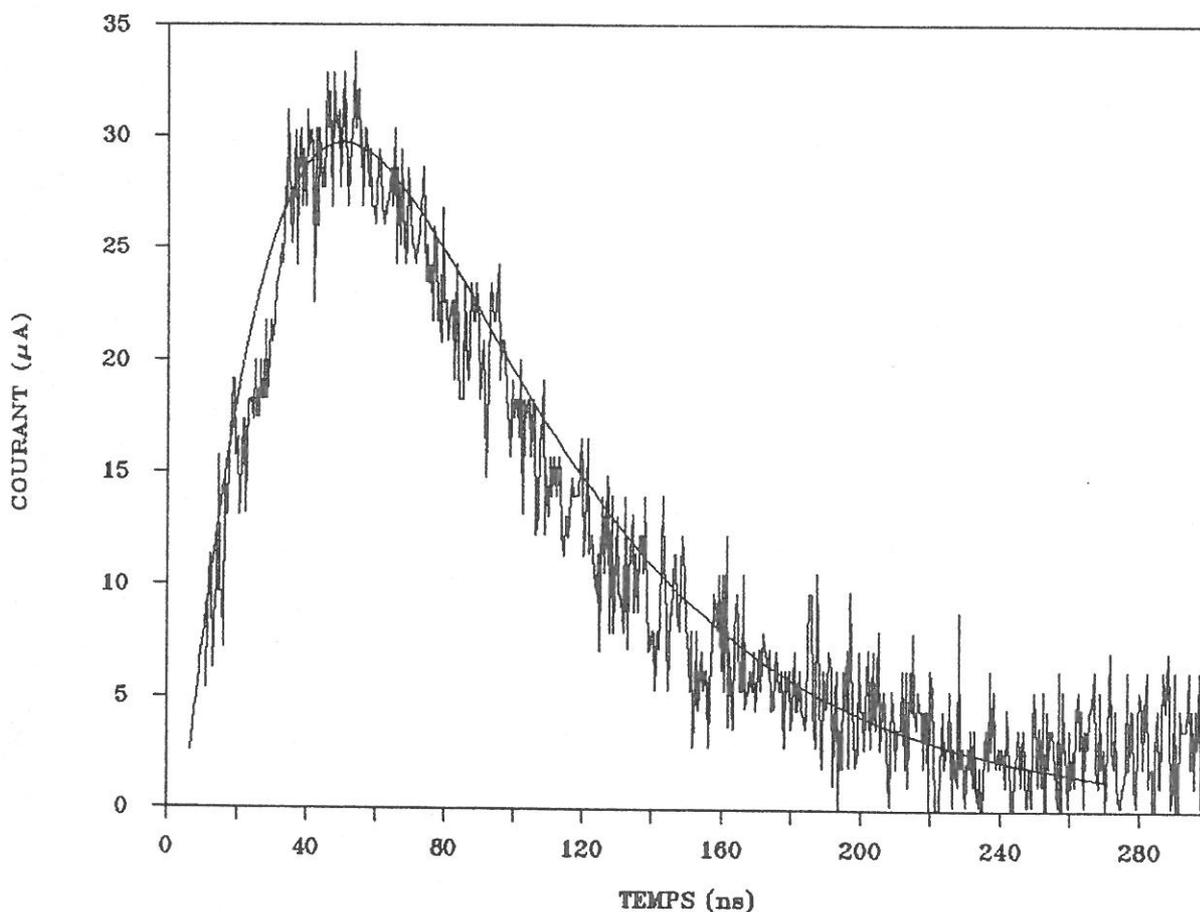
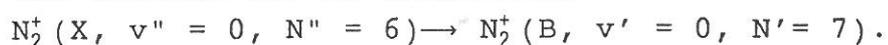


Figure 29. Comparaison entre le signal optogalvanique laser expérimental et la courbe théorique ajustée au maximum du signal, à $p=1$ Torr et $i=10$ mA.

La densité d'ions excités par le laser n'est pas connue, n_{i0}^* est donc un paramètre dans le calcul de la perturbation du courant. Nous l'avons utilisé pour ajuster la courbe théorique au maximum de la courbe expérimentale. La courbe présentée sur la figure 29 a été obtenue avec $n_{i0}^* = 1.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Le laser à colorant est accordé sur la transition



La densité d'ions excités par le laser correspond à environ 5 % de la population de la rotation $N'' = 6$ de l'ion N_2^+ . On est donc bien loin de la saturation de la transition.

Le bon accord entre le calcul et l'expérience justifie à posteriori l'hypothèse d'une mobilité plus grande pour l'ion d'azote excité $N_2^+(B)$.

IV - 4. Profils de température.

IV - 4.1. Température rotationnelle.

La température rotationnelle des molécules a été mesurée à partir des spectres rotationnels en émission, fluorescence induite par laser ou effet optogalvanique (figure 30), par la méthode décrite en annexe.

L'ensemble des résultats est présenté sur la figure 31. Dans la lueur négative, la température rotationnelle des molécules neutres excitées $N_2(C^3\Pi)$ et des ions à l'état fondamental $N_2^+(X^2\Sigma)$ et excités $N_2^+(B^2\Sigma)$ varie peu et est du même ordre de grandeur dans les trois cas. Comme les trois températures rotationnelles mesurées sont en équilibre entre elles, nous supposerons qu'elles le sont aussi avec la température du gaz. Cette hypothèse est confirmée par le calcul fait au paragraphe IV-3.1., dans lequel une température du gaz de 450 K donne pour la destruction collisionnelle une durée de vie calculée en accord avec le résultat expérimental. Les mesures de température faites par Davis et Gottscho [29] dans un décharge R.F. dans l'azote montrent aussi un équilibre des trois températures rotationnelles dans la lueur négative.

A la lisière de la gaine cathodique, la température rotationnelle de l'ion, excité et à l'état fondamental, augmente

