

ORSAY
n° d'ordre

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée
pour obtenir

le grade de DOCTEUR en SCIENCE

par

Robin FERDINAND

Sujet: Etude par spectroscopie optique de l'interaction d'un plasma multipolaire d'hydrogène et d'une surface d'arséniure de gallium.

soutenue le 29 mars 1990 devant la commission d'examen:

MM. M. FITAIRE Président

M. BACAL

J. BRETAGNE

G. GAUTHERIN

S. GOURRIER

Ce travail de thèse s'est déroulé conjointement au Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP) d'Orsay (91) et aux Laboratoires d'Electronique Philips (LEP) de Limeil-Brévannes (94). Je remercie Monsieur A. RICARD, directeur du LPGP, ainsi que Messieurs J. BONNEROT, directeur du LEP, et J. DONJON, chef du département "Physique et Electronique" de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs.

Ces quelques lignes ne suffiront pas à remercier suffisamment J. BRETAGNE du LPGP, directeur de ma thèse et membre du jury. J. BRETAGNE a encadré ce travail avec compétence, intérêt et énormément de gentillesse. Je le remercie encore pour les révisions qu'il a apporté à ce manuscrit.

Mes remerciements vont aussi à M. CLEREN du LEP, qui m'a permis de préparer cette thèse dans de bonnes conditions, et également Messieurs J.B. THEETEN, qui m'a accueilli dans la division "Recherche Exploratoire" du LEP dont il assurait la direction, et M. ERMANN qui dirige actuellement cette division.

Je remercie Monsieur le Professeur M. FITAIRE de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Madame M. BACAL de l'Ecole Polytechnique et à Monsieur S. GOURRIER du LEP qui ont bien voulu me faire l'honneur de participer au jury et qui se sont acquittés de la lourde tâche de rapporteurs. Je désirerais ici leur exprimer toute ma reconnaissance pour le temps qu'ils m'ont consacré en discussions et, surtout, qu'ils ont passé à la lecture attentive de ce manuscrit.

Je tiens à exprimer à Monsieur G. GAUTHERIN ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail par sa participation au jury.

Ce travail a été l'occasion de discussions fructueuses avec Monsieur J.P. LANDESMAN. Je le remercie chaleureusement pour les conseils et l'aide précieuse qu'il m'a apportés.

Je n'oublierai pas Monsieur P. FRIEDEL qui a été à l'origine de ce travail et de la collaboration entre le LPGP et le LEP. J'ai toujours apprécié les discussions que nous avons eues au début de ce travail.

Mon travail de recherche a été l'occasion de mener des

expériences de fluorescence induite par laser. Je dois beaucoup à Monsieur J. JOLLY et G. BARAVIAN qui m'ont fait bénéficier de leur savoir faire lors de ces expériences et qui ont fait preuve d'une grande disponibilité à mon égard.

Je n'oublierai jamais tous les membres de l'équipe Interactions Faisceaux-Gaz du LPGP pour l'excellente ambiance qu'ils ont su entretenir. Je les remercie pour l'amitié qu'ils m'ont ainsi apportée. Je les remercie aussi pour l'aide qu'ils m'ont accordée tout au long de cette thèse.

Il m'a toujours été possible de travailler dans les meilleures conditions grâce à la bonne humeur de l'ensemble de la division "Recherche Exploratoire" du LEP. Je remercie plus particulièrement Monsieur A. BARROIS.

Je remercie Madame VERGAND pour son extrême efficacité et qui a su rester disponible avec gentillesse et prévenance dans les moments qui furent pour moi les plus critiques. Je remercie aussi Madame R. AVENARD du LEP et le secrétariat du LPGP.

Je suis énormément reconnaissant à ma famille et à tous mes amis qui ont su me supporter tout au long de ce travail (et plus particulièrement pendant la rédaction de ce manuscrit...) et pour les corrections qu'ils m'ont aidé à apporter.

Que les membres de l'équipe Interactions Faisceaux-Gaz du LPGP ne m'en veuillent pas des améliorations, souvent incomprises, que j'ai pu apporter aux divers systèmes informatiques dont j'ai pu disposer.

Nombreuses sont les autres personnes qui ont pu m'apporter sympathie et encouragements tout au long de ces deux années passées au LPGP et au LEP. Puissent-elles recevoir l'assurance que, tout autant que les autres, elles méritent leur place dans ces pages.

TABLE DES MATIERES.

PREAMBULE.....	1
INTRODUCTION.....	3
CHAPITRE I <u>-CADRE DE L'ETUDE: LE TRAITEMENT DE SURFACE.</u>	5
I.1. L'arséniure de Gallium.....	5
I.1.1. <i>Obtention et forme.</i>	5
I.1.2. <i>Passivation.</i>	5
I.1.3. <i>Etat naturel du GaAs.</i>	7
I.1.4. <i>Le traitement de surface.</i>	7
I.2. Le plasma d'hydrogène.....	8
I.2.1. <i>Nettoyage.</i>	8
I.2.2. <i>Le plasma multipolaire d'hydrogène.</i>	9
I.3. Moyens d'analyse.....	12
I.3.1. <i>Le plasma en volume.</i>	12
1.3.1.1. <i>Emission.</i>	12
1.3.1.2. <i>Sondes électrostatiques.</i>	13
I.3.2. <i>Plasma-surface.</i>	13
1.3.2.1. <i>Plasma d'arsine.</i>	13
1.3.2.2. <i>Fluorescence induite par laser.</i>	14
1.3.2.3. <i>L'interaction étudiée en émission.</i>	14
Conclusions.....	14
CHAPITRE II <u>-LE PLASMA MULTIPOLAIRE D'HYDROGENE.</u>	15
II.1. Décharge à cathode chaude.....	15
II.1.1. <i>Principe de la décharge.</i>	15
II.1.2. <i>Conditions de décharge.</i>	16
II.2. Le multipole.....	23
II.2.1. <i>Un miroir magnétique.</i>	23
II.2.2. <i>Qualité du confinement.</i>	24
II.2.3. <i>Description de l'enceinte multipolaire</i> <i>et du porte échantillon.</i>	29
II.2.4. <i>Les surfaces de l'enceinte.</i>	33
Conclusions.....	34

CHAPITRE III -LA CINETIQUE DU PLASMA MULTIPOLAIRE D'HYDROGENE.....35

III.1. L'équation de Boltzmann.....	36
III.1.1. <i>Obtention et forme</i>	36
III.1.2. <i>Application à notre cas</i>	37
III.1.3. <i>Termes de collisions</i>	38
3.1.3.1. <i>Termes de collisions élastique</i> <i>e-e et e-n: Coll_Elas</i>	40
3.1.3.2. <i>Terme d'excitation atomique et</i> <i>moléculaire: Exc(E)</i>	41
3.1.3.3. <i>Terme d'ionisation: Ion(E)</i>	42
3.1.3.4. <i>Terme de collision superélastique:</i> <i>Sup(E)</i>	43
3.1.3.5. <i>Le terme source: S(E)</i>	44
3.1.3.6. <i>Le terme de perte: P(E)</i>	45
III.2. La cinétique.....	47
III.2.1. <i>Position et résolution du problème</i>	47
III.2.2. <i>Etablissement des taux de réactions</i>	49
III.2.3. <i>Etablissement des équations cinétiques</i>	50
III.2.4. <i>Termes de pertes par diffusion vers la</i> <i>parois</i>	51
3.2.4.1. <i>Diffusion des ions vers la parois</i>	52
3.2.4.2. <i>Vitesse de Bohm pour la diffusion</i> <i>des ions</i>	53
3.2.4.3. <i>Diffusion des ions transversalement</i> <i>aux lignes de champ</i>	56
III.2.5. <i>Conséquences pour la modélisation</i>	56
III.3. Résolution numérique du système couplé FDEE-CINETIQUE.....	58
III.4. Résultats paramétriques de la modélisation.....	59
III.4.1. <i>Axe des recherches</i>	59
III.4.2. <i>Influence de la pression</i>	60
3.4.2.1. <i>Influence sur la FDEE</i>	60
3.4.2.2. <i>Influence sur les densités</i>	62
III.4.3. <i>Influence du courant de décharge</i>	63
3.4.3.1. <i>Influence sur la FDEE</i>	63
3.4.3.2. <i>Influence sur les densités</i>	65
III.4.4. <i>Influence de la tension</i>	66
III.4.5. <i>Evolution au cours du temps</i>	69
III.4.6. <i>Evolution des paramètres de perte et du</i> <i>potentiel plasma</i>	72
Conclusions.....	74

• Mesure de la densité des électrons rapides.....	149
4.2.3.2. Etude en fonction du courant.....	150
• Influence du courant sur les densités.....	150
• Influence du courant sur le potentiel plasma.....	151
Conclusions.....	151
CHAPITRE V <u>-ARSINE ET PLASMA MULTIPOLAIRE.....</u>	153
V.1. Pourquoi un plasma d'arsine?.....	153
V.1.1. La recherche.....	153
V.1.2. Le plasma d'arsine, son étude.....	155
V.1.3. Les difficultés rencontrées.....	156
V.1.4. Les résultats.....	157
V.1.5. Observations.....	163
V.1.6. Comportement d'une raie de AsI en fonction des paramètres de la décharge....	165
V.2. La fluorescence induite par laser.....	167
V.2.1. Pourquoi et comment utiliser la fluorescence induite par laser?.....	167
V.2.2. Description et fonctionnement du laser....	170
V.2.3. Résultat de la fluorescence induite.....	172
V.3. Spectroscopie passive du plasma avec un échantillon de GaAs.....	173
V.3.1. Position du problème.....	173
V.3.2. Schéma du montage.....	174
V.3.3. Etude spectroscopique en volume du plasma d'hydrogène avec la plaquette de GaAs....	175
V.3.4. Les résultats.....	181
V.3.5. Résultats en fonction de la distance.....	183
Conclusions.....	189
CONCLUSION.....	191
REFERENCES.....	195
ANNEXE 1: Pilote de la carte d'acquisition du spectralink.....	201
ANNEXE 2: Rôle du spin sur les intensités de la transition $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$	219

CHAPITRE **IV** - LE PLASMA D'HYDROGENE EN VOLUME.....75

IV.1.	Spectroscopie d'émission.....	75
IV.1.1.	<i>Les outils expérimentaux</i>	75
IV.1.2.	<i>Le spectre moléculaire du plasma</i> <i>multipolaire d'hydrogène</i>	77
4.1.2.1.	Température rotationnelle en fonction de la tension V_d	88
4.1.2.2.	Etude en fonction du courant I_d ...	90
4.1.2.3.	Interprétations.....	90
4.1.2.4.	Etude en fonction de la pression..	91
4.1.2.5.	Intensités des raies moléculaires.	92
4.1.2.6.	Distribution thermique des niveaux vibrationnels.....	95
IV.1.3.	<i>Le spectre de l'hydrogène atomique</i>	97
4.1.3.1.	Processus d'élargissement des émissions atomiques.....	100
4.1.3.2.	Déconvolution des spectres.....	101
4.1.3.3.	Etude des profils spectraux.....	101
	• Le pic central.....	105
	• Le plateau.....	106
	• Fonction de distribution des atomes.....	108
4.1.3.4.	Méthode de calcul des densités de H et de H_2^+ et des rapports de branchement pour H^*	110
4.1.3.5.	Déconvolution des spectres de H_α , H_β et H_γ	114
4.1.3.6.	Résultats expérimentaux.....	126
	• Etude en fonction du courant...	129
	• Influence de la pression.....	131
	• Influence de la tension.....	133
	Conclusions.....	133
IV.2.	Les techniques de sondes.....	134
IV.2.1.	<i>Position du problème</i>	134
IV.2.2.	<i>Résolution</i>	138
IV.2.3.	<i>Les résultats</i>	142
4.2.3.1.	Etude en fonction de la pression.	143
	• Evolution des densités en fonction de la pression.....	144
	• Evolution de la température électronique en fonction de la pression.....	147
	• Influence de la pression sur V_p .	148

P R E A M B U L E

Cette thèse a pour titre "Etude par spectroscopie optique de l'interaction d'un plasma multipolaire d'hydrogène et d'une surface d'arséniure de gallium". En fait le but recherché est de comprendre quelles sont les espèces impliquées dans l'étape de désoxydation-passivation lors du traitement des plaquettes d'arséniure de gallium utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs. Cette étude a été essentiellement menée par spectroscopie d'émission.

J'ai pu réaliser ces travaux grâce à une collaboration étroite entre le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasma d'Orsay (LPGP) sous la direction de Jean BRETAGNE et le Laboratoire d'Electronique et de Physique appliquée -ou Laboratoire d'Electronique Philips- (LEP) sous la direction de messieurs J.B. THETEEN, Marco ERMAN et Jean-Pierre LANDESMAN. Je tiens ici à les remercier une nouvelle fois pour la facilité avec laquelle s'est déroulée cette thèse.

LEP Laboratoire d'Electronique Philips, 3 avenue Descartes B.P.15, 94451
LIMEIL-BREVANNES Cedex, France.

LPGP Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Unité Associée au
CNRS, Université Paris-Sud Orsay, 91405 ORSAY cedex, France.

INTRODUCTION

Dans le domaine des hyperfréquences et de l'optoélectronique les composés semi-conducteurs de la catégorie III-V, comme l'arséniure de gallium, jouent un rôle important. L'interaction plasma-surface fait partie des procédés utilisés dans l'élaboration de ces composés. Des travaux menés aux LEP depuis quelques années visent à mieux comprendre l'étape de désoxydation et passivation de la surface du GaAs.

Le travail de cette thèse vient s'inscrire dans ce cadre.

Dans le cas du silicium, l'oxyde natif possède des propriétés idéales pour les caractéristiques électroniques des dispositifs réalisés. Dans le cas de l'arséniure de gallium ces oxydes dégradent très nettement les propriétés électroniques. Ils présentent un caractère instable, et leur décomposition entraîne un excès d'arsenic élémentaire à la surface. Une solution consiste à retirer, en ambiance ultra-propre, les oxydes présents et à trouver un moyen de rendre **passive** la surface vis-à-vis des attaques extérieures.

Le LEP a développé un procédé de **passivation** qui utilise tout d'abord un plasma multipolaire d'hydrogène pour **désoxyder** la surface. Ensuite, la surface ainsi nettoyée, et encore très réactive, est stabilisée par création d'une couche mince de diélectrique GaN. Cette nitruration est réalisée par un plasma multipolaire d'hydrogène et d'azote. La dernière étape isole la surface ainsi créée par dépôt d'une couche de Si_3N_4 qui protège la surface passivée.

L'étude développée dans ce manuscrit met en oeuvre un certain nombre de techniques permettant une meilleure analyse du plasma multipolaire d'hydrogène et visant à mieux comprendre quelles sont les espèces impliquées dans l'étape de désoxydation du GaAs.

La première partie (chapitre 1 et 2) de ce travail développe les problèmes liés à la présence des oxydes et montre l'intérêt de l'utilisation d'un plasma multipolaire d'hydrogène comme réducteur permettant d'éliminer, par une méthode douce, les oxydes présents en surface. La présentation du dispositif expérimental mettra en valeur l'influence du confinement magnétique et son rôle sur le plasma.

Ensuite, pour mieux analyser l'interaction entre ce plasma et la surface de GaAs, nous nous efforcerons tout d'abord de mieux comprendre les réactions chimiques et physico-chimiques qui interviennent dans le plasma d'hydrogène et de mieux cerner l'importance des différentes espèces susceptibles d'interagir avec la surface.

C'est le but du chapitre 3 qui développe un modèle théorique permettant de calculer, par l'intermédiaire de l'équation de Boltzmann, la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) et de suivre, par le biais des taux de réactions, la cinétique des espèces présentes dans le plasma (H , H_2 , H^+ , H_2^+ et H_3^+) en fonction des paramètres accessibles à l'expérimentateur (pression, courant de décharge, tension de décharge).

L'approche expérimentale du plasma d'hydrogène est réalisée dans le chapitre 4. Une étude spectroscopique du plasma est réalisée. Les principaux résultats viennent de l'interprétation des formes des raies de la série de Balmer de l'hydrogène (H_α , H_β et H_γ) qui nous permettent de valider le modèle théorique.

La deuxième approche expérimentale du plasma est réalisée par la technique des sondes électrostatiques. La théorie de Laframboise appliquée à cette technique permet de déterminer les densités électroniques et ioniques, la température électronique. Les résultats obtenus sont confrontés aux résultats du modèle.

L'ensemble des connaissances acquises dans l'étude en volume du plasma d'hydrogène nous permet d'aborder dans de meilleures conditions l'étude de l'interaction du plasma avec un échantillon. C'est le développement du chapitre 5.

Pour cela, la première étape consiste à étudier un plasma de mélange contenant 15% d'arsine et 85% d'hydrogène, ceci afin d'obtenir une connaissance générale sur les émissions liées à la présence de AsH_3 .

Finalement, les études de l'interaction seront réalisées par Fluorescence Induite par Laser et par spectroscopie optique classique résolue dans l'espace.

En conclusion, nous indiquerons quels peuvent être les prolongements de cette étude.

CHAPITRE I

I CADRE DE L'ETUDE: LE TRAITEMENT DE SURFACE.

Dans la technologie des semi-conducteurs actuellement employés, l'arséniure de gallium ou **GaAs** joue un rôle important. C'est un composé de la catégorie III-V (où l'un des atomes est de la colonne III du tableau périodique des éléments: B, Al, Ga, In, et l'autre de la colonne V: N, P, As, et Sb)) qui possède un GAP important. Ce semi-conducteur possède une mobilité électronique en volume élevée, de même qu'une vitesse de saturation importante. Il est donc parfaitement adapté à la microélectronique rapide ou à l'opto-électronique.

I.1. L'arséniure de Gallium.

I.1.1. Obtention et forme.

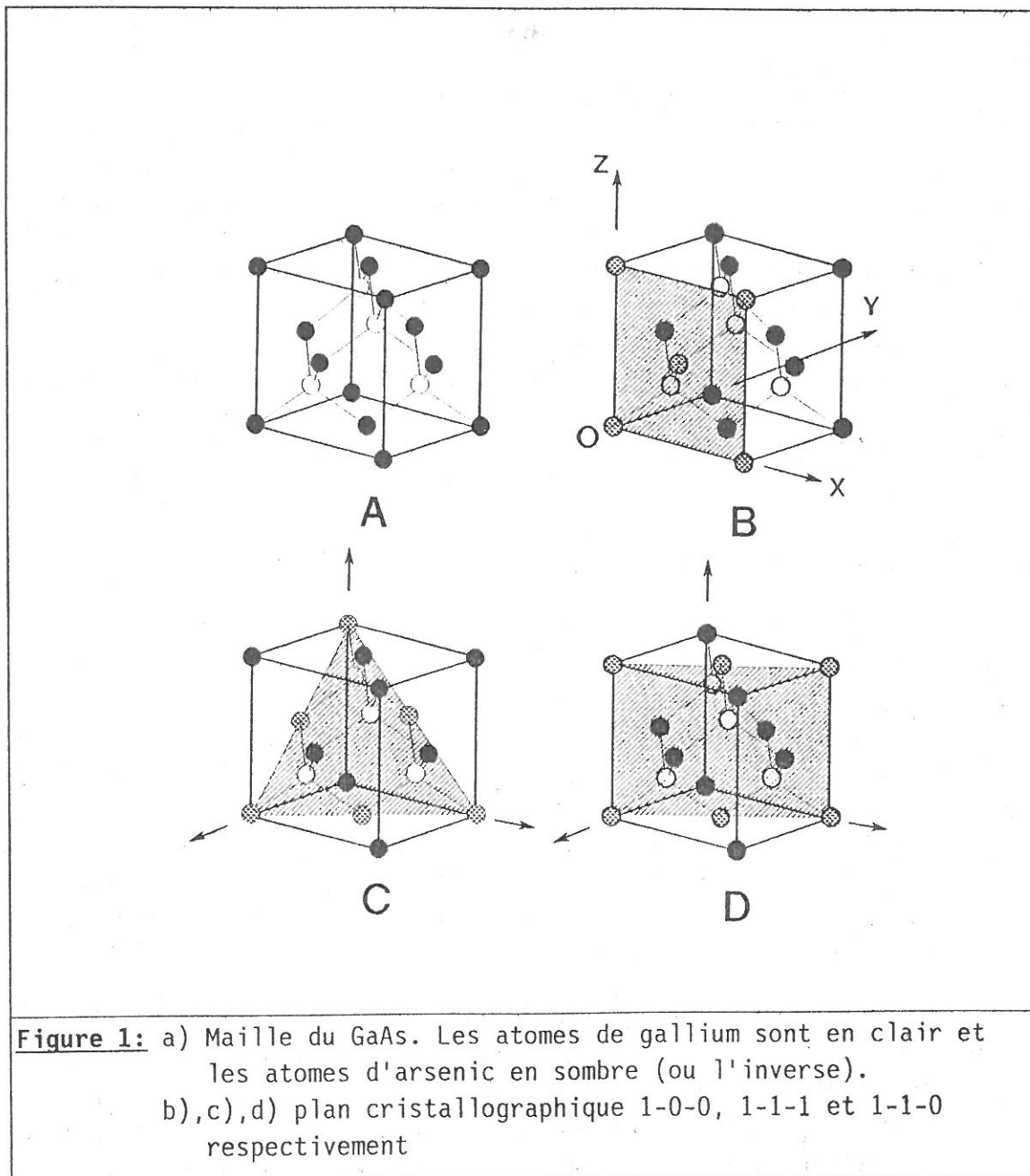
L'arséniure de gallium est obtenu par croissance de lingot (tirage Czochralski- épitaxie VBE, LBE, MBE - *ref. [I]*). D'un point de vue cristallographique, la maille obtenue est du type blende de zinc. C'est à dire que nous avons deux réseaux cubiques faces centrées, l'un des réseaux étant constitué d'atomes d'arsenic et l'autre d'atomes de gallium. Ces deux réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale- voir figure I-

La face 1-0-0 est obtenue par croissance épitaxiale, mais elle ne peut être clivée contrairement à la face 1-1-0. Les atomes sur cette face 1-0-0 sont tous de type Ga ou tous de type As. C'est donc une face polaire (il est intéressant de noter que la surface, n'étant pas parfaite, présente dans ce cas un certain nombre de terrasses).

I.1.2. Passivation.

Pour la réalisation d'un quelconque dispositif de microélectronique, on est amené à réaliser des interfaces semiconducteur-métal (contact Schottky, dispositif MESFET ou contact ohmique) ou des interfaces semiconducteur-isolant (protection vis-à-vis

des influences atmosphériques, dispositif MISFIT ou isolant électrique). Il s'agit, dans ce dernier cas, de faire de la passivation.



L'évolution de la technologie tend à diminuer la taille des dispositifs de microélectronique (intégration sans cesse croissante). Les effets sont obtenus sur des épaisseurs de plus en plus faibles, et l'on conçoit aisément l'importance cruciale que revêt alors une bonne interface.

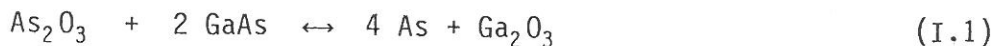
La passivation va chercher à former une interface ne dégradant pas les caractéristiques électroniques du GaAs et qui soit chimiquement stable.

I.1.3. *Etat naturel du GaAs.*

Placé à l'air, l'arséniure de gallium au reflet bleuté se recouvre d'un oxyde naturel (ou oxyde natif).

C'est l'isolant le plus simple à obtenir. Il fut donc le premier à être étudié. En présence de cet oxyde, les caractéristiques du semi-conducteur se dégradent sensiblement. **Pourquoi ?**

L'oxyde obtenu est en général composé en proportions à peu près identiques d'oxyde d'arsenic As_2O_3 et d'oxyde de gallium Ga_2O_3 (lorsque l'oxyde est un oxyde naturel). Seul l'oxyde de gallium est stable à température ambiante. L'oxyde d'arsenic réagit avec le cristal pour donner de l'oxyde de gallium et de l'arsenic élémentaire:



Cet oxyde natif instable chimiquement crée donc un excès d'arsenic à la surface. Cet effet s'accroît encore à haute température ($>450^\circ\text{C}$) où l'oxyde d'arsenic se volatilise (oxydation thermique ou recuit après oxydation anodique).

Le caractère métallique de cet arsenic, outre l'écart entre les stoechiométries de surface et de volume qu'il engendre, entraîne un blocage du niveau de Fermi proche du milieu de la bande interdite. Or, il est intéressant de pouvoir, par exemple, "déplacer" le niveau de Fermi dans la bande interdite, afin de pouvoir modifier la barrière de potentiel dans une jonction (pour diminuer le courant de fuite d'une grille de MESFET par exemple). Le blocage constitue donc un obstacle à de telles réalisations technologiques.

I.1.4. *Le traitement de surface.*

Une analyse fine de la surface révèle, en plus des oxydes, un certain nombre de contaminants issus de l'extérieur (composés carbonés). Le but, avant toute manipulation du GaAs, sera donc de remplacer l'oxyde natif et les carbures par un isolant stable dont les propriétés ne modifieront pas les qualités de l'arséniure de gallium.

R.Mabon [2] a montré qu'une épaisseur de 0.2 monocouche d'oxyde présente à la surface suffit à bloquer le niveau de Fermi.

Comme la face obtenue par croissance épitaxiale ou découpe de barreau, ne peut être clivée, la surface ne pourra pas se terminer par un plan de gallium ou d'arsenic et l'oxyde existera toujours.

■ Il convient donc de retirer les oxydes présents à la surface avant de passiver celle-ci (neutraliser la formation d'oxyde).

■ Il faudra de plus rétablir au mieux la stoechiométrie, en évitant les défauts de surface.

I.2. Le plasma d'hydrogène.

I.2.1. Nettoyage.

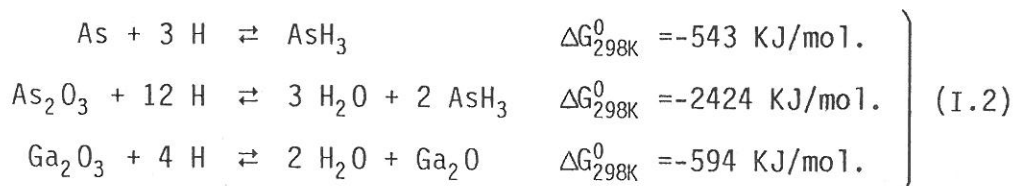
On a analysé par le passé [3] l'influence de divers types de nettoyages effectués par voie purement chimique:

- Acide citrique
- Plasma d'oxygène
- Solution d'acide sulfurique, d'eau oxygénée et d'eau désionisée (proportion 10:1:1)
- Acide chlorhydrique et eau (proportion 1:1)
- Acide chlorhydrique et éthanol (proportion 1:1)

Ces différents traitements ne suffisent pas à la réduction totale des oxydes présents à la surface. Ils constituent néanmoins une bonne première étape pour la désoxydation, l'attaque par l'acide chlorhydrique étant celle qui produit la surface "la plus stoechiométrique" et la moins riche en arsenic élémentaire. Elle produit néanmoins une forte contamination en carbone, mais nous verrons plus loin que cela est sans grande importance.

Une étape complémentaire était donc nécessaire. Le traitement du GaAs oxydé par un plasma d'hydrogène qui a été développé, en particulier, au LEP satisfait aux conditions requises (désoxydation, respect de la stoechiométrie et non destruction de la surface). Dans ce plasma, c'est l'hydrogène atomique qui joue le rôle de réducteur.

En effet, F.Capasso et al. [4] proposent les réactions suivantes pour la désoxydation par l'hydrogène atomique:



où $\Delta G_{298\text{K}}^0$ représente l'enthalpie libre à 298°K. Ces réactions sont endothermiques en présence d'hydrogène moléculaire.

L'hydrogène atomique est, de plus, très efficace pour la désorption des autres atomes indésirables comme le carbone ou l'oxygène atomique. Il est alors intéressant de disposer d'une source d'hydrogène atomique obtenue par un plasma d'hydrogène afin de dissocier l'hydrogène moléculaire.

Quelles sont alors les contraintes auxquelles la technologie est astreinte?

- Réaliser une bonne source d'hydrogène atomique
- Réaliser un traitement "sec" et sans échauffement excessif de la surface ($T < 200^\circ\text{C}$)
- Réaliser un traitement compatible avec un bâti ultra vide pour les étapes suivantes
- Réaliser une source aussi homogène que possible sur un grand volume afin de s'affranchir de la nécessité d'un déplacement des échantillons.

Pour ce traitement, c'est une décharge de type multipolaire qui a été retenue.

I.2.2. Le plasma multipolaire d'hydrogène.

Je n'indiquerai ici que les aspects purement techniques du plasma multipolaire, aspects qui ont motivé son utilisation dans le cadre de ce traitement de surface. La chambre elle-même sera largement décrite ultérieurement.

La décharge multipolaire à cathode chaude est avant tout un plasma "froid". Cela signifie que les espèces ioniques créées seront peu énergétiques (températures à peine plus élevées que la température

ambiante). Nous n'aurons donc pas ou très peu de bombardement ionique susceptible d'endommager la surface. Les échantillons seront peu chauffés par le plasma et nous pourrons ainsi étudier l'influence de la température sur le traitement du substrat indépendamment des autres paramètres.

C'est un plasma ayant un **taux d'ionisation moyen**:

$\eta = n_e / (n_i + n_0) \approx 10^{-3}$ (η taux d'ionisation, n_e densité des électrons, n_i densité des ions, n_0 densité des molécules). Ce taux d'ionisation est plus important que celui généralement obtenu avec un plasma de type radio-fréquence ($\eta \approx 10^{-5}$) mais plus faible que celui obtenu par microonde ($\eta \approx 10^{-2}$).

Ce plasma présente un **taux de dissociation assez élevé**:

$\eta' = n_H / (n_H + n_0) \geq 10^{-2}$ propice à l'utilisation recherchée (n_H densité de l'hydrogène atomique).

Nous aurons dans la chambre de traitement une **pression faible** (10^{-3} - 10^{-2} mbar). Les problèmes liés à l'obtention du vide pour les traitements ultérieurs ou les études in-situ (XPS) sont facilement résolus.

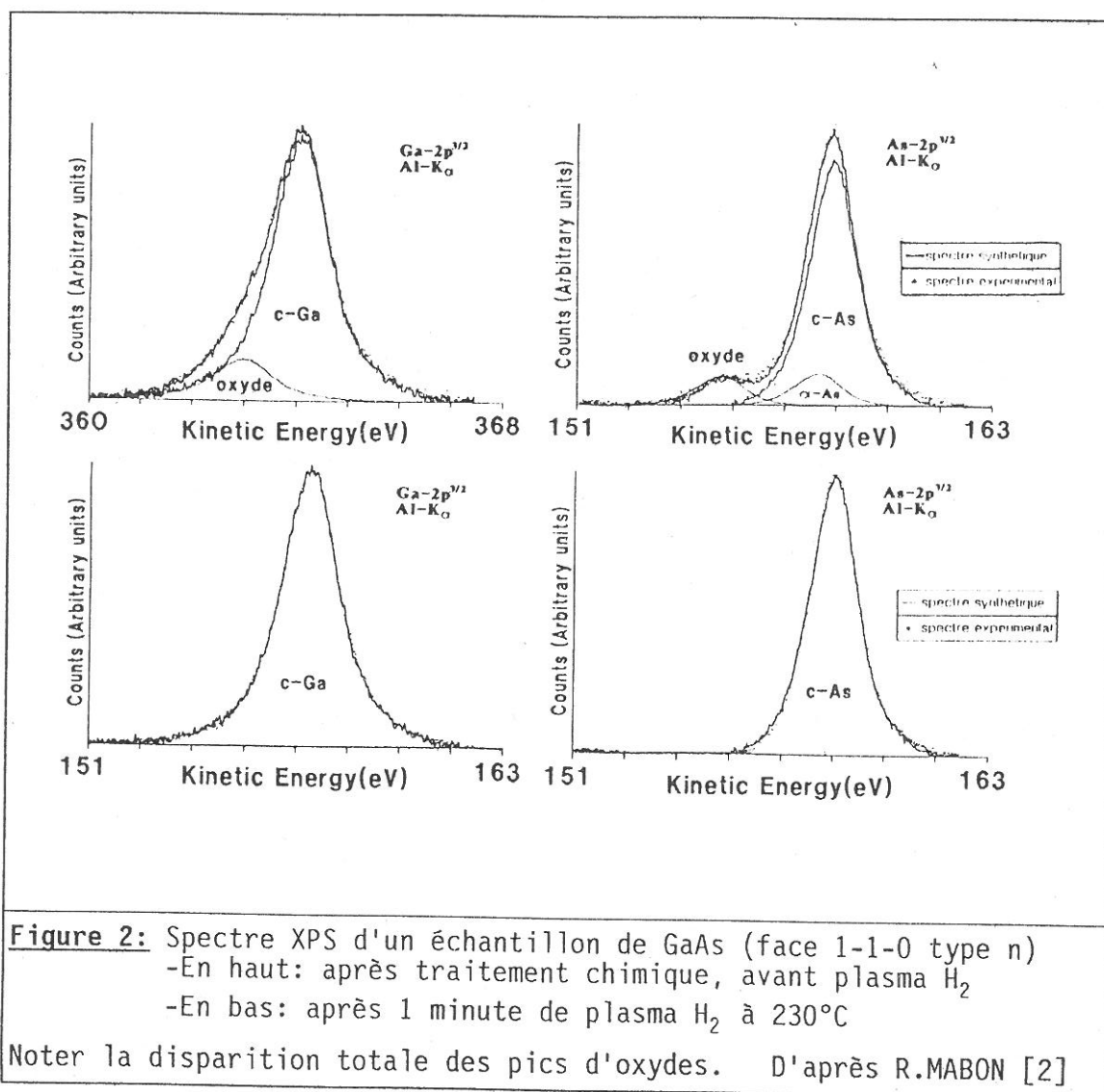
Cette basse pression, liée au confinement magnétique des espèces chargées, en fait un plasma restant **très homogène** pour des volumes très importants (plusieurs litres). Ce point est important pour pouvoir éloigner les échantillons de ou des sources d'excitation du plasma qui pourraient induire des effets nocifs (bombardement par des ions ou des électrons énergétiques, ...).

Et, dernier point mais non le moins intéressant, le plasma offre une **grande plage de fonctionnement**. L'influence de nombreux paramètres peut être étudiée sans modifier les autres caractéristiques de la décharge.

On peut en effet agir de manière indépendante sur les paramètres suivants:

- le type de paroi du bâti
- la qualité du confinement réalisé
- le volume
- la pression
- l'énergie des électrons injectés (tension de décharge)
- le courant de décharge.

Les désordres occasionnés par la physisorption d'hydrogène dans le cristal au cours du traitement plasma nécessitent de réaliser un plasma de très courte durée (inférieur à 2 minutes). La **figure 2** montre les résultats obtenus en XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy: photoémission d'électrons sous l'action d'un rayonnement X mou -entre 1 et 2keV) au LEP par R.Mabon [2]. Cette figure montre la disparition totale des oxydes de gallium et d'arsenic présents à la surface après une minute de traitement par plasma d'hydrogène. En fait, R.Mabon montre que la désoxydation complète a lieu en 10 secondes de traitement, mais que le retrait total de l'arsenic élémentaire présent à la surface ne peut se réaliser que pour des traitements plasmas longs (plus d'une minute). Il signale, en outre, que la face 1-1-0 du cristal de GaAs se termine alors par un plan de gallium, avec des liaisons Ga-H.



I.3. MOYENS D'ANALYSES.

Notre étude porte sur l'analyse de l'interaction de ce plasma multipolaire d'hydrogène avec la surface. Au préalable, nous décrirons le bâti utilisé, les caractéristiques essentielles du plasma qu'il contient, la surface qu'il traite et l'interaction elle-même. La surface ayant été longuement étudiée par d'autres équipes [2,3], nous nous sommes essentiellement intéressés à l'aspect plasma.

I.3.1. Le plasma en volume.

Afin de bien connaître le plasma d'hydrogène que nous utilisons, nous disposons de plusieurs moyens de diagnostics et d'études (voir figure 3):

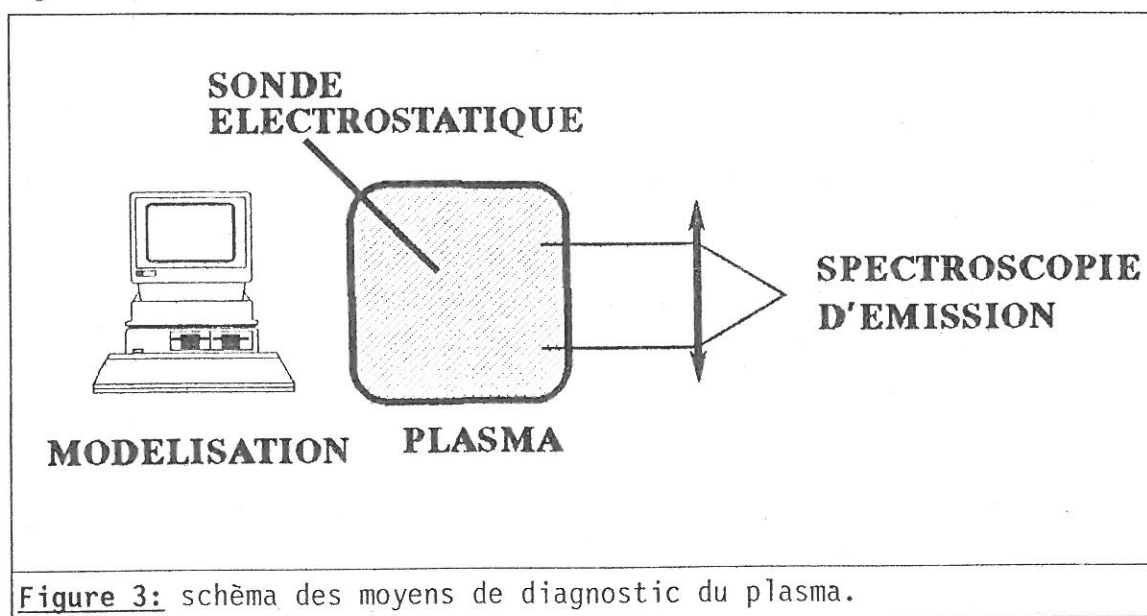


Figure 3: schéma des moyens de diagnostic du plasma.

1.3.1.1. Emission.

Le plasma que nous étudions émet suffisamment de photons pour permettre une analyse par spectroscopie d'émission. Sa couleur générale se situe dans le rose-violet.

L'attribution des raies observées permet déjà d'obtenir des informations précieuses sur les espèces présentes dans le plasma. Nous

avons ainsi un moyen simple et peu coûteux de détection d'espèces.

L'intensité et la forme des profils de raies des émissions d'une espèce nous informent sur sa densité et sa distribution en énergie.

L'ensemble des émissions d'une espèce moléculaire nous informent, par sa distribution, sur les mécanismes de création ou de destruction de l'espèce atomique, de même que sur la température du gaz.

1.3.1.2. Sondes électrostatiques:

Une sonde dite de Langmuir ou sonde électrostatique est une électrode métallique de dimension réduite insérée directement dans le plasma. La dépendance de la tension de sonde V_s avec le courant de sonde I_s nous donne la **caractéristique de sonde $I(V)$** . Cette caractéristique est très sensible à la composition du plasma ainsi qu'à l'état thermodynamique de celui-ci.

La forme des courbes tension-courant nous permet d'obtenir les informations suivantes:

- Densité électronique
- Densité ionique
- Densité des électrons "chauds"
- Température électronique
- Température ionique
- Potentiel plasma
- Potentiel flottant

D'utilisation très simple, la sonde nous fournit des informations importantes pour comprendre la cinétique du plasma.

I.3.2. Plasma-surface.

1.3.2.1. Plasma d'arsine.

D'après les réactions (I.2) de F.Capasso et al. [4], nous remarquons que les opérations de désoxydation de la surface émettent des molécules d'arsine AsH_3 . Nous avons donc étudié un plasma de mélange H_2/AsH_3 afin de connaître les émissions liées à la présence d'arsine. Une fois ces connaissances acquises, nous avons étudié l'interaction du

plasma d'hydrogène pur avec la surface de GaAs.

1.3.2.2. Fluorescence induite par laser: FIL.

Pour cerner les espèces interagissant réellement avec la surface, et connaître leur densité et leur distribution en énergie, nous disposons d'un outil très puissant: la fluorescence induite par laser. Les avantages de ce diagnostic sont de pouvoir disposer d'une résolution spatiale très fine, et d'avoir *a priori* un instrument très fin de détection. En outre, cette technique peut fournir des informations sur les espèces dans leur état fondamental ou peu excitées.

Nous verrons pourquoi ces expériences n'ont pas donné les résultats attendus.

1.3.2.3. L'interaction étudiée en émission.

Compte tenu des résultats précédents, nous avons alors réalisé un montage pour étudier spatialement les émissions liées à la présence d'arsine.

Conclusions:

En résumé, nous dirons donc que le plasma multipolaire d'hydrogène est un moyen approprié pour réaliser une désoxydation avant passivation du substrat de GaAs. Il est une "bonne" source d'hydrogène atomique, tout en étant pratique par le nombre de paramètres que nous pouvons faire évoluer.

Ce plasma a été étudié tout d'abord en volume, puis spatialement près de la surface de GaAs traitée.

CHAPITRE II

II LE PLASMA MULTIPOLAIRE D'HYDROGENE.

Le bâti multipolaire a été réalisé au LEP et installé au LPGP. Le but du traitement est, rappelons-le, de réaliser une désoxydation complète d'un échantillon de GaAs et d'enlever les "indésirables" — en grande majorité représentés par l'arsenic élémentaire, l'oxygène et le carbone. La stoechiométrie doit être rétablie au mieux sans perturber la surface. Cela nous a amené à utiliser une source homogène d'hydrogène atomique. Les espèces neutres sont les espèces majoritaires et les espèces ioniques ne sont pas accélérées par des champs électriques importants.

II.1. DECHARGE A CATHODE CHAUDE.

II.1.1 Principe de la décharge.

Dans la décharge à cathode chaude, le plasma est créé par des électrons émis par un filament. Ce filament joue le rôle de cathode et la région cathodique dans laquelle les ions acquièrent habituellement des énergies importantes et destructrices (pulvérisation, implantation, ...) est ici localisée à la proximité immédiate du filament. L'échantillon à traiter qui est placé dans le plasma est en fait éloigné de cette région cathodique. Nous n'aurons donc pas de champs forts agissant comme source d'excitation (comme dans le cas de plasmas radio fréquence ou microonde). La décharge s'effectue en courant continu, le rôle de l'anode et celui de la cathode sont assurés respectivement par le bâti lui-même et par un filament de tungstène. Dans nos expériences, le porte échantillon ne peut pas être polarisé.

Ce filament est chauffé par un courant (effet Joule) et les électrons émis par effet thermoélectronique sont arrachés du filament par une différence de potentiel appliquée entre ce filament et les parois du bâti. Nous noterons pour la suite I_c et V_c le courant et la tension de chauffage du filament et I_d et V_d le courant et la tension de décharge entre le filament et les parois du bâti. Le filament choisi est un filament de tungstène pur de 3/10 de millimètre de diamètre et d'une longueur de 10cm. Nous avons choisi le tungstène pur plutôt que le

tungstène thorié en raison de la fragilité de celui-ci. En effet, l'ajout de thorium dans le tungstène permet une "extraction" plus facile des électrons, (travail de sortie plus faible) mais il devient alors très difficile à manipuler et à souder. De plus, les conditions de notre décharge, que nous verrons ultérieurement, sont telles que le tungstène suffit amplement.

II.1.2. Conditions de décharge.