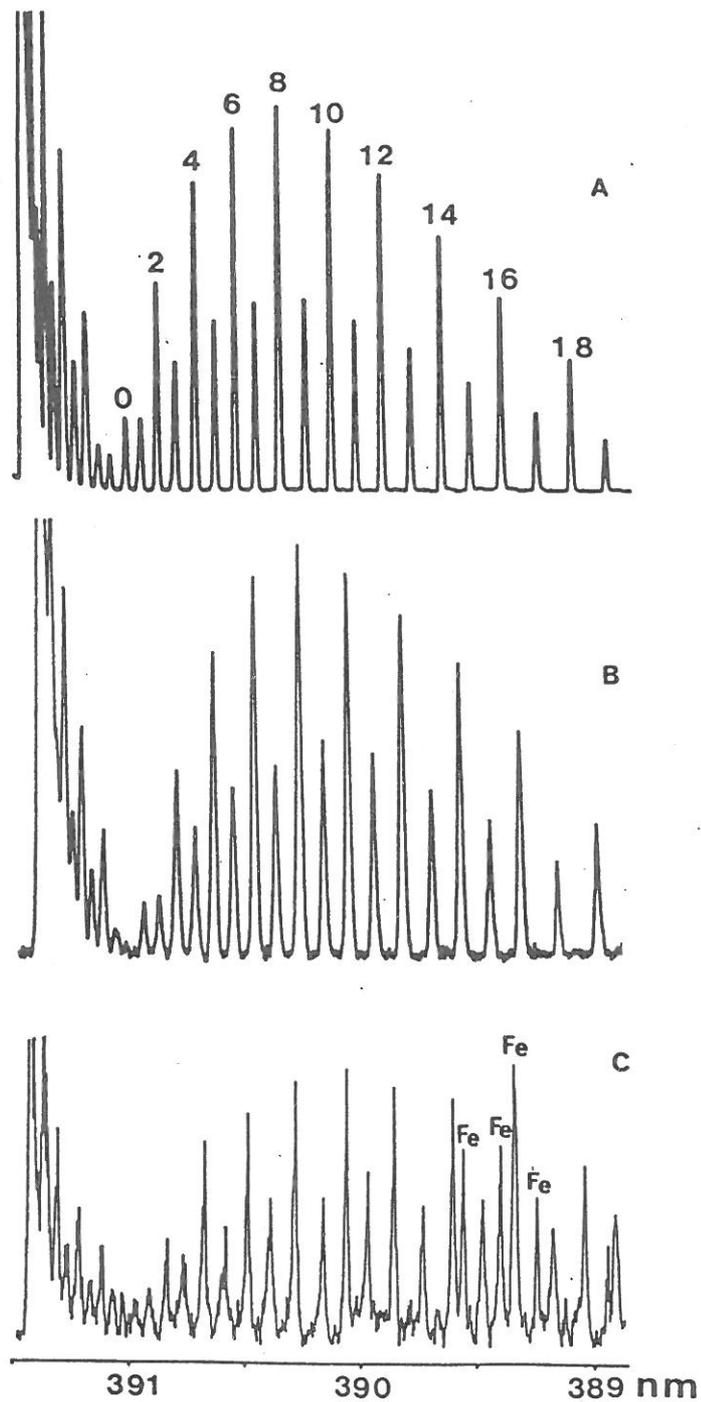


Figure 30. Spectre rotationnel de l'ion d'azote. A- Spectre d'émission de N_2^+ (B) enregistré à 5mm de la cathode. B- Spectre de fluorescence induite du niveau fondamental N_2^+ (X) enregistré à 2.5mm de la cathode. C- Spectre optogalvanique de N_2^+ (X) enregistré à 1.5mm de la cathode. Les températures rotationnelles calculées à partir de ces spectres sont respectivement 440K, 550K et 850K.

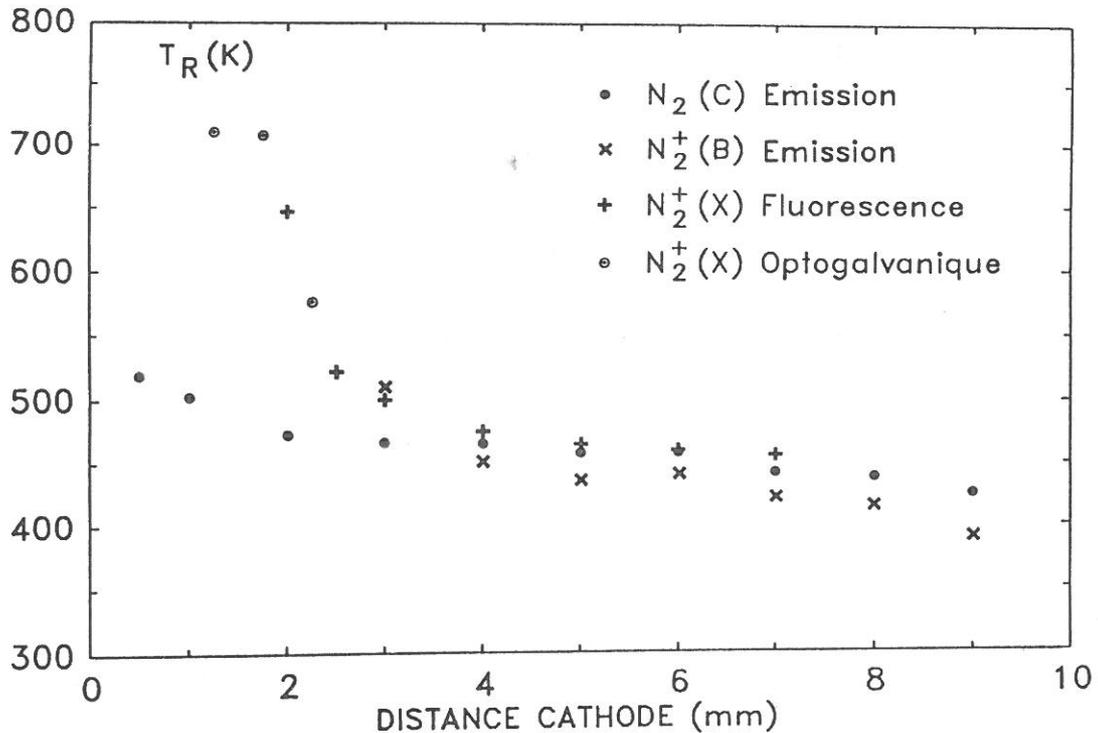


Figure 31. Variation de la température rotationnelle des états $N_2(C)$, $N_2^+(B)$ et $N_2^+(X)$ sur l'axe de la décharge, à $p=1$ Torr et $i=10$ mA.

rapidement. Les ions pénètrent dans une zone où le champ électrique augmente rapidement, ils gagnent de l'énergie dont une partie sert à exciter rotationnellement l'ion moléculaire.

Dans la gaine cathodique, la température rotationnelle de la molécule $N_2(C)$ augmente lentement. Si la molécule neutre ne gagne pas d'énergie dans le champ électrique très fort qui existe dans la gaine cathodique, l'échange de charge avec les ions rapides produit des neutres rapides (relation 20a). Ces neutres rapides vont redistribuer leur énergie et exciter rotationnellement la molécule $N_2(C)$.

Des mesures de la température rotationnelle du niveau fondamental de la molécule $N_2(X)$ [21] montrent qu'à la surface de la cathode, le gaz est en équilibre thermique avec l'électrode. Dans la mesure où la température rotationnelle de $N_2(C)$ est en

équilibre avec la température du gaz dans la gaine cathodique, nous avons une détermination directe de la température de la cathode, ~ 180 C à 10 mA et 1 Torr. Cette température n'est pas en contradiction avec celle du support de cathode dont la mesure est rapportée au paragraphe II-5.2., puisque nous avons vu que cette dernière est très inférieure à la température de la cathode.

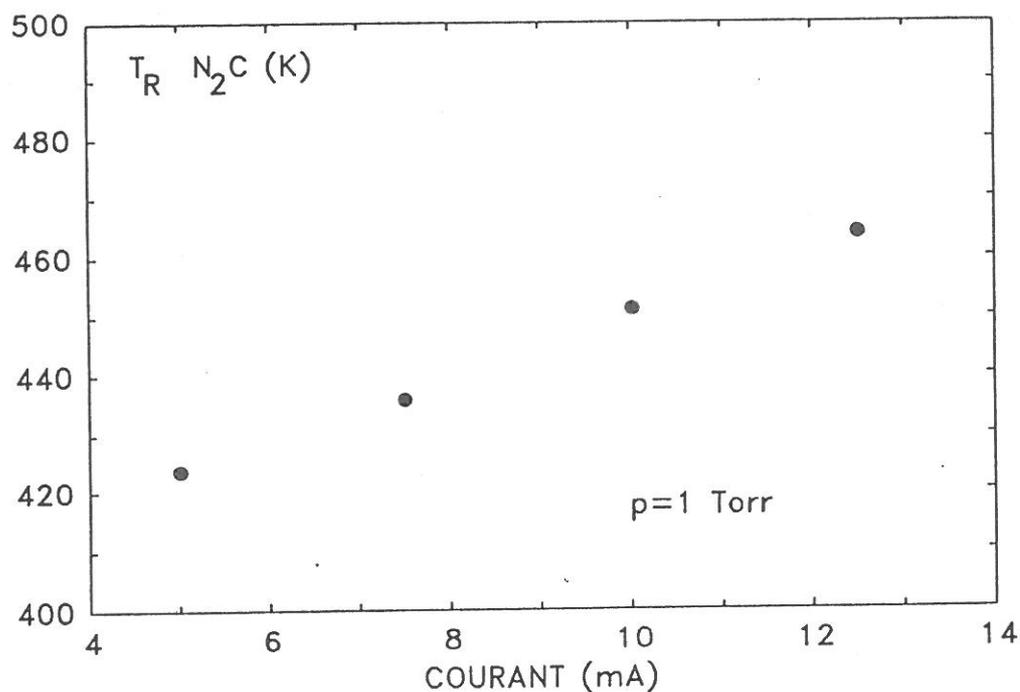


Figure 32. Température rotationnelle du niveau $N_2(C)$ dans la lueur négative ($z=5$ mm) en fonction du courant de décharge.