Le filament est chauffé par un courant de 7 à 10 A, sous une tension de 8 à 12 V. Il est porté à blanc à une température d'environ 2300°C. Des électrons sont alors émis par effet thermoélectronique. Au dessus de $5 \cdot 10^{-5}$ torr, l'émission est limitée en général par la loi de Richardson-Dushman:

$$J_0 = AT^2 \exp(-11600\Phi_0/T) \quad (\text{II.1})$$

où,

J_0 est la densité d'émission en ampères/cm²,

A est une constante qui vaut pour le tungstène pur $70 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$,

T est la température du filament en Kelvin,

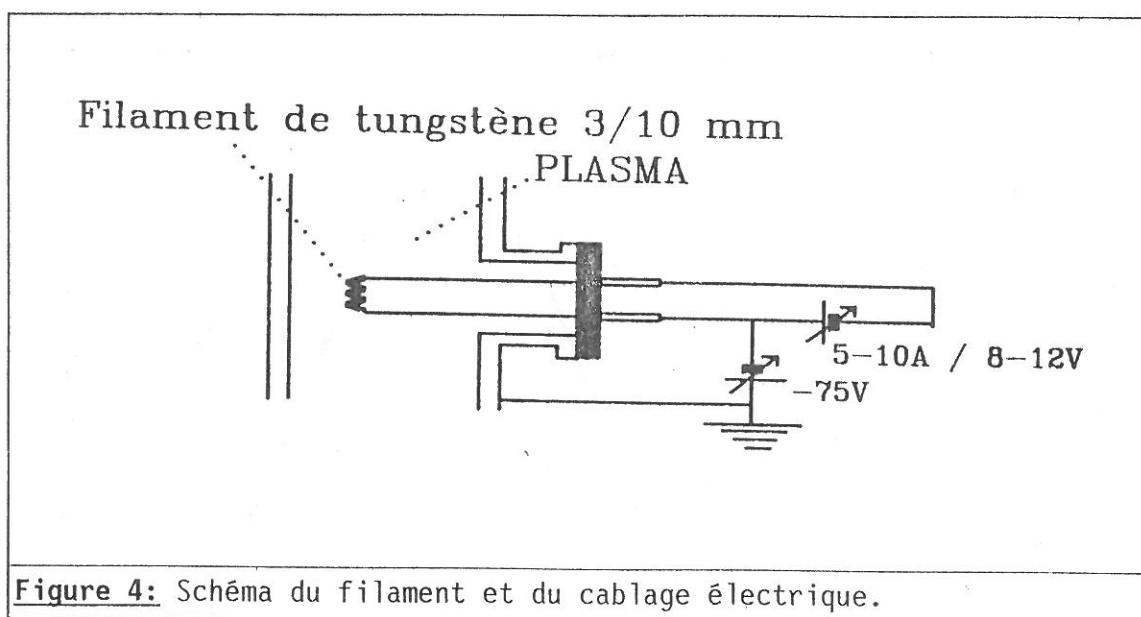
Φ_0 est le travail de sortie du métal qui vaut ici 4.50 eV.

Pour les conditions définies ci-dessus l'intensité du courant émis sera de l'ordre de 1 A pour une température du filament de 2600 K. Si on porte celui-ci à une tension négative les électrons sont accélérés et extraits de celui-ci; il se forme alors une gaine positive. Pour le plasma, la longueur de Debye électronique est de l'ordre de 200 μm et, compte tenu de nos longueurs caractéristiques (longueur de la décharge et libre parcours moyen que nous étudierons plus loin), la gaine qui se forme est non collisionnelle et d'une épaisseur d'environ 1mm [5]. Les électrons arrachés sont les "**électrons primaires**" de la décharge. La **figure 4** représente un schéma du filament employé et du circuit électrique.

Le potentiel appliqué au filament définit l'énergie E_p des électrons primaires arrachés. En effet, si V_p représente le potentiel auquel se fixe le plasma en phase stationnaire, l'énergie acquise par les électrons est sensiblement:

$$E_p \approx e(V_d - V_p) \quad (\text{II.2})$$

e étant la charge de l'électron.

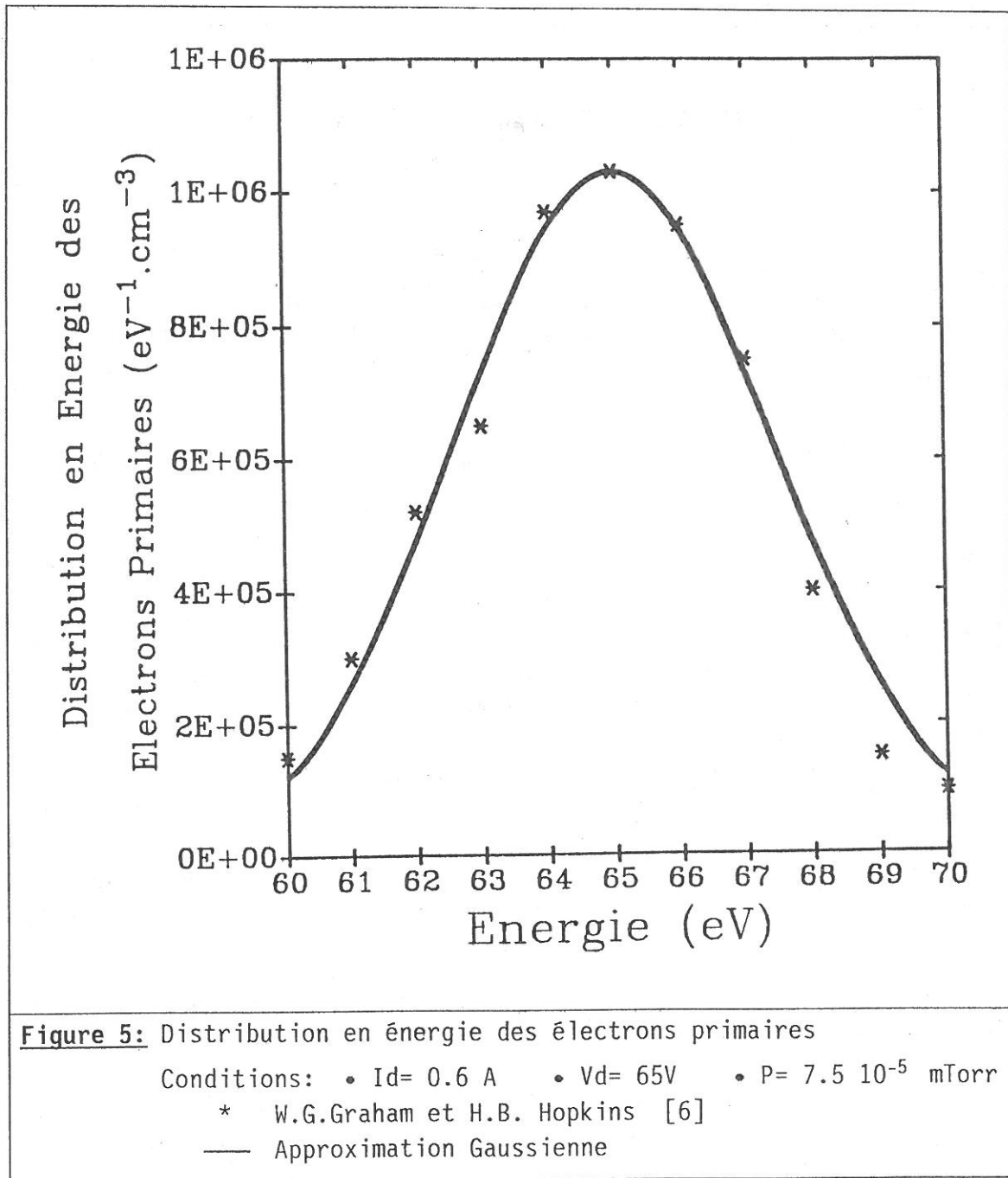


Pour établir un plasma, il faut que cette énergie E_p soit supérieure à l'énergie d'ionisation du gaz. Pour nos conditions (définies plus loin) et en prenant pour V_p un potentiel de 2 Volts nous obtenons une tension de décharge minimum de -18 Volts. Nous pouvons sans difficulté imposer n'importe quelle tension de décharge dans l'intervalle $[-18, -75 \text{ V}]$, mais nous travaillons généralement autour d'une tension de -70 Volts.

En fait, les électrons primaires émis ne sont pas monoénergétiques. Ils sont répartis suivant une distribution que W.G.Graham et M.B.Hopkins [6] ont analysée (voir **figure 5**). Cette distribution se rapproche d'une forme gaussienne $F(V) = Ae^{-((V-V_0)/\sigma)^2}$. Graphiquement, en prenant $V_0 = 65 \text{ V}$, nous obtenons $\sigma = 3.45 \text{ eV}$.

La chute de potentiel aux bornes du filament est d'environ 5 V. Nous devons donc en tenir compte pour la valeur moyenne V_0 des électrons primaires. La valeur de leur énergie initiale sera définie à 2.5 eV près.

Pour préserver le substrat de GaAs des contaminations extérieures et pour éviter au maximum les effets de gravure par le plasma, nous sommes contraints de travailler à des pressions les plus faibles possibles -typiquement 1 mtorr (0.13 pascal). Ces valeurs de pression nous amènent tout naturellement à nous poser la question suivante:



Un électron ayant l'énergie suffisante pour ioniser le gaz pourra-t-il réellement transférer son énergie?

Nous allons discuter pour cela de deux paramètres: le libre parcours moyen des électrons et l'inverse de la perte d'énergie des électrons en fonction de la distance parcourue, c'est à dire le rapport dX/dE . Ce paramètre est fonction de l'énergie E des électrons. Il représente la distance (en cm) que parcourt un électron pour perdre 1

électron-Volt. Ce paramètre d'apparence plus complexe, nous permettra de mieux saisir l'importance du confinement.

• Le libre parcours moyen d'un électron dans le plasma est fonction de la collision envisagée et peut s'écrire en supposant que la particule cible est immobile par rapport à l'électron et en tenant compte de toutes les collisions aussi bien élastiques qu'inélastiques que peut subir un électron:

$$\lambda_e(E) = \frac{1}{n_M \sigma_{eM}^t} \quad (\text{II.3})$$

ou $\lambda_e(E)$ est le libre parcours moyen dépendant de l'énergie, n_M la densité de la cible et σ_{eM}^t la section efficace totale de collision électron-cible. Cette formule concerne toutes les particules du plasma (hormis les électrons) et nous permet d'obtenir le libre parcours moyen des électrons dans le plasma en tenant compte de toutes les espèces présentes dans le plasma:

$$\lambda_{e \text{ moyen}} = \frac{1}{\sum_M n_M \sigma_{eM}^t} \quad (\text{II.4})$$

• Le calcul de la perte d'énergie se fait en tenant compte des processus d'excitation, des processus d'ionisation des atomes H et des molécules, consécutives à l'éjection d'un électron secondaire. Nous l'écrivons:

$$\begin{aligned} L(E) = & \sum_{\text{exci. } k} E_k \sigma_k(E) \\ & + \sum_{\text{ionis. } I} \frac{n_M}{n_0} \int_0^{(E-I)/2} (T+I) \sigma_I(E, T) dT \\ & + 2 \frac{m}{M} \begin{matrix} H_2 \\ | \\ H \end{matrix} E \sigma_{e-M}^{\text{el}}(E) \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

Dans cette formule,
 $L(E)$ représente la fonction perte d'énergie,
 n_M la densité des atomes H ou des molécules H_2 ,
 n_0 la densité des molécules H_2 ,
 I les seuils d'ionisation,

T l'énergie de l'électron secondaire,
 σ_k la section efficace d'excitation,
 σ_I la section efficace différentielle d'ionisation des atomes H, et
 σ_{e-M}^{el} la section efficace de collision élastique électron-molécule.

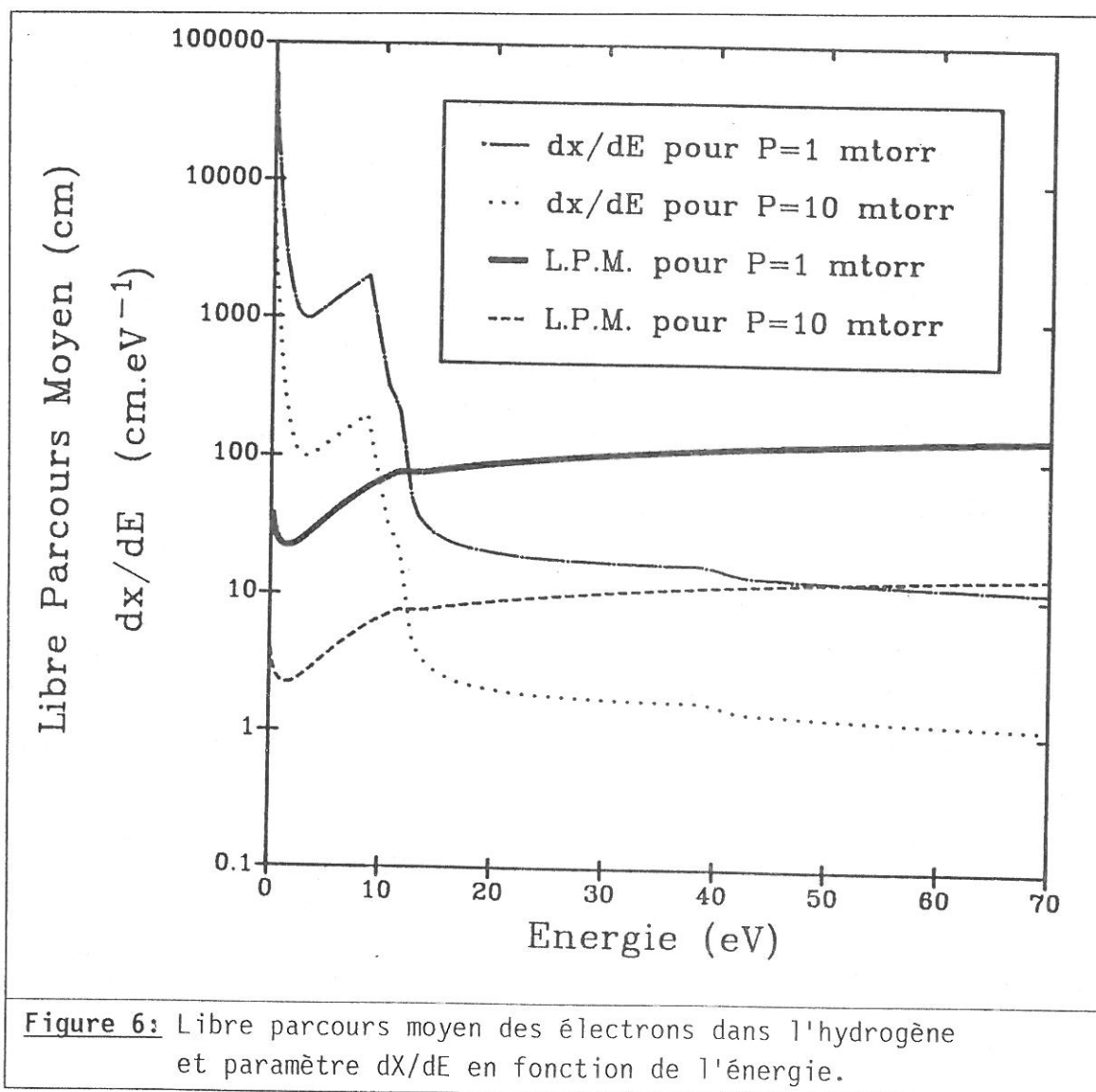
Ces paramètres ainsi introduits, nous pouvons définir la longueur caractéristique de perte d'énergie pour un électron d'énergie E par:

$$\frac{dX}{dE} = \frac{1}{n_0 \times L(E)} \quad (\text{II.6})$$

D.Jacquin [7] a établi grâce aux données utilisées par J.Bretagne et al. [8] ce libre parcours moyen des électrons dans l'hydrogène en fonction de leur énergie, et nous avons établi le paramètre dX/dE . Les **figure 6 et 6bis** représentent ces grandeurs pour nos conditions, c'est-à-dire pour une énergie de 0 à 70 eV et une pression comprise entre 1 et 10 mtorr (soit 0.13 à 1.3 pascal).

On remarque que $\lambda_{e \text{ moyen}}$ et dX/dE définis par les relations (II.4) et (II.6) sont inversement proportionnels au nombre de particules cibles, c'est à dire à la pression. Nous retrouvons bien cet aspect sur la **figure 6**, où l'influence de l'augmentation de la pression ne se manifeste que par un "glissement" des différentes courbes vers des valeurs de l.p.m. et de dX/dE inférieures.

A 1 mtorr, pression à laquelle nous travaillons le plus souvent, il apparaît d'après les courbes de libre parcours moyen de la **figure 6** qu'un électron parcourt plusieurs mètres avant de rencontrer une molécule. De plus le paramètre dX/dE montre qu'un électron primaire d'environ 65 eV ne perd qu'environ 1 eV tous les 10 cm de plasma. Notre bâti ayant un volume de 4 litres pour un diamètre de 15 cm, nous aurions alors dans le meilleur des cas un plasma très faiblement ionisé. Un électron aurait une forte probabilité de se perdre sur les parois de l'enceinte de traitement avant d'ioniser le gaz. Il faudrait que l'électron ait moins de 10 eV pour qu'il soit vraiment efficace en terme de collisions, son libre parcours moyen chutant de près d'un facteur 10 (**Cet électron ne serait toutefois pas utile pour l'ionisation**). Mais parallèlement, nous observons sur la courbe dX/dE qu'un tel électron parcourt plus de 100 à 10000 cm avant de perdre statistiquement un électron-Volt.



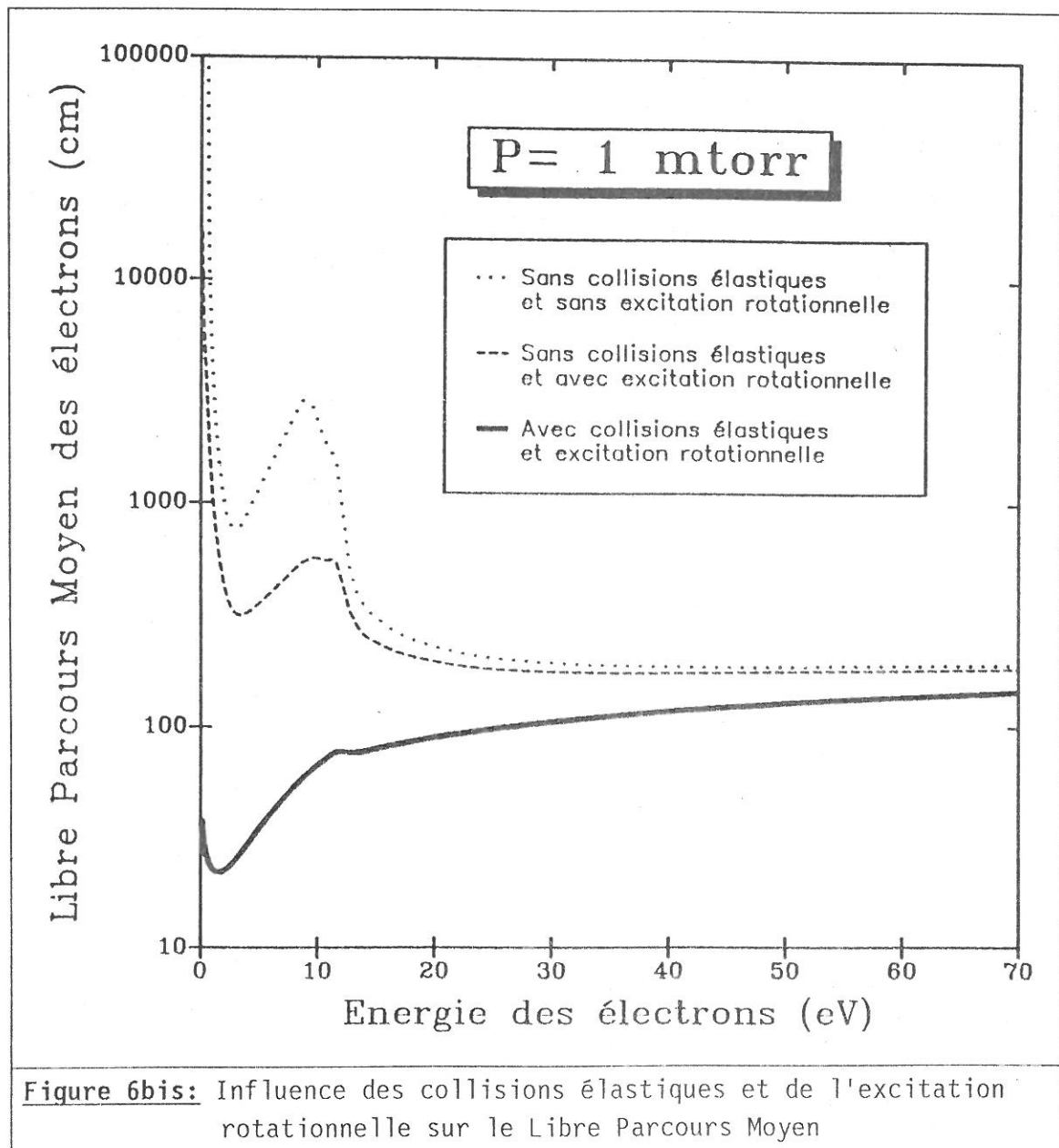
C'est grâce à la **figure 6bis** que nous pouvons comprendre ce qu'il arrive à un électron de faible énergie:

Cette figure représente l'influence de deux paramètres importants sur le libre parcours moyen des électrons:

- Influence des collisions élastiques.
- Influence de l'excitation rotationnelle des molécules par les électrons.

Si au calcul du libre parcours moyen (courbe en trait plein) nous enlevons les collisions élastiques (courbe tiretée), nous nous

apercevons que celles-ci ont essentiellement lieu aux basses énergies. Sans l'excitation rotationnelle nous nous apercevons que les électrons ayant une énergie comprise entre 3 et 10 eV parcourent beaucoup plus de chemin avant de subir une collision. Ceci est bien entendu un résultat direct de la forme des différentes sections efficaces.



Mais n'oublions pas que l'ionisation est produite par les électrons énergétiques (le seuil d'ionisation de H_2 est de 15.4 eV), et que le libre parcours moyen entre deux chocs pour les électrons efficaces pour l'ionisation reste très supérieur aux dimensions de l'enceinte à plasma.

Il a donc fallu trouver un moyen de confiner tous les électrons dans le plasma. Le moyen employé est de placer une succession de pôles magnétiques orientés alternativement nord-sud engendrant un ensemble de miroirs magnétiques qui confinent les électrons. Nous pouvons ainsi:

- Augmenter sensiblement la densité électronique de notre plasma (et donc la densité ionique). L'augmentation ainsi obtenue est de plusieurs ordres de grandeur.

- Réaliser des plasmas très homogènes dans tout le volume du bâti. Nous aurons des gradients de densité et de potentiels très faibles et donc une diffusion d'espèces réduite au minimum. Nous pourrions aisément éloigner l'échantillon à traiter de la source d'excitation, c'est à dire du filament.

II.2. LE MULTIPOLE

II.2.1. Un miroir magnétique.

Le bâti est en fait un cylindre autour duquel nous avons placé les aimants permanents -voir figure 7.

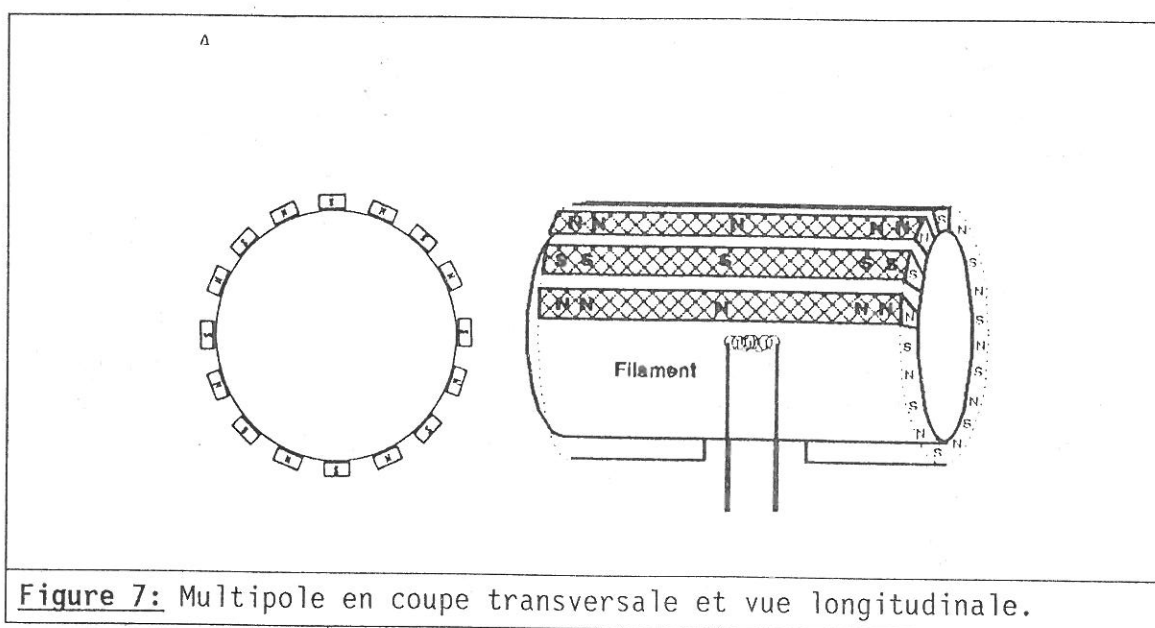


Figure 7: Multipole en coupe transversale et vue longitudinale.

Les aimants sont placés en ligne sur l'extérieur du bâti cylindrique et orientés alternativement Nord-Sud. Les lignes de champs

qui en résultent ont été modélisées au LEP et sont représentées sur la **figure 8**. Nous sommes donc en présence le long d'un axe passant par le centre du cylindre d'un champ magnétique croissant rapidement au voisinage de la paroi extérieure. Toute particule chargée verra son mouvement longitudinal freiné par l'augmentation du champ magnétique [9]. L'énergie longitudinale est transformée en énergie transversale et la particule repart vers des rayons de plus faible champ. Les particules sont en présence d'un miroir magnétique qui les confine dans le réacteur.

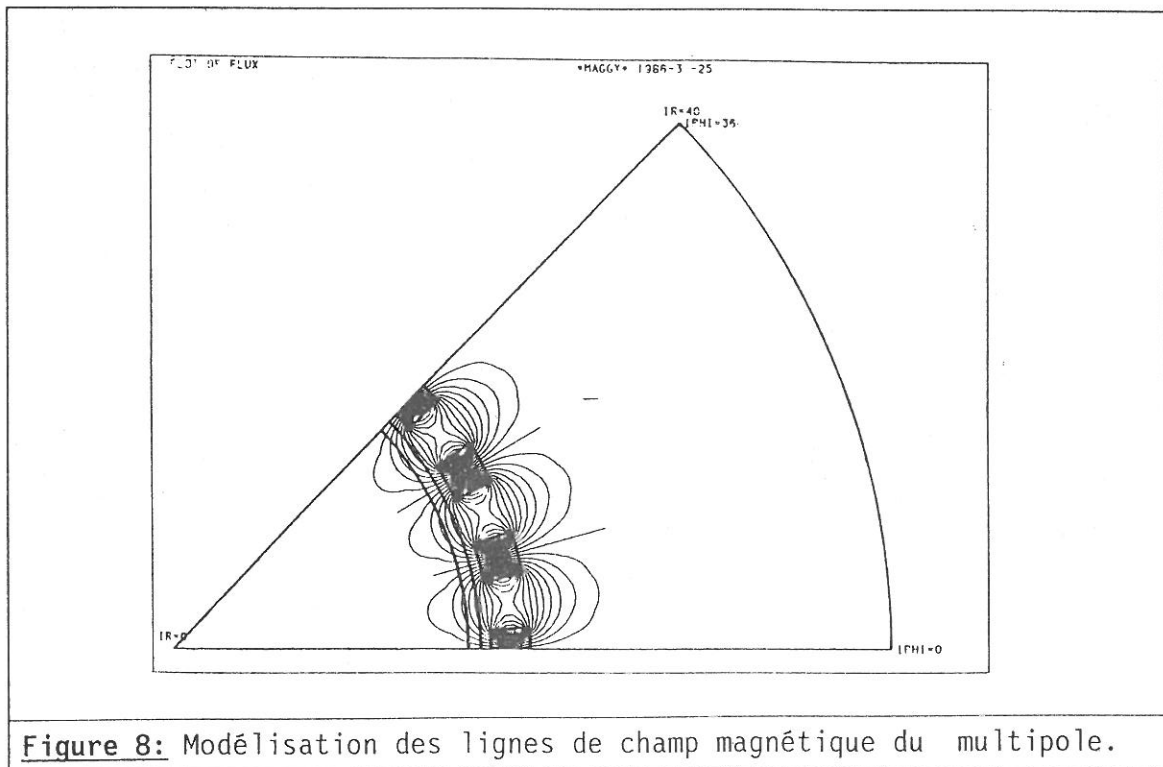


Figure 8: Modélisation des lignes de champ magnétique du multipôle.

II.2.2. Qualité du confinement:

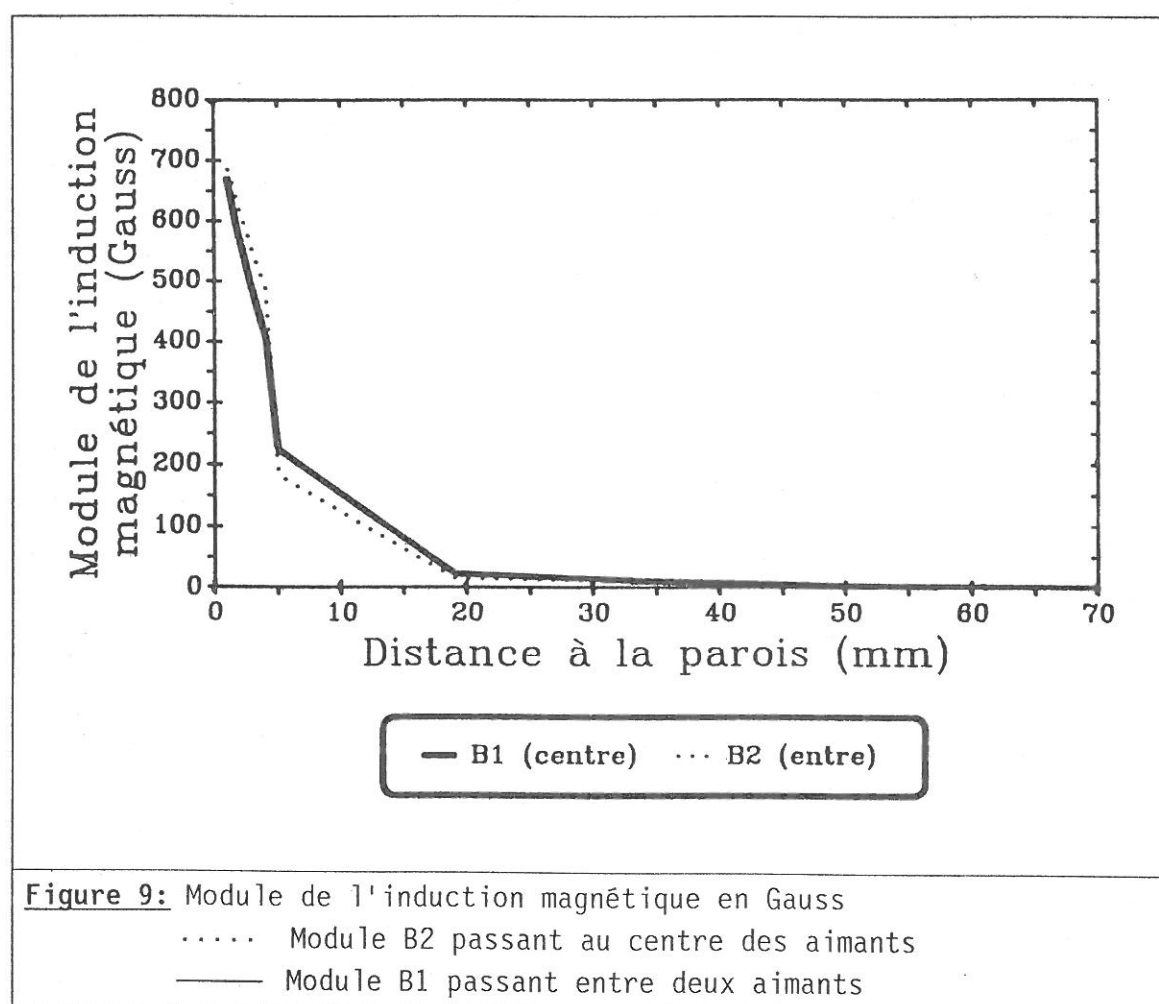
Pour pouvoir calculer la qualité du confinement magnétique, et donc les surfaces de perte des espèces chargées sur les parois du multipôle, on est amené à définir le rapport du miroir magnétique

$$R = \frac{B_m}{B_0} \quad (\text{II.7})$$

où B_m représente la valeur maximale du champ rencontré par les électrons et B_0 la valeur minimale. R permet alors de déterminer le cône de perte [9]:

$$\sin \theta_{\text{critique}} = \frac{1}{\sqrt{R}} \quad (\text{II.8})$$

Les électrons dont le vecteur vitesse initiale est compris à l'intérieur du cône $\theta < \theta_{\text{critique}}$ traversent le miroir. Ils seront donc perdus pour le plasma. A l'inverse, les autres particules se réfléchissent d'autant plus vite que leur vitesse initiale est éloignée de la ligne de force centrale.



Les valeurs du module de l'induction magnétique ont été calculées par D.Jacquin [7] et sont représentées sur la **figure 9**. On y remarque tout de suite que le champs est quasi-nul pour des distances à l'aimant de l'ordre de 2 cm. A cette distance il n'y aura donc plus que le champ magnétique terrestre. Nous pouvons donc considérer que le plasma est sans champ magnétique extérieur (en négligeant le champ terrestre). La valeur de l'angle critique θ_{critique} peut être estimée:

$$\theta_{\text{critique}} = \arcsin \frac{1}{\sqrt{\frac{B_m}{B_0}}} \approx 2.2 \text{ degrés}$$

Ceci nous donne une largeur de perte au niveau de la surface du multipôle en face des aimants d'environ 0.019 cm. Il faut multiplier cette largeur par la longueur du bâti pour avoir la surface de perte.

En fait, expérimentalement nous sommes amenés à considérer des surfaces effectives de perte plus grandes. Les charges effectuent un mouvement de précession autour des lignes de champs, et nous devons considérer les largeurs effectives L de perte au niveau des pôles pour les électrons secondaires (L_s), puis pour les ions (L_I), et enfin pour les électrons primaires (L_p). Les valeurs ci-dessous ont été obtenues expérimentalement [15,16,17]:

$$\begin{aligned} L_p &\approx 2 r_p \\ L_s &\approx 4 r_H \\ 2 L_s &\approx L_I \approx 4 L_s \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

r_p représente le rayon de giration des électrons primaires. Si E_p représente leur énergie en eV, B la valeur du module de l'induction magnétique en Gauss au niveau du pôle magnétique, le rayon de giration s'exprime par la formule:

$$r_p = 3.37 \frac{(E_p)^{1/2}}{B} \quad \text{en cm} \quad (\text{II.10})$$

Le rayon hybride sera obtenu par la formule:

$$r_H = (r_e r_i)^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

où r_e et r_i désignent les rayons de giration des électrons secondaires et des ions. r_e sera donné par la formule (II.10) en remplaçant E_p par l'énergie des électrons secondaires. Nous obtiendrons r_i par la formule:

$$r_i = 1.02 \cdot 10^2 \frac{(m_i kT_i)^{1/2}}{B} \quad (\text{II.12})$$

Dans cette formule m_i représente la masse des ions et kT_i leur température en eV.

Nous pouvons donc calculer les surfaces de perte pour notre expérience. Nous avons fixé pour ces calculs $B=750$ Gauss (voir **figure 9**):

- Pour les électrons primaires d'énergie $20 \lesssim E_p \lesssim 100$ eV:

$$0.04 \lesssim L_p \lesssim 0.09 \text{ cm} \quad (\text{II.13})$$

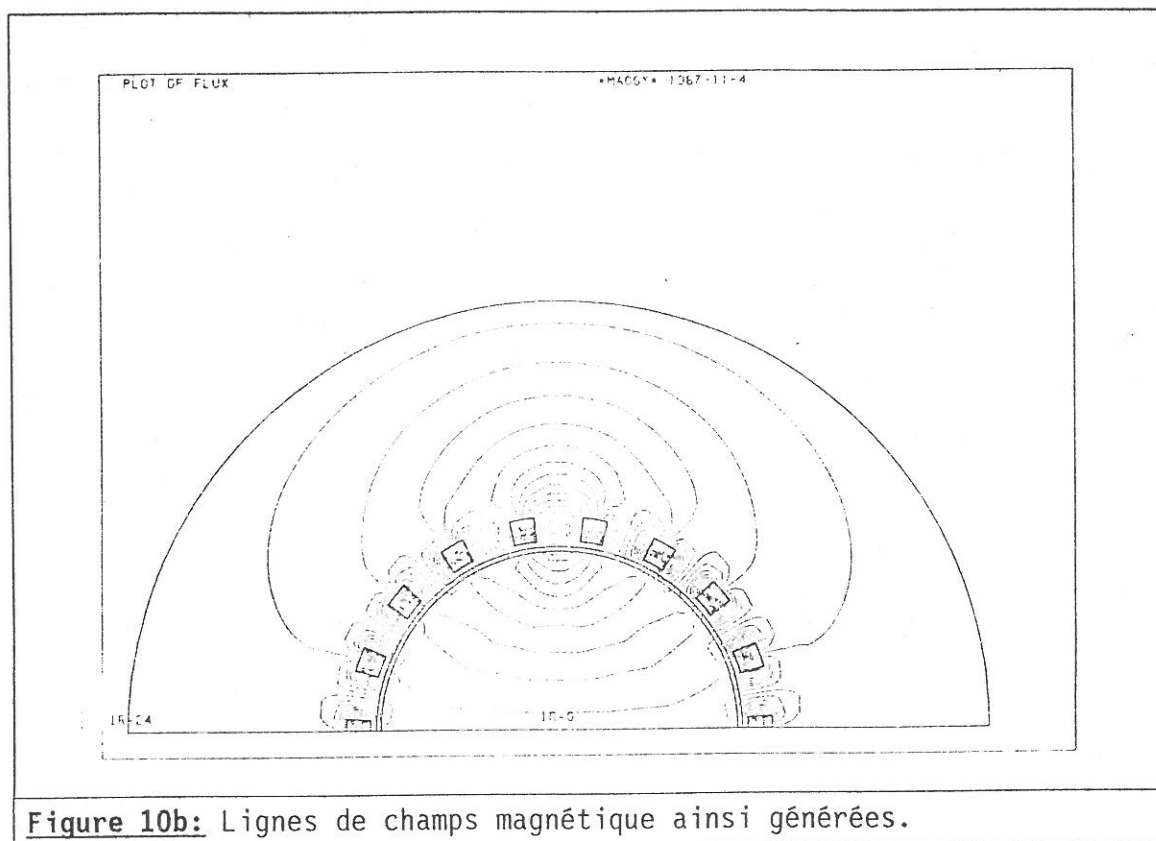
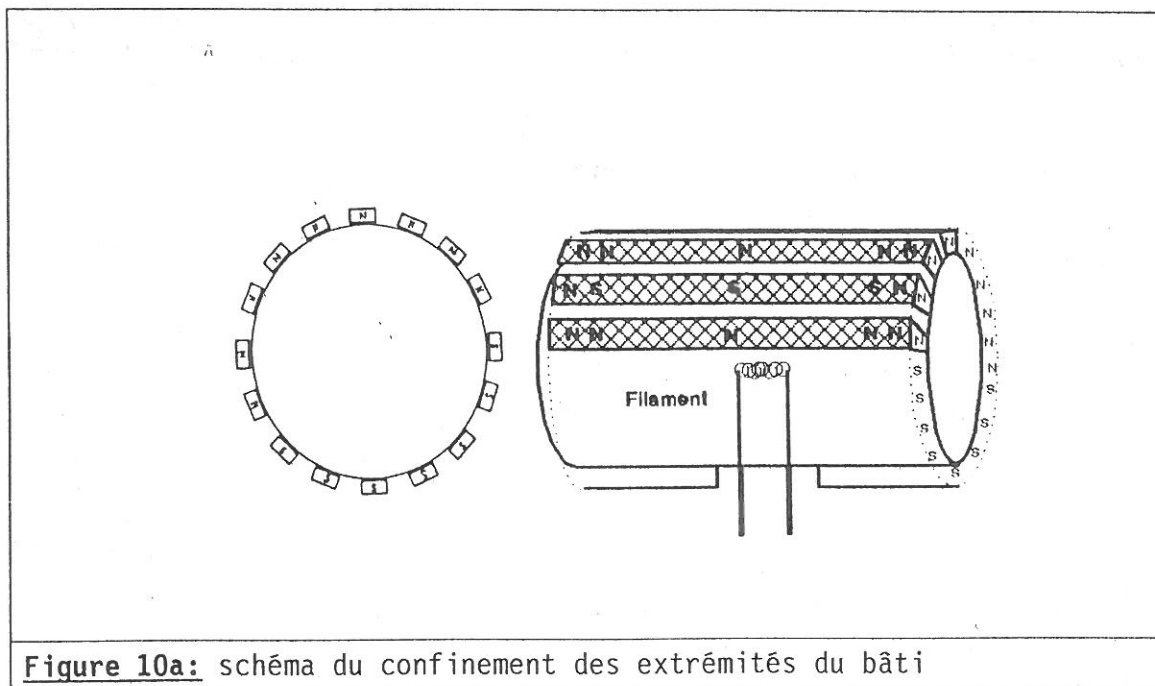
- Pour les électrons secondaires d'énergie $0.01 \lesssim E \lesssim 5$ eV et nous avons pris pour espèce majoritaire les ions H_3^+ d'énergie moyenne 0.05 eV:

$$\begin{aligned} 0.02 \lesssim L_s &\lesssim 0.09 \text{ cm} \\ 0.04 \lesssim L_I &\lesssim 0.36 \text{ cm} \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

En ramenant ces valeurs en pourcentage par rapport à la distance entre deux aimants (qui est de 2.5 cm) nous obtenons une efficacité de confinement comprise entre 98.4 et 96.4 % pour les électrons primaires, entre 99.2 et 96.4 % pour les électrons secondaires et entre 98.4 et 85.6 % pour les ions. Le confinement sera donc très bon pour les électrons. La surface totale de perte pour les électrons sur les parois verticale de l'enceinte sera comprise entre 9 et 40 cm². Nous verrons au chapitre III §III.2.4. que la surface de perte des ions doit encore être majorée.

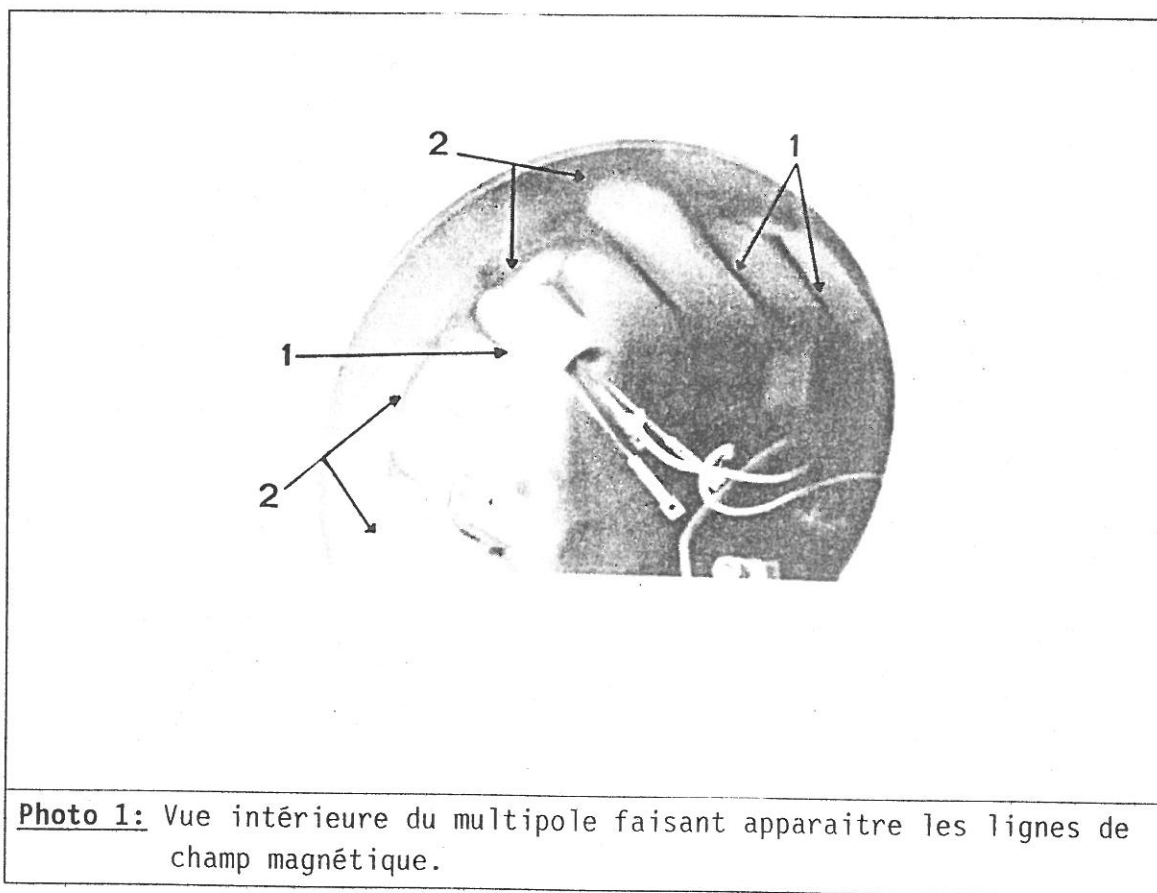
En fait, le confinement n'est assuré que le long des génératrices du cylindre (voir **figure 7**), le haut et le bas de ce cylindre ne pouvant pas recevoir d'aimants. Nous avons donc réalisé une amélioration du confinement en inversant la dernière rangée d'aimants (voir **figure 10a**). Les lignes de champs qui en résultent ont été modélisées au LEP et sont représentées **figure 10b**.