La figure 32 présente l'augmentation de la température rotationnelle de $N_2(C)$ dans la lueur négative avec le courant de décharge, à pression constante. Lorsque i_d augmente, la température du gaz augmente; d'après la relation (24), ceci entraîne une diminution de la concentration des molécules d'azote, de l'ordre de 10 % lorsque la température passe de 425 K à 465 K.

IV - 4.2. Température vibrationnelle.

La "température" vibrationnelle T_v des ions excités $N_2^+(B)$ a été mesurée à partir des spectres en émission par la méthode décrite en annexe, et est présentée sur la figure 33.

Dans la lueur négative, T_v ne varie pratiquement pas en fonction de la distance par rapport à la cathode; dans la gaine cathodique, T_v augmente lentement lorsque l'on s'approche de la cathode. La variation de T_v est peu importante dans la décharge, on peut négliger son influence sur la fonction de partition vibrationnelle des ions et donc sur la mesure de leur profil axial.

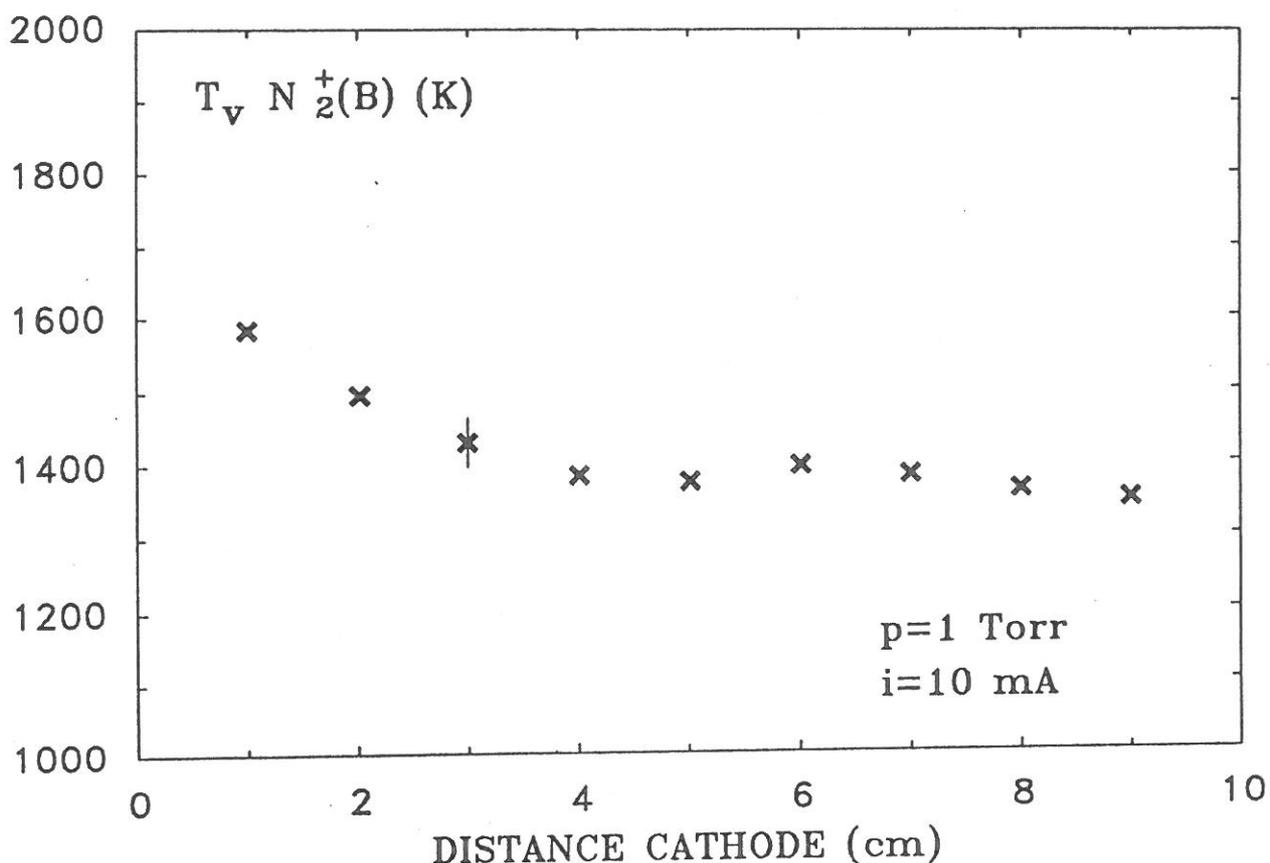


Figure 33. Variation de la température vibrationnelle de l'état $N_2^+(B)$ sur l'axe de la décharge.

V COMPARAISON MODELES-EXPERIENCE.

V.1 Introduction.

L'ensemble des résultats expérimentaux présentés au chapitre précédent donne un très grand nombre d'informations sur les espèces présentes dans la décharge, ainsi que sur les mécanismes prépondérants dans la région cathodique.

Il est très important de comparer ces résultats expérimentaux à des résultats issus de modèles théoriques qui tiennent compte des mécanismes les plus importants dans les différentes régions de la décharge.

C'est ainsi que nous travaillons en collaboration avec J.P. Boeuf et P. Ségur en ce qui concerne la répartition de la concentration absolue d'ions dans la région cathodique, et avec A.M. Pointu en ce qui concerne le profil de création des ions d'azote excités dans la lueur négative.

V.2 Concentration des ions dans la région cathodique.

Le premier modèle macroscopique mis au point par J.P. Boeuf [22], utilise pour les ions et les électrons une équation de transport et une équation de diffusion :

-électrons

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot n_e \vec{v}_e = \alpha n_e v_e$$

$$n_e \vec{v}_e = n_e \vec{w}_e - \vec{\nabla} n_e D_e$$

-ions

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot n_i \vec{v}_i = \alpha n_e v_e$$

$$n_i \vec{v}_i = n_i \vec{w}_i - \vec{\nabla} n_i D_i$$

et l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V = - \frac{q}{\epsilon_0} (n_i - n_e).$$

Ce modèle, dit d'équilibre local, utilise pour les coefficients macroscopiques (coefficient de Townsend, vitesse de

dérive w , coefficient de diffusion D) des valeurs ne dépendant que du champ électrique local. Ceci est justifié lorsque le champ électrique est constant ou varie lentement. Mais le champ électrique dans la gaine cathodique présente un fort gradient. Les résultats obtenus sont en complet désaccord avec les résultats expérimentaux que nous présentons. En particulier, ce modèle ne rend absolument pas compte de l'excitation et ionisation très importante dans la lueur négative par les électrons rapides issus de la gaine cathodique. A la suite de discussions entre nos deux équipes, il est apparu nécessaire d'une part d'introduire un terme tenant compte du faisceau d'électrons rapides qui entre dans la lueur négative, d'autre part d'utiliser, au moins pour le premier coefficient de Townsend, un coefficient "hors équilibre". Ce coefficient est calculé par un modèle microscopique à partir d'un profil de champ électrique imposé. La figure 34 présente ce calcul pour l'hélium, le même calcul a été effectué pour l'azote.

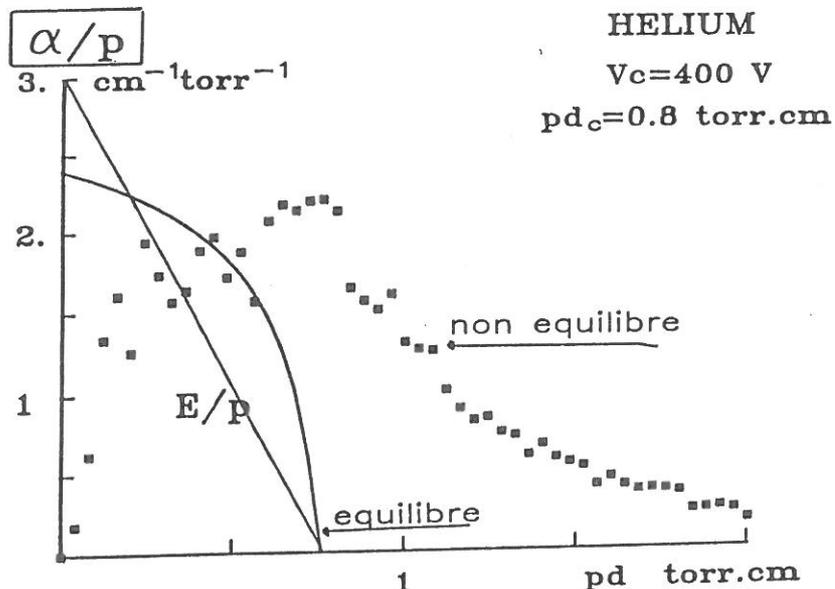


Figure 34. Premier coefficient de Townsend en fonction de la distance par rapport à la cathode: (—) considéré comme étant en équilibre avec le champ électrique, (■) calculé dans le cadre d'un modèle hors équilibre [22].

Ce deuxième modèle traite donc deux groupes d'électrons : les électrons "lents" comme étant en équilibre avec le champ électrique (premier modèle) et les électrons "rapides" comme étant un faisceau capable de céder de l'énergie au gaz. Les équations de transport et de diffusion des ions complètent le modèle. Les conditions aux limites sont la tension de décharge et les densités

de courant électronique et ionique sur la cathode, liées par la relation $j_{e_K} = \gamma j_{i_K}$.

La densité ionique ainsi calculée est comparée au résultat expérimental sur la figure 35. Le profil de densité a été calculé avec un coefficient d'émission secondaire $\gamma=0.05$, susceptible de tenir compte de tous les phénomènes décrits au paragraphe III.2.1.

Il y a un très bon accord modèle-expérience, sauf dans la lueur négative, où la décroissance de la densité des ions lorsque l'on s'éloigne de la cathode prévue par le modèle est plus rapide que celle observée sur notre décharge. Le modèle sous-estime probablement la diffusion des ions dans la lueur négative. Cette hypothèse est renforcée par le fait que la décroissance donnée par le modèle est légèrement concave, comme celle des profils des molécules neutres et des ions excités.

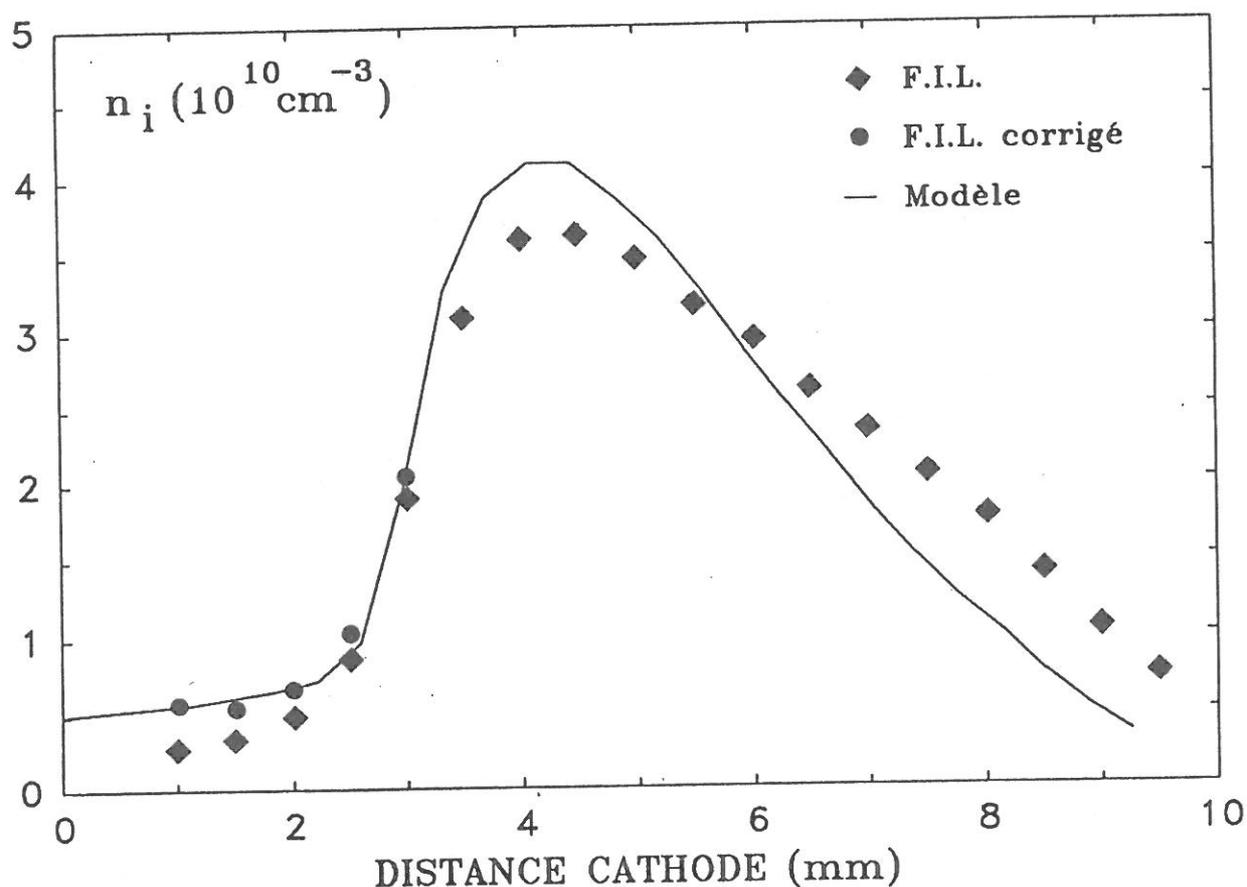


Figure 35. Profil axial de la concentration des ions en fonction de la distance par rapport à la cathode: (—) modèle, (•,♦) résultats expérimentaux ($p=1$ Torr, $i=10$ mA).

V - 3. Evolution axiale de la lueur négative.

Nous allons voir que dans une grande partie de la lueur négative, l'ionisation est principalement due aux électrons rapides issus de la gaine cathodique. Nous considérons un faisceau monocinétique d'électrons d'énergie $E_0 = eV_c$ dirigé suivant l'axe de la décharge (Oz'), et nous étudions la queue de la fonction de distribution des électrons (f.d.e.) du plasma qu'il crée en bombardant un gaz situé en $z' > 0$ pour en déduire le terme de création d'ions dans la lueur négative [23]. Ici $z' = 0$ correspond à l'interface gaine cathodique-lueur négative.

V - 3.1. Evolution du faisceau.

Si l'on définit comme appartenant au faisceau les électrons qui ont une vitesse purement axiale, chaque choc, élastique ou inélastique, d'un de ces électrons sur un neutre le fait sortir du faisceau.