Bien entendu, le confinement aux extrémités qui en résulte reste faible, mais c'est le meilleur que nous puissions obtenir sans avoir à reconcevoir entièrement le multipole.



Sur la photographie suivante (photo 1), nous apercevons l'intérieur du bâti vu par en dessous. Le point important est la matérialisation des lignes que l'on peut voir sur les parois. En fait,

il y a un dépôt régulier de tungstène et d'arsenic sur les parois interne du multipole, et ce dépôt est gravé par les électrons et les ions qui peuvent atteindre les parois, c'est-à-dire au niveau des lignes de champs les plus faibles, là où sont situés les aimants (cf. **figure 8**). Cette gravure s'observe par les lignes sombres sur la photographie. Elles sont mises en relief par les flèches 1. Ces traces représentent donc *grosso modo* les surfaces de pertes pour les électrons sur les parois du multipole.



On observe pour la même raison le confinement aux extrémités résultant de l'inversion de la dernière rangée d'aimants (flèches 2) et on a ainsi une estimation visuelle des améliorations apportées.

II.2.3. Description de l'enceinte multipolaire et du porte échantillon.

Le bâti dessiné **figure 11** et photographié sur la photo 2 a un diamètre de 15 cm pour une hauteur de 22.5 cm. Il est réalisé en acier inoxydable. Pas moins de neuf piquages sont disposés tout autour de l'enceinte.

Nous sommes obligés d'utiliser ce grand nombre de piquages afin de facilement caractériser le plasma et l'interaction plasma d'hydrogène-surface de GaAs. Ces piquages nuisent malheureusement au confinement général.

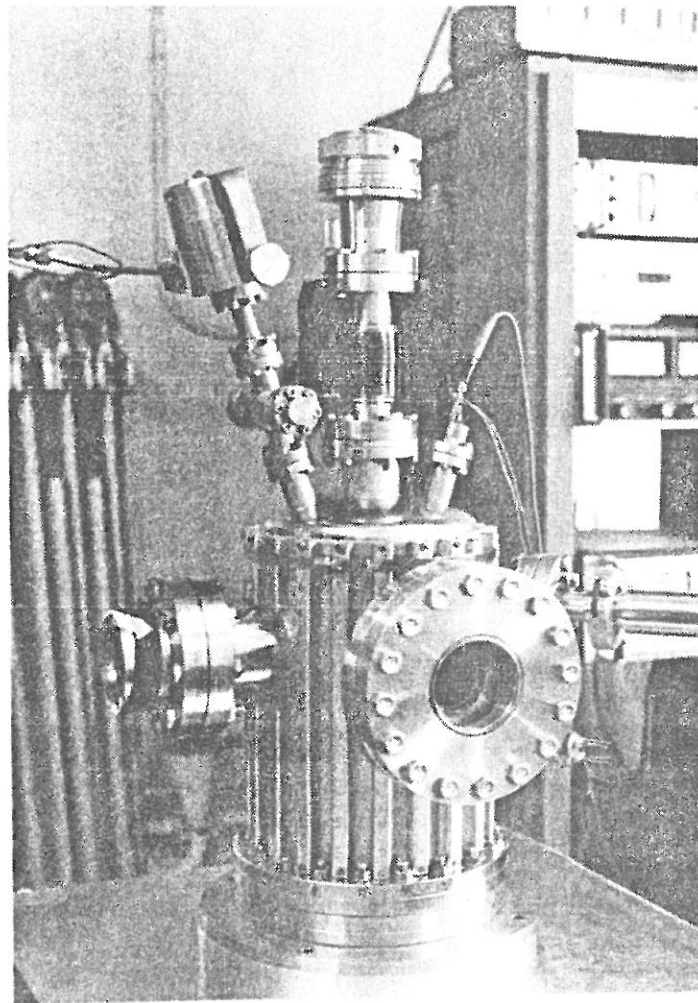


Photo 2: Vue d'ensemble du bati multipolaire.

▮ Trois piquages sont généralement gardés pour observer le plasma par spectroscopie optique. Deux se font face et le troisième leur est perpendiculaire. Pour éviter les réflexions du fond continu de lumière émis par le filament chauffé sur les parois du bâti, nous avons installé devant ce troisième hublot une surface non réfléchissante, en fait un morceau d'acier inoxydable "dépoli".

▮ Deux piquages sont pris pour les mesures de pression. La gamme de l'ultra vide est couverte par une jauge à ionisation. Le vide de base

obtenu est de l'ordre de 5.10^{-9} torr. Je dispose en outre d'une jauge Penning et d'une jauge Pirani pour les mesures de pression en phase plasma. La gamme couverte s'échelonne donc du torr à 10^{-10} torr. Nous travaillons plus particulièrement entre 1 et 10mtorr (0.13 et 1.3 pascal).

▫ Un piquage supporte la microfuite par laquelle l'hydrogène est introduit dans l'enceinte multipolaire. (Des débitmètres permettraient une bien meilleure régulation de la pression et auraient évité de nombreuses incertitudes.) Le gaz provient de bouteilles Matheson d'ultra haute pureté (pureté recherche).

▫ Un piquage sert au filament. En fait, nous introduisons trois filaments simultanément pour pallier toute déficience imprévue. Ces trois filaments sont montés en barillet avec un axe commun.

▫ Les autres piquages servent au porte échantillon, aux passages de courant pour chauffer le porte échantillon et le thermocouple. Le porte échantillon possède quatre degrés de liberté pour un ajustement aisé lors des expériences de fluorescence induite par laser. Les mouvements autorisés (voir **figure 12**) sont X et Y dans le plan sécant du cylindre que forme le bâti, Z pour le mouvement dans l'axe du cylindre, et nous avons en plus un mouvement de rotation dans le plan (X,Y).

▫ Certains piquages servent notamment pour les techniques de sonde de Langmuir

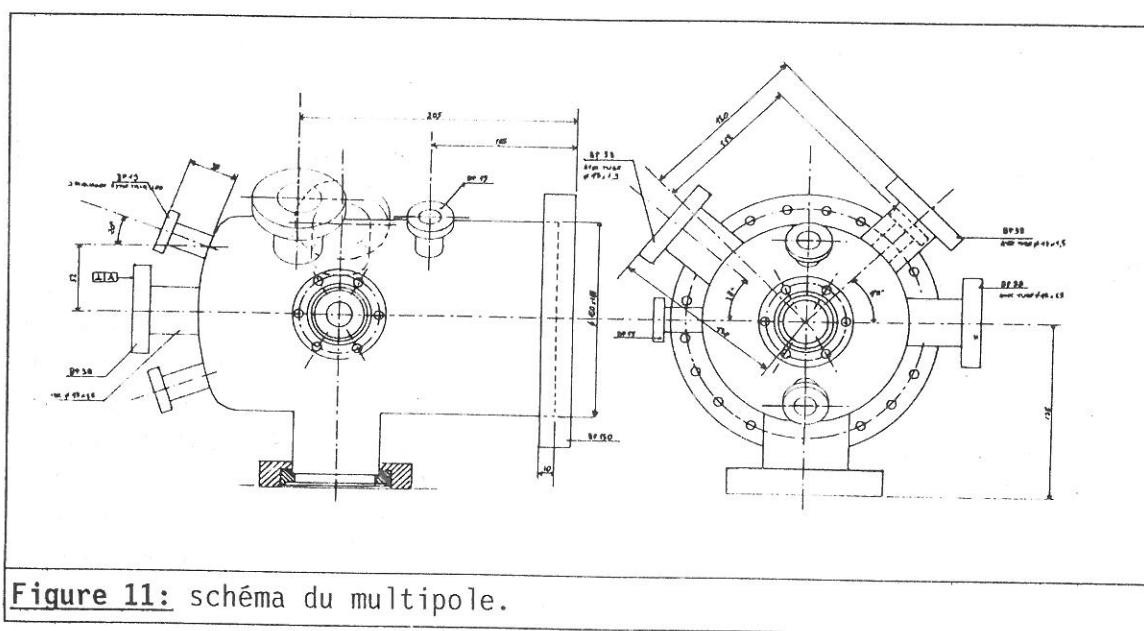


Figure 11: schéma du multipole.

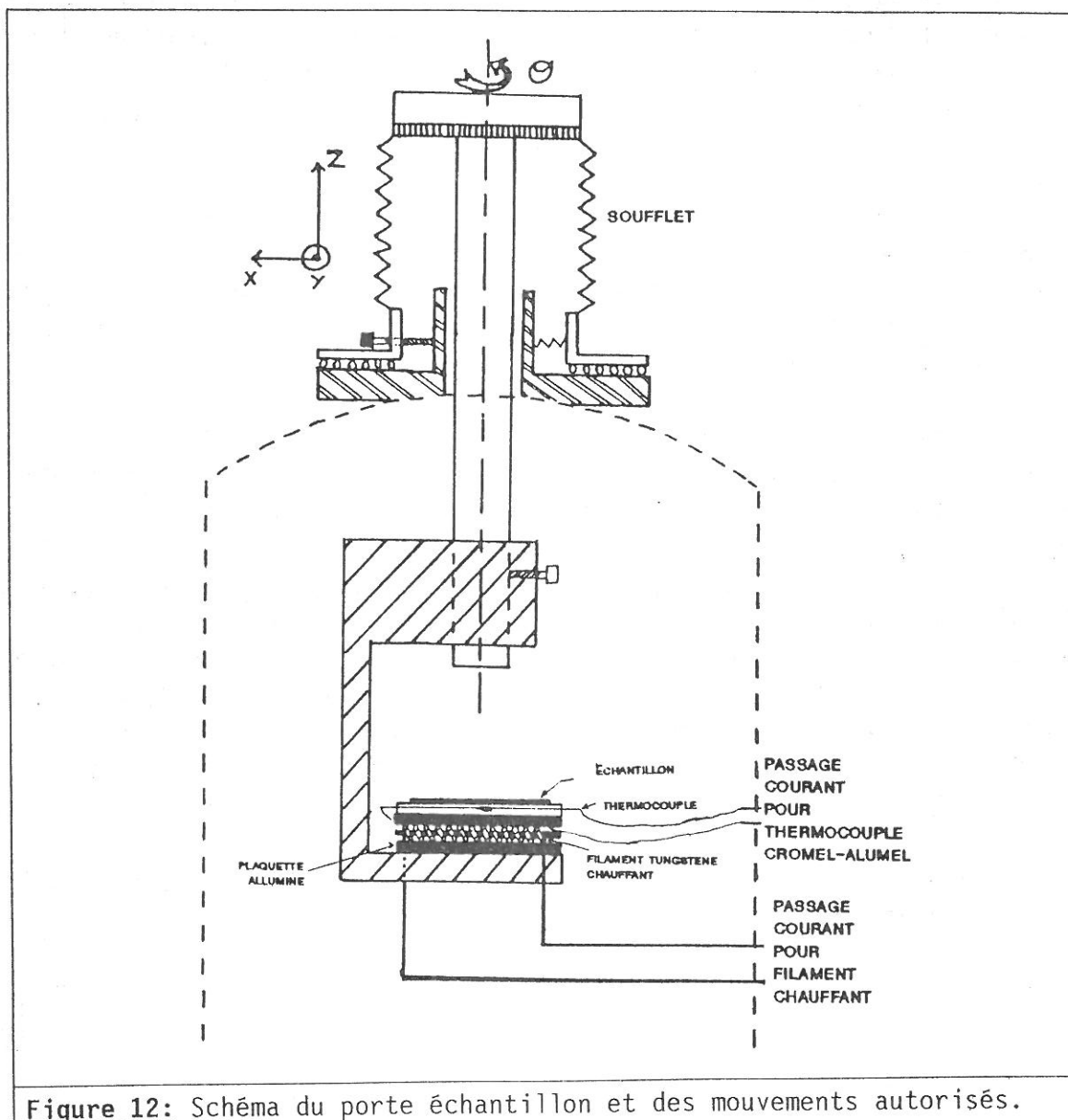


Figure 12: Schéma du porte échantillon et des mouvements autorisés.

Le porte échantillon a une surface de 16 cm^2 . Il peut être chauffé par un filament de tungstène. L'échauffement par effet Joule suffit pour obtenir une température de 850°C . Il s'agit en fait d'un filament de 0.25 mm de diamètre porté au blanc par un courant de 2 à 6 A sous 75 V . La température est mesurée par un thermocouple chromel-alumel. La partie chauffante du porte échantillon est isolée de la plaque sur laquelle nous collons notre échantillon par des plaquettes d'alumine. Le thermocouple est enfilé dans la plaque supportant l'échantillon. Les échantillons de GaAs doivent être collés par suite des vibrations du système de pompage. La colle que nous utilisons doit pouvoir supporter une température de 900°C et ne pas "trop" coller pour permettre de récupérer les échantillons sans avoir à

démonter entièrement le multipôle, le montage-démontage de l'échantillon se faisant par un hublot (bride de 50). Cette colle doit de plus ne pas trop dégazer d'impuretés dans le plasma. La "*meilleure*" colle que nous avons retenue est la laque d'argent. En effet, même si le dégazage est important, nous connaissons parfaitement les produits qui en résultent.

Les autres problèmes que nous sommes amenés à rencontrer sont liés au dégazage et au filament. Celui-ci étant en tungstène, et étant chauffé et polarisé, nous observons une pulvérisation du filament et un dépôt de tungstène sur les parois du bâti. Comme nous sommes amenés à ouvrir régulièrement l'enceinte multipolaire, les parois ne restent jamais longtemps très propres, et lors du chauffage de ces parois par le plasma, nous observons un dégazage.

En fait, il ne faut pas dramatiser ces inconvénients. L'expérience nous a montré que nous pouvions facilement dominer ces dépôts et dégazages.

II.2.4. Les surfaces de l'enceinte.

La surface totale du bâti est de 1400 cm^2 , son volume de 4 litres. Pour les calculs de pertes, nous sommes amenés à considérer les surfaces suivantes:

Les surfaces conductrices protégées par le champ magnétique des aimants (les parois du cylindre). Leur surface totale est $S_m = 1050 \text{ cm}^2$.

Les surfaces de pertes, c'est-à-dire sans aimants mais conductrices (Il s'agit essentiellement des extrémités du cylindre), d'une surface totale $S_p = 350 \text{ cm}^2$.

Les surfaces isolantes (comme le support de la sonde de Langmuir ou les hublots) sont relativement peu nombreuses. Ces surfaces sont au potentiel flottant et nous négligeons leur surface.

Nous définissons deux surfaces supplémentaires: le trou du système de pompage que nous notons S_{eff} , et une surface de perte complémentaire pour les ions que nous appelons surface effective de perte pour les ions sur les surfaces magnétisées et que nous notons S_{mi} . Nous verrons au paragraphe III.4.4. que ces surfaces ne sont pas constantes. S_{eff} varie de 0 à 5 cm^2 et S_{mi} de 140 à 350 cm^2 suivant les conditions de la décharge (cf. figure 23).

La valeur du confinement est fixée à l'aide des définitions données et inscrites plus haut. Nous définissons le paramètre $\Gamma_c = S_p/V$ pour ce confinement. S_p représente la surface effective de perte et V le volume du plasma. Dans notre bâti nous avons un confinement $\Gamma_c \approx 0.08 \text{ cm}^{-1}$ (Pas très bon). D. Jacquin [7] a étudié pour ce multipôle les effet du confinement.

Je rappelle que nous travaillons généralement à des pressions comprises entre 0.5 et 10 mtorr, pour une tension de décharge comprise entre 15 et 75 Volts et un courant de décharge compris entre 0.05 et 1.5 ampères.

CONCUSIONS:

Nous venons de comprendre la nécessité et l'effet d'un confinement du type multipolaire par des aimants permanents. Nous pouvons ainsi considérablement augmenter nos densités électroniques et ioniques. Les plasmas obtenus sont relativement calmes sans espèces ioniques ayant de fortes énergies. Grâce au confinement, le plasma est très homogène.

Il faut néanmoins garder à l'esprit la faible qualité du confinement que nous utilisons.

L'enceinte étant au point, il faut alors comprendre au mieux le plasma multipolaire. Pour cela nous avons deux approches: Une approche théorique par une modélisation du plasma (c'est l'objet du chapitre III suivant) et une approche expérimentale (chapitre IV).

CHAPITRE III

III LA CINÉTIQUE DU PLASMA MULTIPOLAIRE D'HYDROGÈNE.

L'étape suivante de ce travail consiste à analyser le plasma multipolaire d'hydrogène et à connaître les ordres de grandeur des densités des différentes espèces présentes: électrons, ions H_3^+ , ions H_2^+ , H^+ et molécules. Pour cela il est nécessaire de connaître la fonction de distribution en énergie des électrons (fdee), les énergies des différentes populations présentes, le potentiel plasma, etc... .

Ces différents résultats sont obtenus par une modélisation de la cinétique en volume du plasma d'hydrogène, à la fois par un modèle développé essentiellement par J.Bretagne et D.Jacquin [7,8,10,11] et par un ensemble de diagnostics mis en place sur l'expérience. Le modèle tourne actuellement sur l'IBM 3090 du LEP et sur un IBM PC au LPGP. Les résultats obtenus seront confrontés aux techniques expérimentales dans les chapitres suivants.

Le modèle ayant servi de base au programme est un modèle collisionnel. Du fait de la pression faible, nous pouvons considérer globalement que les interactions entre les particules du plasma sont des collisions binaires à courte portée. De plus, entre deux collisions aucune force ne vient perturber la course de ces particules puisque nous avons vu qu'il n'existe pas de champ à l'intérieur du plasma. C'est l'équation de Boltzmann qui régit l'évolution de la fonction de distribution en énergie des électrons [9]. Notre première étape est de calculer la fdee et dans le même temps de calculer les taux de réaction et la densité électronique pour obtenir les évolutions des différentes densités d'espèces. Tous les calculs sont effectués en fonction des paramètres importants du plasma multipolaire. Ils dépendront donc, entre autres, de la pression P , de la tension de polarisation du filament ou tension de décharge V_d , du courant de décharge I_d , et de la qualité du confinement multipolaire $\Gamma_c = S_p / V$.

III.1. L'EQUATION DE BOLTZMANN.

III.1.1. Obtention et forme.

Cette équation étant largement décrite par J.L.Delcroix [9] et reprise pour notre application par D.Jacquin [7] je me contenterai d'aborder très succinctement ce sujet.

La fonction de distribution d'une espèce donnée de particules nous permet de définir leur densité $N(t)$, leur vitesse moyenne $W(t)$ et leur énergie cinétique moyenne $E(t)$, toutes trois dépendantes du temps:

$$\bullet N(t) = \int f(r,w,t) drdw = \langle 1 \rangle \quad (\text{III.1a})$$

$$\bullet W(t) = \frac{\int w f(r,w,t) drdw}{\int f(r,w,t) drdw} = \langle w \rangle \quad (\text{III.1b})$$

$$\bullet E(t) = \frac{\int \frac{1}{2} mw^2 f(r,w,t) drdw}{\int f(r,w,t) drdw} = \langle \frac{1}{2} mw^2 \rangle \quad (\text{III.1c})$$

Ce sont trois paramètres macroscopiques. Le calcul de la fonction f se résoud par le théorème de conservation de Liouville, et peut se calculer plus simplement dans notre cas par l'équation de Boltzmann. L'obtention de la forme générale de cette équation ne sera pas expliquée ici. Nous aurons pour chaque espèce de particules de notre plasma l'équation suivante:

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{w}, t)}{\partial t} + \vec{w} \cdot \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{w}, t)}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{w}, t)}{\partial \vec{w}} = \left(\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{w}, t)}{\partial t} \right)_{\text{collision}}$$

C'est la forme vectorielle générale de l'équation de Boltzmann. Le terme

$$\vec{w} \cdot \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{w}, t)}{\partial \vec{r}} \quad (\text{III.2})$$

représente un terme de peuplement par diffusion. Le terme

$$\frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{w}, t)}{\partial \vec{w}} \quad (\text{III.3})$$

représente un terme de peuplement dû à la force $\vec{F}$. Et pour finir le terme

$$\left(\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{w}, t)}{\partial t} \right)_{\text{collision}} \quad (\text{III.4})$$

représente le terme d'évolution de la fonction de distribution f dû aux seules collisions (collisions élastiques ou inélastiques).

III.1.2. Application à notre cas.

Cette équation est valable dans tout le plasma pour toutes les espèces de particules. Ce qui nous intéresse, dans un premier temps, est la fonction de distribution des électrons. Pour alléger les écritures, nous l'appellerons plus simplement " f ". L'équation s'écrit alors:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{w} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\sum \vec{F}_{\text{forces}}}{m_e} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{w}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} \quad (\text{III.5})$$

Nous allons donc faire un certain nombre d'hypothèses:

- Puisque dans notre plasma les neutres ou les ions ne sont pas énergétiques nous prendrons comme première hypothèse que **la fonction de distribution des particules lourdes** (atomes ou molécules) **est parfaitement connue et maxwellienne**. Le terme de collision élastique e-atomes (ou e-molécules) tient donc compte d'une énergie finie et d'une masse finie pour ces particules lourdes.

- Nous avons montré dans le chapitre II que les électrons ont un très grand libre parcours moyen. Nous avons donc un plasma très homogène. On est donc en droit de tenir pour **négligeable le terme (III.2) de diffusion** dans l'équation (III.5).

- En dehors d'un effet de bord, puisque notre plasma est confiné par un champ magnétique issu d'aimants permanents, il n'y a pas de forces extérieures dans le volume de la décharge. Nous pouvons donc **négliger le terme (III.3) de force** dans l'équation (III.5).

L'équation se réduit alors à la formule suivante:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} \quad (\text{III.6})$$

Comment allons nous exprimer ce dernier terme dû aux collisions? Comme notre plasma est homogène et isotrope, il est plus facile pour la suite d'intégrer l'équation (III.6) sur les angles et donc de passer des variables de vitesses à la variable d'énergie. Elle devient donc (cf. équation III.1a) une équation en fonction de la densité $n(E,t)$ qui ne dépend plus que du temps et de l'énergie $E = \frac{1}{2} m_e v^2$:

$$\frac{\partial n(E,t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial n(E,t)}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} \quad (\text{III.7})$$

III.1.3. Termes de collisions.

Il est tout d'abord important de mentionner à nouveau que nous nous limitons aux cas des collisions binaires. En effet la pression de travail est suffisamment faible pour négliger complètement les collisions tertiaires.

Quels sont les processus collisionnels dont nous devons tenir compte?

▮ Les collisions élastiques. Elles englobent les collisions électrons-neutres (e-n), électrons-électrons (e-e) et électrons-ions (e-I). Or le terme d'échange d'énergie entre les collisions électrons-ions est d'un rapport m_e/m_i avec le terme d'échange d'énergie dans les collisions électrons-électrons. Nous négligerons donc les collisions (e-I).

▮ Les collisions inélastiques. Nous tiendrons compte des processus suivants:

- Excitations atomique et moléculaire depuis le niveau fondamental ou depuis un niveau excité. Cela concerne les transitions rotationnelles, vibrationnelles ou électroniques.

- Recombinaison avec ou sans dissociation du produit de recombinaison.

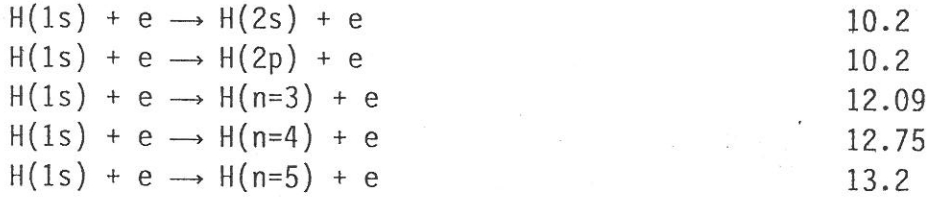
- Ionisation des molécules ou des atomes.

- Et, pour finir, les désexcitations superélastiques.

L'ensemble des collisions traitées est reporté dans le **tableau 1** [8].



Excitation électronique des atomes:



Recombinaison:

Recombinaison dissociative des ions H_2^+

Recombinaison dissociative des ions H_3^+

Tableau 1: Récapitulation des processus collisionnels pris en compte.
--

Nous allons maintenant étudier le développement des termes de l'équation (III.7). Pour ce faire nous l'écrirons sous la forme:

$$\frac{\partial n(E, t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial n(E, t)}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} = \text{Coll_Elas} + \text{Exc}(E) + \text{Ion}(E) + \text{Sup}(E) + \text{S}(E) - \text{P}(E)$$

3.1.3.1. Termes de collisions élastique e-e et e-n: Coll_Elas.

Nous écrirons ces termes sous la forme suivante:

$$\text{Coll_Elas} = \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{e-e}} + \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{e-n}},$$

$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{e-e}}$ pour le terme de collision élastique électron-électron,

et

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{e-n}} \text{ pour le terme de collision élastique électron-neutre.}$$

Comment exprimer ces deux termes? Ils peuvent être traités par le formalisme de Rockwood [12], et de Elliott et Greene [13]. Ils sont alors représentés comme étant des flux d'électrons dirigés par les collisions élastiques dans l'espace des énergies:

PROCESSUS	SEUIL DE REACTION (eV)
<i>Elastiques:</i>	
$e + H_2(X) \rightarrow e + H_2(X)$	
$e + H(1s) \rightarrow e + H(1s)$	
<i>Inélastiques:</i>	
Excitation rotationnelle:	
$H_2(X, J=0) + e \rightarrow H_2(X, J=2) + e$	0.045
$H_2(X, J=1) + e \rightarrow H_2(X, J=3) + e$	0.072
Excitation vibrationnelle:	
$H_2(v=0) + e \rightarrow H_2(v=1) + e$	0.515
Excitation électronique:	
$H_2(X) + e \rightarrow H_2(b^3\Sigma_u^+) + e$	8.85
$H_2(X) + e \rightarrow H_2(c^3\Pi_u) + e$	12
$H_2(X) + e \rightarrow H_2(a^3\Sigma_g^+) + e$	12
$H_2(X) + e \rightarrow H_2(B^1\Sigma_u^+) + e$	12.1
$H_2(X) + e \rightarrow H_2(C^3\Pi_u) + e$	12.6
$H_2(X) + e \rightarrow H_2(E-F^1\Sigma_u^+) + e$	13.1
$H_2(X) + e \rightarrow H(n=2) + H + e$	14.68
$H_2(X) + e \rightarrow H_2(B'^1\Sigma_u^+) + e$	
$H_2(X) + e \rightarrow H_2(D^1\Pi_u) + e$	14.8
$H_2(X) + e \rightarrow H_2(B''^3\Sigma_u^+) + e$	14.95
$H_2(X) + e \rightarrow H_2(D'^1\Pi_u) + e$	15.5
Formation de H_n^* lent:	
$H_2(X) + e \rightarrow H(n=3) + H + e$	16.57
$H_2(X) + e \rightarrow H(n=4) + H + e$	17.23
$H_2(X) + e \rightarrow H(n=5) + H + e$	17.54
Formation de H_n^* rapide:	
$H_2(X) + e \rightarrow H(n=3) + H + e$	27
$H_2(X) + e \rightarrow H(n=4) + H + e$	28
$H_2(X) + e \rightarrow H(n=5) + H + e$	29
Ionisation:	
$H + e \rightarrow H^+ + e + e$	13.6

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{e-e} = \frac{\partial}{\partial E} [J_{ee}(E)] \quad (\text{III.8a})$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{e-n} = \frac{\partial}{\partial E} [J_{en}(E)] \quad (\text{III.8b})$$

Le terme dû aux collisions électron-électron (22a) se calcule à partir de l'équation de Fokker-Planck [14]:

$$J_{ee}(E) = \frac{2}{3} \pi e^4 \left(\frac{2}{mc} \right)^{1/2} \text{Log } \Lambda \left(P(E) \frac{n(E,t)}{2E} - \frac{\partial n(E,t)}{\partial E} - Q(E)n(E,t) \right)$$

avec

$$\Lambda = \left(\frac{kT_e}{4\pi e^2 N_e} \right)^{1/2} \frac{m_e w^2}{2c^2}$$

$$P(E) = \frac{2}{E^{1/2}} \int_0^E x n(x,t) dx + 2E \int_E^\infty x^{-1/2} n(x,t) dx$$

et pour finir

$$Q(E) = \frac{3}{E^{1/2}} \int_0^E n(x,t) dx$$

Nous obtiendrons le deuxième terme (III.8b) à partir d'un terme de collision de Boltzmann [9]:

$$J_{en}(E) = \frac{2m_e}{M_n} N_0 \sigma_{en}(E) w \left(n(E,t) \left(\frac{1}{2} kT_g - E \right) - kT_g E \frac{\partial n(E,t)}{\partial E} \right)$$

Dans toutes ces équations, N_0 est la densité des neutres et $\sigma_{en}(E)$ la section efficace de transfert de quantité de mouvement pour les collisions électron-neutre. Les sections efficaces sont référencées dans les articles de J.Bretagne et al [8].

3.1.3.2. Terme d'excitation atomique et moléculaire: $\text{Exc}(E)$.

Dans le cas de l'excitation électronique d'une particule neutre (atome ou molécule), nous considérons la réaction suivante:



M est excité depuis le niveau fondamental vers un niveau excité d'énergie E_1 . Les cas d'excitations depuis un quelconque niveau excité de la particule neutre seront traités de la même façon.

Si on considère un espace des énergies compris entre E et $E+dE$, nous aurons deux catégories d'électrons; Les électrons qui perdront l'énergie E_1 depuis l'énergie E suite à une collision et ceux qui perdront cette énergie lors d'une collision pour se retrouver avec cette énergie E . Ceci étant vrai pour tous les niveaux d'excitation discrets de la particule, nous écrirons pour le terme d'excitation:

$$\text{Exc}(E) = n_M \left(\sum_1 v' \sigma_{\text{exc}}^1(E+E_1) n(E+E_1, t) - \sum_1 v \sigma_{\text{exc}}^1(E) n(E, t) \right) \quad (\text{III.9})$$

Dans cette équation,

n_M représente la densité de particules neutres dans l'état fondamental,

v et v' la vitesse des électrons d'énergie E et $E+E_1$, et

$\sigma_{\text{exc}}^1(E)$ la section efficace d'excitation depuis le fondamental vers le niveau E_1 pour l'énergie E de l'électron.

La sommation s'effectue sur les niveaux les plus importants. Pour un certain nombre de réactions, notamment pour les transitions moléculaires aboutissant à des états triplets, les sections efficaces d'excitation restent mal connues. Les niveaux pris en compte et leur seuil d'excitation sont reportés dans le tableau I.

3.1.3.3. Terme d'ionisation: $\text{Ion}(E)$.

Pour l'ionisation la réaction est la suivante:



Dans cette équation le corps ionisé M est soit une molécule de H_2 dans l'état fondamental, soit de l'hydrogène atomique H également dans l'état fondamental. Les électrons étant indiscernables nous sommes amenés à prendre la convention classique de l'électron éjecté pour l'électron de plus faible énergie, et de l'électron diffusé pour l'autre.

Pour l'ionisation nous sommes amenés à considérer trois situations pour les électrons:

L'électron diffusé à une énergie E . Si on appelle E_i l'énergie d'ionisation de l'espèce considérée dans l'équation (III.10) et E' l'énergie de l'électron incident, l'énergie de l'électron éjecté sera

du terme d'excitation, nous obtenons pour le terme superélastique la relation suivante:

$$\text{Sup}(E) = \sum_{i,k} n_i(t) (v' \sigma_{ik}(E-E_{ik}) n(E-E_{ik}, t) - v \sigma_{ik}(E) n(E, t)) \quad (\text{III.13})$$

$n_i(t)$ est la densité sur le niveau i en fonction du temps t , $E_{ik} = E_i - E_k$ est l'énergie (positive) obtenue lors de la collision superélastique par l'électron, et $\sigma_{ik}(E)$ la section efficace de collision superélastique pour la transition $i \rightarrow k$ pour un électron incident d'énergie E . Le principe de microréversibilité nous permet d'obtenir cette section efficace à partir de la section efficace d'excitation de la transition $k \rightarrow i$ par la formule suivante:

$$\sigma_{ik}(E) = \frac{g_k}{g_i} \frac{E + E_{ik}}{E} \sigma_{ki}(E + E_{ik}) \quad (\text{III.14})$$

avec g_k et g_i représentant les degrés de dégénérescence des niveaux M_k et M_i .

Nous ne considérons que les collisions superélastiques vibrationnelles.

3.1.3.5. Le terme source: $S(E)$.

Pour calculer l'évolution de la population d'électrons nous devons tenir compte de la situation particulière du plasma multipolaire. Nous avons vu que le plasma est créé et entretenu par un filament chauffé polarisé négativement par rapport aux parois du bâti multipolaire.

A chaque pas de temps, le modèle devra donc tenir compte de l'apport d'électrons correspondant aux électrons injectés dans la décharge à partir du filament. Ces électrons sont appelés les **électrons primaires** du plasma.

Nous avons vu au chapitre II que les électrons primaires ne sont pas mono-énergétiques, mais répartis suivant une gaussienne caractérisée par Hopkins et Graham [6]. Ils seront donc répartis uniformément dans le volume du plasma suivant la loi:

$E' - E_i - E$. Nous devons ensuite faire la sommation sur toutes les énergies E' possible de l'électron incident.

La deuxième situation est tout simplement l'inverse, l'électron **éjecté** ayant l'énergie E .

Pour la troisième situation on considère la perte des électrons incidents ayant l'énergie E avant l'ionisation.

Le terme d'ionisation s'écrit alors:

$$\text{Ion}(E) = n_M \left(\int_{E+E_i}^{2E+E_i} v' \sigma_M(E', E' - E_i - E) n(E', t) dE' + \int_{2E+E_i}^{E_{\max}} v' \sigma_M(E', E) n(E', t) dE' - v n(E, t) Q_M(E) \right) \quad (\text{III.11})$$

où,

n_M représente la densité des neutres M (ici H et H_2),
 v et v' la vitesse des électrons d'énergie E et E' ,
 $E_{\max}$ l'énergie maximum qu'un quelconque électron peut avoir,
 E_i l'énergie d'ionisation de l'espèce considérée,
 $\sigma_M(E, E')$ la section efficace différentielle d'ionisation en énergie de l'espèce M en fonction de l'énergie E de l'électron incident et de l'énergie E' de l'électron **diffusé** lors de la collision, et pour finir
 $Q_M(E)$ la section efficace totale d'ionisation obtenue par l'intégrale suivante:

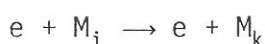
$$Q_M(E) = \int_0^{(E-E_i)/2} \sigma_M(E, E'') dE'' \quad (\text{III.12})$$

Nous aurons le même calcul pour les deux espèces H et H_2 dont nous tenons compte dans le plasma, d'où

$$\text{Ion} = \text{Ion}_H + \text{Ion}_{H_2}.$$

3.1.3.4. Terme de collision superélastique: $\text{Sup}(E)$.

C'est le cas opposé à l'excitation:



Dans cette réaction l'énergie E_k de la particule M_k est plus faible que l'énergie E_i de la particule M_i , la particule M_k pouvant être dans l'état fondamental. En se référant au paragraphe III.1.3.2. du calcul

$$S(E) = K \frac{I_d}{e} \frac{1}{V} \exp \left(- \left(\frac{(E_{\text{primaire}} + V_p - E)^2}{L} \right) \right) \quad (\text{III.15})$$

Dans cette relation I_d est le courant d'électrons primaires injectés (courant de décharge), e la charge de l'électron, V le volume de plasma, E_{primaire} l'énergie des électrons primaires ou plus simplement la tension de décharge V_d , V_p le potentiel plasma, L la demi-largeur à mi-hauteur de la gaussienne, et pour finir K le facteur de normalisation tel que

$$\int S(E) dE = 1$$

Nous pouvons donc calculer l'énergie maximum des électrons. Ce calcul est approximatif mais néanmoins suffisant pour le calcul de la relation (III.12):

$$E_{\text{max}} = (E_{\text{primaire}} + eV_p) + L' \quad (\text{III.16})$$

Soulignons que L' dépend bien sûr de L , mais aussi de la chute de potentiel le long du filament de la décharge qui est d'environ 8 Volts.

3.1.3.6. Le terme de perte: $P(E)$.

Tout comme nous devons tenir compte à chaque instant d'une création d'électrons, l'équation (III.7) serait incomplète sans un terme de perte. Ce terme inclut la disparition d'électrons par diffusion à la paroi et par recombinaison dans le volume de plasma. L'expérience nous a montré que nous devons tenir compte lors de la modélisation d'un terme de perte par effusion des différentes particules passant par le trou du système de pompage (représentant une surface S_{eff}).

Ce terme de perte existe pour toutes les espèces neutres et chargées du plasma, mais nous l'introduisons ici car c'est sur la population des électrons lents qu'elle a le plus d'influence.

La surface d'effusion devrait être la surface totale du système de pompage. Or, pour éviter que des échantillons ou tout autre corps étranger ne tombe dans la pompe turbomoléculaire, nous avons inséré une grille protectrice. Cette grille métallique est au contact avec les parois du multipole. Elle a donc un effet limitatif sur la surface effective d'effusion des électrons. La surface utilisée dans les calculs

de ce modèle sera donc comprise, suivant les conditions expérimentales, entre 10 et 0 cm².

- Les pertes à la paroi se calculent en sachant que le bâti est relié à la masse électrique du laboratoire, et que seuls les électrons d'énergie supérieure à eV_p y sont attirés. Nous écrirons donc:

$$P_{\text{diff}}(E) = \frac{1}{4} n(E,t) \frac{S_p}{V} \left(1 - \frac{eV_p}{E} \right) v_e \quad (\text{III.17})$$

où S_p est la surface effective de perte, V le volume de plasma et v_e la vitesse de l'électron ayant une énergie E .

- Le terme de perte par effusion dans le système de pompage s'écrit:

$$P_{\text{eff}} = \frac{1}{4} n(E,t) v_e \frac{S_{\text{eff}}}{V}$$

- Pour les pertes par recombinaison, nous nous limitons aux seules recombinaisons électron-ion et la formule est la suivante:

$$P_{\text{rec}}(E) = \sum_{+} n(E,t) n_{+} v_e \sigma_r^{+} \quad (\text{III.18})$$

où n_{+} est la densité ionique de l'espèce considérée (ion H_2^{+} ou H_3^{+}) pour la recombinaison et σ_r^{+} la section efficace de recombinaison associée.

Nous ne tenons pas compte de la recombinaison de H^{+} car c'est un processus très faible. En pratique, seuls les processus de recombinaison dissociative de H_2^{+} et H_3^{+} sont importants.

Nous obtenons donc la formule de perte suivante:

$$P(E) = \frac{1}{4} n(E,t) \frac{v_e}{V} \left[S_{\text{eff}} + S_p \left(1 - \frac{eV_p}{E} \right) \right] + \sum_{+} n(E,t) n_{+} v_e \sigma_r^{+} \quad (\text{III.19})$$

Les densités d'ions H_2^{+} et H_3^{+} qui interviennent dans cette équation sont calculées à chaque instant par les équations cinétiques décrites au paragraphe suivant.

III.2. LA CINÉTIQUE.

L'équation de Boltzman ainsi obtenue est une équation dépendante du temps et de l'énergie. Mais, si elle nous permet dans le principe de calculer l'évolution de la fonction de distribution en énergie des électrons ainsi que la densité n_e des électrons, sa résolution numérique est délicate.

De plus, cette équation est couplée à un autre calcul: le calcul de la cinétique du plasma et donc de l'évolution au cours du temps des densités des différentes espèces présentes.

Prenant la suite d'un certain nombre de travaux déjà effectués (C.F. Chan et al [18], O.Fukumasa et al [19] et B.M. Penetrante et al [20]), le calcul de la cinétique chimique du plasma multipolaire d'hydrogène tient compte des événements suivants:

▮ Collisions électroniques (recombinaison, dissociation, ionisation).

▮ Collisions entre particules lourdes (H, H₂, ions H⁺, H₂⁺ et H₃⁺).

▮ Diffusions et recombinaisons à la paroi du multipôle.

Nous verrons que ce dernier point s'est avéré délicat particulièrement pour les pressions les plus basses.

III.2.1. Position et résolution du problème.

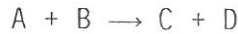
Le formalisme de base est le même que pour le calcul de la FDEE. Nous établissons donc l'évolution temporelle des densités des espèces citées ci-dessus, par l'intermédiaire de l'équation de Boltzmann. Les équations pour le calcul de la cinétique sont donc de la même forme que l'équation (21), à savoir:

$$\left(\frac{dn_i}{dt} \right) = \left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_{\text{gain}} - \left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_{\text{perte}} \quad (\text{III.20})$$

où $\frac{dn_i}{dt}$ représente la variation du nombre de particules de l'espèce i dans un volume élémentaire, $\left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_{\text{gain}}$ l'augmentation par les processus

tant chimiques que physiques de cette grandeur, et $\left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_{\text{perte}}$ la diminution de celle-ci par les processus de perte.

Les équations d'évolutions [21] pour une réaction



s'écrivent:

$$\begin{aligned} \frac{dn_A}{dt} &= -k_{AB} n_A n_B \\ \frac{dn_A}{dt} &= \frac{dn_B}{dt} = -\frac{dn_C}{dt} = -\frac{dn_D}{dt} \end{aligned} \quad (\text{III.21})$$

où n_i désigne la densité de l'espèce i , et k_{AB} le taux de la réaction. Ce coefficient s'obtient à partir des fonctions de distributions des particules A ($f_A(\vec{w}_A)$) et des particules B ($f_B(\vec{w}_B)$):

$$k_{AB} = \frac{\int \sigma_{AB} |\vec{w}_A - \vec{w}_B| f_A(\vec{w}_A) f_B(\vec{w}_B) d\vec{w}_A d\vec{w}_B}{\int f_A(\vec{w}_A) f_B(\vec{w}_B) d\vec{w}_A d\vec{w}_B} \quad (\text{III.22})$$

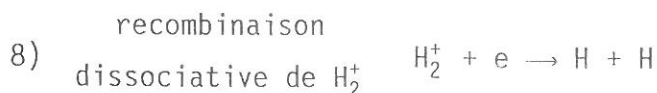
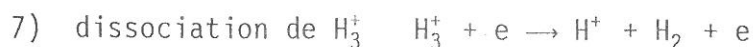
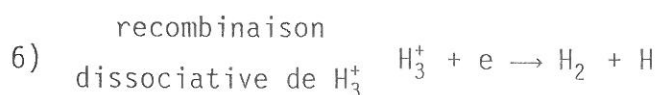
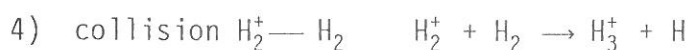
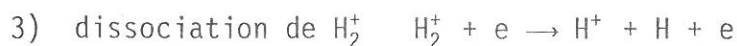
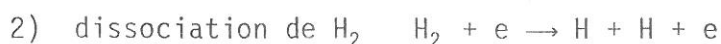
où $\vec{w}_i$ est la vitesse d'une particule d'espèce i ,
 σ_{AB} est la section efficace de la réaction.

Les fonctions de distribution f_A et f_B dépendent du temps, et devront donc être déterminées de façon autocohérente avec la FDEE. Elles ne dépendent cependant pas des positions dans l'espace $\vec{r}_A$ et $\vec{r}_B$ puisque nous supposons être en présence d'un plasma homogène. Dans le cas des collisions électrons-particules lourdes, collision dans lesquelles nous supposons ces particules immobiles, nous écrirons plus simplement:

$$k_{eM} = \frac{\int \sigma_{eM} |\vec{w}_e| f_e(\vec{w}_e) d\vec{w}_e}{\int f_e(\vec{w}_e) d\vec{w}_e} \quad (\text{III.23})$$

les taux de réaction k_{eM} sont directement calculés grâce à la fonction de distribution en énergie des électrons, et donnent un couplage entre la cinétique et l'établissement de la FDEE.

Dans le cadre de l'étude de notre plasma multipolaire d'hydrogène, nous tenons compte des processus suivant [18,20,23]:



Nous nous sommes volontairement limité à ces 9 processus, qui sont, dans notre cas, les processus dominants (noter l'absence de réaction incluant les ions H^-). Dans ces conditions, l'équation 9 semble illusoire, puisque à trois corps. Elle ne joue pas un grand rôle dans la cinétique mais elle reste le seul processus de perte pour les protons H^+ , et est incluse pour cette seule raison.

III.2.2. Etablissement des taux de réactions.

Les taux de réactions pour les processus 1 à 3 et 5 à 8 s'écrivent:

$$\begin{aligned} k_i &= \frac{1}{n_e} \int_0^\infty \sigma_i(E) w_e f_e(E) dE \\ &= \frac{1}{n_e} \int_0^\infty \sigma_i(E) \left[\frac{2E}{m_e} \right]^{1/2} f_e(E) dE \end{aligned} \quad (\text{III.23})$$

où k_i est le taux de la réaction i , et σ_i la section efficace de ce même processus, sections efficaces dont les valeurs sont tirées de C.F. Chan [22].