La densité n_b et la vitesse v_b du faisceau évoluent selon les lois :

$$v_b = v_{b_0} = \sqrt{\frac{2E_0}{m}}$$

$$n_b = n_{b_0} \exp\left(-\frac{z'}{\ell_0}\right)$$

où m est la masse de l'électron et ℓ_0 le libre parcours moyen électronique à l'énergie E_0 :

$$\ell_0 = \frac{1}{n_0 \sigma(E_0)}$$

V - 3.2 Evolution du plasma.

En l'absence de champ électrique, le f.d.e. du plasma évolue sous l'effet de la diffusion, des pertes d'énergie par collision, et des termes de création et de pertes d'électrons. Les divers processus collisionnels mis en jeu sont supposés isotropes: il en est donc de même pour la f.d.e., qui est exprimée en énergie sous la forme $g(E)$. Elle obéit à l'équation:

$$-\frac{2}{3} \frac{E}{m\nu(E)} \nabla^2 g = \frac{\partial}{\partial E} (g\nu_e E) + \left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_s + \left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_p \quad (26)$$

Cette équation est semblable à l'équation classique de la diffusion dans un gaz de Lorentz imparfait [24]. Elle a été modifiée, comme le fait Khasilev [25]:

- en incluant dans le terme de diffusion, toutes les collisions ayant pour effet de redistribuer angulairement les vitesses: $\nu(E)$ représente la fréquence totale de collision électron-neutre à l'énergie E ,

- en introduisant pour l'échange d'énergie, la fréquence:

$$\nu_e = \frac{W}{E} \nu_i \quad (27)$$

où ν_i est la fréquence d'ionisation totale et W la perte d'énergie associée à la création d'une paire électron-ion.

Le terme de source $\left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_s$ se compose d'abord des électrons rapides, d'énergie E_0 , qui sortent du faisceau à la suite de chocs:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_{s_1} = \nu(E_0) n_{b_0} \delta(E-E_0) \exp - \frac{z'}{\ell_0}$$

Il s'y ajoute les électrons secondaires associés aux chocs ionisants du faisceau et des électrons du plasma, donnant un terme $\left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_{s_2}$.

Le terme de perte $\left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_p$ est dû à la recombinaison en volume.

V - 3.3 Equation de la queue de distribution des électrons.

Si l'on se limite à l'étude des électrons d'énergie comprise entre le seuil d'ionisation et l'énergie E_0 du faisceau, non comprise, la contribution du terme $\left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_{s_1}$ est nulle. Il est par ailleurs raisonnable de négliger le terme de perte par

recombinaison mettant en jeu des électrons de très basse énergie. Enfin, le terme $\left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_{S_2}$ est également négligé: la majorité des électrons secondaires ont une énergie inférieure au seuil d'ionisation [26].

Dans ces conditions, l'équation (26) s'écrit:

$$-\ell_0^2 \nabla^2 F = a(E) \frac{\partial F}{\partial E} \quad (28)$$

avec

$$F = \nu(E) E g(E) \quad (29)$$

$$a(E) = \frac{3}{2} m \nu_e(E) \nu(E) \ell_0^2 \quad (30)$$

V - 3.4 Résolution.

La décharge a une symétrie cylindrique et on suppose le faisceau radialement homogène, la seule variable spatiale est z' . Avec la variable réduite $y = \frac{z'}{\ell_0}$ l'équation (28) s'écrit:

$$-\frac{\partial^2}{\partial y^2} F(y, E) = a(E) \frac{\partial}{\partial E} F(y, E) \quad (31)$$

dont la solution est

$$F = \frac{F_0}{2} e^\xi \left\{ e^y \left[1 - \operatorname{erf} \left(\sqrt{\xi} + \frac{y}{2\sqrt{\xi}} \right) \right] + e^{-y} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\sqrt{\xi} - \frac{y}{2\sqrt{\xi}} \right) \right] \right\} \quad (32)$$

où

$$F_0 = \nu(E_0) n_{b_0} \quad (33)$$

$$\xi = \int_E^{E_0} \frac{\partial \epsilon}{a(\epsilon)} \quad (34)$$

la fonction erf étant la fonction erreur définie par:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

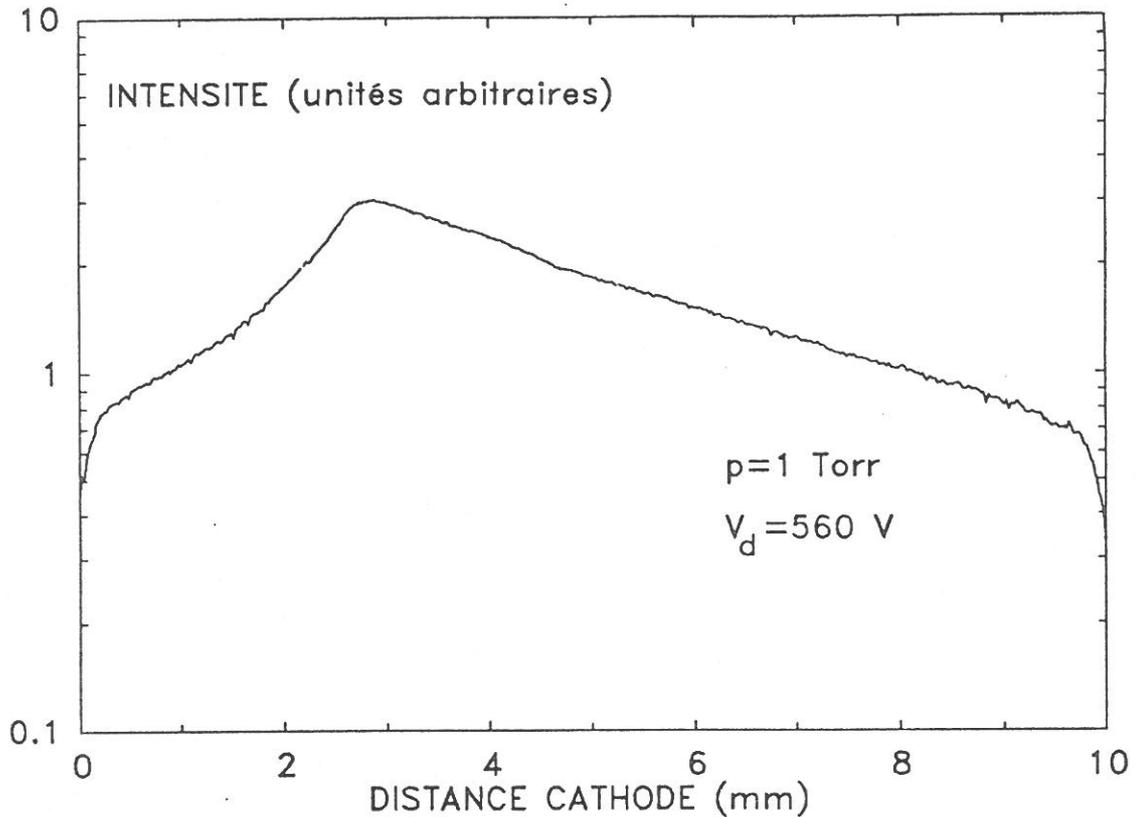


Figure 36. Profil axial d'émission du niveau $N_2^+(B)$ en fonction de la distance par rapport à la cathode ($i=10$ mA).