Pour les réactions 4 et 9, qui mettent en jeu des collisions entre particules lourdes, il nous faudrait connaître, en plus des sections efficaces, les fonctions de distribution des vitesses des espèces H_2 , H^+ et H_2^+ . Ne disposant pas de ces différentes grandeurs, la valeurs des taux des réactions 4 et 9 ont été extrait de la littérature [23,24,25]:

$$\begin{aligned} k_4 &= 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1} \\ k_9 &= 3.1 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \cdot \text{sec}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{III.24})$$

III.2.3. Etablissement des équations cinétiques:

Nous pouvons donc écrire pour chacune des espèces présentes dans le plasma une équation (III.21) en tenant compte de l'ensemble des processus 1 à 9:

$$\begin{aligned} \frac{d[H]}{dt} &= 2k_2 [H_2]n_e + k_3 [H_2^+]n_e + k_4 [H_2][H_2^+] + k_6 [H_3^+]n_e \\ &+ 2k_7 [H_3^+]n_e + 2k_8 [H_2^+]n_e - k_5 [H]n_e - \frac{\gamma}{T_1}[H] \end{aligned} \quad (\text{III.25})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H_2]}{dt} &= -k_1 [H_2]n_e - k_2 [H_2]n_e - k_9 [H^+][H_2]^2 - k_4 [H_2][H_2^+] \\ &+ k_7 n_e [H_3^+] + \frac{1}{2} \frac{\gamma}{T_1}[H] + \frac{1}{2} \left(\frac{[H^+]}{\tau_1} + 2 \frac{[H_2^+]}{\tau_2} + 3 \frac{[H_3^+]}{\tau_3} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.26})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H^+]}{dt} &= k_3 [H_2^+]n_e + k_5 [H]n_e + k_7 [H_3^+]n_e \\ &- k_9 [H_2]^2 [H^+] - \frac{[H^+]}{\tau_1} \end{aligned} \quad (\text{III.27})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H_2^+]}{dt} &= k_1 [H_2]n_e - k_4 [H_2][H_2^+] - k_8 [H_2^+]n_e \\ &- k_9 [H_2^+]n_e - \frac{[H_2^+]}{\tau_2} \end{aligned} \quad (\text{III.28})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H_3^+]}{dt} = & k_4 [H_2] [H_2^+] + k_9 [H^+] [H_2] - k_6 [H_3^+] n_e \\ & - k_7 [H_3^+] n_e - \frac{[H_3^+]}{\tau_3} \end{aligned} \quad (\text{III.29})$$

La conservation de la masse (conservation du nombre de protons) est assurée implicitement dans l'écriture des cinq équations précédentes, à la fois pour les processus de volume — ceux qui ont lieu au sein du plasma — et pour les processus de surface (recombinaison des ions et réassociation des atomes à la paroi).

La neutralité du plasma est assurée en ajustant la valeur du potentiel plasma V_p ; ce paramètre est essentiel pour la détermination des flux de particules chargées et donc pour la définition du courant net à la paroi. Nous nous assurons que ce courant (courant "anodique") est égal au courant d'électrons primaires (courant "cathodique"). La valeur de V_p intervient directement sur le flux d'électrons: les électrons d'énergie $u < eV_p$ sont confinés électrostatiquement; V_p intervient aussi de manière indirecte sur le flux d'ions. Le problème des flux de particules chargées à la paroi est discuté en détail plus loin dans ce chapitre.

III.2.4. Termes de pertes par diffusion vers la paroi .

Nous avons introduit dans les équations d'évolution des densités (III.25) à (III.29) des termes de pertes par diffusion vers les parois:

$$\frac{\gamma [H]}{T_1}, \frac{[H^+]}{\tau_1}, \frac{[H_2^+]}{\tau_2} \text{ et } \frac{[H_3^+]}{\tau_3} \quad (\text{III.30})$$

Ce sont des termes de perte puisque nous supposons que **tous** les ions se recombinent à la parois pour donner des atomes ou des molécules. Dans ce cas les coefficients τ_i et T_1 représentent les temps de "confinement" dans le multipole des différents ions et des atomes.

Pour les atomes H ce terme est affecté d'un coefficient γ car les atomes ne se recombinent que partiellement à la paroi. Ce coefficient a été mesuré par Wood et Wise [26] en fonction de la nature de différentes surfaces et de leur température. Il varie alors entre 0.01 et 1. Pour notre bâti multipolaire construit en acier inoxydable et travaillant à une température plus importante que la température ambiante (surface très chaude) la valeur du coefficient γ sera:

$$\gamma = 0.1$$

Le temps T_1 est calculé à partir du calcul de l'effusion des particules au travers d'une surface:

$$T_1 = \frac{V}{S_H} \frac{4}{v_H} \quad (\text{III.31})$$

où V est le volume du plasma,

S_H est la surface de perte des atomes H, c'est à dire la surface totale du bâti, et

v_H est la vitesse moyenne des atomes.

Cette vitesse est obtenue à partir de l'énergie moyenne des atomes (ordre de grandeur: 0.1eV). Nous aurons alors:

$$\frac{\gamma}{T_1} \approx 3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

Daniel Jacquin [7] a réalisé une étude exhaustive de l'influence du rapport γ/T_1 , qu'il appelle paramètre de diffusion. Il montre que, pour les mêmes conditions de décharge, ce paramètre n'a aucune influence sur les densités $[H_2^+]$ et $[H_3^+]$. Par contre, la densité de $[H^+]$ décroît d'un facteur 10 et la densité de $[H]$ décroît d'un facteur 1000 quand le rapport γ/T_1 croît d'un facteur 1000.

Etant donné que la décharge est produite par un filament de tungstène qui se vaporise, on peut être tenté de prendre pour γ la valeur correspondant au tungstène à savoir 0,06. Or, le résultat ci-dessus implique que la valeur de γ a une influence importante sur la densité des atomes H, et une valeur de γ fixée à 0.06 plutôt qu'à 0.1 peut jouer un rôle important pour les déconvolutions des raies de la série de Balmer (cf. chapitre IV).

3.2.4.1. Diffusion des ions vers la paroi .

L'expérience nous a montré que nous devons tenir compte de deux types de diffusion pour les ions:

Une diffusion classique vers les surfaces non magnétisées. C'est la diffusion de Bohm, qui nous permet de tenir compte de l'effet de gaine existant le long des parois du bâti et de déterminer le flux des ions sur la surface. Mais il nous faut tenir compte d'un deuxième type de diffusion: une diffusion qui se fait transversalement aux lignes de

champ magnétique. Cette diffusion tient compte du mouvement de giration des ions dans le champ magnétique présent près de la surface. Du fait du grand rayon de giration de ces particules, une partie non négligeable des ions se perd sur les parois.

3.2.4.2. Vitesse de Bohm pour la diffusion des ions.

Le critère de Bohm dans sa forme habituelle est établi en supposant que la Fonction de Distribution en Energie des Electrons est une maxwellienne avec une température des électrons T_e . Or, dans la décharge multipolaire la présence des électrons rapides fait que nous sommes loin d'une FDEE maxwellienne.

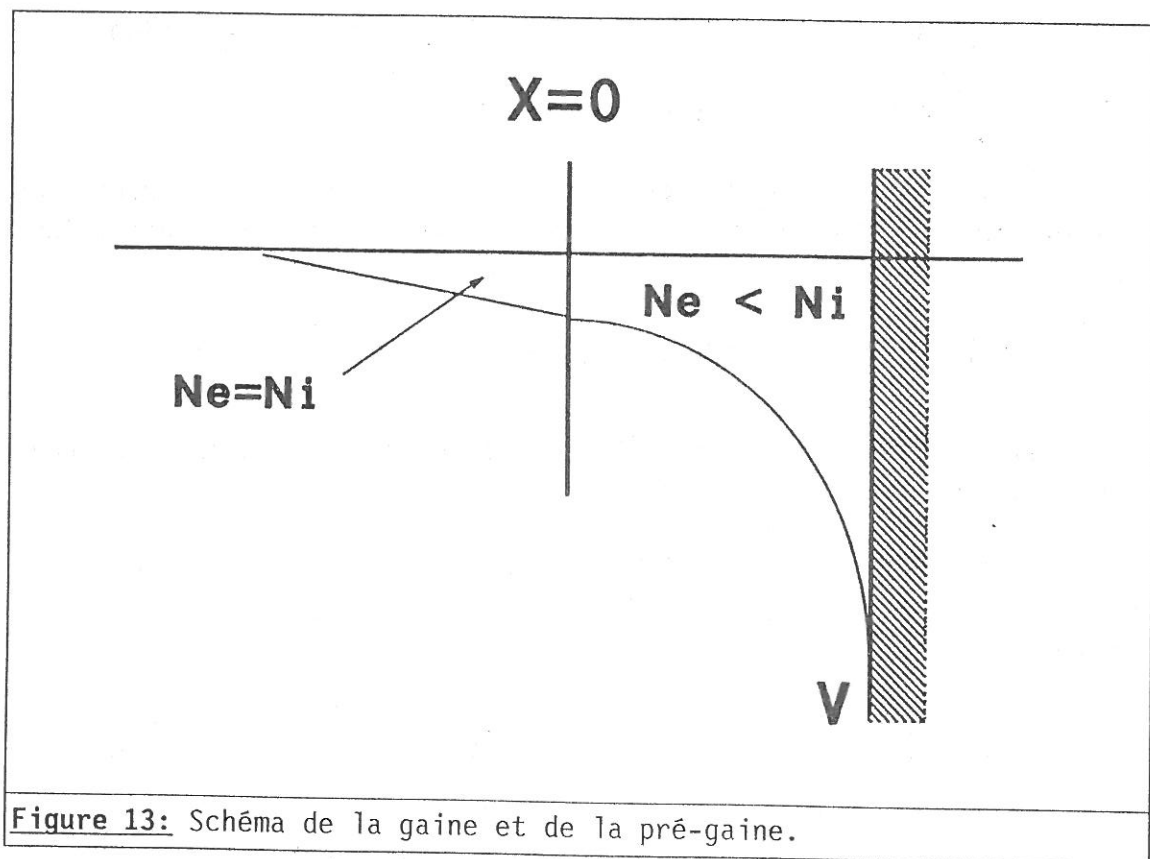


Figure 13: Schéma de la gaine et de la pré-gaine.

Nous avons donc recalculé le temps de diffusion des ions établi par Bohm, en faisant l'hypothèse que nous sommes en présence d'une population maxwellienne d'électrons froids de température T_{e1} additionnée à une population maxwellienne d'électrons chauds (ou électrons rapides) de température T_{e2} .

Le calcul se fait en considérant que la gaine peut être divisé en deux parties (cf. **figure 13**): une pré-gaine où l'on suppose que la

densité électronique est égale à la densité ionique $n_e = n_i$ (région quasi-neutre), et la gaine proprement dite où $n_e < n_i$.

En prenant l'origine des distances ($x=0$) à la limite de la frontière de quasi-neutralité, nous aurons donc:

$$n_e(x) = n_{e1}(0) \exp\left(\frac{e[V(x) - V(0)]}{kT_{e1}}\right) + n_{e2}(0) \exp\left(\frac{e[V(x) - V(0)]}{kT_{e2}}\right) \quad (\text{III.34})$$

où $n_e(x)$, $n_{ei}(x)$ représente respectivement la densité totale et les densités des populations d'électrons rapides et lents en fonction de la distance à la paroi,

$V(x)$ représente le potentiel dans la gaine en fonction de la distance à la paroi, et

T_{ei} les températures des électrons.

A la frontière, nous avons la neutralité électrique et donc nous avons $n_i(0) = n_e(0)$. Si $u(x)$ représente la vitesse des ions et m_i leur masse:

$$u^2(x) = u^2(0) - \frac{2e}{m_i} [V(x) - V(0)]$$

Nous sommes en présence d'une gaine non collisionnelle, nous avons donc conservation du courant ionique dans toute la gaine:

$$n_i(0) u(0) = n_i(x) u(x)$$

nous avons donc

$$n_i(x) = n_e(0) \left[1 - \frac{2e}{m_i u(0)} (V(x) - V(0)) \right]^{-1/2} \quad (\text{III.35})$$

Dans la gaine nous avons $n_e(x) < n_i(x)$ c'est-à-dire:

$$\begin{aligned} n_{e1}(0) e^{\left(\frac{e(V(x) - V(0))}{kT_{e1}}\right)} + n_{e2}(0) e^{\left(\frac{e(V(x) - V(0))}{kT_{e2}}\right)} \\ < n_e(0) \left[1 - \frac{2e}{m_i u^2(0)} (V(x) - V(0)) \right]^{-1/2} \quad (\text{III.37}) \end{aligned}$$

Si on s'intéresse au début de la gaine on a $e|V(x) - V(0)| < \begin{cases} kT_{e1} \\ kT_{e2} \end{cases}$

et en utilisant $n_i(0) = n_e(0) = n_{e1}(0) + n_{e2}(0)$ ainsi que les développements limités on obtient:

$$u(0) \geq \left(\frac{kT_{e2}}{m_i} \right)^{1/2} \left[\frac{1}{\frac{T_{e2}}{T_{e1}} + \frac{1}{1 + \frac{n_{e1}(0)}{n_{e2}(0)}} \left(1 - \frac{T_{e2}}{T_{e1}} \right)} \right]^{1/2} \quad (\text{III.38})$$

En supposant qu'en phase plasma les ions ont une énergie cinétique négligeable par rapport aux électrons (hypothèse tout à fait réaliste) et en écrivant l'égalité dans l'équation (III.38) on obtient l'énergie cinétique des ions en limite de zone quasi-neutre. Le développement nous permet alors d'obtenir l'équation:

$$\frac{2Z \frac{T_{e2}}{T_{e1}} - 1}{1 - 2Z} = \frac{n_{e2}}{n_{e1}} \exp \left[Z \left(\frac{T_{e2}}{T_{e1}} - 1 \right) \right] \text{ avec } Z = \frac{-eV(0)}{kT_{e2}} \quad (\text{III.39})$$

Cette équation est résolue numériquement. Elle détermine le potentiel $V(0)$ qui définit la limite entre la région quasi-neutre (pré-gaine) et la gaine.

Le calcul du temps de diffusion τ_i se fait alors par

$$\frac{dn_i}{dt} = -\Phi_i \cdot \frac{A_i}{V} = - \frac{n_i u(0) A_i}{V} = - \frac{n_i}{\tau_i}$$

où A_i est la surface de perte pour les ions, V le volume du plasma. Or, nous avons

$$\begin{aligned} n_i(0) &= n_e(0) = n_{e1}(0) + n_{e2}(0) \\ &= n_{e1} \exp \left(\frac{eV(0)}{kT_{e1}} \right) + n_{e2} \exp \left(\frac{eV(0)}{kT_{e2}} \right) \end{aligned}$$

On en déduit le flux d'ions par unité de surface:

$$\begin{aligned}
 n_i(0)u(0) &= \left(\frac{-2eV(0)}{m_i} \right)^{1/2} \left[n_{e1} \exp\left(\frac{eV(0)}{kT_{e1}} \right) + n_{e2} \exp\left(\frac{eV(0)}{kT_{e2}} \right) \right] \\
 &= \left(\frac{2kT_{e2} Z}{m_i} \right)^{1/2} n_e \left[\frac{n_{e1}}{n_{e2}} e^{-Z \frac{T_{e2}}{T_{e1}}} + \frac{n_{e2}}{n_{e1}} e^{-Z} \right]
 \end{aligned}$$

d'où l'expression pour τ_i en posant $n_e = n_i$:

$$\tau_i = - \frac{V}{A_i} \left(\frac{m_i}{2kT_{e2} Z} \right)^{1/2} \left[\frac{n_{e1}}{n_{e2}} e^{-Z \frac{T_{e2}}{T_{e1}}} + \frac{n_{e2}}{n_{e1}} e^{-Z} \right]^{-1} \quad (\text{III.40})$$

Ce calcul est effectué dans le programme de modélisation.

3.2.4.3. Diffusion des ions transversalement aux lignes de champ .

Un fait connu théoriquement et expérimentalement est que les ions sont très mal confinés par les lignes de champ magnétique du multipôle. Alors que les électrons précèdent autour de ces lignes, une partie des ions diffusent malgré le champ magnétique vers les parois du bâti.

On est donc amené (communication privée de Hopkins citée en [27]) à considérer une surface de perte supplémentaire pour les ions. Alors que Skinner et al. [27] considèrent une surface fixe de perte, nous considérons ici qu'elle dépend de la pression; nous avons en fait obtenu une surface de perte qui diminue lorsque P augmente. Nous définissons une surface effective de perte qui représente une fraction de la surface totale des parois du multipôle. Cette surface varie, suivant les conditions expérimentales, entre 140 et 350 cm². Nous l'appellerons surface **effective** de perte d'ions sur les parois magnétisées et nous la noterons S_{mi} .

III.2.5. Conséquences pour la modélisation.

Critère de Bohm.

L'introduction d'une deuxième population électronique maxwellienne de température T_{rapide} agit directement sur le calcul du critère de Bohm. Nous avons vu que cette évolution agit sur le temps de

diffusion des ions. Par rapport au critère de Bohm habituel, nous obtenons une valeur du potentiel $V(0)$ de limite de gaine plus élevée (en valeur absolue), ce qui a pour conséquence de diminuer le flux d'ions, d'augmenter le temps de diffusion et donc **d'augmenter les densités ioniques.**

Surface effective S_{mi} de perte pour les ions.

La correction apportée par Hopkins (et modifiée pour notre configuration expérimentale) agit également sur le temps de diffusion des ions. L'introduction d'une diffusion des ions transversalement au champ magnétique a pour effet de diminuer le temps de diffusion des ions et donc de diminuer les densités ioniques.

L'introduction d'une deuxième population électronique dans le calcul du critère de Bohm et l'introduction de la surface effective de perte pour les ions sont deux modifications qui se compensent partiellement. L'effet résultant dépend de l'importance relative des deux types de surfaces: Les surfaces non isolées magnétiquement et notées S_p (cf. la relation (III.17)) vers lesquelles la diffusion s'effectue suivant le critère de Bohm et les surfaces magnétisées pour lesquelles nous tenons compte de la surface effective S_{mi} . Dans notre cas, c'est le terme lié à S_p qui est dominant et nous obtenons donc une augmentation sensible du temps de confinement par rapport au temps que l'on obtiendrait en ne tenant compte que du terme classique de Bohm.

Effusion des électrons de basse énergie.

L'introduction de la surface d'effusion qu'est le trou du système de pompage agit essentiellement sur les électrons de faible énergie. En effet, cette surface est négligeable vis-à-vis des autres surfaces de pertes pour les ions (S_{mi} et S_p). Pour les électrons, nous avons vu que le terme de perte (III.19) n'a pas d'influence sur les électrons d'énergie inférieure à eV_p (action du potentiel plasma) sans l'introduction de la surface d'effusion:

$$P(E) = \frac{1}{4} n(E, t) \frac{v_e}{V} \left[S_{eff} + S_p \left(1 - \frac{eV_p}{E} \right) \right]$$

$= 0 \text{ pour } E < eV_p$

Nous aurons donc une diminution sensible de la densité des électrons froids, c'est à dire de l'espèce électronique majoritaire, et donc **une diminution sensible de la densité des électrons.** L'effet est

faible sur les densités d'ions.

Une conséquence indirecte est la grande importance de la valeur du potentiel plasma V_p introduit pour les calculs. Il intervient grandement sur l'établissement de la neutralité. Une autre influence se retrouve sur la température des électrons froids qui diminue lorsque V_p diminue.

Il faut souligner néanmoins que l'influence de la surface d'effusion est négligeable sur la partie haute énergie de la FDEE. Elle n'intervient que sur les électrons de basse énergie qui sont normalement confinés électrostatiquement par le potentiel plasma.

Ces différents paramètres jouent un rôle important sur l'établissement des différentes densités. Ce sont eux qui nous permettront de réaliser la neutralité électronique au niveau des calculs. Cette neutralité est en effet un test de validité du modèle.

III.3. RESOLUTION NUMERIQUE DU SYSTEME COUPLE FDEE-CINETIQUE.

Dans les paragraphes précédents, nous avons mis en évidence les couplages qui existent entre la Fonction de Distribution en Energie des Electrons (FDEE) et les populations des différentes espèces considérées.

Les résultats que nous présentons dans ce chapitre ont été obtenus à partir d'une approche auto-cohérente. L'équation de Boltzmann dépendant du temps qui régit l'évolution temporelle de la FDEE et les équations cinétiques établies au paragraphe précédent sont traitées comme ensemble unique d'équations différentielles dépendant du temps. Notons que D. Jacquin [7] avait résolu séparément les deux types d'équations et recherché la solution stationnaire des équations cinétiques.

La méthode utilisée consiste d'abord à discrétiser la FDEE dans l'espace des énergies et à calculer l'évolution des $Y_i = f(u_i, t)$, avec $i \in [1, N]$. L'évolution des variables dépendantes Y_i représentant les valeurs de $f(u_i, t)$ aux points d'énergie u_i est régie par un ensemble de N équations différentielles [8,10,11] dans lesquelles nous faisons apparaître explicitement la dépendance par rapport aux populations des espèces. Inversement, dans les équations cinétiques nous faisons apparaître explicitement la dépendance par rapport aux Y_i , c'est-à-dire par rapport à la FDEE.

Le système d'équations différentielles qui en résulte est traité comme système unique et intégré sur le temps à l'aide d'une routine performante d'intégration de système d'équations différentielles. Nous avons utilisé l'ensemble LSODA [85] qui utilise deux méthodes complémentaires: la méthode de prédicteur-correcteur d'Adams qui permet le démarrage du calcul et la méthode de Gear de résolution des équations "raides" (Stiff equations). Le basculement de la première à la seconde méthode s'effectue de manière automatique.

Il convient de souligner l'intérêt de la routine utilisée:

- Elle est particulièrement bien adaptée au traitement numérique d'équations différentielles qui ont des temps caractéristiques d'évolutions très différents. C'est le cas ici pour les différentes équations relatives à la FDEE. Nous verrons plus loin les différences qui existent entre l'évolution de la FDEE à haute énergie et aux énergies les plus basses. C'est aussi le cas lorsqu'on compare l'évolution de la FDEE à celle des espèces de la cinétique qui évoluent sur des temps beaucoup plus longs que ceux de la FDEE.

- Elle permet de converger rapidement vers la solution stationnaire de l'ensemble des équations.

- Elle permet enfin d'avoir une appréciation cohérente du comportement temporel des différentes espèces et de s'affranchir des problèmes posés par le traitement numérique qui consiste à intégrer les différentes équations sur différentes échelles de temps caractéristiques (temps de collisions électron-molécule, temps de collisions coulombiennes électron-électron, temps d'évolution des espèces cinétiques).

Signalons que cette approche est par ailleurs particulièrement intéressante dans le cas de la modélisation d'une décharge pulsée.

III.4. RESULTATS PARAMETRIQUES DE LA MODELISATION.

III.4.1. Axe des recherches.

Nous avons développé un certain nombre d'équations qui régissent l'évolution de la décharge multipolaire d'hydrogène. Le modèle calcule la Fonction de Distribution en Energie des Electrons, la densité des électrons n_e , la température des électrons froids et des électrons

chauds T_{e1} et T_{e2} , les densités des espèces présentes dans le plasma H_2 , H , H^+ , H_2^+ et H_3^+ en fonction du temps et des paramètres expérimentaux. Ces paramètres sont:

- La pression dans le multipôle.
- Le courant de décharge.
- La tension de décharge.

D'autres paramètres, comme le confinement, sont fixés en fonction du bâti expérimental dont nous disposons.

Le potentiel plasma est relativement bien défini grâce aux expériences de sonde (Cf. chapitre IV et référence [28]). Dans les calculs, le potentiel plasma a été ajusté de manière à satisfaire aux conditions de neutralité et d'égalité des courants cathodique et anodique. Les résultats expérimentaux n'ont été utilisés que comme test supplémentaire de cohérence des résultats du modèle.

Le modèle est donc essentiellement utilisé pour les conditions expérimentales correspondant aux mesures de sondes et aux résultats obtenus par spectroscopie d'émission.

Pour chaque espèce étudiée, le modèle calcule les taux de production en fonction des paramètres indiqués ci-dessus.

Je considère la surface de perte pour les ions et la surface d'effusion des électrons comme des paramètres que nous faisons évoluer afin de se rapprocher des résultats expérimentaux obtenus avec les sondes.

III.4.2. Influence de la pression.

L'étude en fonction de la pression a été réalisée dans la gamme de 0.6 à 3 mtorr pour des courants de décharge typiques allant de 0.05A à 1A et une tension de décharge généralement de 70V.

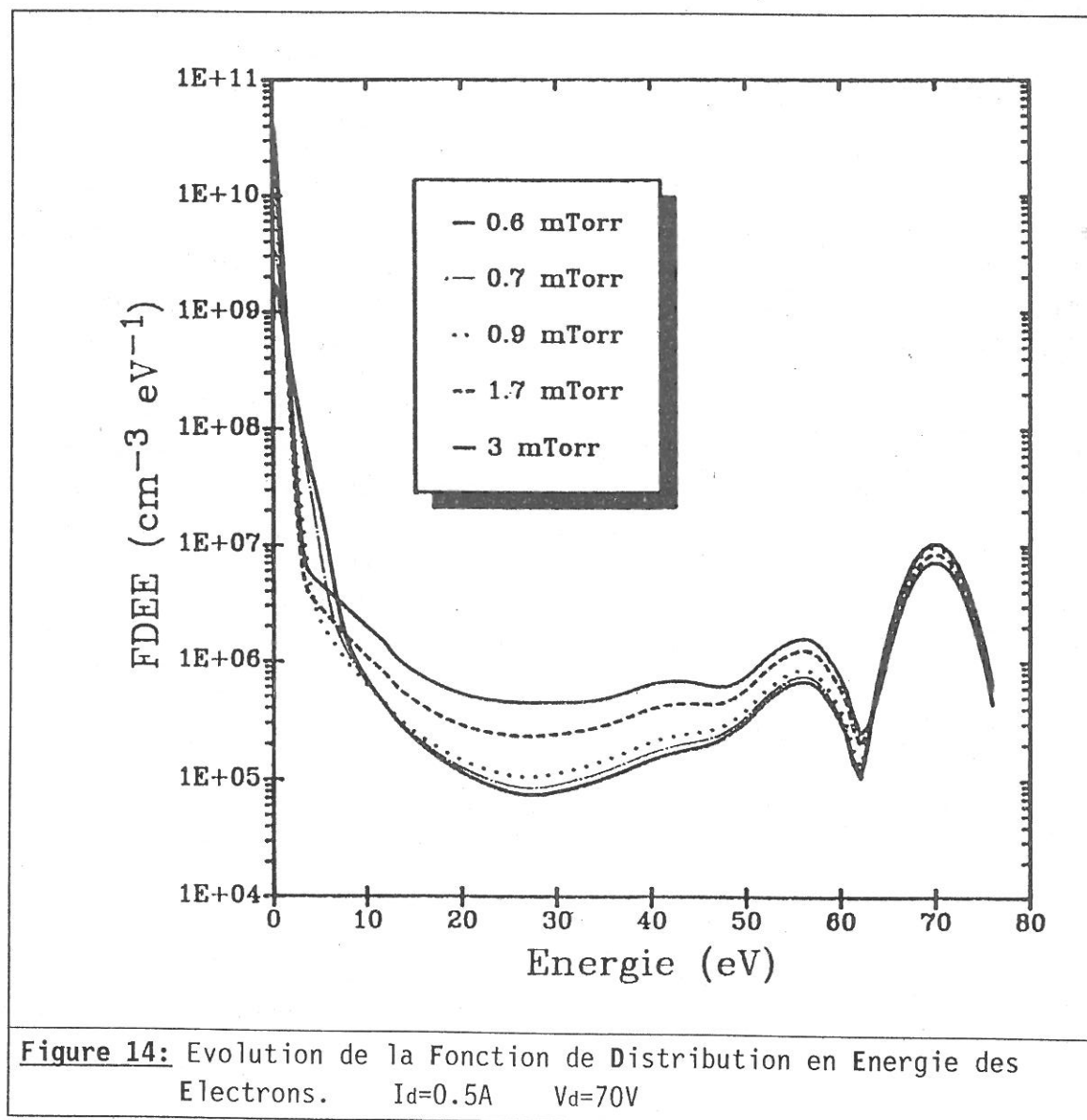
3.4.2.1. Influence sur la FDEE.

La figure 14 représente l'évolution de la FDEE obtenue à différentes pressions dans le cas $I_d=0.5A$ $V_d=70V$.

REGION 62-75eV:

Une augmentation de la pression s'accompagne d'une diminution de

la gaussienne des électrons primaires, et ceci pour un flux constant d'électrons injectés dans le plasma. En effet, en augmentant la pression on augmente le nombre de neutres, et donc le nombre de collisions électrons-particules lourdes. Les réactions comme l'ionisation qui "consomment" les électrons primaires entraînent donc une diminution de la densité des électrons primaires.



REGION 10-62eV:

A l'inverse, l'augmentation de la pression augmente le nombre d'électrons dans cette région dans des rapports plus importants que la diminution correspondante observée pour les électrons primaires.

Pour comprendre ce phénomène, il faut invoquer à la fois l'augmentation de l'efficacité des collisions inélastiques et la compétition entre ces collisions et les pertes d'électrons à la paroi. Lorsque la pression augmente, les pertes à la paroi ont une importance relative qui diminue et un électron secondaire a une probabilité croissante de dégrader son énergie avant d'atteindre la paroi (cf. figure 6).

REGION 0-10eV:

La pression se fait aussi sentir dans cette région, en ce sens que la densité des électrons **froids** augmente avec la pression. Dans cette région, s'accumulent les électrons secondaires qui ont dégradé toute leur énergie et, surtout, les électrons issus des processus d'ionisation. Leur densité est limitée seulement par les processus de recombinaison dissociative et éventuellement par l'effusion.

On observe dans cette région un effet direct du potentiel plasma. Celui-ci diminue quand la pression augmente. La température électronique augmente avec V_p . On peut justifier cette observation par le fait que les électrons d'énergie inférieure à eV_p sont confinés électrostatiquement et se thermalisent sous l'effet des collisions coulombiennes. Cela explique le croisement des courbes observé sur la figure 14 dans le domaine 0-10eV.

3.4.2.2. Influence sur les densités.

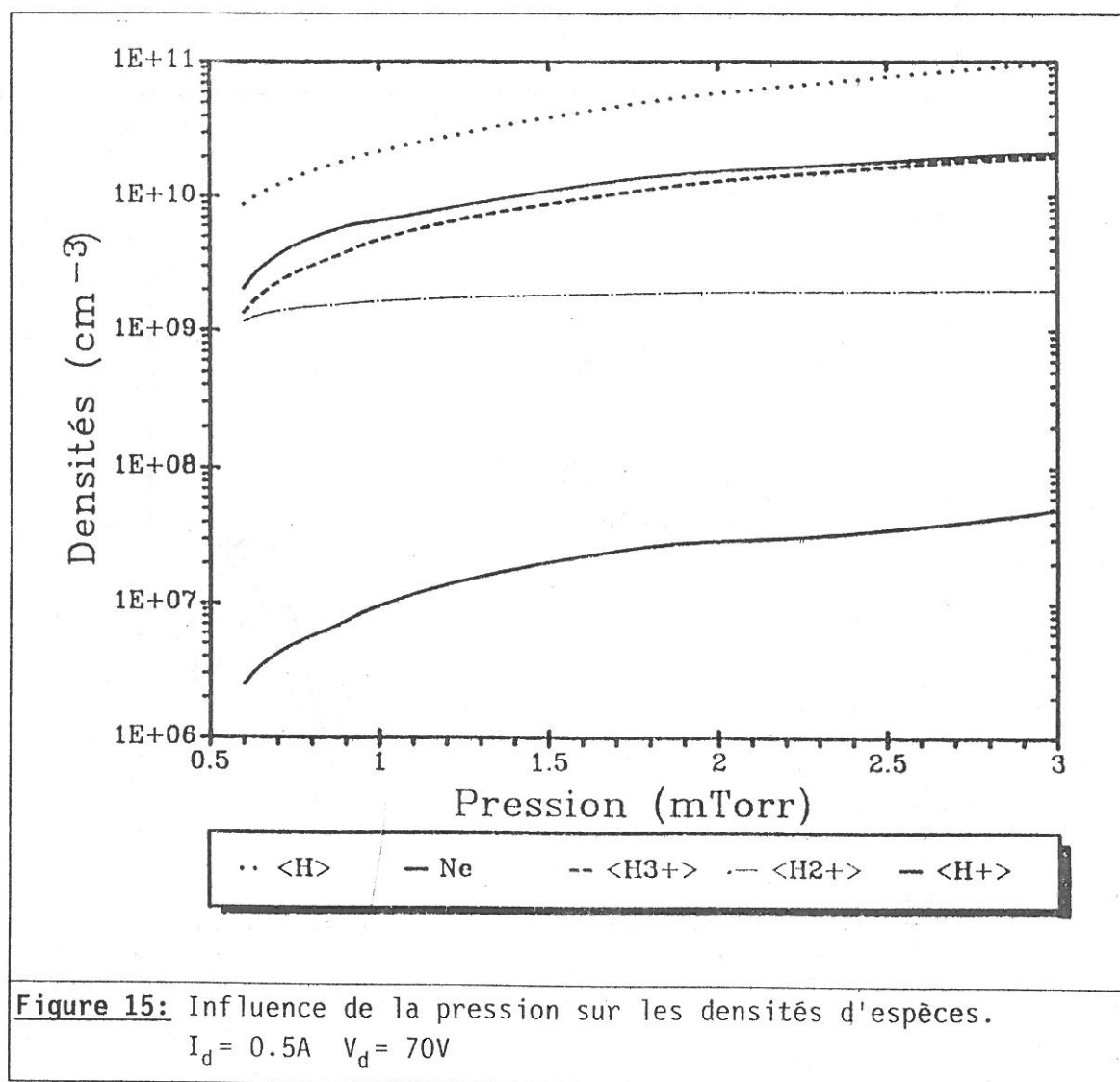
Les conditions sont les mêmes que précédemment. Nous obtenons la figure 15.

DENSITE ELECTRONIQUE:

La croissance de la densité électronique n_e est directement liée à l'influence de la pression sur la FDEE décrite ci-dessus. Il est donc normal d'observer une augmentation de n_e avec la pression.

DENSITE DE H , H^+ , H_2^+ et H_3^+ :

Ainsi que l'a montré D.Jacquin [7], du fait de l'augmentation de la densité de H_2 et du comportement de la FDEE pour des énergies supérieures à 10eV, les taux de production d'espèces augmentent avec la pression. Il est donc normal d'observer une augmentation des populations avec la pression.



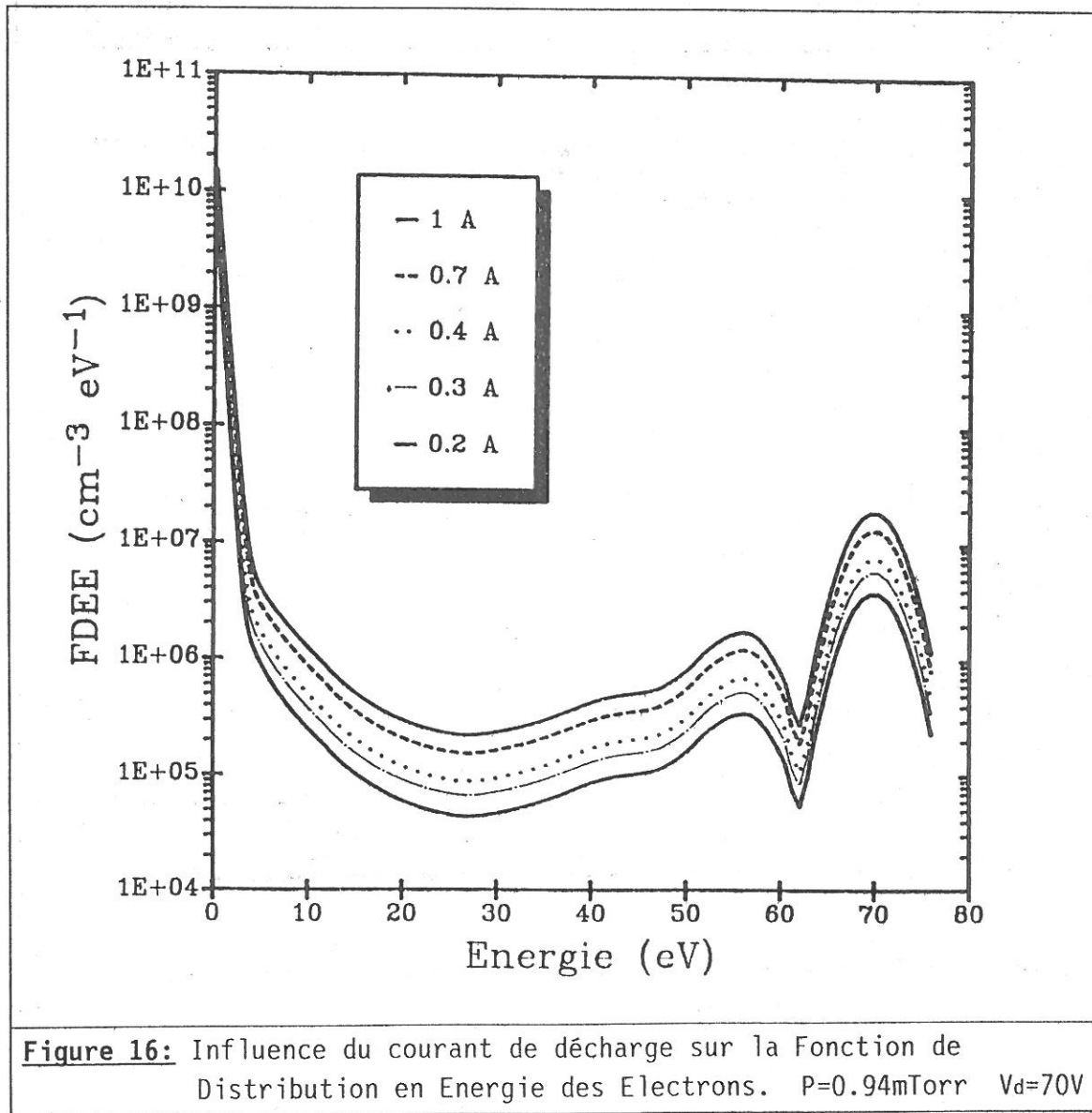
L'augmentation de pression favorise la densité des ions H_3^+ par rapport aux ions H_2^+ . C'est une conséquence de l'importance croissante des collisions (H_2 , H_2^+) avec la pression.

III.4.3. Influence du courant de décharge.

Cette étude est faite pour une tension de décharge de 70V et une pression de 0.94 mtorr.

3.4.3.1. Influence sur la FDEE.

La figure 16 donne l'évolution de la FDEE en fonction du courant de décharge I_d .



REGION HAUTE ENERGIE (>5eV):

Dans la région haute énergie de la FDEE, on observe une **proportionalité** de la fonction de distribution avec le courant de décharge. Le nombre d'électrons primaires augmente proportionnellement le nombre d'électrons secondaires issus de processus à seuils élevés.

Ces résultats sont particulièrement importants pour l'interprétation de la spectroscopie des raies de Balmer présentée au chapitre IV.

REGION BASSE ENERGIE:

Les électrons d'énergie inférieure à 5eV ont une dépendance plus complexe qui résulte à la fois de la recombinaison dissociative (processus de volume) et de la diffusion aux parois.

La recombinaison dissociative produit une variation de la densité des électrons froids sensiblement proportionnelle à la racine carrée du courant de décharge [7]. La diffusion aux parois est dominante à basse pression et nous avons observé que, dans ces conditions, la densité électronique est sensiblement proportionnelle au courant de décharge.

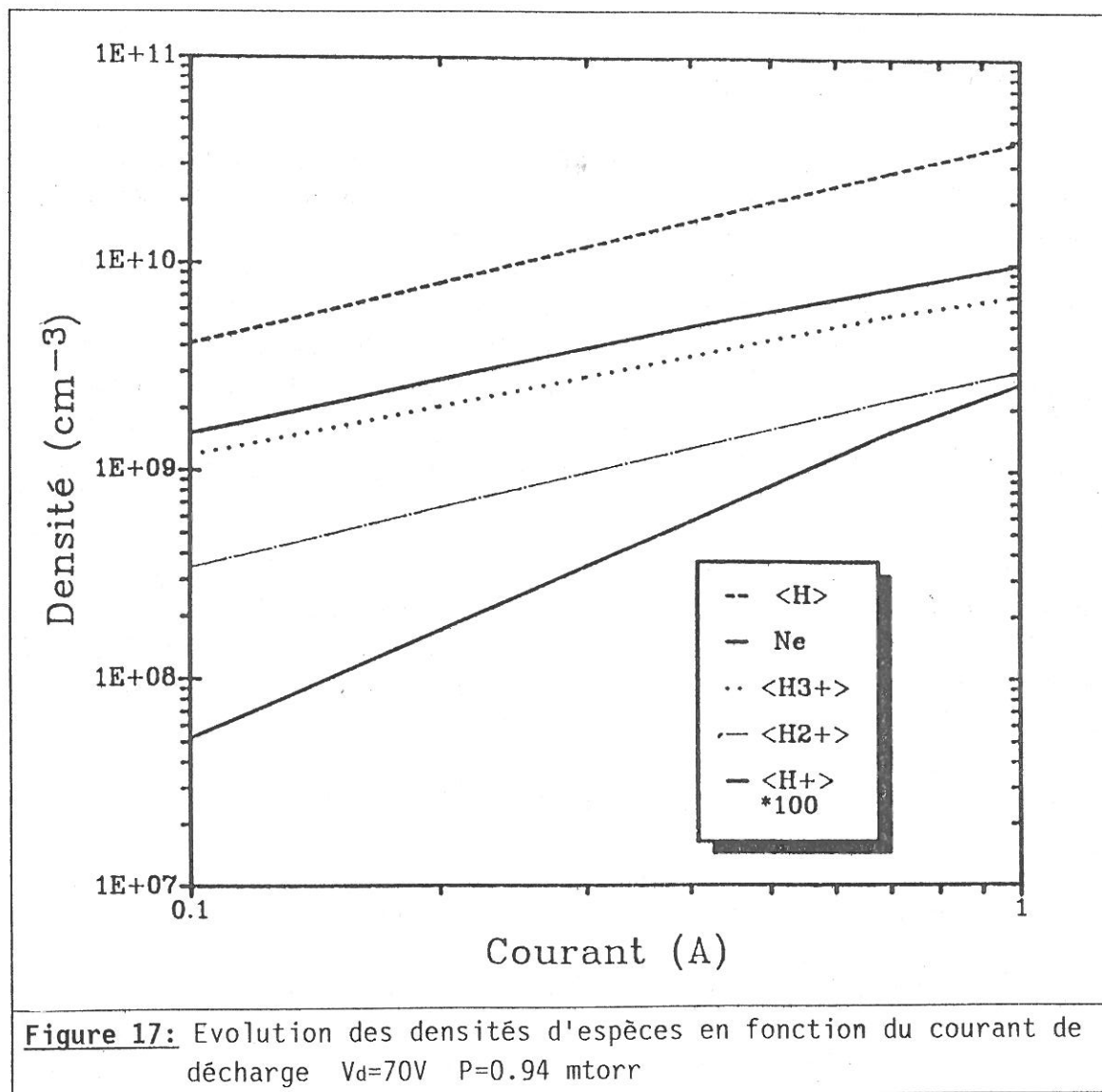
Nous observons donc une transition d'un comportement proportionnel au courant de décharge à basse pression à un comportement proportionnel à la racine carrée du courant pour des pressions plus élevées. Les courbes de la figure 16 correspondent à un cas intermédiaire.

3.4.3.2. Influence du courant sur les densités.

On observe sur la figure 17 donnée page 66, l'influence du courant de décharge sur les densités d'espèces.

La dépendance de la densité électronique en fonction du courant de décharge illustre les commentaires sur la FDEE que nous avons présenté au paragraphe précédent. La dépendance est intermédiaire entre une proportionalité à I_d et une proportionalité à $I_d^{1/2}$.

La densité de H_2^+ croît plus rapidement que la densité de H_3^+ qui, cependant, reste majoritaire pour la gamme des courants que nous considérons ici. La saturation de la densité des ions H_3^+ se produit à des courants et/ou des pressions plus élevées [7].

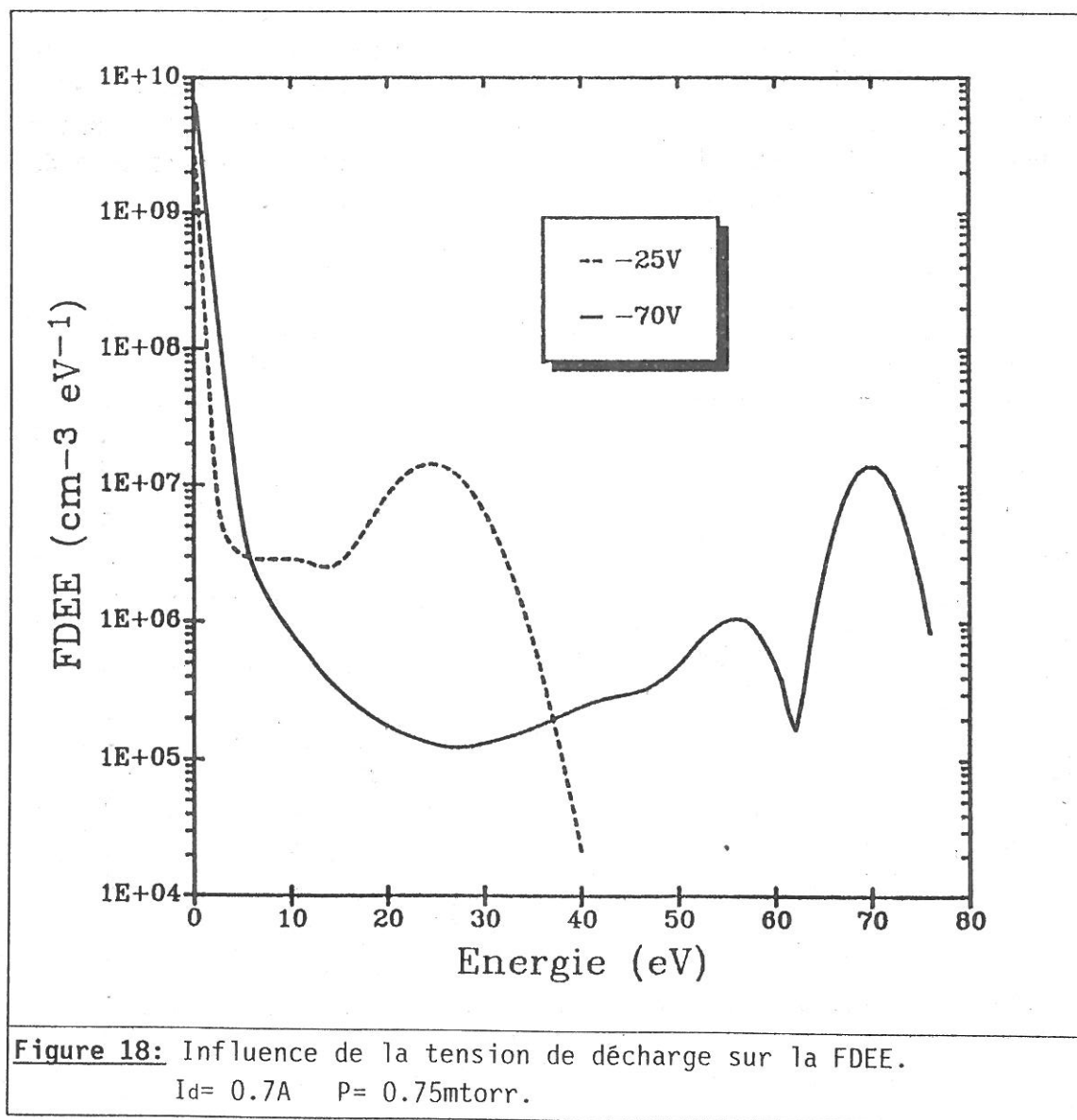


III.4.4. Influence de la tension.

Cette influence est donnée ici pour un courant de décharge de 0.7A et une pression de 0.75 mtorr.

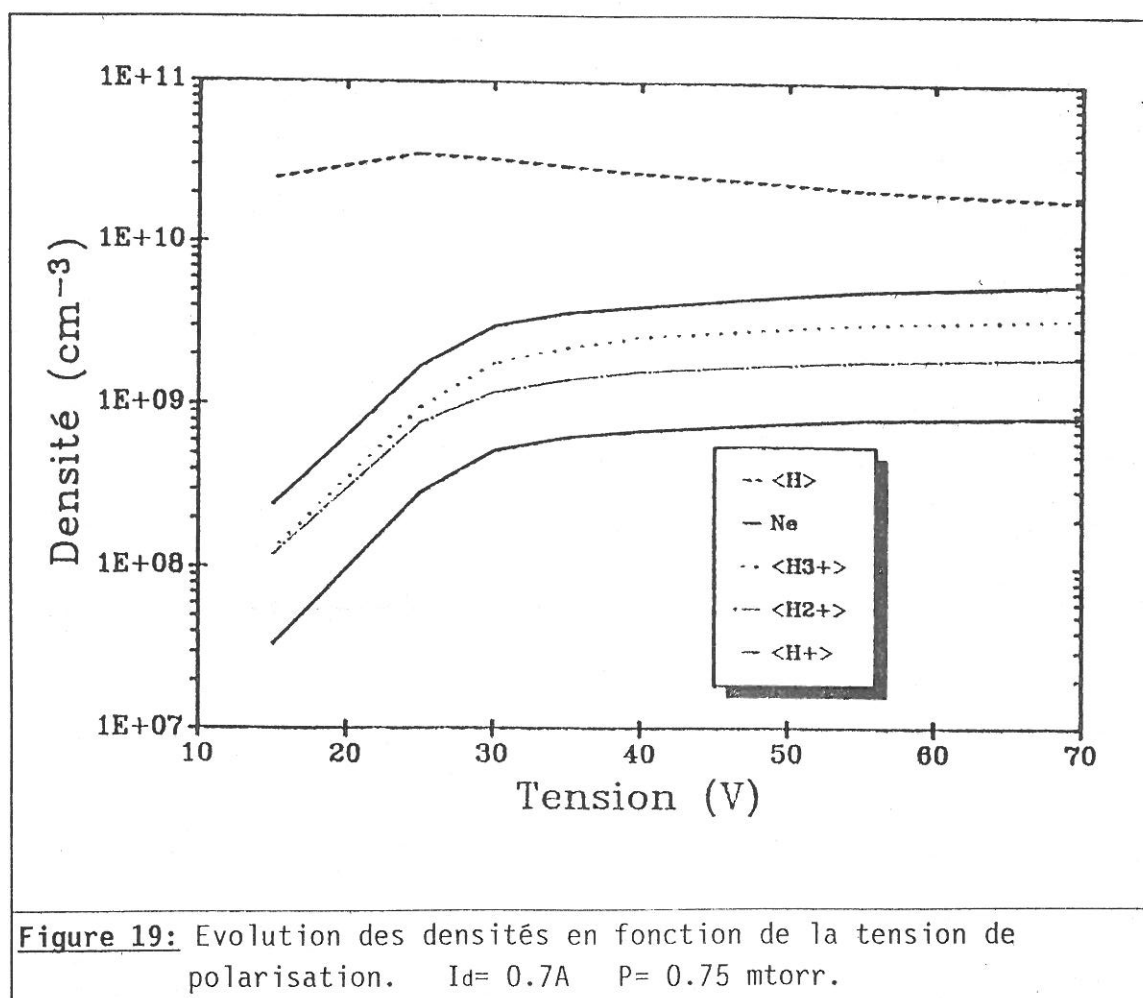
Nous obtenons les **figures 18** et **19** représentant respectivement l'influence de la tension de décharge sur la FDEE et sur les densités.

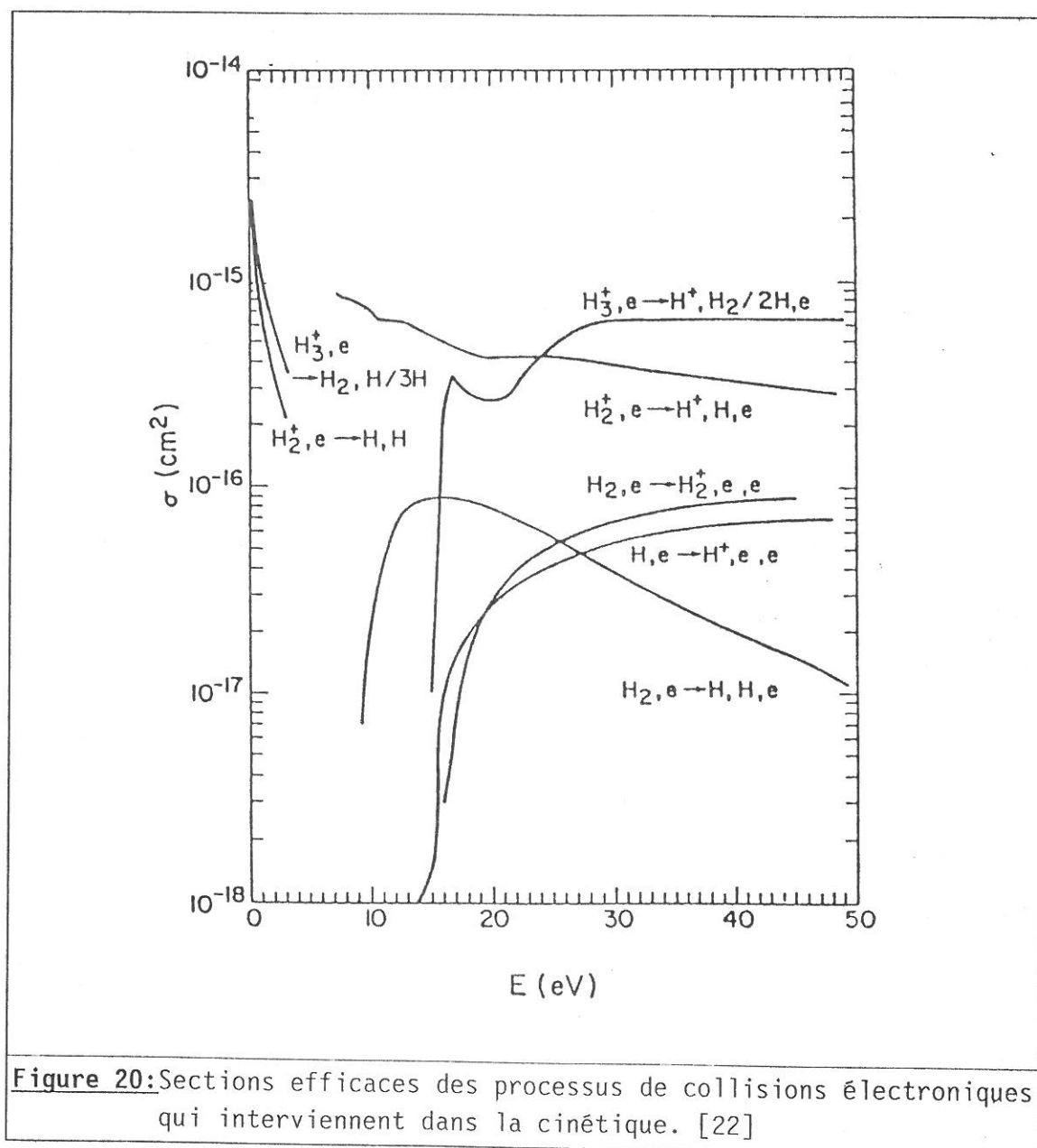
Les dépendances de n_e , $[H_2^+]$, $[H_3^+]$ en fonction de la tension de décharge suivent les effets de la section efficace d'ionisation qui présente un seuil à 15.4eV et croît avec l'énergie jusqu'à environ 100eV.



Le comportement de la densité $[H]$ s'explique par la dépendance en fonction de l'énergie de la section efficace de dissociation par impact électronique et par l'influence des collisions (H_2 , H_2^+). La section efficace de dissociation passe par un maximum à environ 15-20eV puis décroît rapidement lorsque l'énergie croît (figure 20).

Pour les valeurs de la tension de décharge les plus faibles, la formation des atomes H s'effectue préférentiellement par dissociation de H_2 par impact électronique alors que pour des tensions supérieures à environ 50V ce sont les collisions (H_2, H_2^+) qui deviennent prépondérantes. Ceci est la conséquence de l'influence décroissante de la dissociation et de l'augmentation de la densité de H_2^+ .



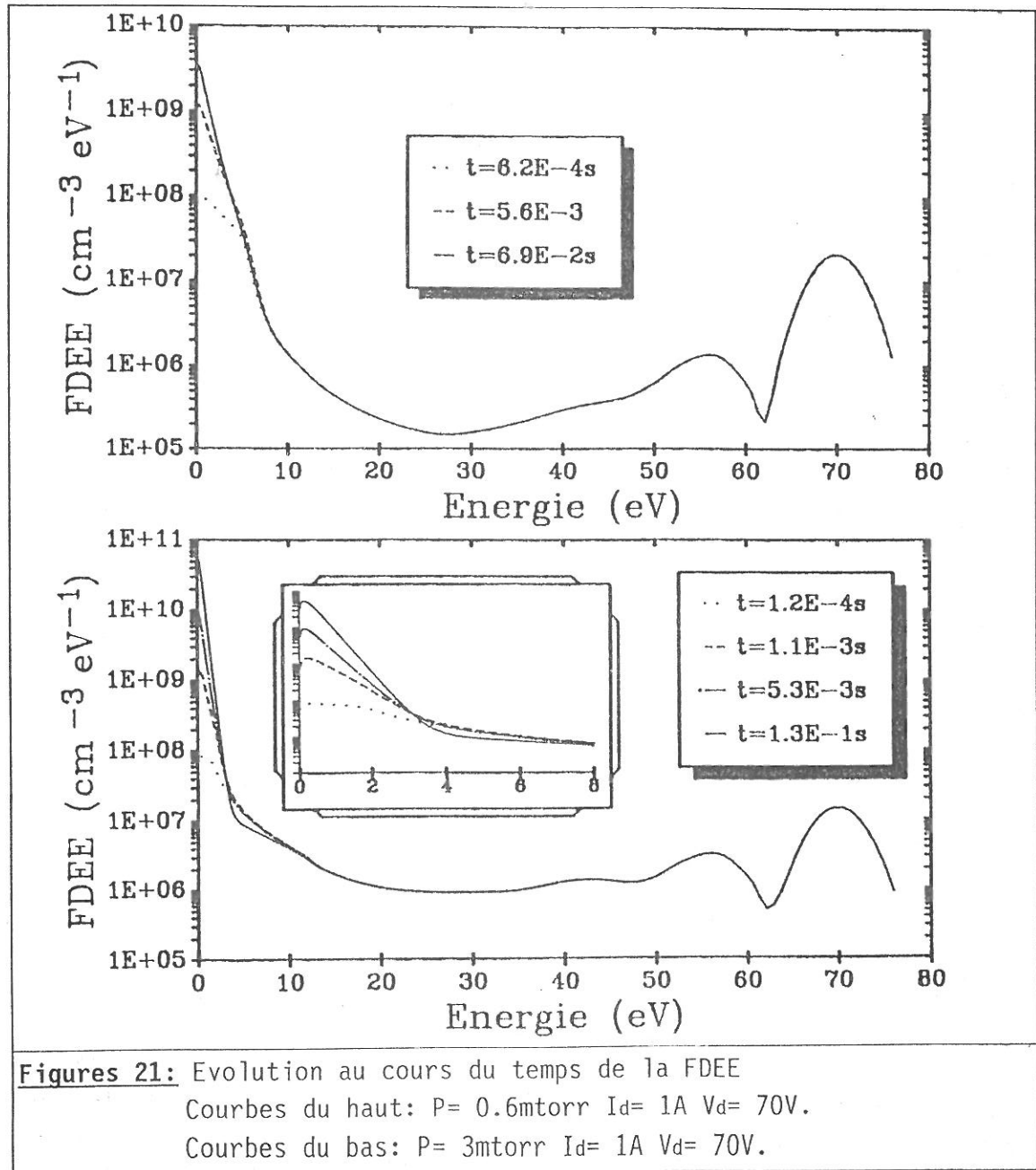


Pour travailler avec une décharge classique il est pratique de travailler à des tensions de décharge d'environ -70V, mais dans le cadre du traitement de surface où la densité de H semble être un facteur prépondérant, il serait sans doute bien préférable de travailler à des tensions d'environ -25V qui apparaissent comme étant optimales pour la production d'atomes.

III.4.5. Evolution au cours du temps.

Le modèle calcule l'évolution au cours du temps, dans une configuration donnée, des densités et de la FDEE. Au temps $t=0$, le

courant de décharge, responsable de la création du plasma, passe brusquement de 0 à sa valeur fixée par l'utilisateur. Le calcul s'arrête lorsqu'on obtient une solution stationnaire. Je donne figure 21

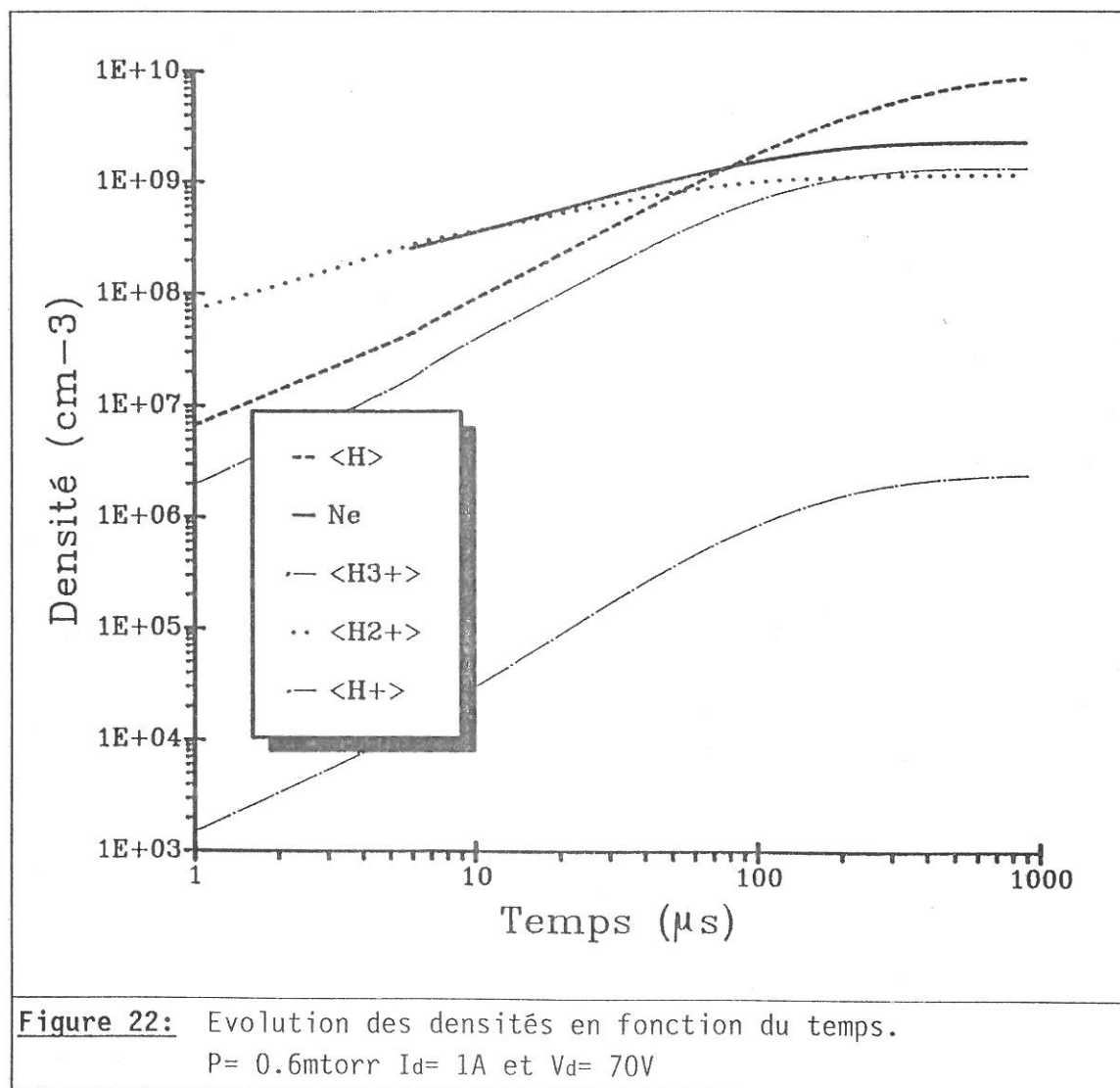


l'évolution de la FDEE au cours du temps dans deux cas extrêmes de l'échelle des pressions: $P = 0.6 \text{ mtorr}$, $I_d = 1A$ et $V_d = 70V$. et $P = 3 \text{ mtorr}$, $I_d = 1A$ et $V_d = 70V$

Les résultats pour la FDEE sont classiques et conformes à ceux décrits par J.Bretagne et al.[8]: la partie haute énergie ($E > 10 \text{ eV}$) de la

fonction de distribution est rapidement stationnaire et la partie basse énergie évolue beaucoup plus lentement vers la saturation; l'effet des collisions coulombiennes qui thermalisent les électrons de basse énergie est visible, en temps longs et pour la pression de 3mtorr, par le creusement de la FDEE entre 3 et 10eV.

Je donne figure 22 l'évolution au cours du temps des densités.



On voit les différentes constantes de temps pour obtenir une solution stationnaire.

Ce sont les ions H_2^+ qui atteignent le plus rapidement un régime stationnaire. n_e , $[\text{H}^+]$ et $[\text{H}_3^+]$ arrivent à saturation dans des temps comparables. Enfin, c'est la densité des atomes H qui évolue la plus

lentement vers un régime stationnaire. Pour les conditions de la **figure 22** ce temps est de l'ordre de la milliseconde. Ces résultats sont semblables à ceux de Gorse et al. [29].

III.4.6. Evolution des paramètres de perte et du potentiel plasma.

Nous avons montré aux paragraphes précédents qu'il est nécessaire de tenir compte dans la modélisation de deux paramètres supplémentaires: la surface d'effusion des électrons et la perte pour les ions sur la surface magnétisée.

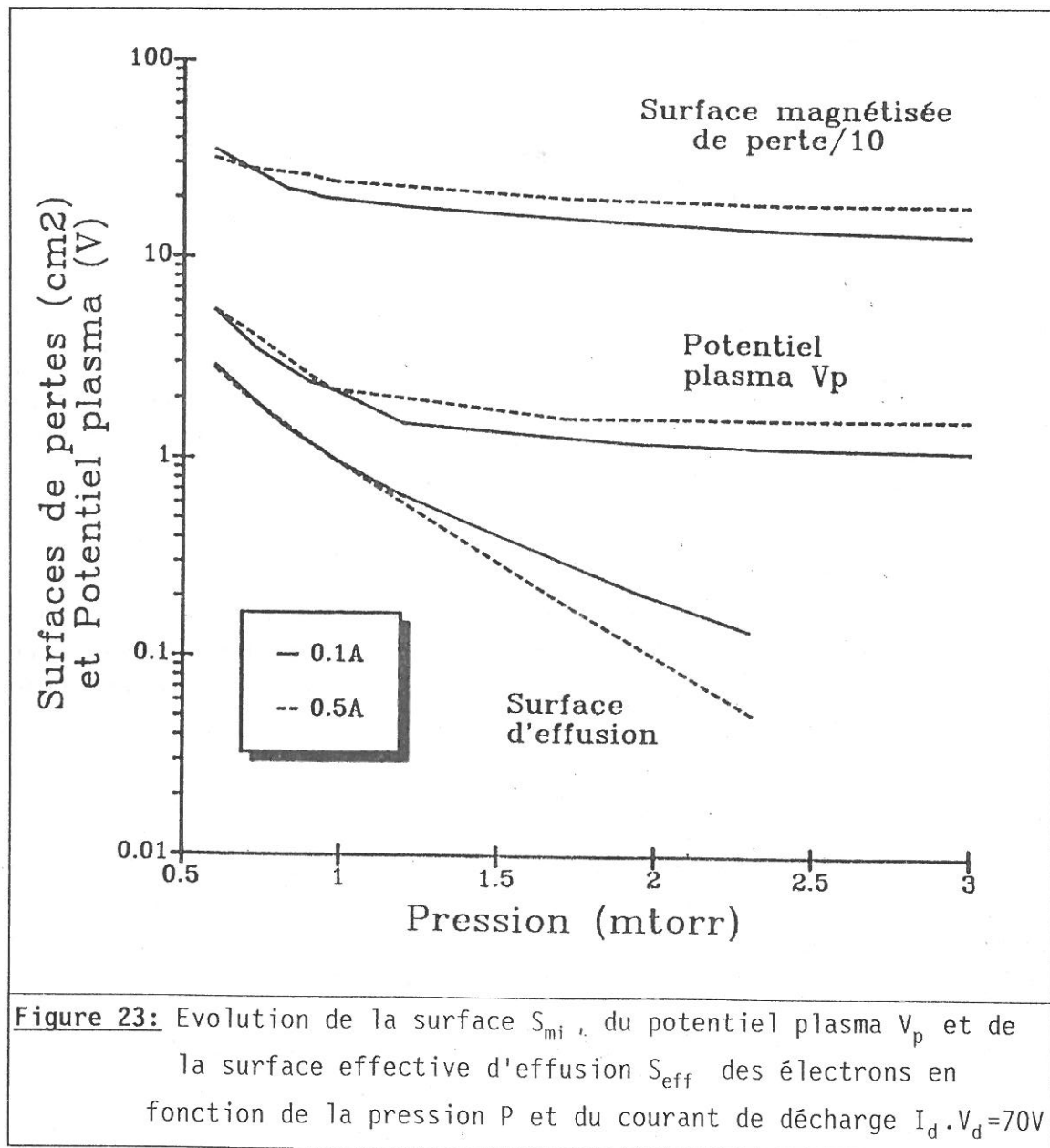
Il s'est avéré que la surface effective de perte ionique sur les parois magnétisées (S_{mi}) influe essentiellement sur la densité des ions, alors que le potentiel plasma et la surface d'effusion agissent essentiellement sur la densité électronique.

Pour la détermination de ces paramètres en fonction des caractéristiques de la décharge (courant, tension et pression), nous avons utilisé les résultats des expériences de sonde. Nous avons ainsi une valeur de départ pour le potentiel plasma. Les critères qui nous permettent d'obtenir un résultat fiable sont la neutralité électronique $n_e = n_i$ et l'égalité entre le courant cathodique injecté qui est parfaitement connu de l'expérimentateur et le courant anodique calculé par le modèle. Nous avons ainsi déterminé des "abaques" données sur la **figure 23** représentant l'évolution en fonction de la pression et du courant de décharge de la surface S_{mi} , du potentiel plasma V_p et de la surface effective d'effusion S_{eff} .

On retrouve, et cela se voit sur cette figure, une évolution classique pour le potentiel plasma, trouvée expérimentalement par Hopkins [28], à savoir que le potentiel plasma pour une pression donnée supérieure à 1 mtorr croît avec le courant de décharge.

On remarque que nous pouvons négliger la surface d'effusion des électrons pour toute pression supérieure à 2.3 mtorr. Cela est dû au fait que le libre parcours moyen pour les électrons de basse énergie diminue quand la pression augmente. La section efficace d'excitation rotationnelle joue un rôle important à basse énergie sur le libre parcours moyen ainsi que nous l'avons vu au chapitre II. Ceci nous permet de dire que l'excitation rotationnelle limite la diffusion des électrons de basse énergie.

Pour l'évolution de la surface de perte S_{mi} , l'interprétation est plus difficile. Formellement, la diffusion des ions



perpendiculairement au champ magnétique B est régie par l'équation de diffusion suivante:

$$n_i \vec{v}_d = D_{\perp} \vec{\nabla} n_i \quad (\text{III.41})$$

Dans cette équation le premier membre représente le flux d'ions transversalement à $\vec{B}$, avec n_i la densité des ions et $\vec{v}_d$ la vitesse de diffusion, $D_{\perp}$ le coefficient de diffusion et $\vec{\nabla} n_i$ le gradient de densité.

Shkarofsky et al. [30] ont démontré que:

$$D_{\perp} = \frac{v_d^2 \nu}{\nu^2 + \omega_b^2} \quad (\text{III.42})$$

où ν est la fréquence collision et ω_b la fréquence cyclotronique ionique.

N'ayant pas de données sur le gradient de densité des ions, nous ne pouvons pas calculer le flux, mais nous pouvons dire *qualitativement* que l'on observe un comportement pour le terme de perte des ions par diffusion au travers des surfaces magnétisées en accord avec la formule (III.42) et pour laquelle ν serait de l'ordre ou supérieure à ω_b .

CONCLUSION

Ce chapitre de modélisation a permis d'estimer l'ordre de grandeur et l'évolution de la FDEE, des densités ainsi que d'autres termes mis en jeu dans la cinétique du plasma, en fonction des paramètres macroscopiques de l'expérience (pression, courant de décharge...).

Les résultats obtenus permettent de prévoir l'évolution des différentes espèces présentes dans la décharge lorsque l'on agit sur les différents paramètres. Pour les conditions étudiées, les résultats montrent que parmi les espèces H , H^+ , H_2^+ et H_3^+ , ce sont les atomes H qui sont toujours dominants. Nous avons également montré que, dans la mesure où ce sont les atomes qui sont actifs pour le traitement de GaAs, nous aurions eu intérêt à travailler à une tension de décharge de l'ordre de 25 à 30V. Nous verrons au chapitre suivant que les résultats nous ont grandement aidé à l'interprétation des résultats expérimentaux et qu'ils nous ont permis de corroborer les résultats des expériences de sonde.

Le modèle a été amélioré par rapport au modèle précédent [7]. Il intègre parfaitement le couplage entre le calcul de la FDEE et celui de la cinétique des espèces du plasma. Il nous permet maintenant de rendre compte de manière satisfaisante du comportement particulier de la décharge en régime de basse pression ($p < 1$ mtorr) pour lequel des effets supplémentaires de diffusion des particules chargées (ions, électrons) doivent être pris en compte. Ces effets s'avèrent importants pour la détermination des densités électronique et ionique et du potentiel plasma dans le domaine de pression en général utilisé dans le traitement de surface étudié ici.

CHAPITRE IV

IV. LE PLASMA D'HYDROGENE EN VOLUME.

En parallèle à la modélisation du plasma, nous avons réalisé des études expérimentales du plasma multipolaire d'hydrogène en volume. Les différents paragraphes de ce chapitre donneront les résultats de ces études et leurs comparaisons avec les calculs théoriques du chapitre précédent.

Ces résultats ont été obtenus grâce aux techniques suivantes:

- La spectroscopie d'émission.
- Les techniques de sonde.

IV.1. SPECTROSCOPIE D'EMISSION.

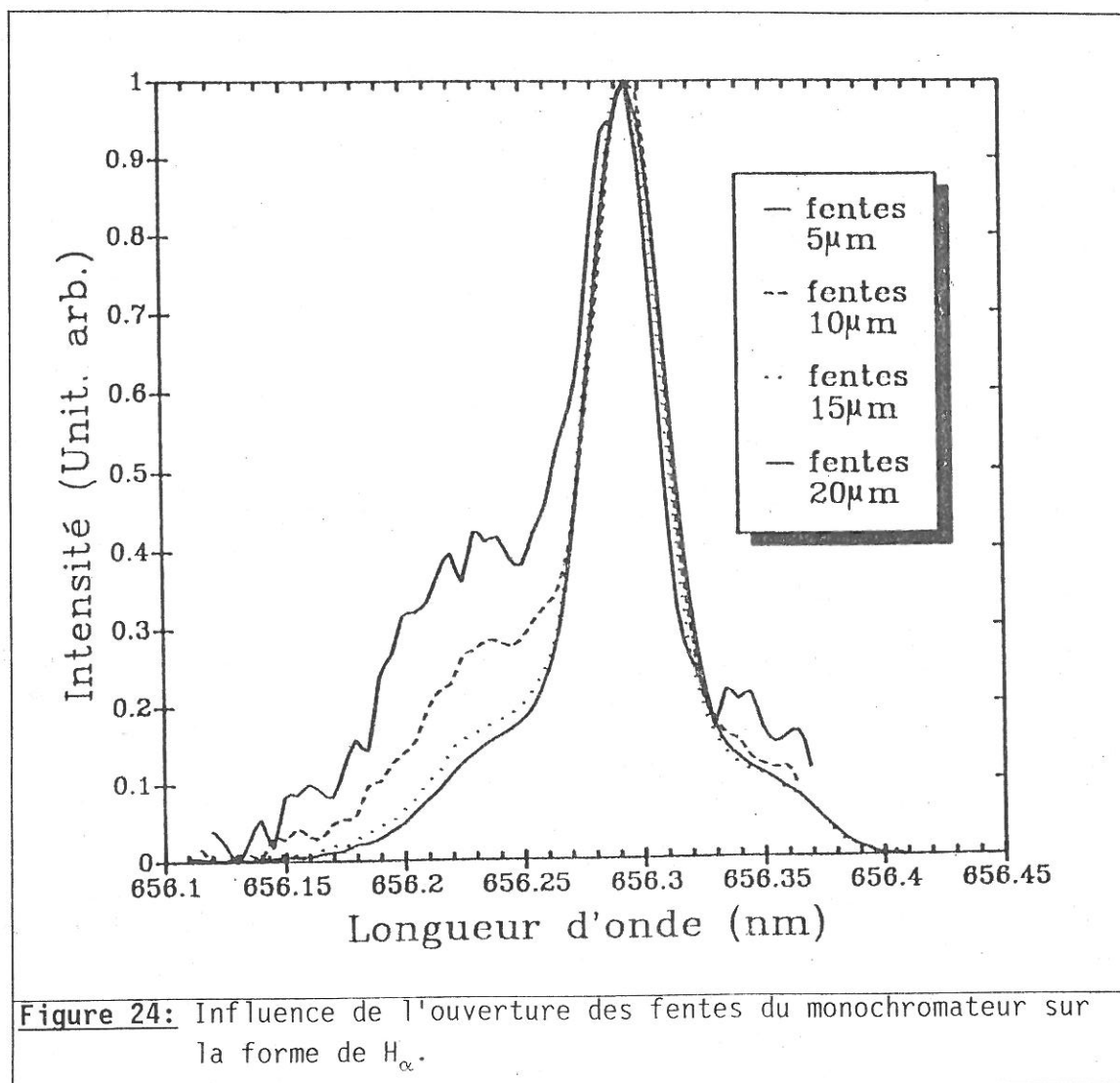
IV.1.1. Les outils expérimentaux.

L'étude est faite en volume, c'est-à-dire que le plasma (supposé homogène dans toute l'enceinte à plasma) peut être étudié directement sans utiliser de système optique de focalisation. Le monochromateur utilisé est donc apposé directement à un des hublots du bâti.

Le monochromateur est un Jobin-Yvon Haute Résolution 640cm de focale. Le réseau dispersif est un réseau plan gravé à 1200 traits par millimètre, son angle de blaze vaut $17^{\circ}27'$, c'est-à-dire que le maximum de sensibilité du réseau se situe à 500nm. Les fentes sont réglables en continu de 0 à 3 mm en largeur et par pas de 0 à 20 mm en hauteur. La résolution théorique de ce spectromètre est inférieure à 0.02 nm à 500 nm avec une largeur de fentes de 10 μ m et une hauteur de 2mm.

Une étude expérimentale de la résolution réelle du monochromateur a été faite pour une largeur de fente de 5 μ m à 0.1mm sur une raie fine de l'hélium. Le résultat nous donne une résolution du monochromateur de 0.022 nm avec une largeur des fentes de 20 μ m. Une largeur à mi-hauteur bien plus petite peut être obtenue avec des fentes moins ouvertes, mais une déformation sensible des profils de raies

apparaît alors. La **figure 24** ci-dessous montre cette évolution en fonction de l'ouverture des fentes pour la raie de la série de Balmer de l'hydrogène H_{α} . Cette raie d'émission devrait être parfaitement symétrique. On voit ainsi qu'il faut trouver un compromis entre une bonne résolution et une déformation la moins importante. Il faudra, bien entendu, tenir compte de cette déformation lors des études réalisées avec des fentes fines ce qui est le cas des études relatives aux profils des raies de Balmer de l'hydrogène atomique.



Le signal est recueilli par un PhotoMultiplicateur Hamamatsu R928S, relié à une carte d'acquisition de spectres. J'ai écrit un programme qui permet de piloter le monochromateur via la carte d'acquisition, de numériser les spectres et de les enregistrer sur un microordinateur IBM/PC ou compatible. Ce programme permet d'accumuler le signal entre 0.01 et 64 secondes avec un pas en longueur d'onde au moins

égal à 0.001nm. Les spectres obtenus sont ensuite traités sur microordinateur ou ordinateur (dans le cas de déconvolution par exemple). Le programme qui pilote la carte d'acquisition est donné en annexe 1.

Cette acquisition numérique des spectres d'émission aide grandement au travail d'exploitation des résultats et permet d'obtenir des courbes beaucoup plus précises et plus fiables qu'avec un système plus classique (cf. les spectres de déconvolution donnés plus loin dans ce chapitre).

IV.1.2. Le spectre moléculaire du plasma multipolaire d'hydrogène.

J'ai réalisé une analyse complète du spectre du plasma multipolaire d'hydrogène de 200 à 900nm. Grâce à la numérisation ce spectre nous sert de référence (notamment pour les spectres contenant de l'arsine en plus de l'hydrogène, spectres dont je parlerais au chapitre V). La courbe est représentée en grande partie sur la quadruple **figure 25**. Les conditions expérimentales de la prise des spectres sont les suivantes: $I_d=0.3A$, $V_d=75V$, $P=10^{-2}$ mBar, fentes $60\mu m$, un point tous les 0.025nm, temps d'accumulation par point de 0.5s, tension de PM de 950V. Le spectre total représente la somme de 197 600 points dont 192 000 sont représentés sur la **figure 25**.

La première constatation est le nombre impressionnant de raies d'émission de l'hydrogène moléculaire. L'identification des émissions est de ce fait difficile; il faut ajouter que, dans le cas de l'hydrogène, le chevauchement des séries rotationnelles et vibrationnelles rend la tâche encore plus complexe.

Le deuxième point est l'intensité très importante de quelques raies. Il s'agit des raies de l'hydrogène atomique de la série de Balmer (H_α , H_β , H_γ etc...). Les inserts de la **figure 25** montre l'intensité réelle de ces raies qui sont écrêtées sur le spectre total.

Le troisième point est le fond continu du spectre. Il représente l'émission du filament de tungstène porté au blanc. Nous pourrions en théorie en déduire la température du filament, mais la non-linéarité de la sensibilité du système optique nous empêche de réaliser tout calcul en ce sens.

La première étape consiste à identifier les raies d'émission moléculaires du spectre de la **figure 25**. Après une recherche bibliographique, je me suis rendu compte qu'il était nécessaire, pour

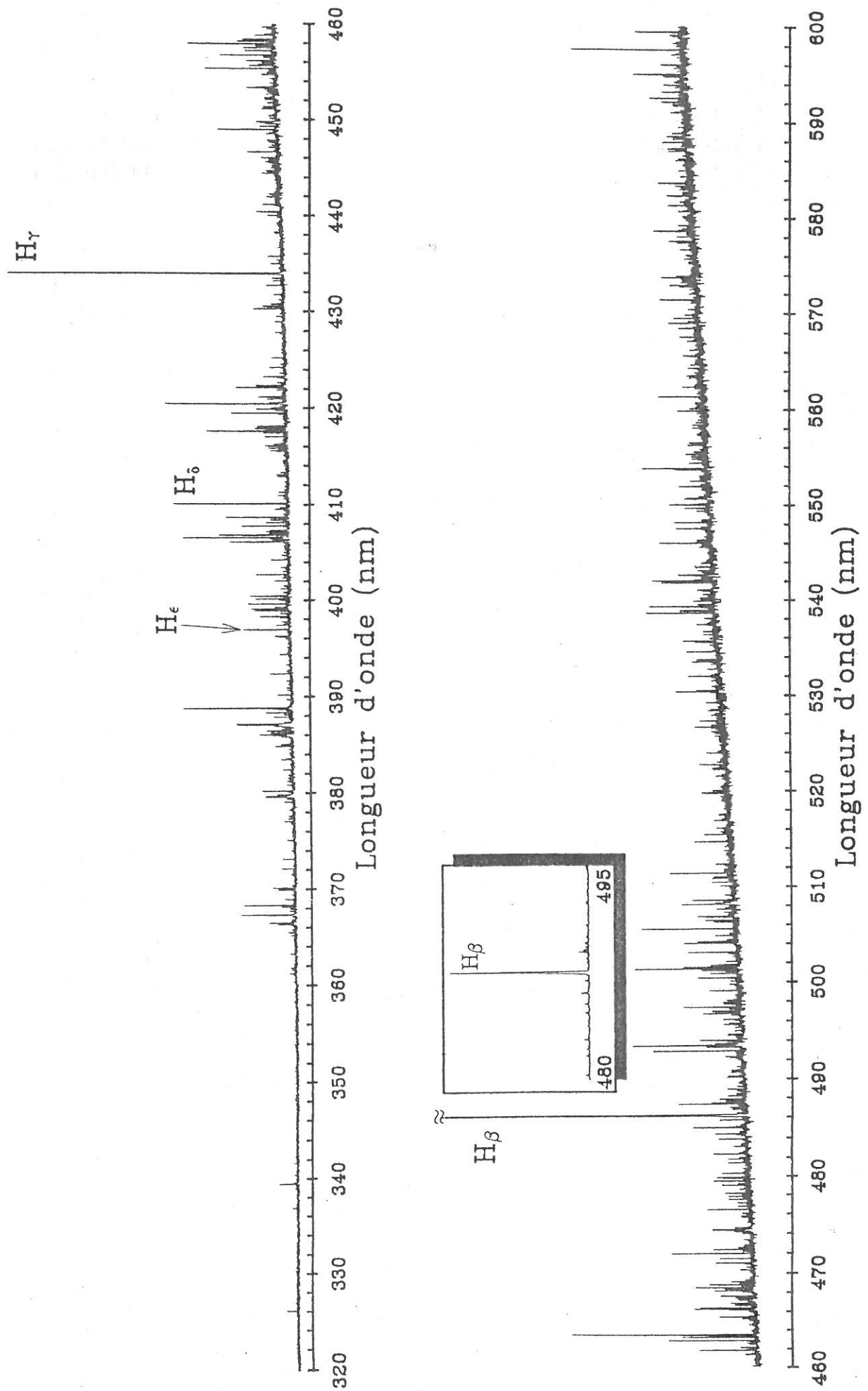


Figure 25: Spectre de l'hydrogène dans l'intervalle 320-600nm.

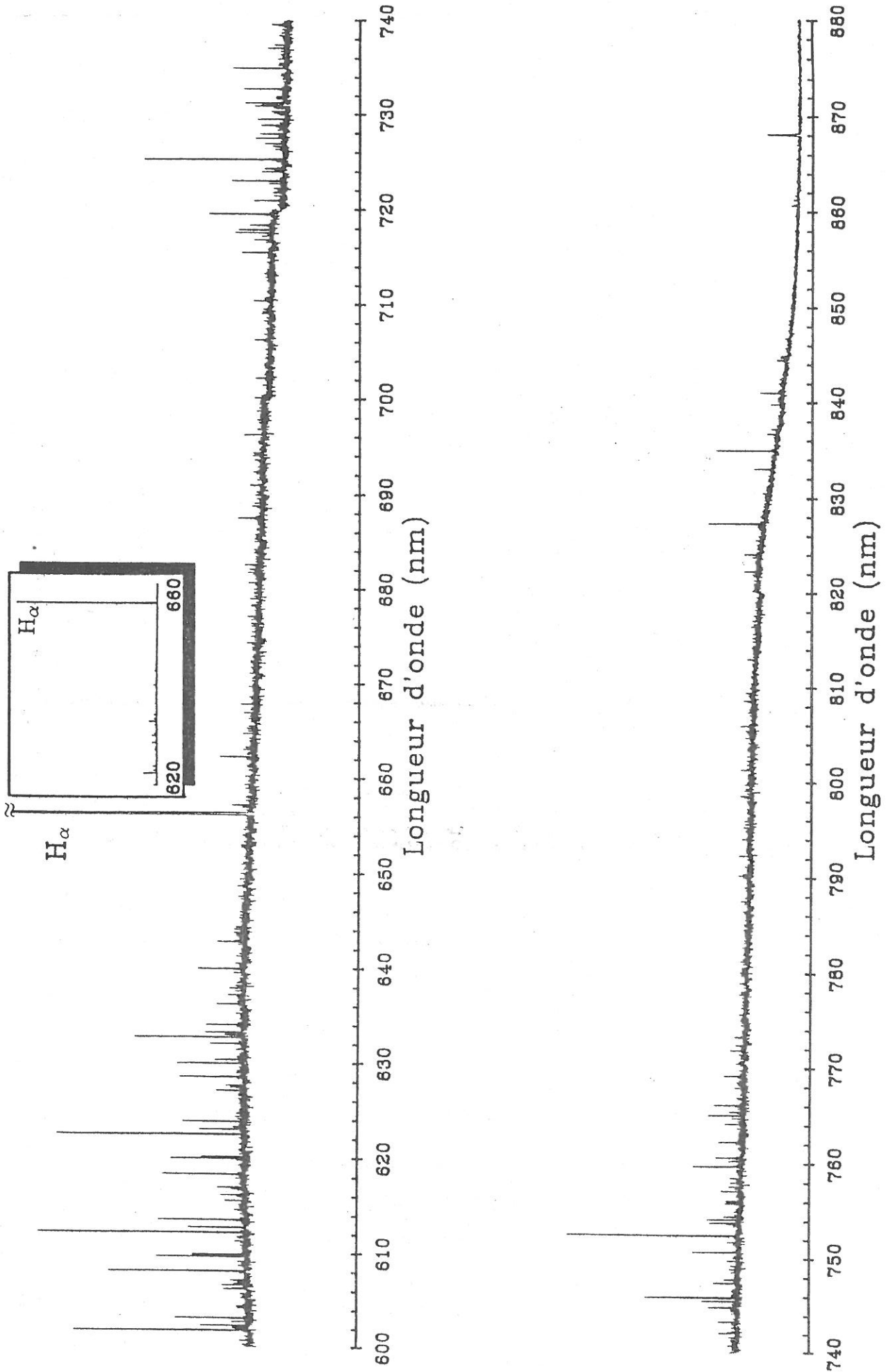


Figure 25: Spectre de l'hydrogène dans l'intervalle 600-880nm.