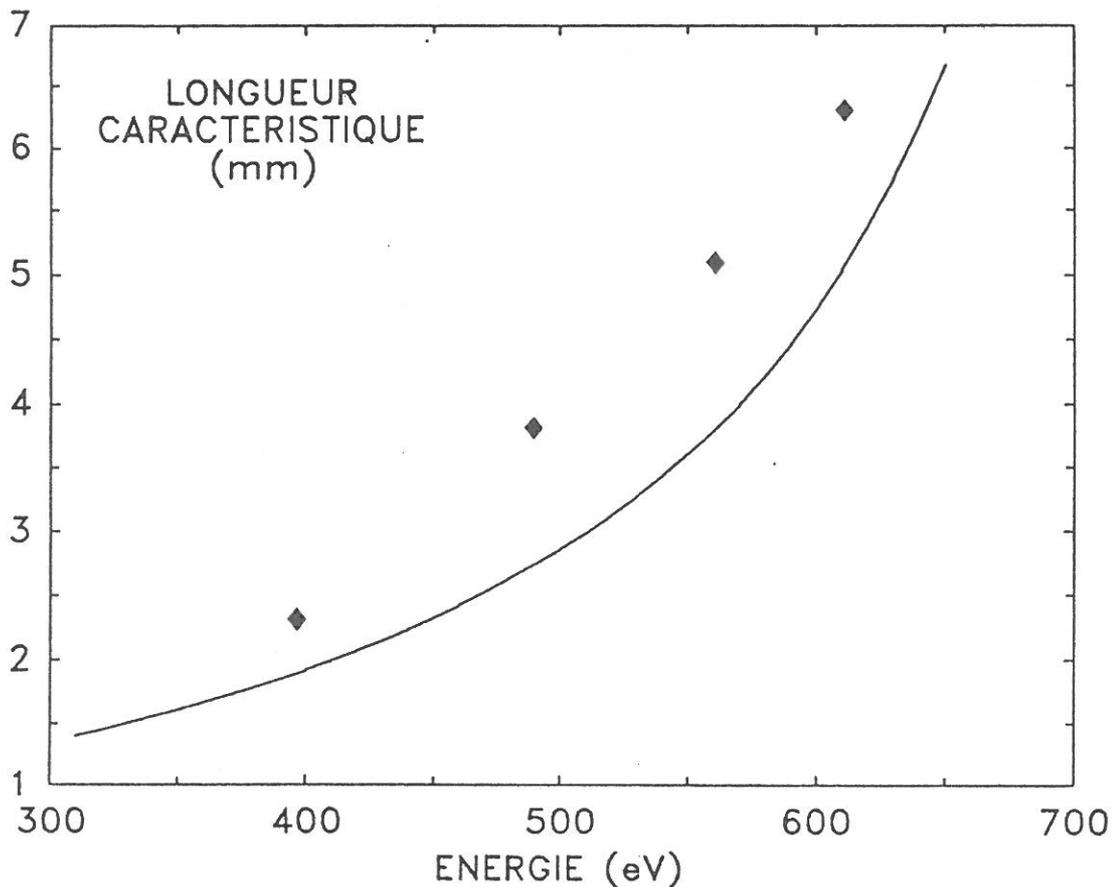


Figure 37. Longueur caractéristique de décroissance: (♦) du profil d'émission de $N_2^+(B)$, (—) du terme source calculé, en fonction de la tension de décharge, à $p=1$ Torr.

L'accord entre les points expérimentaux et la courbe calculée est raisonnable, compte tenu de l'incertitude sur les sections efficaces aux énergies considérées; mais ce modèle relativement simple donne une bonne représentation qualitative de la décroissance de la lumière émise par l'ion excité. Notons à ce sujet que, d'après la relation (39), la décroissance de l'intensité émise ne serait exponentielle qu'à partir d'une distance $z' \simeq 15\text{mm}$ par rapport au début de la lueur négative dans le cas présenté sur la figure 36. Or on trouve expérimentalement une décroissance exponentielle à partir de 5mm de la cathode, c'est à dire à partir de 2mm environ du début de la lueur négative. L'inégalité (39) est visiblement trop restrictive, probablement parce que nous y avons introduit ξ_0 , la valeur maximum de $\xi(E)$, ceci dans le but de simplifier les calculs.

V - 3.5 Taux d'ionisation.

Les lois de variation des diverses fréquences de collision électroniques dans l'azote intervenant dans l'expression de F sont connues. Il est donc possible de connaître la fonction F(E) dans toute la gamme des énergies susceptibles de contribuer à la création du corps de la fonction de distribution, avec le taux:

$$I_i = \int_{eV_i}^{E_0} \nu_i g dE = \int_{eV_i}^{E_0} \frac{F}{W} dE \quad (35)$$

où V_i est le seuil d'ionisation de la molécule.

Nous nous proposons de mettre en évidence des lois asymptotiques du taux d'ionisation, par un simple calcul analytique.

Pour cela, nous commençons par évaluer le facteur ξ , défini par la relation (34), à l'aide des relations (27) et (30):

$$\xi = \frac{\sigma_0^2}{3W} \int_E^{E_0} \frac{dE}{\sigma_i \sigma} \quad (36)$$

où σ est la section efficace totale de collision électron-neutre, de valeur σ_0 à l'énergie E_0 , et σ_i est la section efficace totale d'ionisation.

Une valeur approchée de ξ peut être obtenue sachant qu'à énergie élevée $\sigma = \sigma_i$ et que, au delà de son maximum, σ_i est proportionnelle à $E^{-\beta}$ avec $\beta \approx 0.5$ pour l'azote. On a alors:

$$\xi = \xi_0 \left\{ 1 - \left(\frac{E}{E_0} \right)^{2\beta+1} \right\} \quad (37)$$

avec

$$\xi_0 = \frac{E_0}{3(2\beta+1)W} \quad (38)$$

Pour l'azote et avec une chute de potentiel cathodique de 500V, $\xi_0 = 2.5$. Dans la gamme de variation de E qui nous intéresse, de 100eV à 500eV, ξ varie entre 0 et une valeur proche de ξ_0 , de l'ordre de 2.

Lorsque la distance z' est assez grande pour que l'inégalité

$$y > 3\sqrt{\xi_0} \quad (39)$$

soit vérifiée, la relation (32) prend, dans toute la gamme des énergies considérées, la forme asymptotique:

$$F \simeq F_0 e^{\xi - y} \quad (40)$$

Le taux d'ionisation s'écrit avec cette relation, avec l'expression simplifiée de ξ donnée par (37) et lorsque l'inégalité (39) est vérifiée:

$$I_i \simeq A \nu(E_0) n_{b_0} e^{-y} \quad (41)$$

où A est un terme de proportionnalité qui dépend de ξ_0 .

Le terme source de l'ionisation présente une décroissance exponentielle dans la lueur négative:

$$I_i \simeq A \nu(E_0) n_{b_0} e^{-\frac{z'}{\ell_0}} \quad (42)$$

Nous comparons ce terme source à l'émission de l'ion excité $N_2^+(B)$. D'une part cet état a une durée de vie suffisamment courte pour que sa diffusion dans la lueur négative soit négligeable: les ions $N_2^+(B)$ se désexcitent par émission à l'endroit où ils sont créés. D'autre part la section efficace d'excitation directe de $N_2^+(B)$ est très semblable à celle d'ionisation (figure 21), les termes source pour $N_2^+(X)$ et $N_2^+(B)$ sont très proches.

Sur la figure 36 est présenté le profil axial en émission de $N_2^+(B)$ en coordonnées semi-logarithmiques. La décroissance, pour z supérieur à 5mm, est très bien représentée par une droite. L'inverse de la pente de cette droite est la longueur caractéristique portée sur la figure 37 en fonction de la tension de décharge. Sur cette même figure sont présentées les valeurs calculées de la longueur caractéristique ℓ_0 de la décroissance du terme source, défini par la relation (42), en fonction de l'énergie du faisceau d'électrons.

VI CONCLUSION.