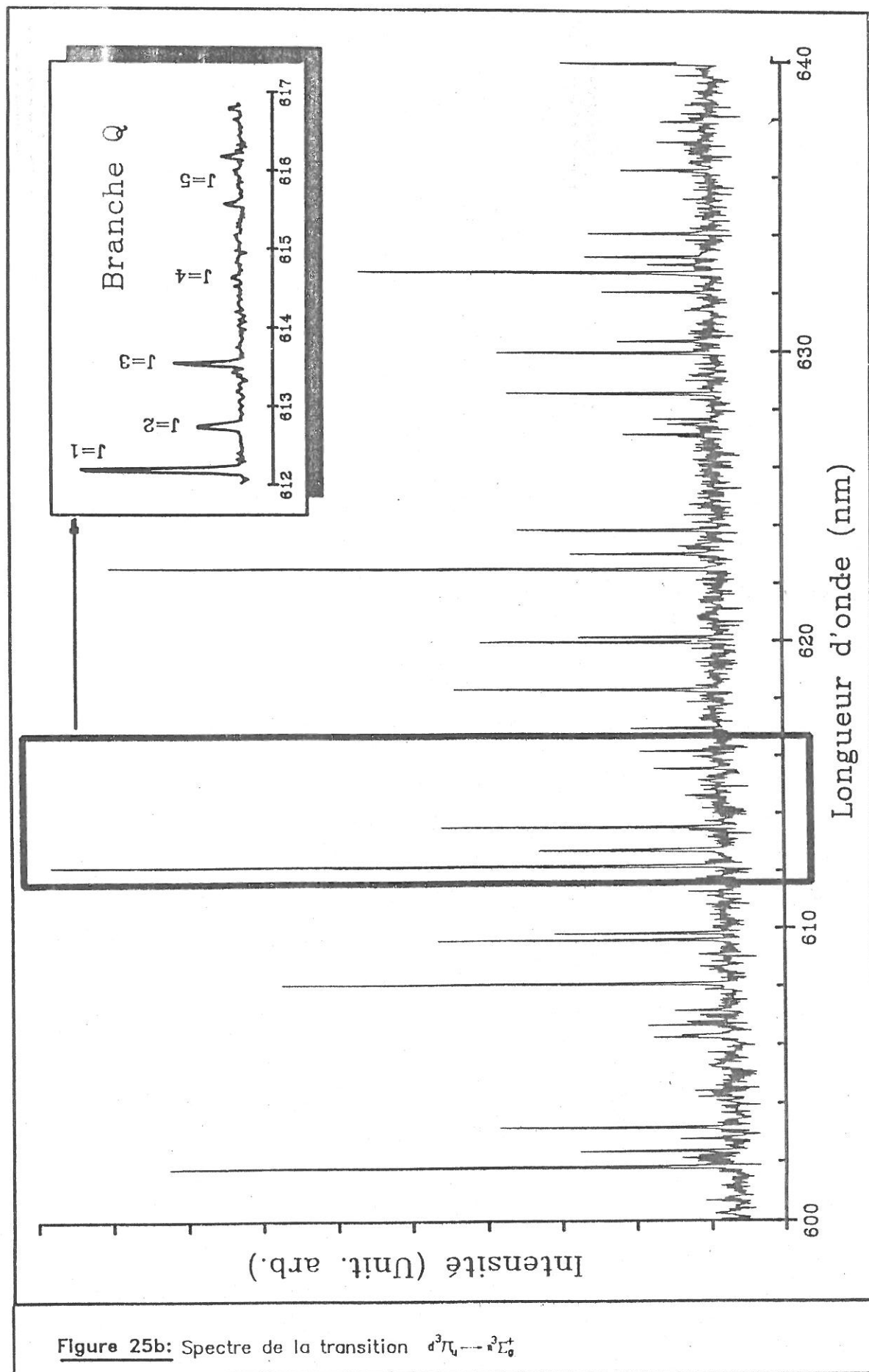


Figure 25b: Spectre de la transition $d^3T_g \rightarrow a^3E_g$

cette identification, de faire un programme calculant les longueurs d'onde des raies d'émission ro-vibrationnelles du plasma.

Les bandes identifiées sont celles dites de Fulcher; elles correspondent à la transition électronique $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ dont les bandes sont relativement faciles à identifier car elles se situent dans l'intervalle 580-650nm où elles sont isolées. Je donne **figure 25b** le spectre correspondant. Les **figures 26** et **27** donnent quelques courbes de potentiel pour H_2 et H_2^+ . J'ai surligné les courbes correspondant aux états de la transition étudiée.

La base théorique du programme développé est la suivante [32,33]:

L'énergie totale d'un état d'une molécule diatomique est donnée par la relation:

$$T = T_e + G + F \quad (\text{IV.1})$$

où, T_e est l'énergie électronique, G l'énergie de vibration et F l'énergie de rotation. Les effets de spin seront négligés. G est donné par la relation:

$$G = w_e(v + \frac{1}{2}) - x_e w_e (v + \frac{1}{2})^2 + y_e w_e (v + \frac{1}{2})^3 + \dots \quad (\text{IV.2})$$

où,

v est le nombre quantique de vibration,
 w_e la constante de vibration de l'oscillateur harmonique,
 $x_e w_e$ la première correction anharmonique, et
 $y_e w_e$ la deuxième correction anharmonique.

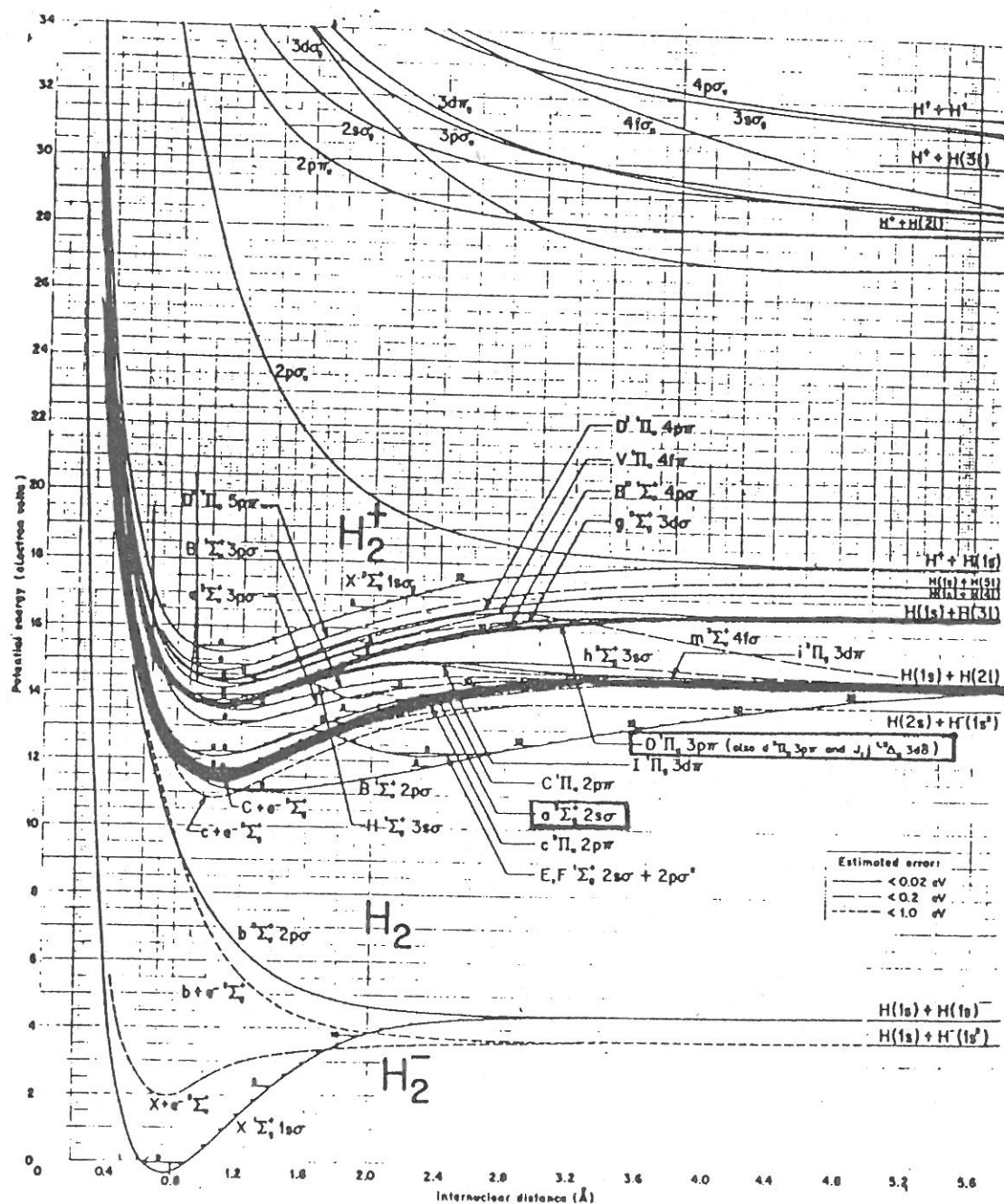
L'énergie de rotation F est donnée par:

$$F = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + H_v J^3(J + 1)^3 + \dots \quad (\text{IV.3})$$

où,

J est le nombre quantique de rotation,
 B_v est la constante de rotation du rotateur rigide,
 D_v est la première correction anharmonique, et
 H_v est la correction anharmonique à l'ordre deux.

On pourra se reporter pour l'établissement quantique de ces équations à la référence [33] complément AIV page 510, CVI page 720 et FVII page 867.



Il faut de plus tenir compte des corrections du rotateur non rigide. Ces corrections agissant sur B_v et D_v sont données par:

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2 + \dots \quad (\text{IV.4})$$

$$D_v = D_e + \beta_e(v + \frac{1}{2})^2 + \dots \quad (\text{IV.5})$$

où,

$B_e = \frac{h^2}{2\mu r_e^2}$, avec μ masse réduite de la molécule diatomique, r_e distance internucléaire, α_e et β_e les corrections anharmoniques d'ordre 1, et γ_e la correction anharmonique d'ordre deux.

Les règles de sélection pour une transition entre deux états sont:

$$J - J' = 0, \pm 1 \quad (\text{IV.6})$$

$$J + J' \neq 0 \quad (\text{IV.7})$$

La deuxième règle apparaît en tenant compte du "*symmetric top*" (toupie symétrique): Le moment d'inertie de la molécule autour de son axe internucléaire n'étant pas nul, entraîne la règle de sélection (IV.7). Il est important de noter que les corrections en énergie qu'induit ce moment d'inertie sont négligeables.

Utilisant les équations (IV.1) à (IV.5) ci-dessus, nous pouvons calculer l'énergie que libère une transition entre un état 1 d'énergie T_1 et un état 2 d'énergie T_2 respectant les règles de transition énoncées ci-dessus:

$$T_1 - T_2 = (T_{e1} - T_{e2}) + (G_1 - G_2) + (F_1 - F_2) \quad (\text{IV.8})$$

En développant cette équation tout en négligeant les effets d'ordre 2 et d'ordre supérieur et en négligeant D_v nous obtenons:

$$\begin{aligned} T_1 - T_2 &= (T_{e1} - T_{e2}) + w_{e1}(v_1 + \frac{1}{2}) - w_{e2}(v_2 + \frac{1}{2}) \\ &\quad - x_{e1}w_{e1}(v_1 + \frac{1}{2})^2 + x_{e2}w_{e2}(v_2 + \frac{1}{2})^2 \\ &\quad + B_{e1} J_1(J_1 + 1) - B_{e2} J_2(J_2 + 1) \\ &\quad - \alpha_{e1}(v_1 + \frac{1}{2})J_1(J_1 + 1) + \alpha_{e2}(v_2 + \frac{1}{2})J_2(J_2 + 1) \\ &= h\nu_{12} \end{aligned} \quad (\text{IV.9})$$

Un problème de référence d'énergie pour les constante d'énergie

Te est apparu pour tenter d'identifier des émissions du spectre de la **figure 25**. Ce problème n'a pu être levé que pour la transition d $^3\Pi_u \rightarrow a\ ^3\Sigma_g^+$ en prenant les constantes de Herzberg [32].

Il faut bien sûr tenir compte des facteurs de Franck-Condon pour prévoir l'intensité d'une transition. Dans notre cas, ils sont obtenus grâce au travail de S.N.Suchard et J.E.Melzer [34]. Pour $v-v'=0$ et $v < 5$ les facteurs de Franck-Condon sont supérieures à 0.45, c'est-à-dire que les transitions sont observables expérimentalement. On obtient une très bonne concordance entre les valeurs expérimentales des longueurs d'onde des transitions détectées et les valeurs théoriques prédites par mon programme. Ces valeurs théoriques sont reportées dans les tableaux a, b, et c suivants. Je noterais que cet accord calcul-expérience permet de douter des valeurs de Suchard et Melzer (ref. [34]). En effet, les longueurs d'onde de la transition d $^3\Pi_u \rightarrow a\ ^3\Sigma_g^+$ observées expérimentalements et que j'ai calculées sont très éloignées de celles indiquées par Suchard et Melzer.

J'ai donc obtenu l'identification des transitions ro-vibrationnelles d $^3\Pi_u \rightarrow a\ ^3\Sigma_g^+$ entre 593.7nm et 640.3nm pour les branches Q, P et R.

On peut déduire la température rotationnelle de l'intensité des émissions [32]. L'intensité d'une raie d'émission dépend non seulement de la probabilité de transition et de la fréquence, mais aussi du nombre de molécules dans l'état initial:

$$I_{\text{emis.}}^{n \rightarrow m} = N_n A_{nm} h c \sigma_{nm} \quad (\text{IV.9})$$

où N_n représente le nombre de particules dans l'état initial n , $hc\sigma_{nm}$ est l'énergie de chaque quantum de lumière de nombre d'onde σ_{nm} , et A_{nm} est le coefficient d'Einstein de probabilité de transition en émission spontanée ($A_{nm} \propto \sigma_{nm}^3 (R^{nm})^2$), R^{nm} étant l'élément de matrice du moment dipolaire de la transition considérée.

La connaissance du nombre de particules N_n est nécessaire pour la prédiction des intensités. Si l'on suppose que nous sommes en équilibre thermique, nous aurons:

Vibration: Le nombre dN_E^V de molécules ayant une énergie de vibration comprise entre E et $E+dE$ obéit à la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann:

$$dN_E^V \propto e^{-E/kT} dE \quad (\text{IV.11})$$

ou k est la constante de Boltzmann et T la température. L'énergie de vibration est quantifiée (cf. (IV.2)). L'intensité en émission est donc de la forme:

$$I_{em.}^{n \rightarrow m} \propto f \nu_{nm}^4 e^{-((w_e(v + \frac{1}{2}) - x_e w_e (v + \frac{1}{2})^2)hc/kT)} \quad (\text{IV.12})$$

où f est la force d'oscillateur de la transition.

Rotation: La distribution thermique des niveaux de rotation n'est pas donnée simplement par le facteur de Boltzmann $e^{-E/kT}$. Il faut aussi tenir compte de la dégénérescence de chaque niveau J . Chacun de ces niveaux est dégénéré $(2J + 1)$ fois.

Le nombre N_J de molécules dans le niveau rotationnel J d'un niveau vibrationnel est donc proportionnel à:

$$(2J + 1) e^{-F(J) hc/kT} \quad (\text{IV.13})$$

Nous aurons donc pour tous les cas où le rotateur rigide est nul $\Lambda=0$ (c'est-à-dire pour la plupart des cas):

$$N_J \propto (2J + 1) e^{-B J(J + 1) hc/kT} \quad (\text{IV.14})$$

On peut calculer que le maximum de cette fonction se situe à:

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2Bhc}} - \frac{1}{2} = 0.5896 \sqrt{\frac{T}{B}} - \frac{1}{2} \quad (\text{IV.15})$$

T étant donné en Kelvin et B en cm^{-1} .

Pour la transition $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$, et à $T=300\text{K}$ le calcul nous donne pour le niveau $J_{\max.}$ contenant le plus de particules:

	300 K	
$d^3\Pi_u$	$J_{\max.} = 1.35$	(soit physiquement $J_{\max.} = 1$)
$a^3\Sigma_g^+$	$J_{\max.} = 1.24$	

La variation d'intensité des raies en fonction de J dans une bande ro-vibrationnelle est donnée essentiellement par la distribution thermique des niveaux rotationnels. Il faut néanmoins tenir compte des dépendance en J , $(J-J')$ et du "symmetric top" (toupie symétrique).

L'intensité d'une émission s'exprime alors par la formule:

$$I = C S_J e^{-B J(J+1) hc/kT} \quad (\text{IV.16})$$

où C est une constante et S_J est donné par les formules de Hönl-London. Ici, comme nous avons $\Lambda' - \Lambda = +1$ et $\Lambda = 1$ nous avons:

$$\begin{aligned} S_J^R &= \frac{J+1}{4} \\ S_J^Q &= \frac{2J+1}{4} \\ S_J^P &= \frac{J}{4} \end{aligned} \quad (\text{IV.17})$$

J est le nombre quantique du niveau de départ.

Il nous suffit donc de mesurer expérimentalement les intensités et, connaissant les valeurs de J et donc de S_J pour les branches P, Q et R, nous pouvons en déduire la température rotationnelle sur une branche par ajustement linéaire en coordonnées semi-logarithmique. C'est-à-dire que la courbe I/S_J en fonction de $J(J+1)$ doit être une droite en coordonnées semi-logarithmique dont la pente est inversement proportionnelle à T :

$$\text{pente} = \frac{Bhc}{kT}$$

Mais, si l'on observe expérimentalement les émissions (cf. **Figure 25b**), on voit une alternance d'intensité pour une même bande de rotation. Cette alternance n'est pas prévue par le formalisme exprimé ci-dessus. Ce problème s'explique par la présence d'**orthohydrogène** et de **parahydrogène** (cf. annexe 2).

Il convient de **multiplier par trois** les intensités ayant un J pair.

On peut donc calculer la température rotationnelle de l'hydrogène par la transition d $^3\Pi_u \rightarrow a \ ^3\Sigma_g^+$. Cette étude a été réalisée sur les branches P ($\Delta J = -1$), Q ($\Delta J = 0$) et R ($\Delta J = +1$). La branche Q est la plus facilement exploitable car la plus intense. La présence d'un bruit de fond important sur la branche P et surtout sur la branche R fait que je ne donnerai les températures rotationnelles que pour la branche Q.

Chaque température est donc calculée pour $v=v'=1$ (transition la plus intense) et $J=J'=1$ à 5. Les résultats sont donnés pour un calcul effectuée de $J=1$ à $J=3$ puis de $J=1$ à $J=4$ et enfin de $J=1$ à $J=5$. En effet, les raies d'émission pour $J=4$ et $J=5$ étant très faibles et presque noyées dans le bruit de fond, je préfère séparer les résultats qui peuvent être erronés.

Remarques: • Toutes les intensités sont mesurées par rapport au fond continu.

• Je suppose que la sensibilité de la chaîne de mesure ne varie pas dans l'intervalle des longueurs d'onde étudiées. Ce résultat est bien entendu faux dans l'absolu, mais la variation est suffisamment faible pour être négligée par rapport à l'estimation de valeur du fond continu.

• Ce travail étant effectué en fentes larges (minimum de $40\mu\text{m}$) et en caractéristiques du plasma constantes, les élargissements de raies sont constants et essentiellement dus à la fonction d'appareil du monochromateur. Le calcul de l'intensité des raies d'émission a donc été fait en mesurant l'intensité maximum et non en intégrant sur toute l'émission.

4.1.2.1. Température rotationnelle en fonction de la tension de décharge V_d .

Les conditions de l'expérience sont les suivantes:

■ Etude sur la branche rotationnelle Q de la transition $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$, $v=1$, $J=1$ à 5.

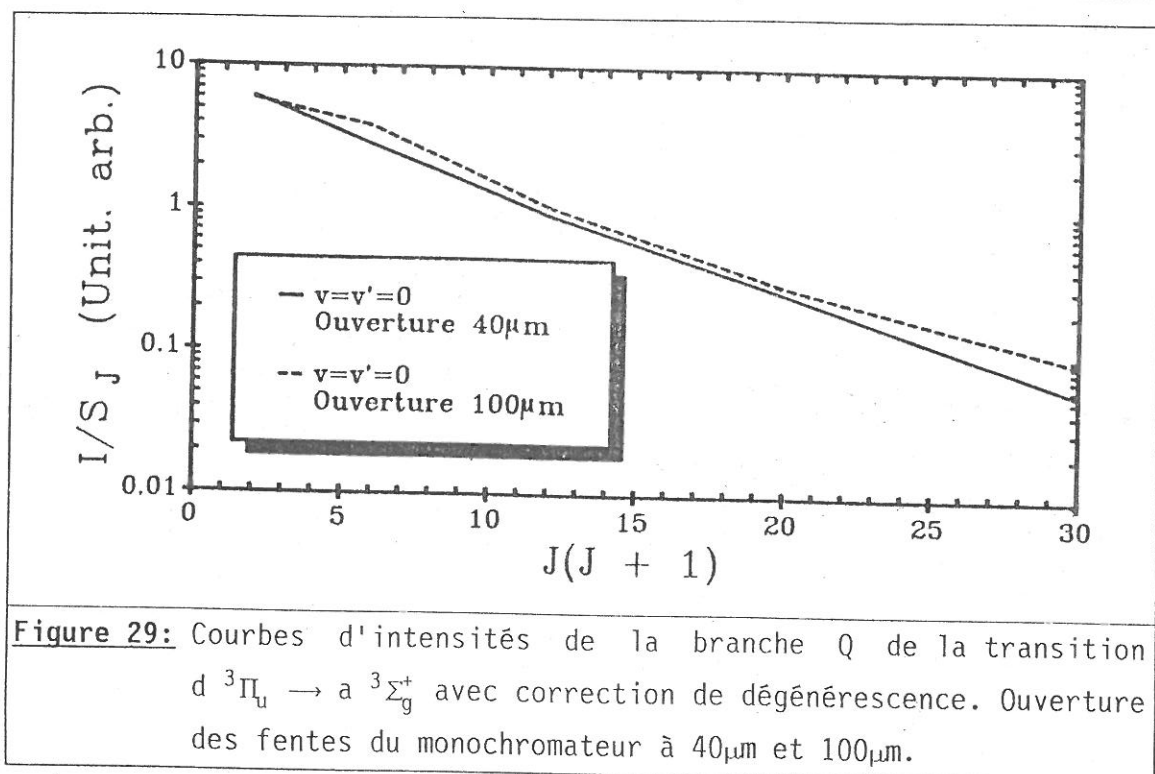
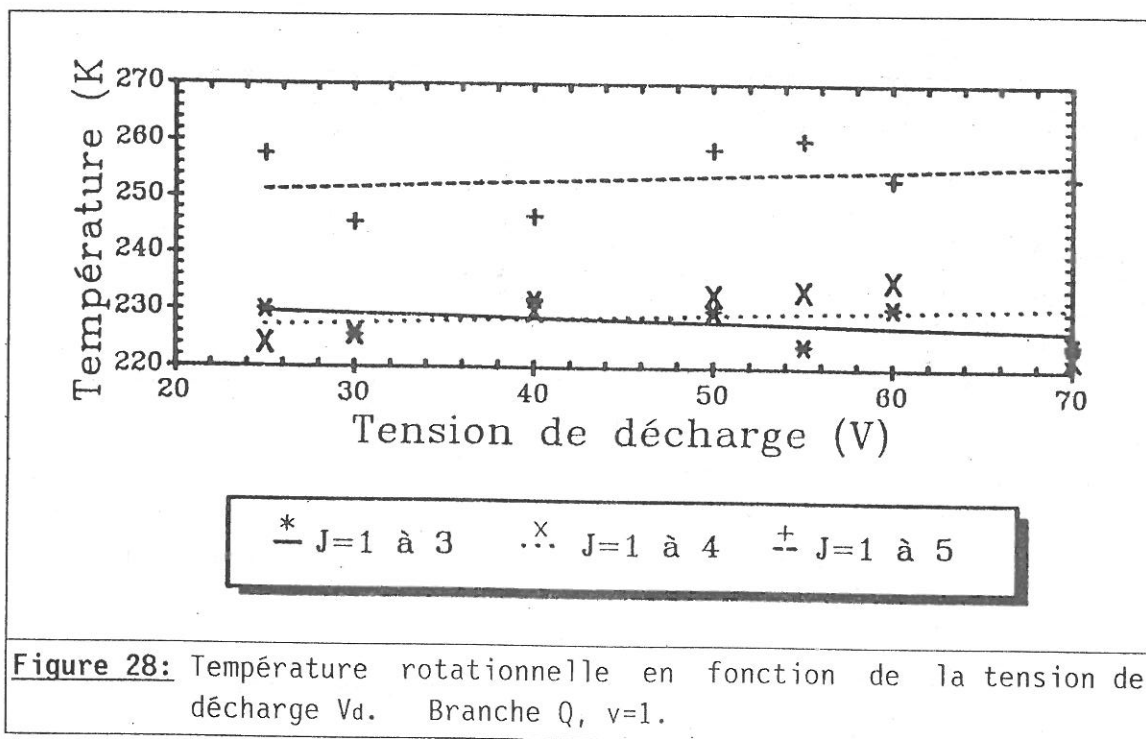
■ $I_d = 0.6 \text{ A}$

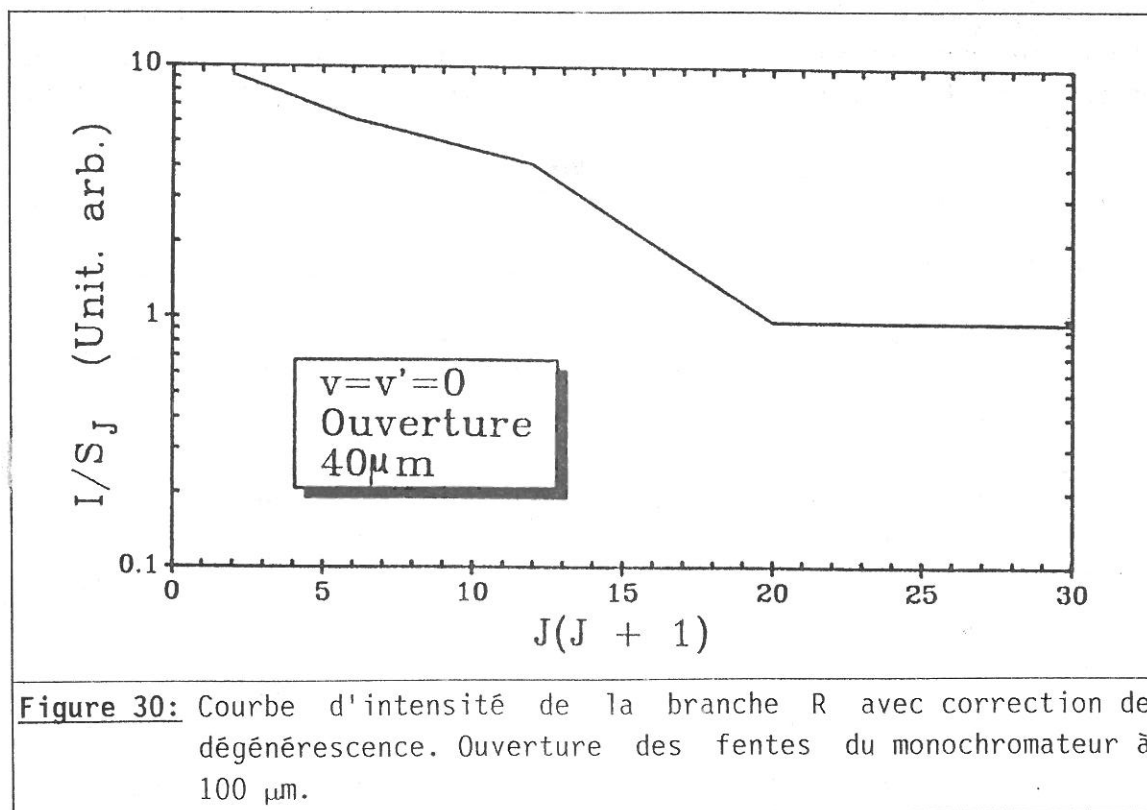
■ $P = 46.5 \text{ mtorr.}$

Les courbes résultantes sont données sur la **figure 28**.

L'importance des incertitudes est due aux faibles intensités des raies à $J=4$ et $J=5$. Des essais ont été faits pour limiter le bruit de fond en ouvrant plus les fentes du spectrographe. Je montre **figure 29** l'influence de cette ouverture à $40\mu\text{m}$ et à $100\mu\text{m}$ sur la linéarité des courbes $I/S_J = f(J(J+1))$ en coordonnées semi-logarithmique (en ayant fait les corrections de dégénérescence due au spin). La **figure 30** montre le peu de rectitude de cette courbe pour la branche R dans les

conditions les meilleures pour la branche Q (fentes à $40\mu\text{m}$). Une ouverture des fentes du monochromateur de $40\mu\text{m}$ correspond à une résolution de 0.04nm , une ouverture à $100\mu\text{m}$ correspond à une résolution de 0.12nm .





4.1.2.2. Etude en fonction du courant de décharge I_d .

La tension de décharge est stabilisée à 65V. J'ai travaillé sur la même branche que précédemment.

Ces résultats nous donne la figure 31.

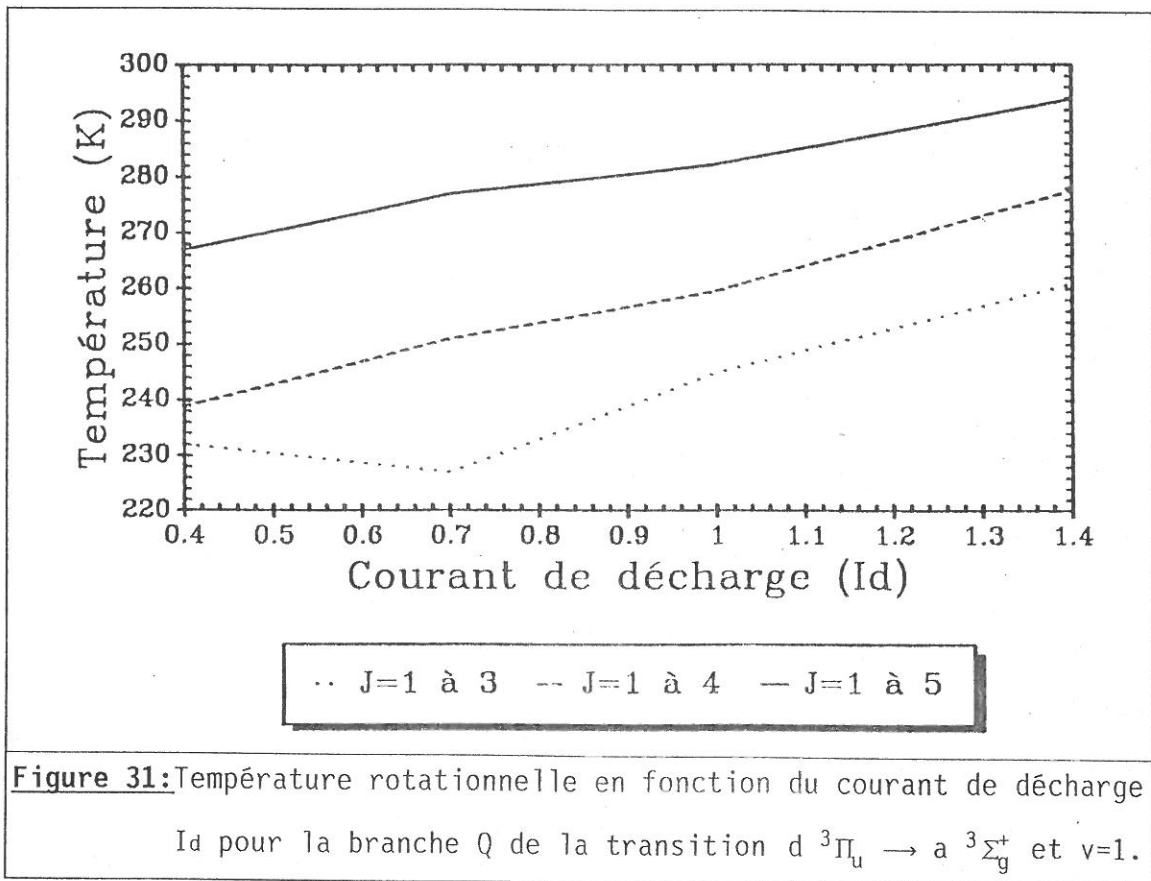
4.1.2.3. Interprétations.

Il est parfois admis que la température rotationnelle reflète la température du gaz lui-même. On peut alors s'interroger sur les faibles valeurs des températures mesurées (températures inférieures à la température ambiante). Cela semble d'autant plus étonnant que les parois du multipôle sont très chaudes au toucher.

En fait, la distribution rotationnelle n'est que le reflet, à travers les processus d'excitation électronique, de la distribution rotationnelle de la molécule dans l'état fondamental. On conçoit, dans ces conditions, que la température soit différente de la température de la molécule dans l'état fondamental.

Pour la température des parois du bâti, il faut se souvenir que le plasma contient, entre autre, des atomes d'hydrogène excités dont l'énergie cinétique peut atteindre 8eV, voir même plus. Ces atomes contribuent, avec le rayonnement du filament, à chauffer les parois bien plus que de normal.

La dépendance linéaire de la température avec le courant de décharge reflète simplement l'augmentation d'énergie injectée dans le plasma par un accroissement d'électrons injectés et une augmentation de l'énergie de rayonnement injectée par le filament en augmentant le courant I_d .

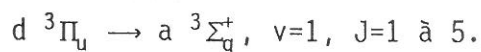


La non dépendance avec la tension de décharge indique que le paramètre tension de décharge n'a pas d'influence prépondérante sur le plasma, du moins dans l'intervalle 25-70V.

4.1.2.4. Etude en fonction de la pression.

Les conditions sont les suivantes:

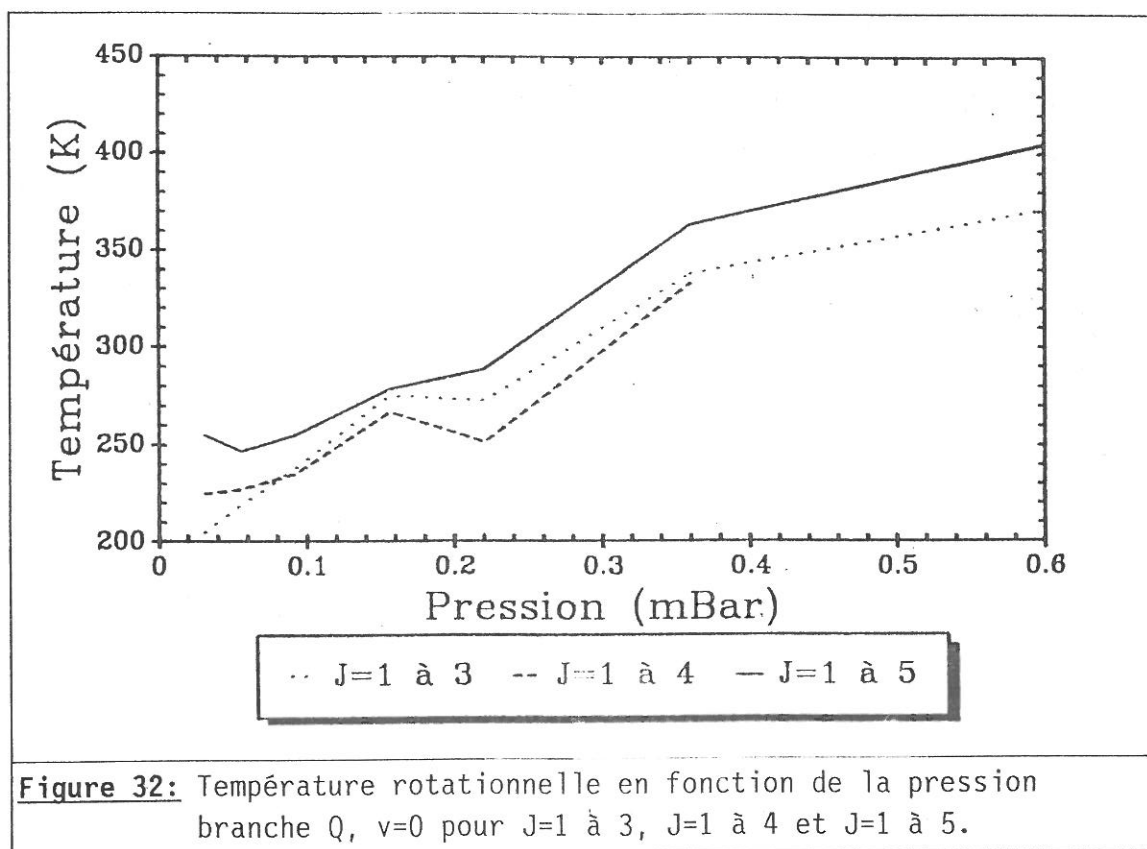
- Etude sur la branche rotationnelle Q de la transition



■ $V_d = 65V$

■ $I_d = 0.5A$

Ce qui nous donne la **figure 32** suivante:



L'augmentation de température constatée est simplement dû à une meilleure redistribution de l'énergie à "haute pression" par augmentation du nombre de chocs.

4.1.2.5. Intensités des raies moléculaires.

Nous observons expérimentalement un phénomène a priori surprenant en étudiant la température en fonction de la pression: l'intensité absolue des émissions ro-vibrationnelles décroît avec l'augmentation de la pression (cf. **figure 33**) alors que nous nous attendions à une augmentation.

Pour expliquer la **figure 33** nous devons la séparer en deux

zones: une première partie où l'on observe une décroissance des raies moléculaires de la transition $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ et une augmentation de l'intensité de la raie H_α ($P \leq 0.1\text{mBar}$), et la deuxième partie où toutes les intensités décroissent en fonction de la pression ($P \geq 0.1\text{mBar}$).

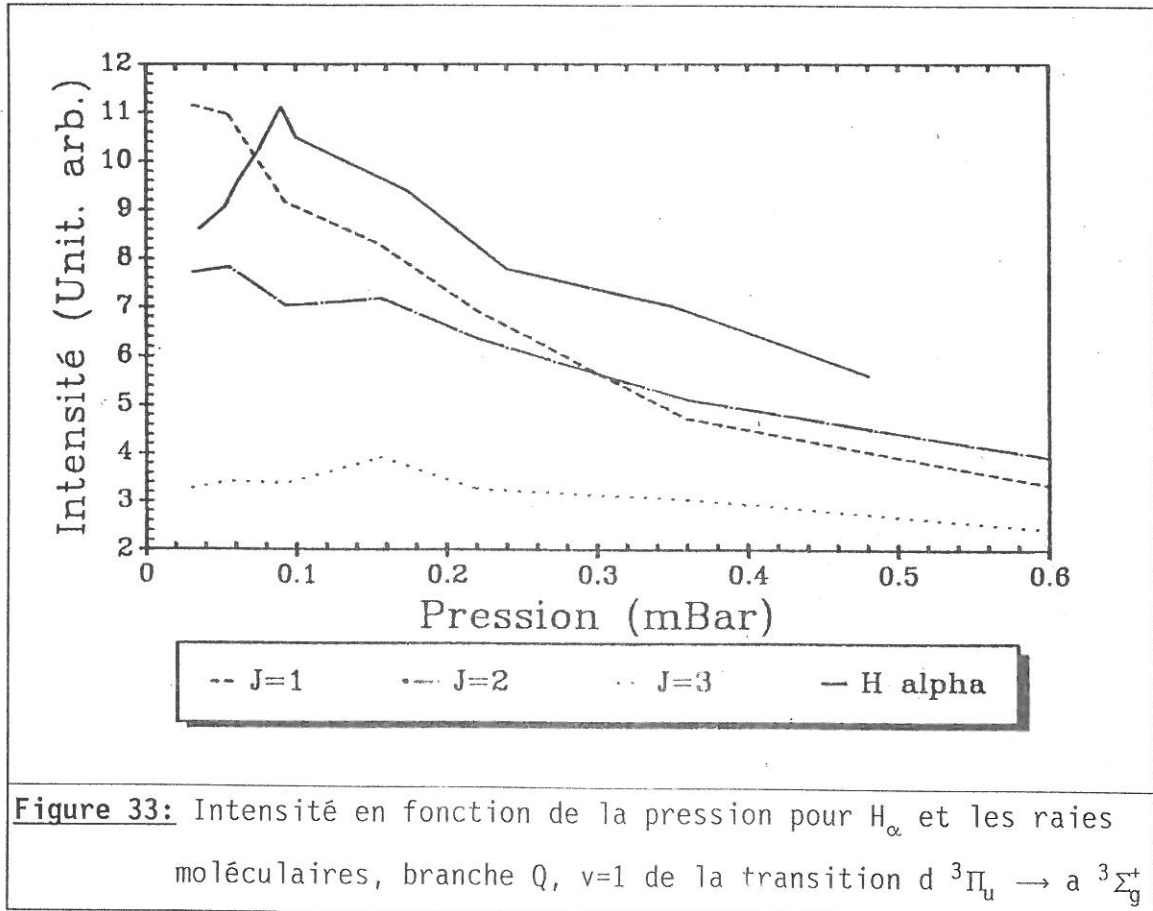


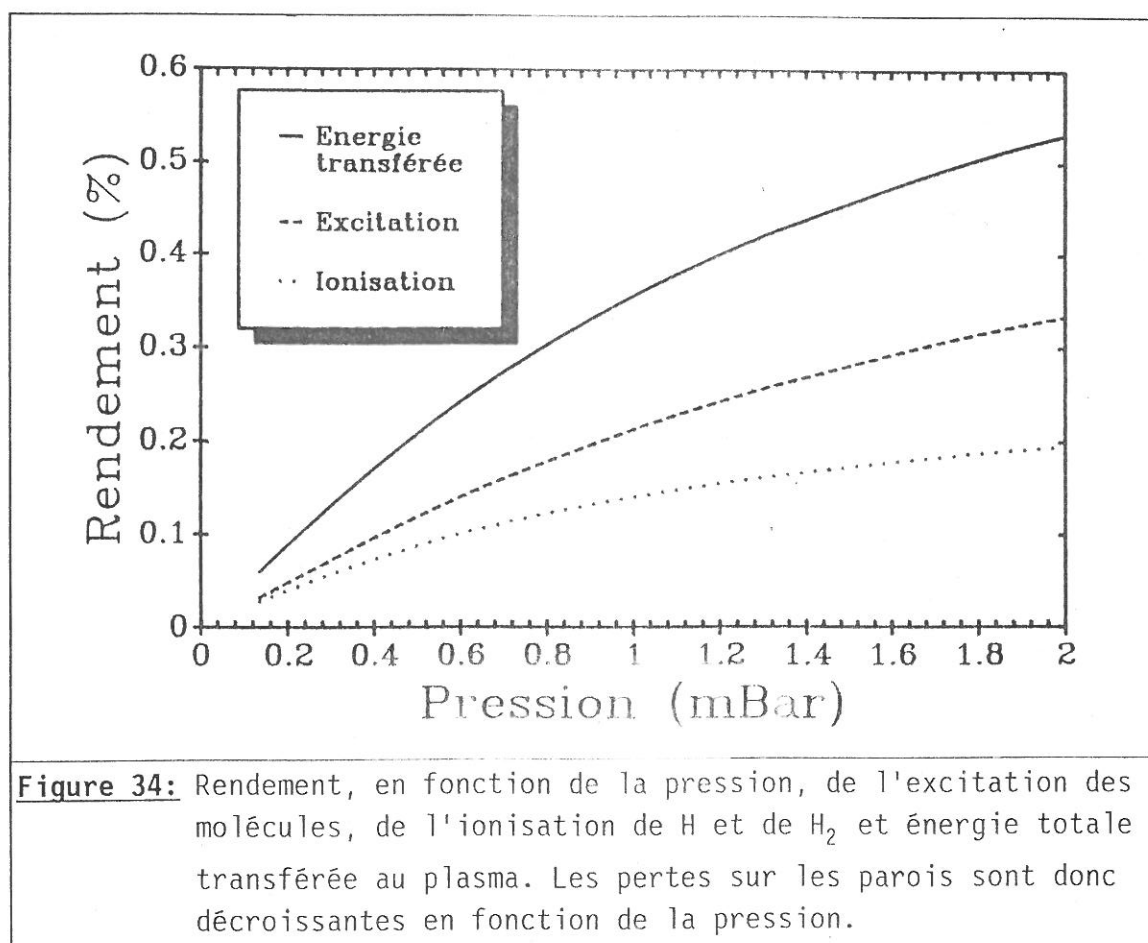
Figure 33: Intensité en fonction de la pression pour H_α et les raies moléculaires, branche Q, $v=1$ de la transition $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$

Le phénomène est simple à expliquer pour la deuxième partie de la figure. En effet, la modélisation du plasma multipolaire d'hydrogène suppose que nous sommes en présence d'un plasma uniforme, c'est-à-dire que le libre parcours moyen pour les collisions électroniques est largement supérieur aux dimensions de l'enceinte. Nous avons calculé ce libre parcours moyen pour les électrons dans le chapitre II.