Les diagnostics spectroscopiques utilisés dans cette étude permettent de caractériser, avec une bonne résolution spatiale, le plasma constituant l'interface gaz ionisé-matériau.

L'émission optique de niveaux excités des molécules et des ions nous a permis de déterminer les fonctions d'excitation et d'ionisation des molécules dans la région cathodique. Elle permet également de déterminer la température rotationnelle des états excités de la molécule qui, dans le cas où l'équilibre thermique existe, renseigne sur la température du gaz.

Nous avons utilisé une technique de fluorescence induite par laser pour mesurer localement la concentration des ions d'azote dans le niveau fondamental $N_2^+(X)$, qui représentent la grande majorité des ions créés dans la décharge. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une mesure aussi bien résolue spatialement de la concentration des ions à l'état fondamental est présentée.

La température rotationnelle des ions moléculaires à l'état fondamental a été mesurée par fluorescence induite par laser dans la lueur négative de la décharge. Les techniques optogalvaniques laser complètent cette mesure dans les régions de la décharge, telle que la gaine cathodique, où cette dernière est peu sensible et où le champ électrique est important.

Les résultats expérimentaux, concernant les profils d'émission des états excités de l'azote et plus particulièrement le profil de la concentration des ions mesuré par fluorescence induite, constituent des données très importantes pour la mise au point de modèles numériques. Nous avons comparé ces résultats avec les prédictions de modèles théoriques existants, ce qui permet d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes élémentaires régissant le fonctionnement de la région cathodique des décharges luminescentes.

Un prolongement de ce travail serait la mesure du champ électrique local dans la région cathodique de la décharge. Le profil de champ électrique pourrait ainsi être comparé à celui fourni par la théorie et introduit dans la modélisation de l'effet optogalvanique que nous avons faite.

Appendice A

Détermination de la Température RotationnelleA.1 Température rotationnelle.

Lorsque les niveaux rotationnels sont peuplés suivant une distribution de Boltzmann caractérisée par une température rotationnelle T_R , les populations des niveaux J' sont données par la relation (10). La constante vibrationnelle $B_{v'}$ se calcule d'après la constante du niveau électronique B_e :

$$B_{v'} = B_e - \alpha_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (\text{A.1})$$

comme α_e est une constante petite devant B_e , on a en fait pour les bas niveaux vibrationnels: $B_{v'} = B_e$. Cette constante électronique est tabulée pour les différents états électroniques des molécules diatomiques [16].

L'intensité lumineuse émise lors d'une transition entre deux niveaux rotationnels est donnée par les équations (9) et (10):

$$I(J', J'') = D \nu^4(J', J'') S(J', J'') \exp \left(- \frac{B_{v'} J'(J'+1)hc}{kT_R} \right) \quad (\text{A.2})$$

Dans cette expression D est une constante englobant les différentes constantes des relations (9), (10), le moment dipolaire électrique, le facteur de Franck-Condon (qui ne dépendent que de v' et v''), le poids statistique de l'état électronique ainsi que la fonction de partition Q .

C'est l'équation (A.2) qui permettra de déduire des spectres rotationnels la température rotationnelle.

A.2 Raies du second système positif de N_2

Le second système positif de l'azote est émis de l'état $N_2(C^3\Pi_u, v')$ vers l'état $N_2(B^3\Pi_g, v'')$.

Les raies rotationnelles intenses des branches P et Q se trouvent à proximité de la tête de bande. Nous étudions donc la répartition en intensité des raies de la branche R qui sont bien isolées pour $J' > 15$.

Le second système positif étant émis entre deux états $\Pi(\Lambda=1)$, nous avons $\Delta\Lambda=0$. Dans ces conditions, pour une branche R, le facteur de Hönl-London est égal à:

$$S^R(J', J'') = \frac{(J''+1+\Lambda'')(J''+1-\Lambda'')}{J''+1} \quad (\text{A.3})$$

Comme une branche R correspond à $\Delta J=1$, nous avons : $J' = J'' + 1$. L'état $N_2(C)$ étant un état Π , l'équation (A.3) donne dans ces conditions:

$$S^R(J') = \frac{J'^2 - 1}{J'} \quad (\text{A.4})$$

Le spectre rotationnel n'étant étudié que pour $J' > 15$, le facteur de Hönl-London se réduit à:

$$S^R(J') = J' \quad (\text{A.5})$$

L'étude en longueur d'onde d'un spectre rotationnel étant limité (environ 16\AA dans notre cas), on peut négliger dans l'expression (A.2) la variation de la fréquence $\nu(J', J'')$. Ainsi, lorsque l'on porte la valeur de $S^R(J')$ dans (A.2), on voit que l'on aura:

$$\text{Log} \frac{I(J', J'')}{J'} = C - \frac{B_v \cdot J'(J'+1)hc}{kT_R} \quad (\text{A.6})$$

où C est une constante.

La pente de la droite obtenue en portant $\text{Log} \frac{I(J', J'')}{J'}$ en fonction de $J'(J'+1)$ nous donnera la température rotationnelle T_R connaissant la constante vibrationnelle $B_v \approx B_e$. Pour l'état $N_2(C)$ on a: $B_e = 1.816 \text{ cm}^{-1}$.

A.3 Raies du premier système négatif.

Le premier système négatif de l'azote est émis entre l'état $N_2^+(B^2\Sigma, v')$ et l'état fondamental $N_2^+(X^2\Sigma, v'')$ de l'ion moléculaire.

La structure fine des raies rotationnelles est due au couplage du moment angulaire de rotation avec le spin du nuage électronique de la molécule d'azote: c'est le couplage (b) de Hund [16]. Chaque niveau de nombre quantique N est décomposé en deux sous-niveaux $J=N\pm s$. En appliquant les règles de sélection $\Delta j = \pm 1$, on obtient les trois composantes R_1 , R_2 et R_{Q12} pour une raie R et P_1 , P_2 et P_{Q12} pour une raie P. Lorsque les composantes de structure

fine ne sont pas séparées (ce qui est notre cas) le facteur de Höln-London d'une raie est la somme des facteurs des différentes composantes: $S_R(N', N'') = N'$ et $S_p(N', N'') = N'+1$ [16]. Nous désignons par N' le niveau rotationnel supérieur et par N'' le niveau inférieur.

On observe une alternance d'intensité des raies rotationnelles: les raies correspondant à N' impair sont deux fois plus intenses que celles pour N' pair. Cet effet est dû au spin nucléaire qui double la population des niveaux symétriques par rapport à celle des niveaux antisymétriques. Dans le cas du premier système négatif de N_2^+ , les raies rotationnelles relient des niveaux électroniques Σ_u^+ à Σ_g^+ . On montre [16] que pour:

- Σ_u^+ les niveaux N' pairs sont positifs et antisymétriques
les niveaux N' impairs sont négatifs et symétriques
- Σ_g^+ les niveaux N'' impairs sont négatifs et antisymétrique
les niveaux N'' pairs sont positifs et symétriques

Les raies R à N' impair sont des transitions entre deux niveaux symétriques. On observe effectivement sur le spectre du premier système négatif (figure 17) que les raies à N' impair sont deux fois plus intenses que les raies à N' pair.