Pour H_2 et à une pression de 10^{-3}mBar ce libre parcours moyen vaut 1000cm . Mais pour une pression de 0.1mBar il chute à une valeur de 10cm , comparable aux dimensions de l'enceinte. Pour des pressions supérieures à cette limite, le plasma n'est plus un plasma du type multipolaire mais un plasma de diffusion. On observe expérimentalement que le plasma se localise autour d'un espace de plus en plus réduit autour du filament de la décharge. L'intensité lumineuse alors observée provient de la diffusion des espèces excitées et décroît donc en

fonction de la pression.

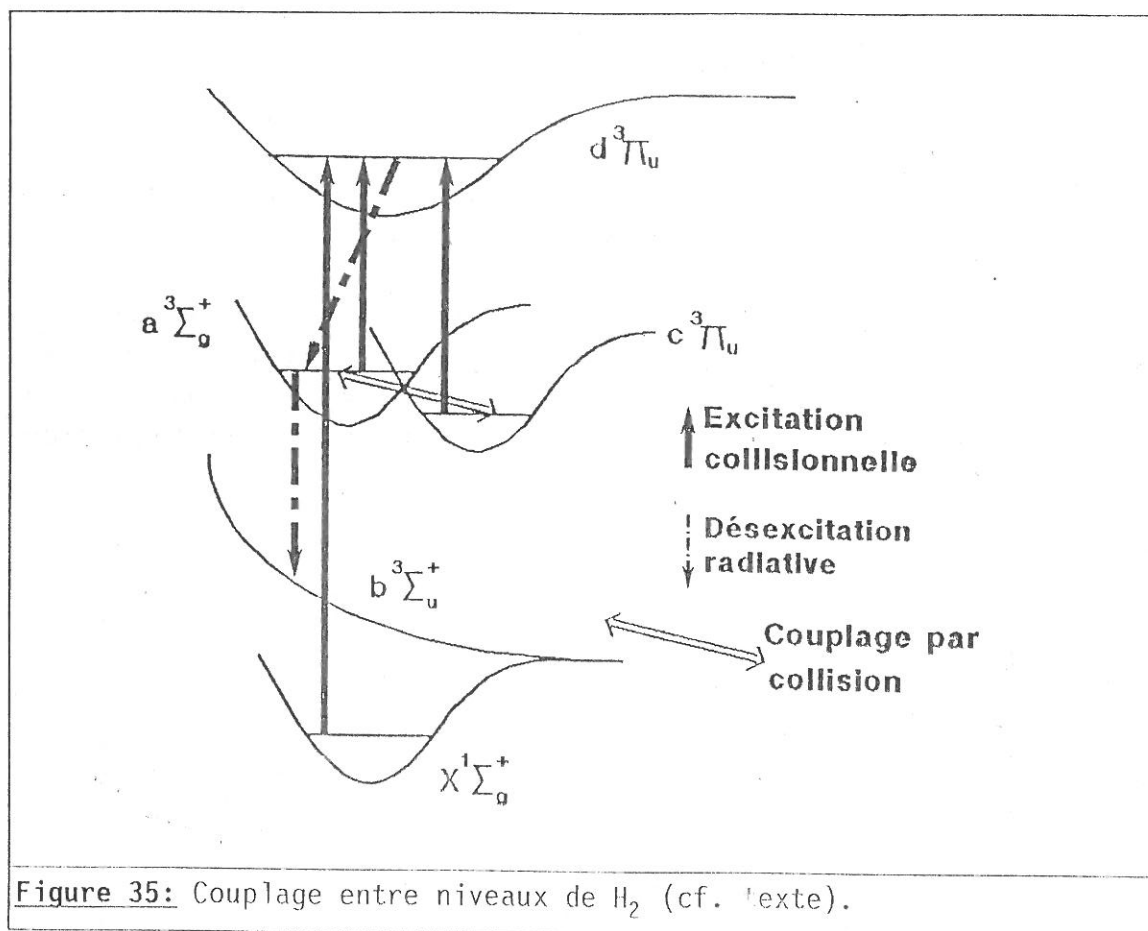
Pour la première partie de la **figure 33**, les calculs du chapitre précédent montrent que l'on s'attend à une croissance de la production de l'état d $^3\Pi_u$ qui nous intéresse en fonction de la pression. Dans le même temps, les pertes d'énergie sur les parois décroissent puisque le L.P.M. diminue (cf. **figure 34**). Les intensités émises étant proportionnelles au nombre d'atomes ou de molécules dans l'état considéré, celles-ci devraient croître avec la pression. Or, le phénomène inverse est constaté (cf. **figure 33**).



Une explication peut être que le niveau inférieur a $^3\Sigma_g^+$ est très fortement couplé collisionnellement au niveau métastable c $^3\Pi_u$ ($\tau \approx 1\text{ms}$) [29,36,37].

Ces deux niveaux remplissent le niveau d $^3\Pi_u$ par collisions électroniques (cf. **figure 35**). Le niveau a $^3\Sigma_g^+$ peut se désexciter radiativement vers d'autres niveaux (b $^3\Pi_u$, etc...). En cas de faible pression, les deux niveaux étant moins couplés par collisions, pompent

fortement le niveau supérieur d $^3\Pi_u$. A plus forte pression, le niveau c $^3\Pi_u$ se vide par l'intermédiaire du niveau a $^3\Sigma_g^+$ et ne peut donc plus remplir le niveau supérieur de la transition d $^3\Pi_u$.

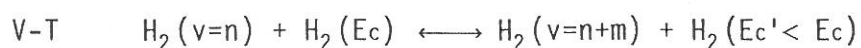
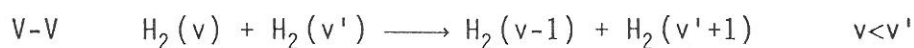
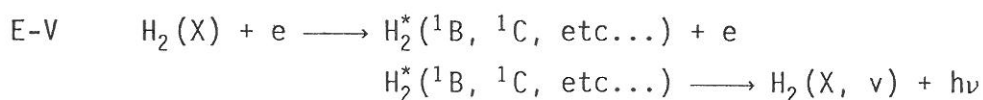
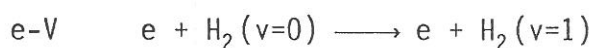


Cela peut expliquer la décroissance observée des intensités.

4.1.2.6. distribution thermique des niveaux vibrationnels.

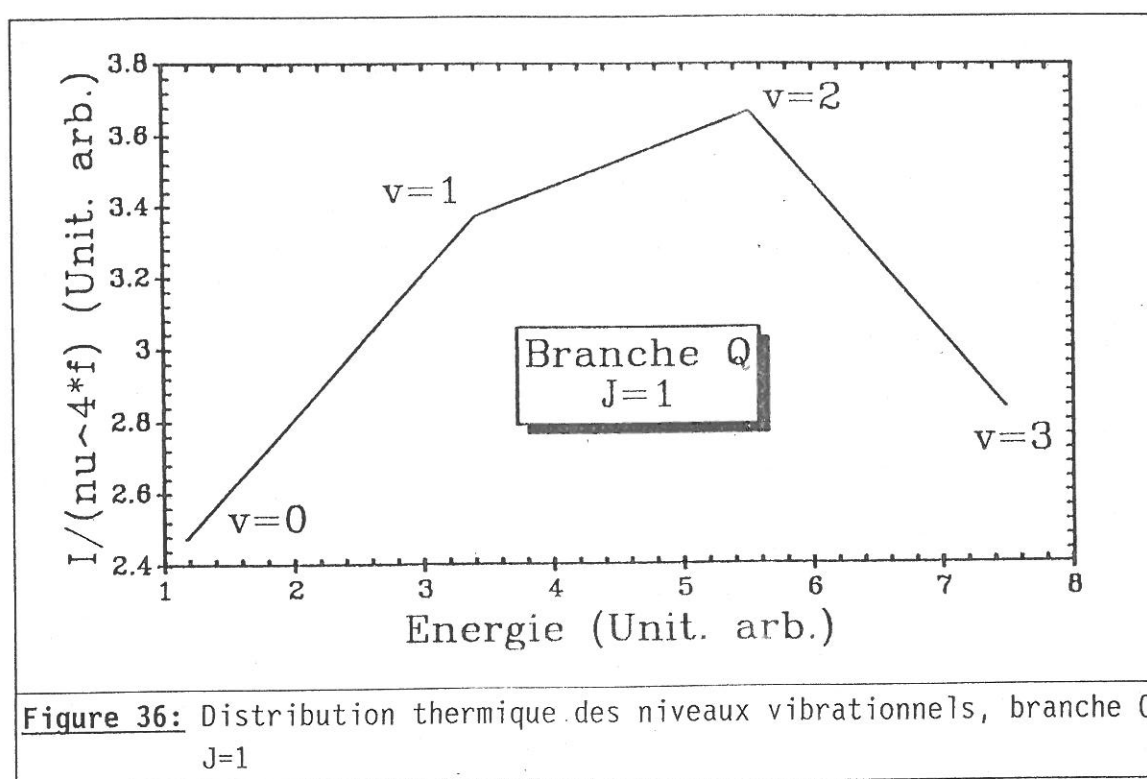
On peut montrer que la molécule d'hydrogène H_2 n'a pas de moment dipolaire permanent; il ne peut donc y avoir de transition vibrationnelle v-v' dans un même état électronique. Il n'y a donc pas de relaxation par émission de photons par une transition vibrationnelle dans un même état électronique. Les échanges vibrationnels se font par collisions avec les électrons et avec les particules lourdes.

Les premiers niveaux de vibrations sont peuplés par collisions e-V, les niveaux intermédiaires par échanges V-V et E-V et les derniers niveaux par échanges V-T [29]:



La distribution vibrationnelle n'est donc pas en équilibre et on ne peut pas parler de température vibrationnelle.

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la **figure 36**. Dans cette représentation semi-logarithmique la distribution aurait été représentée par une droite à pente négative. L'expérience nous confirme donc que l'on n'est pas en mesure de déterminer une température vibrationnelle.



IV.1.3. Le spectre de l'hydrogène atomique.

On remarque sur le spectre de la **figure 25** que les transitions les plus intenses sont celles de la série de Balmer H_α , H_β et H_γ . Ces raies d'émissions correspondent à des transitions depuis les niveaux atomiques $n=3$ (H_α), $n=4$ (H_β), $n=5$ (H_γ) etc. vers le niveau $n=2$ à 82259cm^{-1} . L'étude a été réalisée pour les raies H_α , H_β et H_γ émettant respectivement à 656.280nm , 486.132nm et 434.046nm .

J'ai néanmoins recherché systématiquement toutes les raies de la série de Balmer que nous pouvons détecter avec notre appareillage. Nous observons les transitions vers le niveau $n=2$ depuis les niveaux $n=3$ à 10. J'ai reporté **figure 37** les émissions de ces différentes transitions.

Nous verrons qu'une étude complète de la forme de ces émissions nous apporte des renseignements très intéressants sur la densité de l'atome H et de l'ion moléculaire H_2^+ , ainsi que sur les processus de dissociation conduisant à la formation de l'hydrogène atomique.

J'ai donc enregistré un certain nombre de spectres de H_α , H_β et H_γ en fonction des paramètres "accessibles" de la décharge: courant de décharge I_d , tension de décharge V_d , pression de fonctionnement P . Pour analyser ces émissions il nous fallait des spectres presque parfaits. Ils ont été obtenus à l'aide du système d'acquisition à raison de 1 point tous les millièmes de nanomètre, avec un temps d'acquisition de 20 à 30 secondes par point. Nous obtenons ainsi des spectres suffisamment lissés pour pouvoir limiter au maximum les erreurs d'interprétation des spectres. Je donne **figure 38** un exemple typique des spectres bruts obtenus.

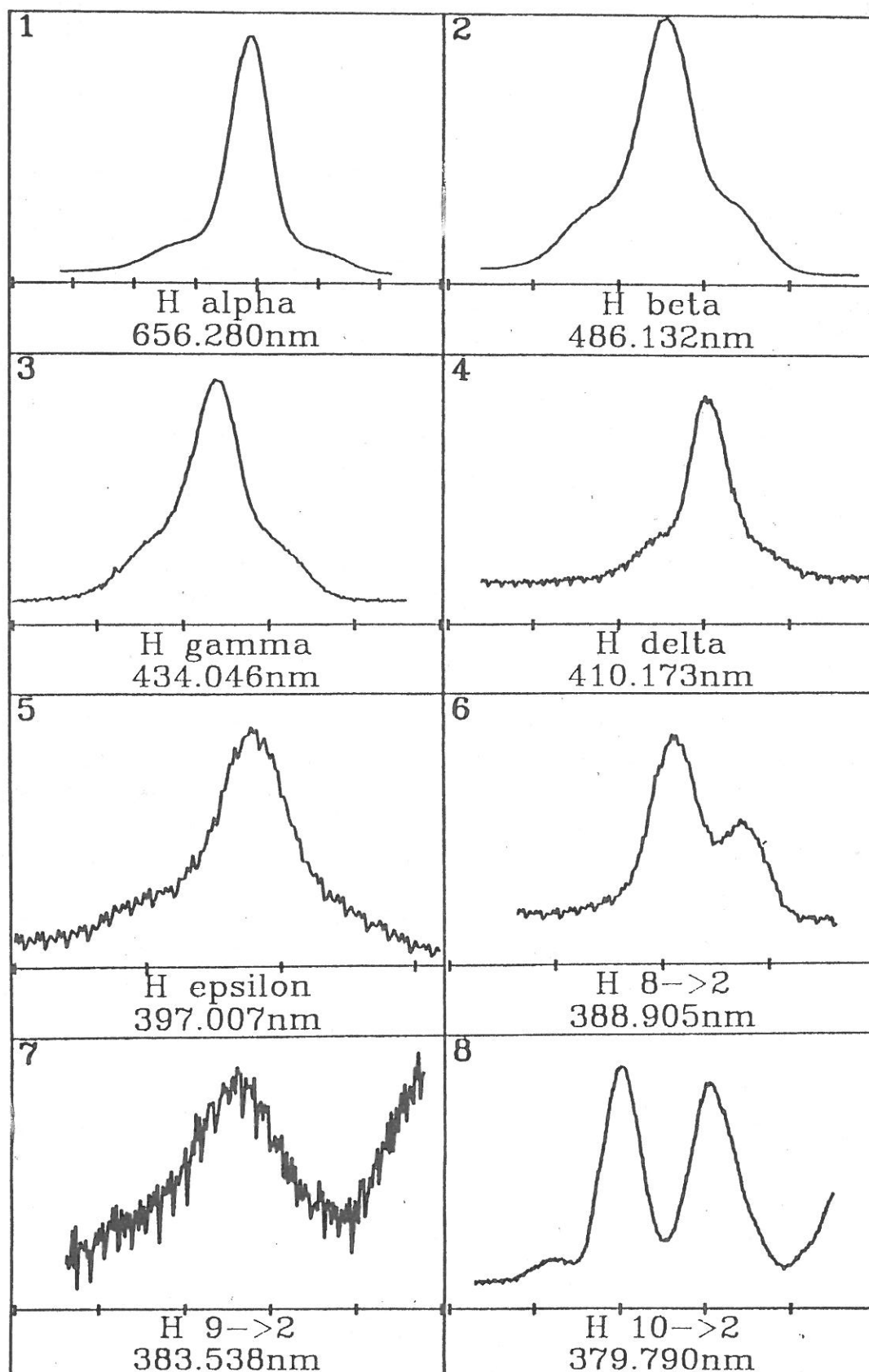


Figure 37: Spectres expérimentaux de la série de Balmer de l'hydrogène
 $I_d = 0.7A$ $V_d = 70V$ $P = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ mBar}$.

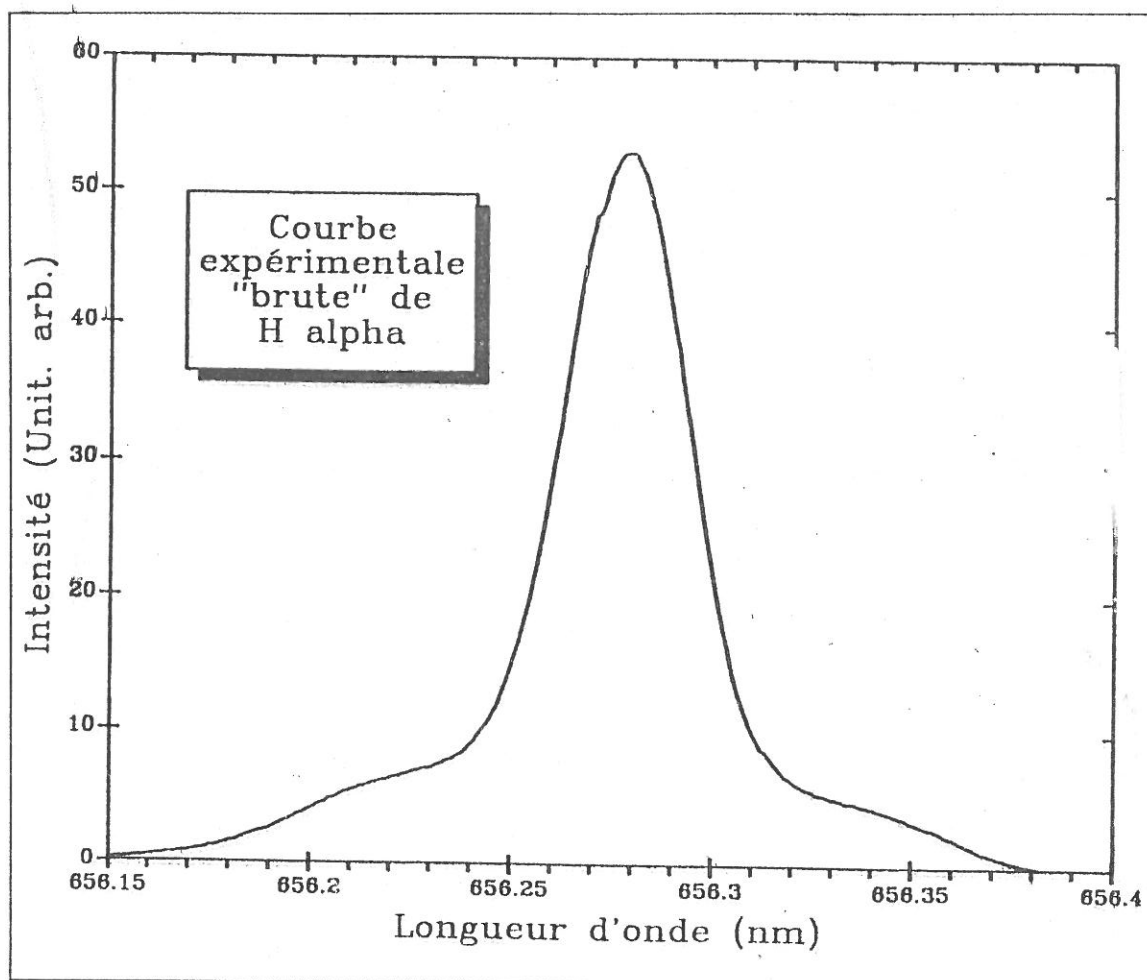


Figure 38: spectre typique obtenu par le système d'acquisition.

1 point tous les 0.001nm. 30s par point. $I_d=1A$. $V_d=70V$. $P=10^{-3}$ mBar.

On peut noter qu'une certaine dissymétrie existe sur le profil des raies. Cette dissymétrie est due pour une grande part aux déformations engendrées par le monochromateur. Je ne reviendrai pas sur ce problème dont j'ai discuté plus haut.

La deuxième raison tient à la non stabilité du plasma. En effet, chacun des spectres a été obtenu en environ 3 à 4 heures, et pendant cette période le plasma évolue en permanence. La principale raison de cette évolution est que nous ne disposons pas de débitmètre pour contrôler le flux d'hydrogène dans l'enceinte à plasma. Or, le paramètre pression influence énormément les caractéristiques de la décharge. Nous étions contraint de surveiller en permanence le plasma, mais certaines oscillations non pas pu être évitées.

Pour étudier ces émissions il nous faut analyser les différents facteurs ou processus qui participent à l'élargissement des raies.

4.1.3.1. Processus d'élargissement des émissions atomiques.

Le profil spectral des raies de la **figure 37** est expliqué par l'élargissement par les différents processus suivants [38]:

- L'élargissement naturel tient compte de la durée de vie finie des états excités d'une particule.

- L'élargissement de structure fine résulte de la levée de la dégénérescence du moment cinétique par le couplage spin-orbite.

- L'élargissement Stark tient compte des perturbations occasionnées par l'interaction de l'atome émetteur avec les particules chargées du plasma.

- L'élargissement Zeeman pour les perturbations créées par les champs magnétiques dans lesquels sont placés les atomes émetteurs.

- L'élargissement Doppler conséquence directe de la vitesse non nulle des atomes.

- L'élargissement de pression tient compte des perturbations créées par les particules neutres.

- L'élargissement expérimental est la conséquence de la résolution non nulle du système optique du montage expérimental (notamment celle du monochromateur).

Dans le cas du plasma multipolaire d'hydrogène que nous étudions nous pouvons négliger les élargissements Stark et Zeeman. En effet, l'absence de champs électrique et magnétique dans le volume du plasma est une des caractéristiques essentielles du multipôle et les densités électroniques (de l'ordre de 10^{11} cm^{-3}) sont trop faibles pour induire de tels élargissements observables expérimentalement. Les élargissements prépondérants sont dus à la structure fine, à l'effet Doppler et à la résolution expérimentale.

L'écart de structure fine vaut 0.0142 nm pour H_{α} , 0.0077 nm pour H_{β} et 0.0064 pour H_{γ} [39].

4.1.3.2. Déconvolution des spectres.

Nous étudions essentiellement les raies atomiques H_α , H_β et H_γ qui sont les plus intenses.

Ces spectres sont donc le résultat de convolutions que j'écris sous la forme:

$$I = D * L * F * (\sum G + P * G') + B \quad (\text{IV.24})$$

où,

I est le signal mesuré,

D est la fonction de Dirac de la transition considérée,

L est la lorentzienne de l'élargissement naturel,

F est la fonction d'appareil,

P est une fonction créneau associée à une distribution des vitesses des atomes énergétiques (nous verrons un peu plus loin à quoi elle correspond),

$\sum G$ et G' sont les gaussiennes associées aux élargissements Doppler respectivement du pic des atomes lents et du plateau des atomes énergétiques, le signe de sommation indiquant simplement la présence de plusieurs populations d'atomes lents,

B est le bruit des mesures effectuées.

Différentes techniques de déconvolution ont été tentées. La méthode qui m'a donné les résultats les plus fiables et les plus "faciles" à obtenir est la méthode des moindres carrés. J'indiquerais plus loin comment j'ai procédé.

4.1.3.3. Etude des profils spectraux.

Toutes les raies de la série de Balmer de l'hydrogène reproduites sur la **figure 37** présentent le même profil spectral. Ce profil est caractéristique de l'atome d'hydrogène, et est maintenant étudié par de nombreux auteurs (A.M. Bruneteau et al. [40] et M. Péalat et al. [41] dans le cas de plasmas multipolaires utilisés pour la production d'ions H^- , G. Baravian et al. [42] pour un plasma RF pour le dépôt de silicium polycristalin sur du verre, G. Sultan et al. [43] dans le cas d'un plasma de décharge continue pour le dépôt de nitrure de titane, J. Bretagne D. Jacquin et R. Ferdinand [44] dans le cadre de ce plasma multipolaire, etc...). Les premiers résultats obtenus dans le cas de la décharge multipolaire que j'ai étudiée ont été publiés [45].

On peut schématiser le profil comme sur la **figure 39**. On définit deux composantes pour le profil :

- La composante centrale que nous assimilons à un pic gaussien,
- la composante large que nous assimilons à un plateau convolué avec une gaussienne.

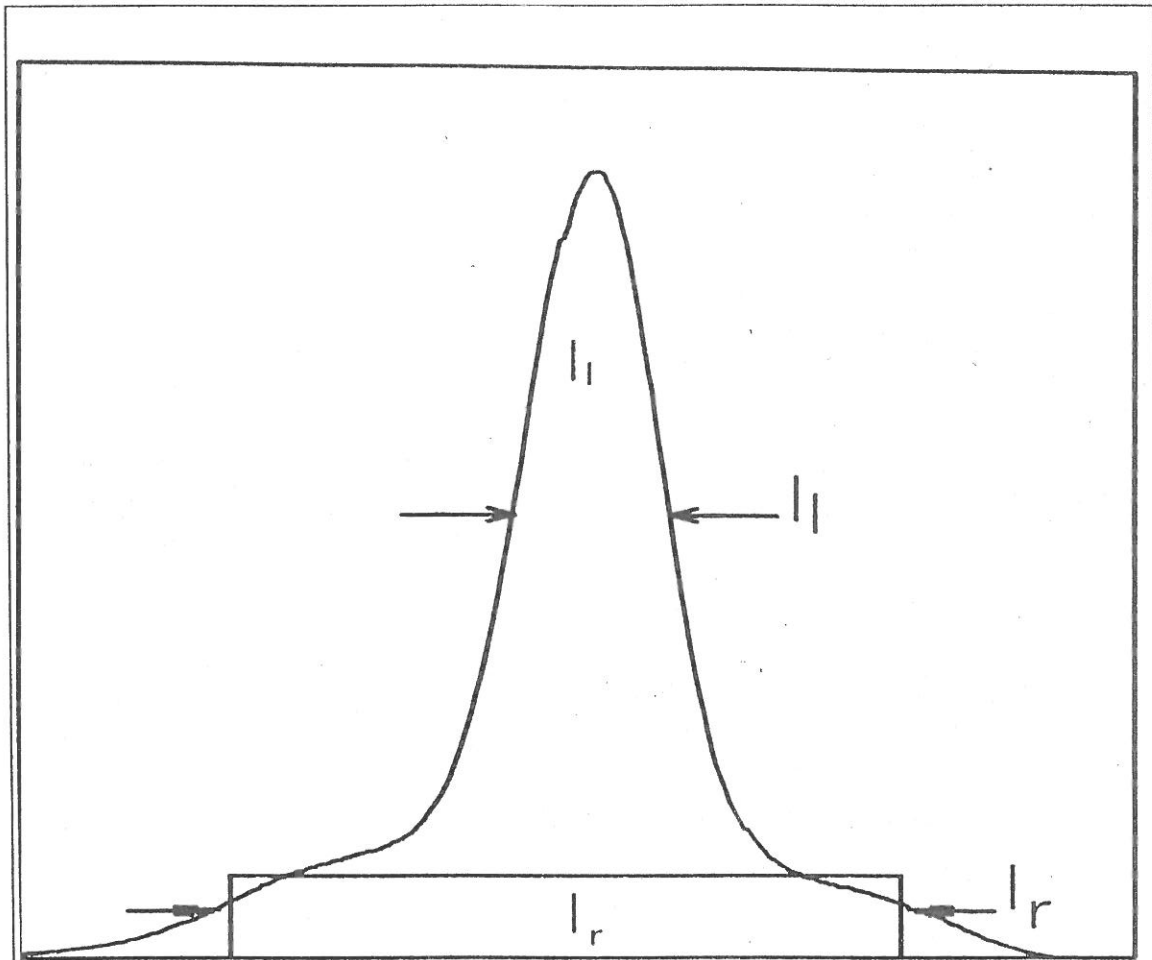


Figure 39: Décomposition schématique des profils des raies de Balmer.

Chacune de ces composantes correspond à une classe différente d'atomes excités. Les largeurs Δl et Δr indiquées sur la **figure 39** sont à relier à des énergies cinétiques moyennes différentes selon la classe d'atomes (d'où la dénomination l pour les atomes lents et r pour les atomes rapides) [43,46].

Les largeurs totales à mi-intensité $\Delta \lambda$ permettent de calculer l'énergie cinétique des atomes émetteur par la relation :

$$T_{Ec} = 1.69 \cdot 10^8 \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^2 \quad (\text{IV.25})$$

avec T_{Ec} exprimé en eV.

$\Delta\lambda$ conduit à une classe d'atomes ayant une énergie cinétique inférieure à 1eV et Δr une classe d'atomes d'environ 7eV.

Quels sont les processus de création de ces deux classes d'électrons?

Les processus suivants conduisent à la formation d'atomes H dans un état excité qui produisent les émissions de la série de Balmer [39,42,47,48]:

■ Excitation dissociative de H_2 par impact électronique:



■ Recombinaisons dissociatives de H_2^+ et H_3^+ :



■ Excitation par impact électronique de $H(n=1)$:



La **figure 40** représente les courbes simplifiées d'énergie potentielle de H_2 et H_2^+ sur lesquelles sont reproduites les transitions qui correspondent aux équations (IV.26) à (IV.29).

L'énergie libérée est très différente selon chacune des réactions indiquées ci-dessus. Cette énergie potentielle est emportée par les différents produits sous forme d'énergie cinétique au prorata de leurs masses respectives.

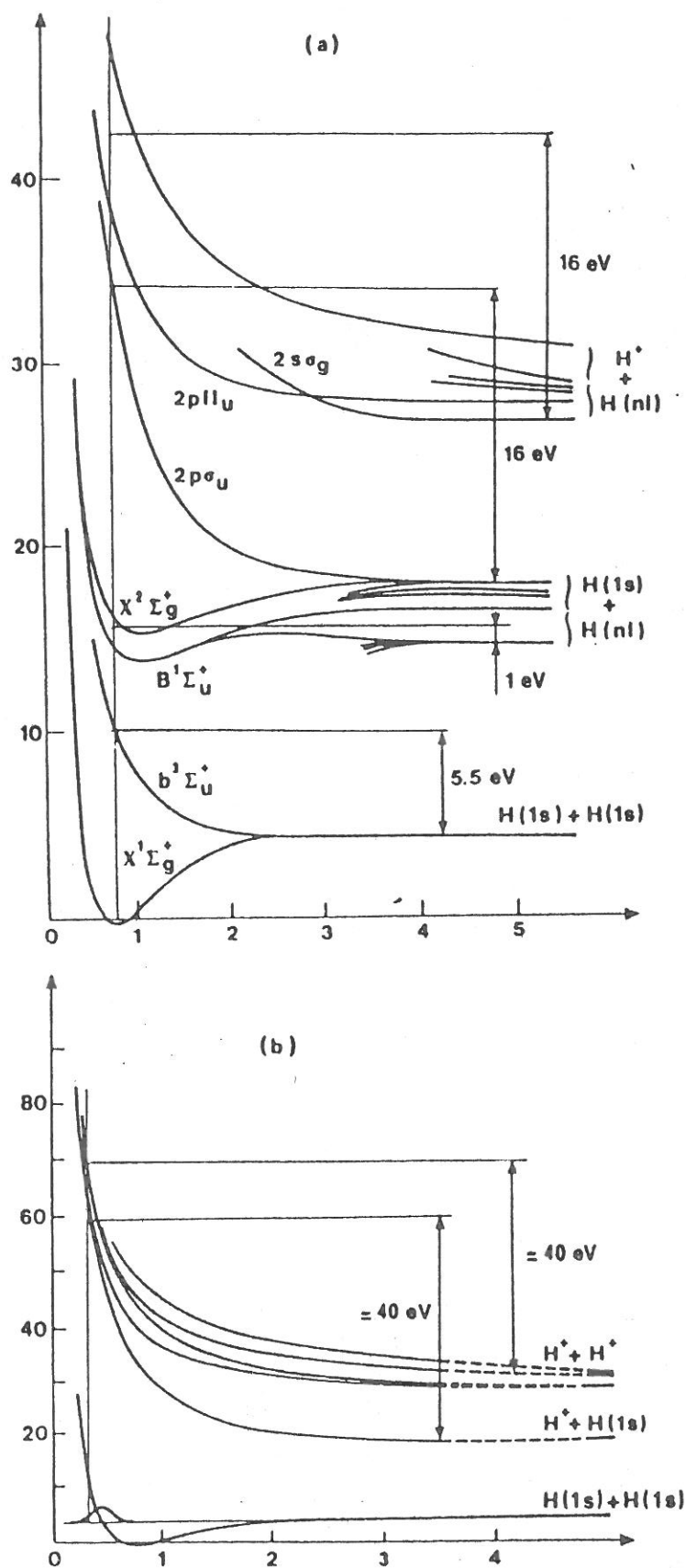
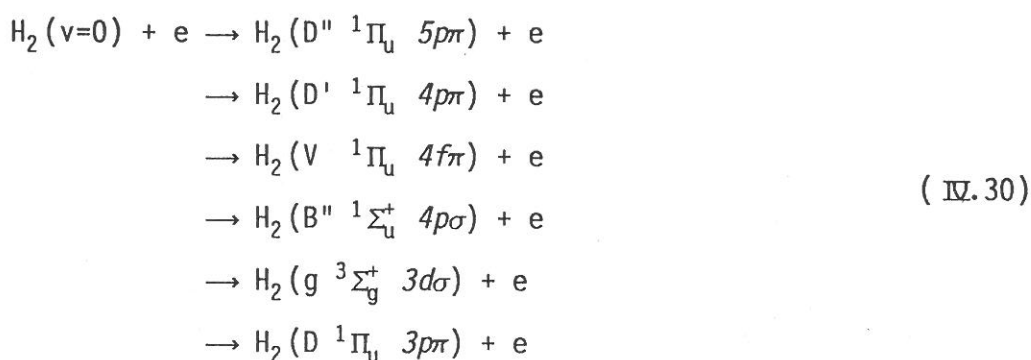


Figure 40: Courbes simplifiées d'énergie potentielle d'après T.E.Sharp

Etudions donc séparément les deux composantes:

• LE PIC CENTRAL:

En respectant les facteurs de Franck-Condon, l'excitation de H_2 par collisions électroniques (équation (IV.26) peut conduire aux états de Rydberg suivants:



Tout ces états se dissocient ensuite suivant la réaction:



E représente l'énergie transférée aux fragments sous forme d'énergie cinétique. Or, E étant comprise entre 0.5 et 1eV, chaque atome acquiert une énergie cinétique comprise entre 0.25 et 0.5eV. Un grand nombre d'états excités couplés à l'état fondamental par des facteurs de Franck-Condon importants peuvent se dissocier en donnant des atomes d'hydrogène excités ($I \ ^1\Pi_g \ 3d\pi$, $m \ ^3\Sigma_u^+ \ 4f\sigma$, $i \ ^3\Pi_g \ 3d\pi$, $c \ ^1\Pi_u \ 2p\pi$, $a \ ^3\Sigma_g^+ \ 2s\sigma$ et $c \ ^3\Pi_u \ 2p\pi$). Ces états libèrent des énergie encore plus faibles.

L'ensemble de ces réactions produisent les atomes $H(1s)$ et $H(nl)$ ayant une énergie comprise entre 0 et 0.5eV. Ces atomes contribuent donc à la composante centrale des profils Doppler.

Ce ne sont pas les seuls processus qui produisent des atomes ayant une énergie faible. Les recombinaisons dissociatives des ions moléculaires H_2^+ et H_3^+ conduisent à la formation des atomes émetteurs (réactions IV.27 et IV.28). Ces processus s'effectuent soit directement soit au travers d'états de Rydberg répulsifs doublement excité H_2^{**} [49,50]. On admettra que ces réactions produisent des atomes excités H^* possédant une énergie cinétique faible.

Expérimentalement et après déconvolution de la fonction d'appareil, et de l'élargissement de structure fine pour H_α , nous obtenons les énergies cinétique suivantes (les différentes valeurs indiquées ne sont pas le reflet des incertitudes expérimentales mais dépendent des paramètres de la décharge -pression, courant etc...):

	$\Delta I_{\min}$	$\Delta I_{\max}$ (nm)	E_c (eV)
H_α	0.017	0.024	0.11-0.23
H_β	0.014	0.024	0.14-0.41
H_γ	0.014	0.020	0.17-0.36

• LE PLATEAU.

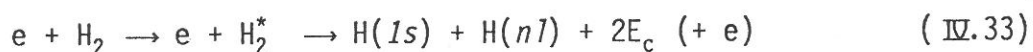
Alors que le pic central est sensiblement gaussien et provient d'atomes dont les énergies sont comprises entre 0 et 0.5eV, les spectres font apparaître des "aîles" très marquées qui sont dues à des atomes ayant une distribution d'énergie très reserrée autour d'une valeur finie non nulle.

Si on suppose que les atomes d'hydrogène ont une distribution des vitesses mono-énergétiques d'énergie E , le profil doppler résultant est un signal constant en émission entre $\lambda_0 (1 - \frac{v}{c})$ et $\lambda_0 (1 + \frac{v}{c})$, désignant la longueur d'onde normale d'émission et v la vitesse correspondant à l'énergie E des atomes [39]. Nous sommes donc en présence d'un plateau de largeur:

$$\Delta\lambda = \lambda_0 \frac{2}{c} \left(\frac{2E}{m} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.32})$$

On retrouve ainsi l'énergie (cinétique) des atomes correspondant à ce plateau. Un rapide calcul montre que leurs énergies sont comprises dans l'intervalle 5-7eV.

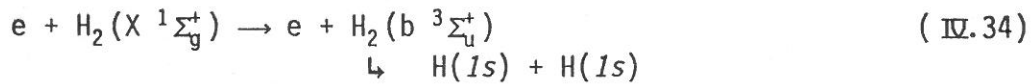
La production de tels atomes est le résultat de la dissociation d'états répulsifs de la molécule d'hydrogène ayant des énergies potentielles supérieures de 10 à 14eV à la limite de dissociation $H(1s) + H(nl)$ [51,52]. Les réactions sont du type:



D'autres réactions du type dissociation de H_2^* ou échange d'excitation $H + H_2^{+*} \text{ ou } H_2^* \rightarrow H^* + H_2^+ \text{ ou } H_2$ [42,49,53] conduisent aussi à

la formation de tels atomes. Ces réactions mettent en oeuvre des électrons très énergétiques ($\geq 40\text{eV}$) ou des ions moléculaires énergétiques. Ces réactions sont très probables dans des plasmas du type RF mais certainement négligeables dans la décharge multipolaire.

On devrait, en toute rigueur, tenir compte de la dissociation de l'hydrogène moléculaire au travers du premier état répulsif:



Dans cette réaction chaque atome emporte 2.75eV (D'après le principe de Franck-Condon). Mais, pour apparaître comme un plateau dans les spectres d'émission de la série de Balmer, on suppose qu'ils possèdent toujours cette énergie lorsqu'ils subissent un choc inélastique par impact électronique pour monter au niveau $n=3$ ($n=4$, etc...).

Or le taux de pompage de $n=1$ vers $n=3$ que nous avons calculé vaut $\alpha \approx 200 \text{ Hz}$. De plus, la fréquence de collision élastique ou inélastique de $H(n=1)$ avec les particules lourdes (typiquement H_2) est donnée par la formule:

$$\nu = n \sigma v_m$$

n densité de H_2

σ section efficace

v_m vitesse moyenne de $H(n=1)$

Or, une estimation de cette fréquence peut être donnée par:

$$v_m \approx \sqrt{(8kT/\pi m)} \text{ avec } T = 2.5\text{eV on obtient } v_m \approx 24700\text{ms}^{-1}$$

$$n \approx 1.5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ à } P = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mBar et } T = 300 \text{ K}$$

$$\sigma \approx 5 \text{ à } 35 \text{ \AA}^2 [41]$$

ce qui nous donne

$$\nu \approx 20000\text{Hz à un facteur 10 près.}$$

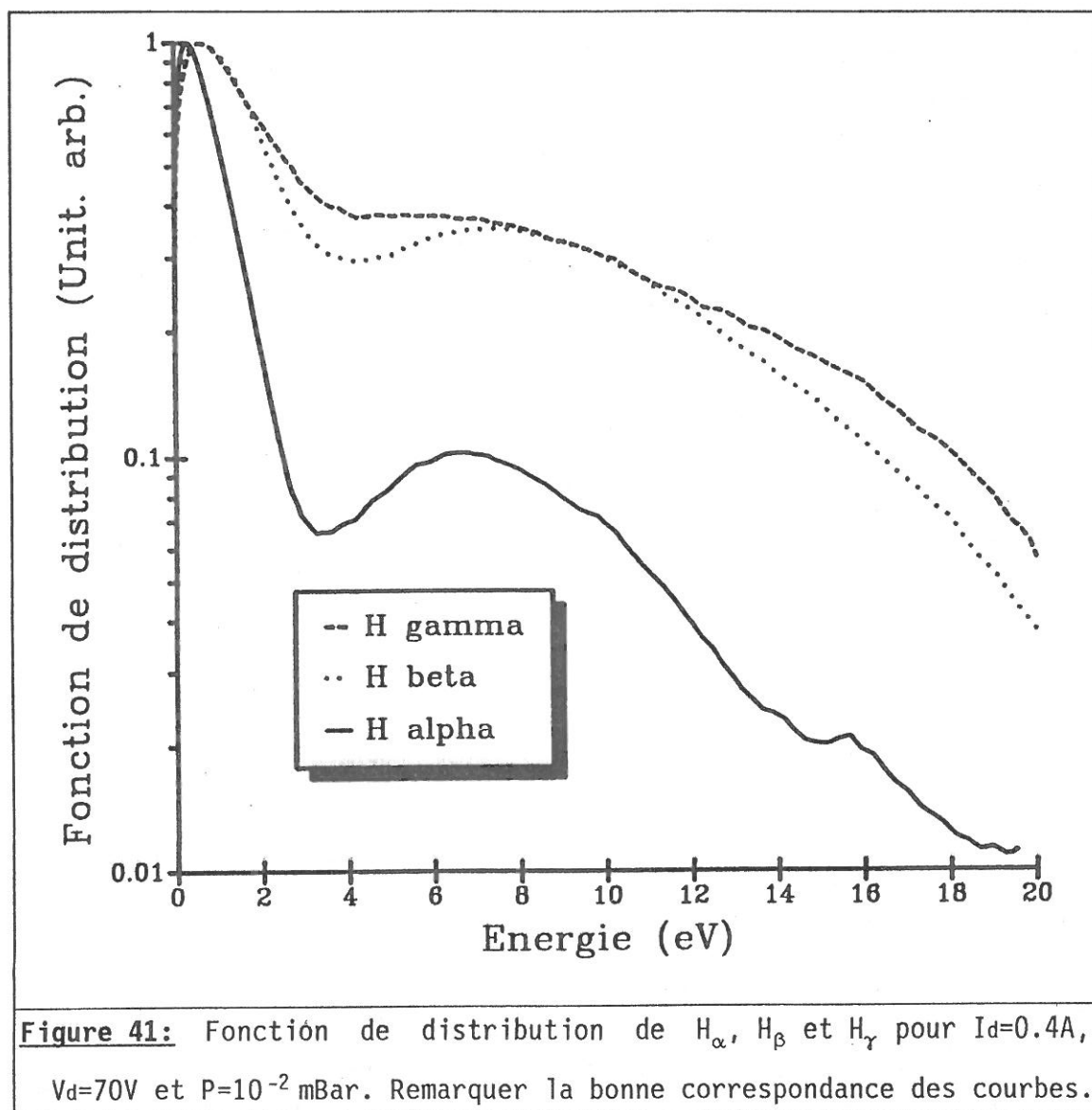
Les atomes $H(n=1)$ d'énergie $E_c = 2.5\text{eV}$ sont donc thermalisés par collision avec les neutres bien avant d'être pompés à $n=3$ par impact électronique. L'observation d'un plateau correspondant à cette voie de

formation n'est donc pas envisageable dans un plasma comme le notre.