La pente de :

$$\text{Log} \left(\frac{I(N', N'')}{S(N', N'')} \right) = C - \frac{B_v \cdot N' (N'+1) hc}{kT_R} \quad (\text{A.7})$$

où C est une constante, donne la température rotationnelle. Le facteur de Höln-London doit être remplacé par celui qui correspond à la branche sur laquelle se fait l'observation de l'émission. La constante vibrationnelle B_v , est égale à la constante électronique du niveau dont on veut déterminer la température rotationnelle: en émission il s'agit de la constante électronique du niveau excité, en fluorescence induite par laser ainsi que par effet optogalvanique laser, c'est la constante électronique du niveau fondamental qui intervient:

$$B_e = 2.073 \text{ cm}^{-1} \text{ pour l'état } N_2^+ (B^2\Sigma)$$

$$B_e = 1.932 \text{ cm}^{-1} \text{ pour l'état } N_2^+ (X^2\Sigma)$$

Appendice B

Détermination de la Température Vibrationnelle

Si la distribution vibrationnelle suit une loi de Boltzmann, on peut définir une température vibrationnelle à partir de l'expression [16]:

$$N(v') = N(0) \exp - \frac{hcG_0(v')}{kT_v} \quad (B.1)$$

$G_0(v')$ est donné par la relation:

$$G_0(v') = (\omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4}\omega_e Y_e)v' - (\omega_e x_e - \frac{3}{2}\omega_e Y_e)v'^2 + \omega_e Y_e v'^3 \quad (B.2)$$

avec, pour l'état $N_2^+(B^2\Sigma)$, d'après Lofthus et Kroupenie [12]:

$$\omega_e = 2419.84 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega_e x_e = 23.19 \text{ cm}^{-1}$$

Pour caractériser l'excitation vibrationnelle de l'ion moléculaire $N_2^+(B)$ nous avons défini une "température" à l'aide des deux premiers niveaux vibrationnels $v'=0$ et $v'=1$. La relation (B.1) donne alors:

$$T_v(N_2^+) = - \frac{3470}{\text{Log} \frac{n_1}{n_0}} \quad (B.3)$$

T_v en Kelvin.

Nous avons étudié la distribution vibrationnelle pour la séquence $\Delta v = v' - v'' = -1$. L'intensité des raies correspondant aux transitions (0-1) et (1-2) a permis de calculer le rapport des populations n_0 et n_1 d'après la relation (9):

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{I(1-2)}{I(0-1)} \frac{\lambda(1-2)}{\lambda(0-1)} \frac{A(0-1)}{A(1-2)} \quad (B.4)$$

Les expressions (B.3) et (B.4) nous permettent de calculer la "température" vibrationnelle de $N_2^+(B)$ à partir des intensités lumineuses mesurées.

REFERENCES.

- [1] E. Badareu, I. Popescu, *Gaz ionisés. Décharges électriques dans les gaz*. Dunod (1965).
- [2] A. von Engel, *Ionised gases*, Oxford University Press, London (1965).
- [3] J.R. Acton, J.D. Swift, *Cold cathode discharge tubes*, Heywood and Co., London (1963).
- [4] P.F. Little, *Handbuck der physik*, Springer-Verlag, Berlin (1956).
- [5] B. Chapman, *Glow discharge processes*, New York (1980).
- [6] P. Laborie, J.M. Rocard, J.E. Rees, *Sections efficaces électroniques. Coefficients macroscopiques. Tome 2: Vapeurs métalliques et gaz moléculaires*, Dunod, Paris (1971).
- [7] Shimozuma, *J. Phys. D*, 14 (1981) 1783.
- [8] A. Garscadden, *Radiative processes in discharge plasmas*, NATO ASI Series B, 149 (1986) 467.
- [9] A. Günterschulze, *Z. Phys.*, 59 (1930) 433.
- [10] D.K. Doughty, S. Salih, J.E. Lawler, *Phys. Letters* 103A (1984) 41.
- [11] C. Fourrier, *Thèse*, Nantes.
- [12] A. Lofthus, P.H. Krupenie, *J. Chem. Phys. Ref. Data*, 6 (1977).
- [13] L.E. Gaebe, R.A. Gottscho, *Radiative processes in discharge plasmas*, NATO ASI Series B, 149 (1986) 495.
- [14] H. Böringer, F. Arnold, *J. Chem. Phys.*, 77 (1982) 5534.

- [15] R.A. Gottscho, R.H. Burton, D.L. Flamm, J.P. Davis, *J. Appl. Phys.*, 55 (1984) 2707.
- [16] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecules structure. Vol. 1: Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold Co., New York (1950).
- [17] G. Gousset, *Thèse, Orléans*.
- [18] N. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jap.*, 38 (1975) 519.
- [19] Stebbing, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 2277.
- [20] A. Plain, J. Jolly, *Chem. Phys. Letters*, 111 (1984) 133.
- [21] M. Lefebvre, M. Péalat, B. Massabieaux, A. Pilorget, A. Ricard, *I.S.P.C., Tokyo* (1987) 483.
- [22] J.P. Boeuf, P. Ségur, *Gaseous Electronics Conference, Atlanta* (1987).
- [23] A.M. Pointu, *Communication privée*.
- [24] J.L. Delcroix, *Physique des plasmas, Tome 2*, Dunod (1966).
- [25] V.Y. Khasilev, V.S. Mikhalevskii, G.N. Tolmachev, *Sov. J. Plasma Phys.*, 6(2) (1980) 236.
- [26] H.S. Porter, C.H. Jackman, A.E.S. Green, *J. Chem. Phys.*, 65 (1976) 154.
- [27] R. Walkup, R.W. Dreyfus, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Letters* 50 (1983) 1846.
- [28] H. Michel, *Communication privée*.
- [29] G.P. Davis, R.A. Gottscho, *J. Appl. Phys.*, 54 (1983) 3080.

Table des Matières

	pages
I <u>INTRODUCTION</u>	7
Chapitre II. <u>DECHARGE ELECTRIQUE</u>	9
II.1 Classification des décharges	9
II.2 Présentation de la décharge utilisée dans cette étude	10
II.3 Régions d'une décharge luminescente	11
II.4 Coefficients de Townsend	14
II.5 Région cathodique	15
II.5.1 Densité de courant à la surface de la cathode	15
II.5.2 Différence de potentiel aux bornes de la décharge. Caractéristique courant-tension	20
II.5.3 Champ électrique dans la gaine cathodique	23
II.5.4 Lueur négative	25
Chapitre III. <u>DIAGNOSTIC DU PLASMA</u>	27
III.1 Introduction	27
III.2 Etats étudiés	27
III.3 Méthodes spectroscopiques utilisées	32
III.3.1 Emission induite par le plasma	32
III.3.2 Fluorescence induite par laser	34
III.3.2.1 Résolution temporelle	34
III.3.2.2 Perturbation sélective de la population d'un niveau	36
III.3.3 Effet optogalvanique laser	38
III.4 Montages expérimentaux	41
III.4.1 Emission	41
III.4.2 Fluorescence induite	43
III.4.3 Effet optogalvanique	47

Chapitre <u>IV</u> <u>RESULTATS. INTERPRETATION</u>	49
IV.1 Profils d'émission	49
IV.2 Distribution spatiale des ions	54
IV.3 Résolution temporelle des signaux de fluorescence et optogalvanique	58
IV.3.1 Fluorescence induite par laser	58
IV.3.2 Effet optogalvanique	60
IV.4 Profil des températures	62
IV.4.1 Température rotationnelle	62
IV.4.2 Température vibrationnelle	66
Chapitre <u>V</u> <u>COMPARAISON MODELES-EXPERIENCE</u>	67
V.1 Introduction	67
V.2 Concentration des ions dans la région cathodique	67
V.3 Evolution axiale de la lueur négative	70
V.3.1 Evolution du faisceau	70
V.3.2 Evolution du plasma	70
V.3.3 Equation de la queue de distribution des électrons	71
V.3.4 Résolution	72
V.3.5 Taux d'ionisation	73
<u>VI</u> <u>CONCLUSION</u>	77
<u>APPENDICE A:</u> Détermination de la température rotationnelle	79
<u>APPENDICE B:</u> Détermination de la température vibrationnelle	83
<u>REFERENCES</u>	85