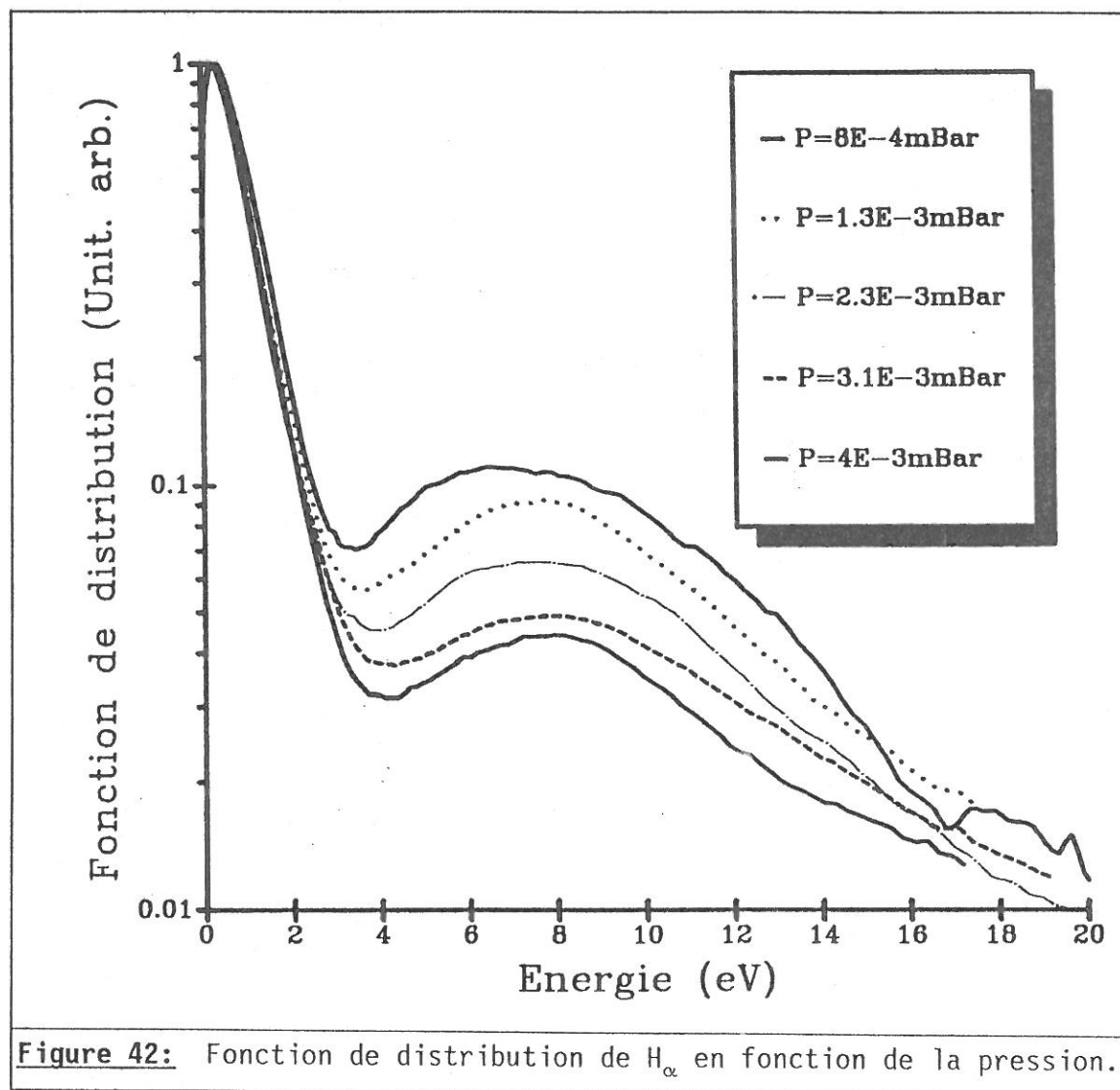
Ces atomes participent donc à la "formation" du pic central.

• FONCTION DE DISTRIBUTION DES ATOMES.

Il est possible d'obtenir la distribution en énergie de atomes d'hydrogène $H(n=3, 4 \text{ etc...})$ grâce au profil des raies d'émission. On peut ainsi obtenir des résultats en fonction des conditions de décharge.



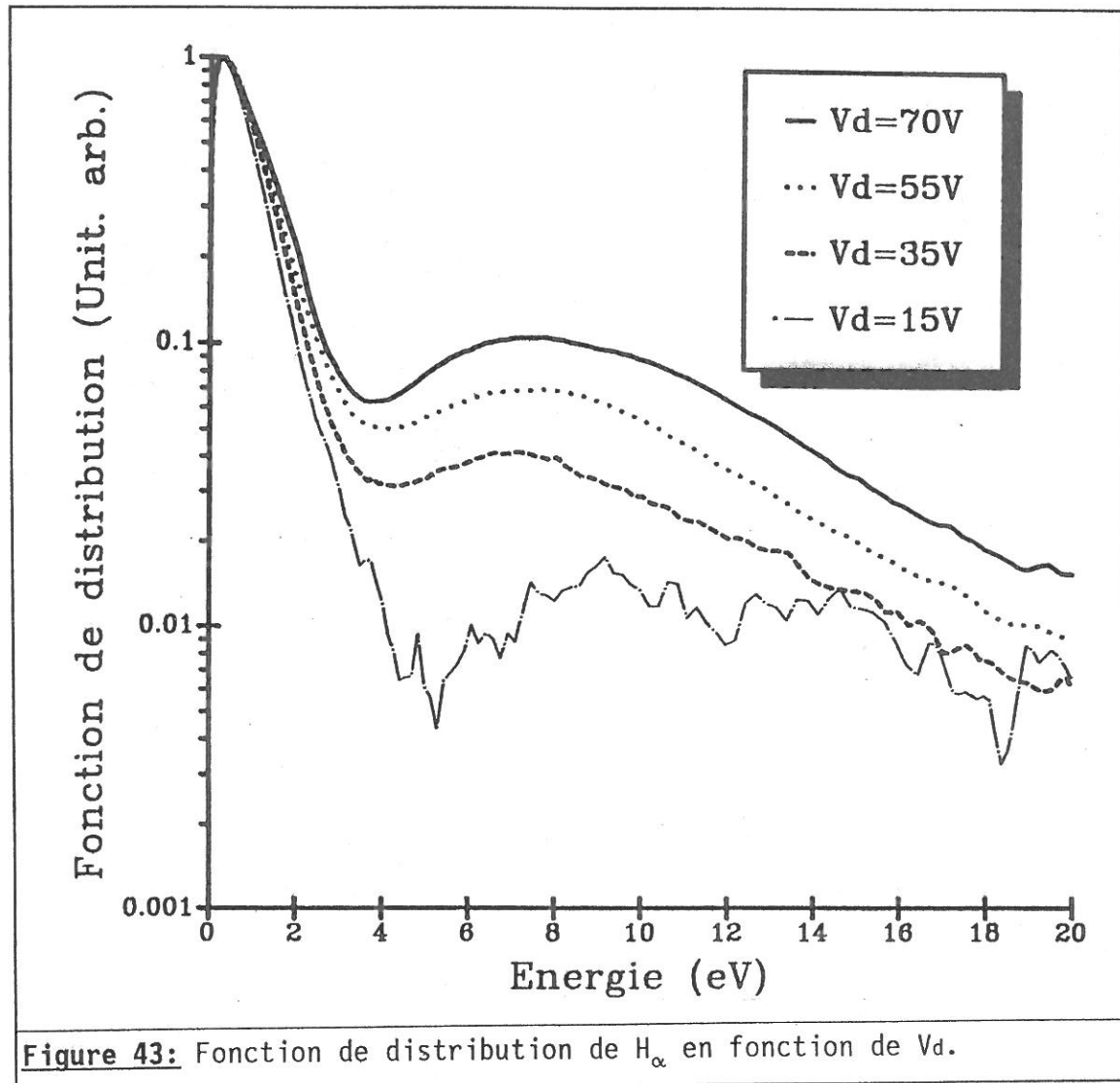
En tenant compte de la fonction d'appareil, on peut obtenir la forme de la raie en fonction de la longueur d'onde $F(\lambda)$ relative à l'effet Doppler. Comme Ogawa et Higo [52], Perrin et Schmitt [46] et G.Sultan et al. [43], nous pouvons déduire la distribution des énergies translationnelles des atomes H en différenciant l'enveloppe de la raie.



Cette distribution $\Pi(E)$ est proportionnelle à $-dF(\lambda)/d\lambda$ où E représente l'énergie (cinétique) des atomes H:

$$E = \frac{1}{2}mc^2 \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^2 \quad (\text{IV.35})$$

J'ai dérivé les enveloppes des raies de H_α , H_β et H_γ pour en déduire les distributions de ces atomes en fonctions de l'énergie. Nous obtenons alors les figures 41, 42 et 43



4.1.3.4. Méthode de calcul des densités de H et de H_2^* et des rapports de branchement pour H^* .

Nous allons voir que les spectres de la série de Balmer permettent de calculer les densités $[H]$ et $[H_2^*]$. En effet, nous avons vu que le plateau est formé par des atomes ayant une origine moléculaire, alors que le pic gaussien a une origine résultant de processus moléculaire, ionique et atomique.

Nous allons raisonner en considérant deux classes d'atomes: les atomes lents et les atomes rapides.

G.P. Möhlmann et al. [54] donnent les sections efficaces d'émission de H_α , H_β et H_γ . Elles correspondent à celles données par B.P. Lavrov [55] et M. Higo et al. [56]. Ces résultats sont obtenus en tenant compte de deux processus de dissociation pour la formation d'atomes d'hydrogène excités:

□ Excitation dissociative de H_2 par impact électronique sur des états répulsifs énergétiques H_2^* conduisant à la formation de fragments énergétiques.

□ Excitation dissociative sur des états attractifs prédissoctifs H_2^* conduisant à la formation d'atomes lents.

Ces sections efficaces totales σ_t peuvent être réduites à des expressions analytiques simples et on peut aussi paramétrer les sections efficaces de formation d'atomes lents σ_l grâce au travail de M.Higo et al [56]. On peut donc déduire les sections efficaces de formation des atomes rapides σ_r . Les expressions analytiques que nous avons utilisées [7,45] sont de la forme:

$$\sigma(E) = 4\pi a_0^2 \frac{R_y}{E} (a \ln(E) + b) \quad (\text{IV.36})$$

où,

E est l'énergie de l'électron incident,

R_y est la constante de Rydberg ($R_y = 1.097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$),

a_0 est le rayon de Bohr ($a_0 = 5.291 \cdot 10^{-11} \text{ m}$),

a et b sont deux paramètres qui permettent d'ajuster les sections efficaces $\sigma(E)$ aux courbes expérimentales.

Les courbes σ_l et σ_t expérimentales pour H_α , H_β et H_γ sont données **figure 44**. Les paramètres a et b qui permettent d'obtenir des expressions analytiques sont donnés dans le **tableau 2**.

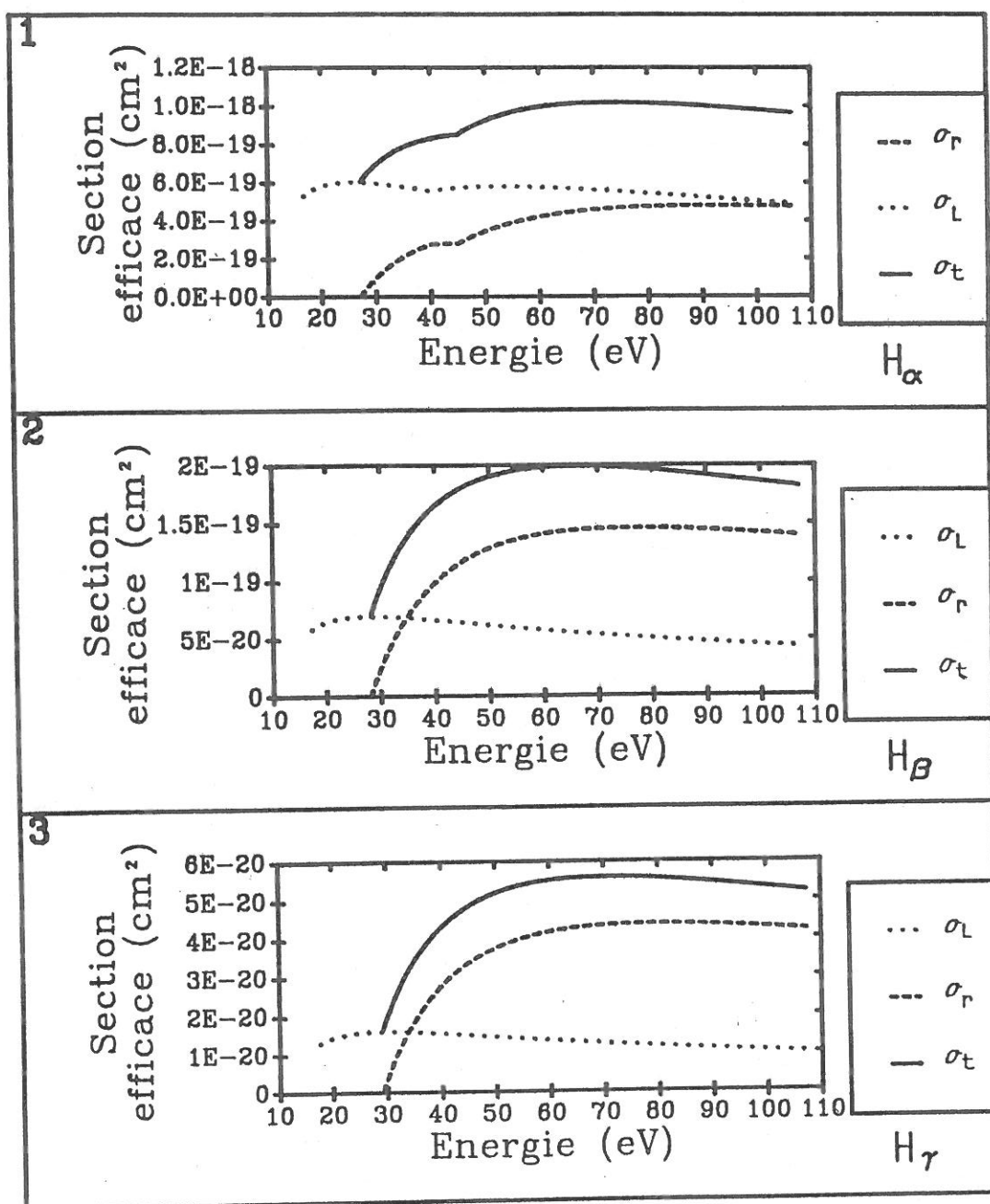


Figure 44: Sections efficaces de formation des atomes rapides σ_r , des atomes lents σ_l et section efficace totale σ_t pour H_α (figure 1), H_β (figure 2) et H_γ (figure 3).

Etat final H_n^*		a	b	Energie (eV)
$H_{n=3}^*$	σ_s	$3.171 \cdot 10^{-3}$	$-7.07 \cdot 10^{-3}$	16.57 - 40
		$6.343 \cdot 10^{-3}$	$-1.877 \cdot 10^{-2}$	> 40
	σ_t	$9.04 \cdot 10^{-3}$	$-2.641 \cdot 10^{-2}$	27 - 45
		$1.551 \cdot 10^{-2}$	$-5.104 \cdot 10^{-2}$	45 - 180
		$4.277 \cdot 10^{-3}$	$7.287 \cdot 10^{-3}$	> 180
$H_{n=4}^*$	σ_s	$4.069 \cdot 10^{-4}$	$-9.47 \cdot 10^{-4}$	> 17.23
	σ_t	$2.721 \cdot 10^{-3}$	$-8.66 \cdot 10^{-3}$	28 - 160
		$2.89 \cdot 10^{-4}$	$3.683 \cdot 10^{-3}$	> 160
$H_{n=5}^*$	σ_s	$9.74 \cdot 10^{-5}$	$-2.313 \cdot 10^{-4}$	> 17.54
	σ_t	$8.157 \cdot 10^{-4}$	$-2.65 \cdot 10^{-3}$	29 - 160
		$6.533 \cdot 10^{-5}$	$1.158 \cdot 10^{-3}$	> 160

Tableau 2: Valeurs des paramètres a et b utilisés dans l'équation (IV.36) pour le calcul des sections efficaces σ_s et σ_t .

La figure 44 met en évidence l'existence de seuils de réactions. Ils se situent à:

H_α formation des atomes lents: 16.57eV
formation des atomes rapides: 27eV

H_β formation des atomes lents: 17.23eV
formation des atomes rapides: 28eV

H_γ formation des atomes lents: 17.54eV
formation des atomes rapides: 29eV

Nous pouvons donc calculer grace à ces sections efficaces le taux de pompage des atomes lents η_l^n et le taux de pompage des atomes rapides η_r^n . Il suffit pour cela d'intégrer les sections efficaces sur la FDEE calculée au chapitre précédent. J'ai reporté sur le **tableau 3** ces taux de pompage, ainsi que les taux de pompages pour différentes autres réactions correspondantes à la formation d'atomes excités $H^*(n=3,4,5)$.

Processus	P= 1mTorr	P= 5mTorr	P= 10mTorr
$H_2(X) + e \rightarrow e + H + H_{n=3}^{*r}$	$0.327 \cdot 10^{-2}$	$0.232 \cdot 10^{-2}$	$0.165 \cdot 10^{-2}$
$H_2(X) + e \rightarrow e + H + H_{n=3}^{*l}$	$0.459 \cdot 10^{-2}$	$0.402 \cdot 10^{-2}$	$0.317 \cdot 10^{-2}$
$H + e \rightarrow e + H_{n=3}^*$	$0.999 \cdot 10^{-1}$	$0.923 \cdot 10^{-1}$	$0.749 \cdot 10^{-1}$
$H_2(X) + e \rightarrow e + H + H_{n=4}^{*r}$	$0.108 \cdot 10^{-2}$	$0.784 \cdot 10^{-3}$	$0.562 \cdot 10^{-2}$
$H_2(X) + e \rightarrow e + H + H_{n=4}^{*l}$	$0.458 \cdot 10^{-3}$	$0.415 \cdot 10^{-3}$	$0.332 \cdot 10^{-3}$
$H + e \rightarrow e + H_{n=4}^*$	$0.419 \cdot 10^{-1}$	$0.381 \cdot 10^{-1}$	$0.306 \cdot 10^{-1}$
$H_2(X) + e \rightarrow e + H + H_{n=5}^{*r}$	$0.320 \cdot 10^{-3}$	$0.229 \cdot 10^{-3}$	$0.163 \cdot 10^{-3}$
$H_2(X) + e \rightarrow e + H + H_{n=5}^{*l}$	$0.107 \cdot 10^{-3}$	$0.964 \cdot 10^{-3}$	$0.768 \cdot 10^{-4}$
$H + e \rightarrow e + H_{n=5}^*$	$0.206 \cdot 10^{-1}$	$0.184 \cdot 10^{-1}$	$0.147 \cdot 10^{-1}$
$H_2^+ + e \rightarrow H + H^*$	$0.220 \cdot 10^3$	$0.880 \cdot 10^3$	$0.130 \cdot 10^4$

Tableau 3: Taux de pompage en sec^{-1} pour les processus impliqués dans la formation des atomes H_n^* en fonction de la pression.

$$\bullet \text{ Id} = 0.1\text{A} \quad \bullet \text{ Vd} = 65\text{V} \quad \bullet \frac{A_e}{V} = 0.08 \text{ cm}^{-1}$$

Remarque: Le terme de recombinaison dissociative de l'ion H_3^+ est négligé car H.H.Michel et al [57] ont montré qu'il contribuait préférentiellement à la formation de $H^*(n=2)$.

4.1.3.5. Déconvolution des spectres de H_α , H_β et H_γ .

Les déconvolutions ont été effectuées au LEP sur un IBM 3090. Des résultats ont déjà été montrés dans les paragraphes précédents. Le calcul est réalisé comme suit:

On tient compte pour H_α , H_β et H_γ de la contribution des composantes de structure fine. L'hypothèse faite considère l'émission de ces raies comme étant deux pics de Dirac séparés de la valeur de structure fine, chacun convolué avec une gaussienne ayant la même largeur à mi-hauteur. Cette gaussienne représente l'effet Doppler des atomes lents. On ajoute à ces contributions deux plateaux de même largeur écartés de la valeur de la structure fine et dont le rapport des intensités sera le même que le rapport des pics de Dirac. Ces plateaux sont convolués avec une autre gaussienne, représentant en tout la contribution des atomes rapides à l'émission de H_α , H_β et H_γ . Le résultat est convolué avec la fonction d'appareil. Il y a donc 9 paramètres ajustables:

- La position du premier pic de Dirac
- La hauteur du premier pic
- La largeur du plateau
- La hauteur du plateau
- Le rapport entre les deux pics de Dirac (et les deux plateaux)
- La largeur à mi-hauteur de la gaussienne des pics.
- La largeur à mi-hauteur de la gaussienne des plateaux
- La dissymétrie des gaussiennes
- La hauteur de la gaussienne des plateaux.

Le programme ajuste ces paramètres en fonction de l'émission de H_α . Un test d'erreur permet de quantifier la qualité des "fit", toutes les courbes étant normalisées à 1. Il est calculé comme étant:

$$\text{Err} = \sqrt{\frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} (I_{\text{calculé}} - I_t)^2 d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} I_t^2 d\lambda}}$$

où $[\lambda_{\min}, \lambda_{\max}]$ représente l'intervalle sur lequel est effectué le "fit".

Les résultats sont très longs à obtenir mais donnent des résultats excellents. Je donne figure 45 un exemple des différentes composantes d'une déconvolution.

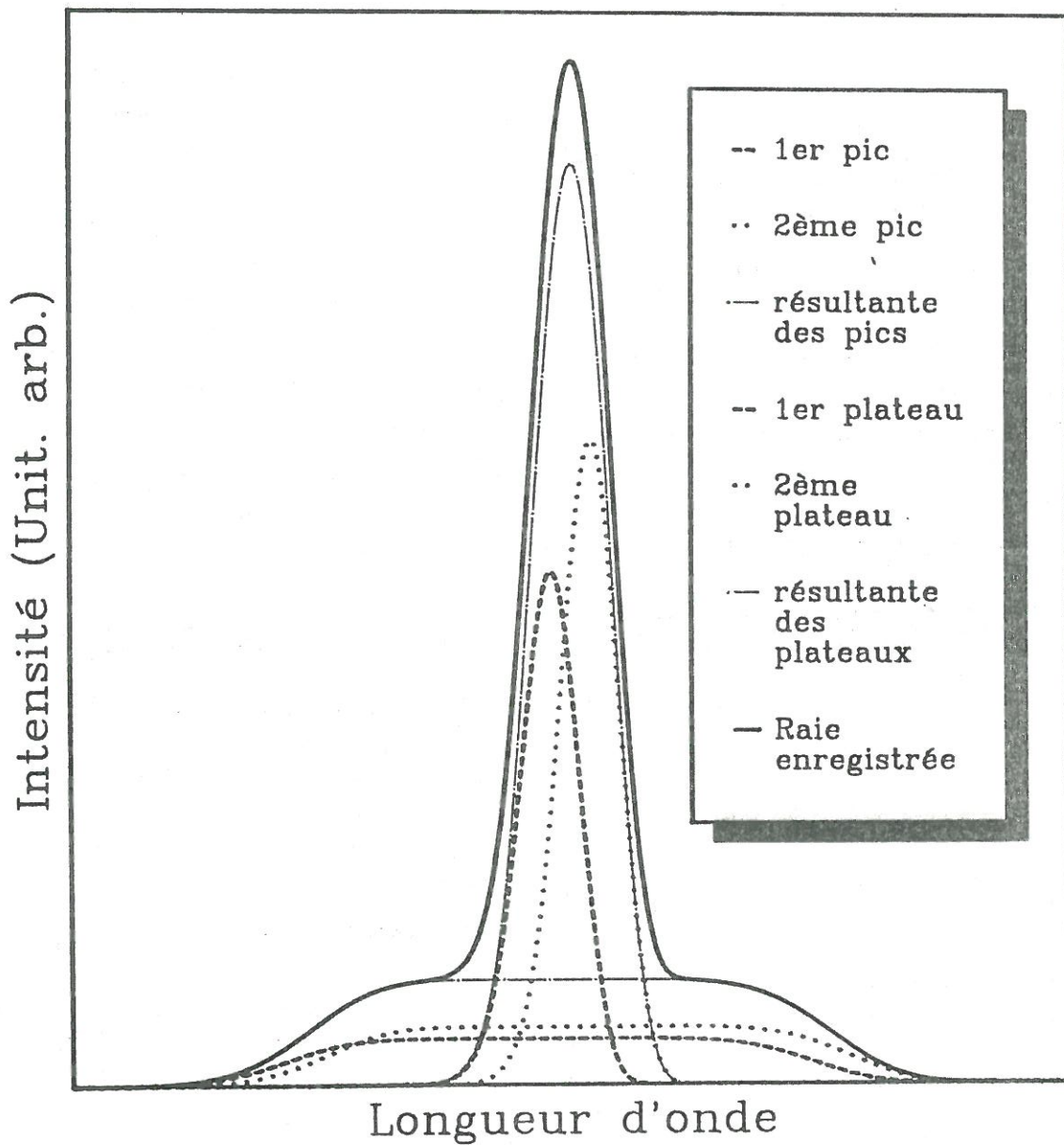


Figure 45: Représentation des différentes composantes entrant dans le calcul du "fit" des émissions de H α .

Ces déconvolutions nous permettent de parfaitement séparer la contribution des atomes lents de celle des atomes rapides et de déduire deux intensités de l'émission des raies de la série de Balmer:

I_r représente l'intensité due aux atomes rapides obtenue en intégrant la contribution des plateaux sur toutes les longueurs d'onde de l'émission.

I_l représente l'intensité du pic central gaussien qui correspond à l'émission des atomes lents.

L'intensité totale I_t est la somme des deux termes I_l et I_r .

Cette déconvolution a été réalisée sur H_α pour un courant de décharge variant de 0.1 à 1.5A, une tension de décharge variant de 70 à 15V et une pression variant de $8.25 \cdot 10^{-4}$ mBar à $4 \cdot 10^{-3}$ mBar, sur H_β pour un courant variant de 0.1 à 1A et une pression variant de $8.25 \cdot 10^{-4}$ mBar à $2.3 \cdot 10^{-3}$ mBar et sur H_γ pour un courant de décharge variant de 0.1 à 1A. Je donne figures 46 à 51 les spectres correspondants.

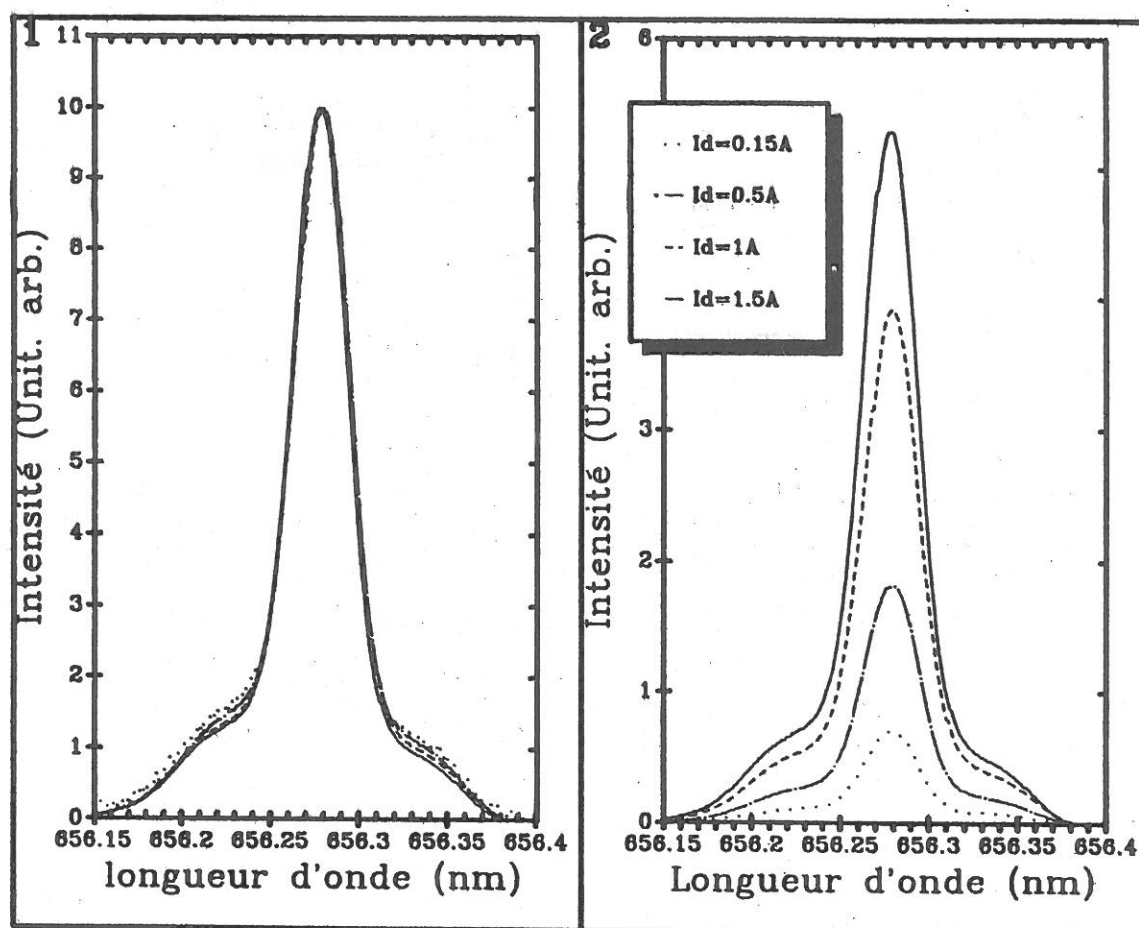
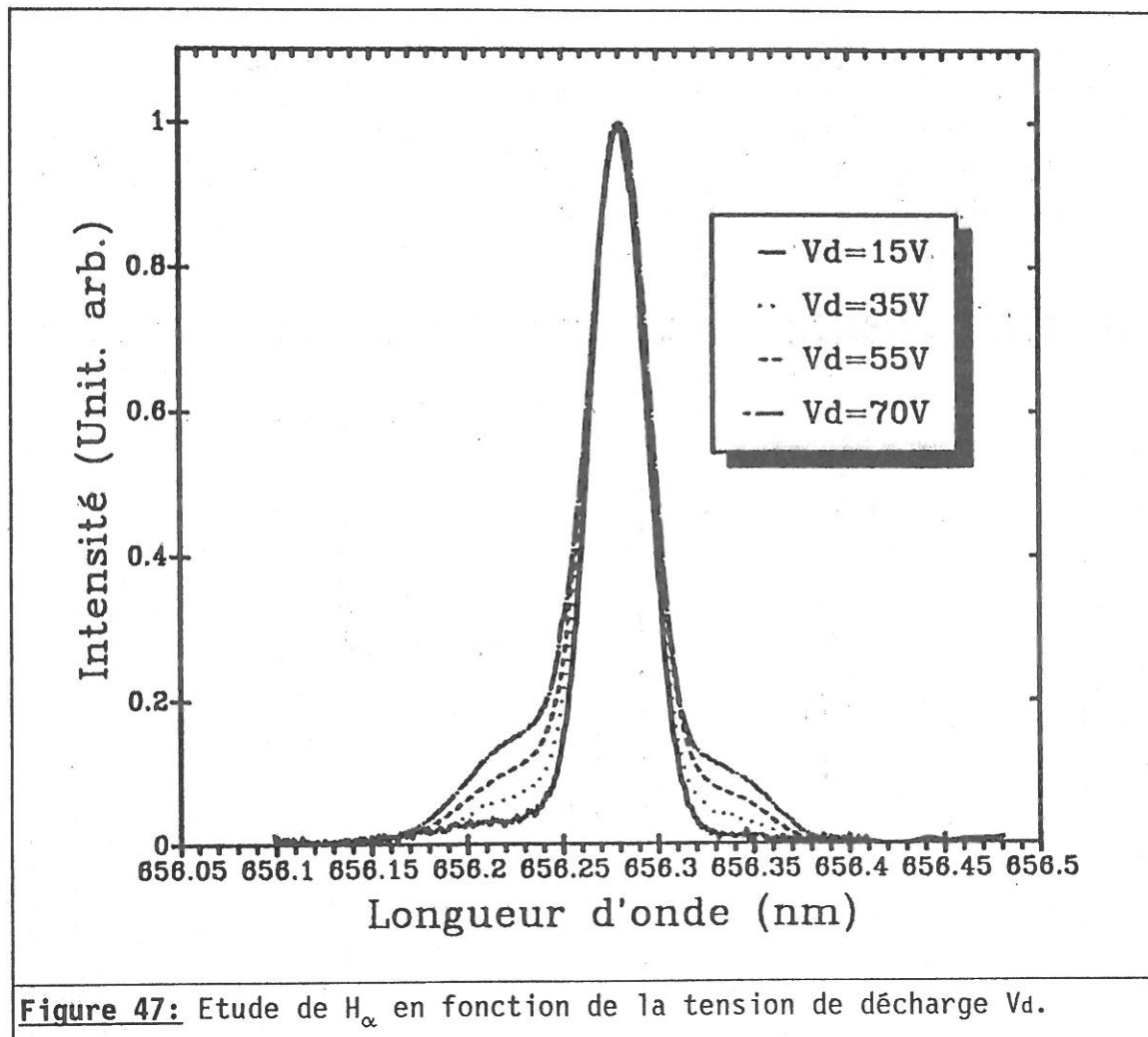
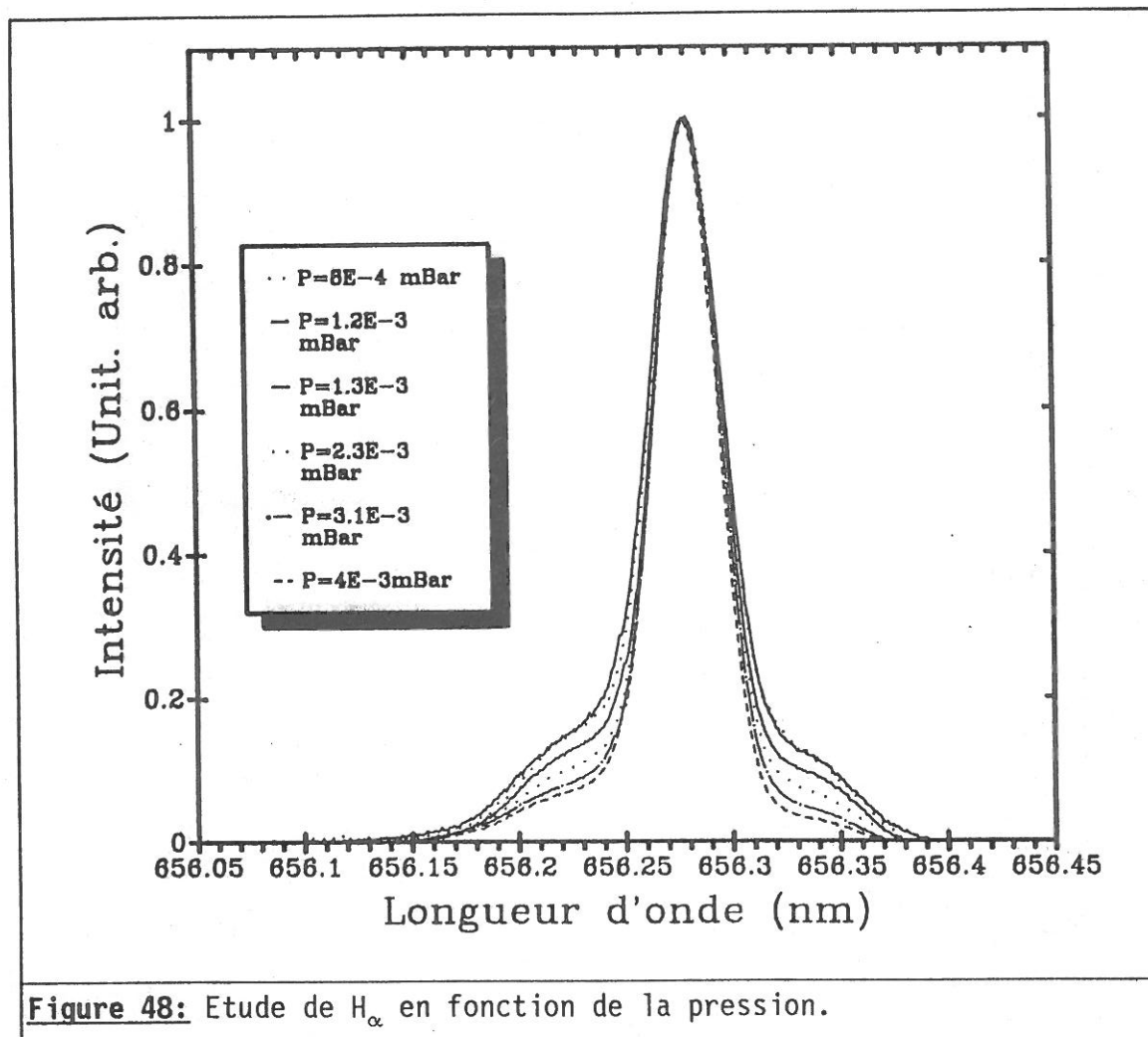


Figure 46: Etude de H_α en fonction du courant de décharge. Spectres normalisés dans la case 1 et non normalisés dans la case 2.

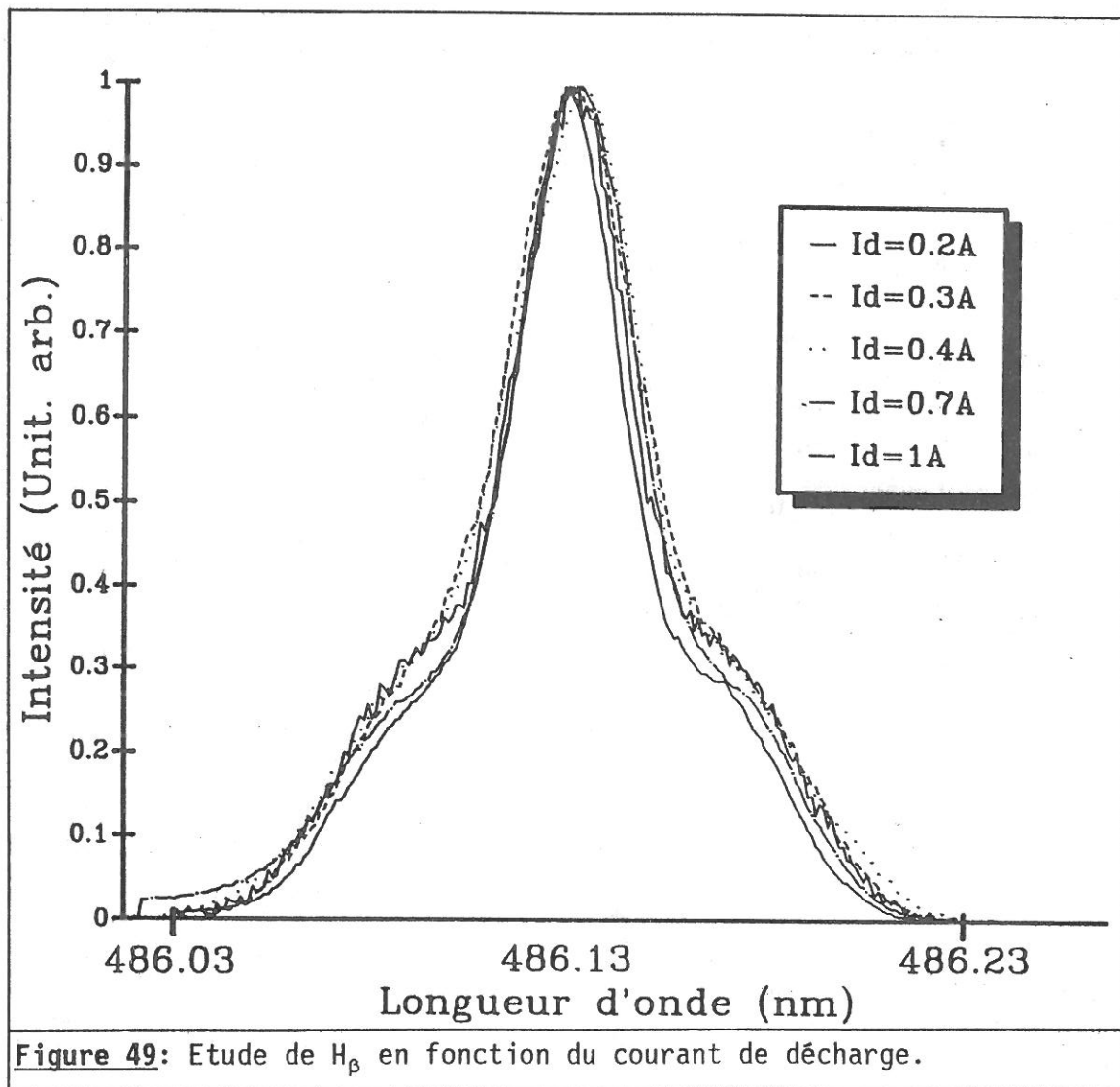
On observe que le rapport I_l/I_r dépend peu du courant de décharge alors que l'intensité totale de la raie croît rapidement avec I_d et de manière sensiblement proportionnelle.

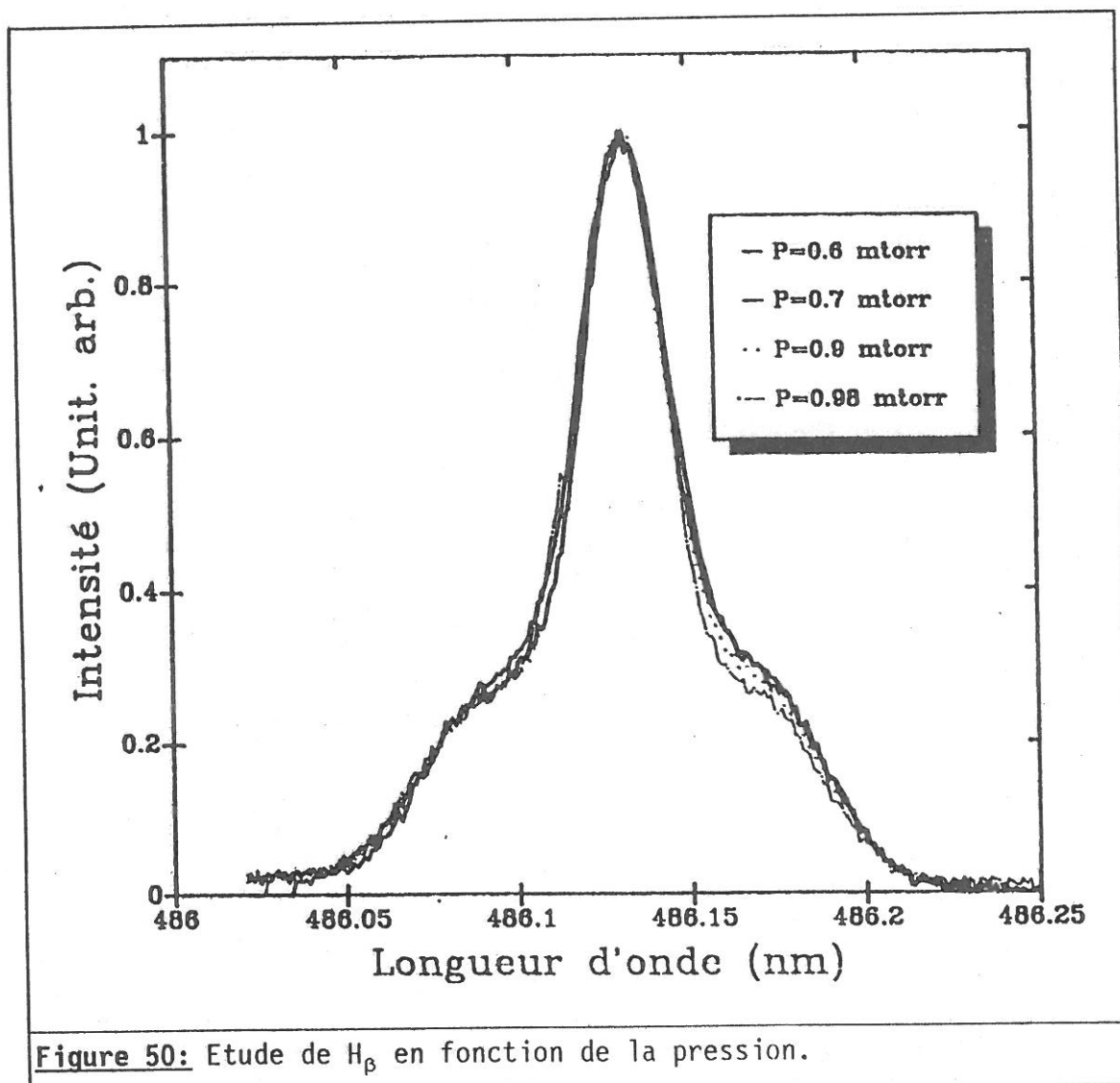


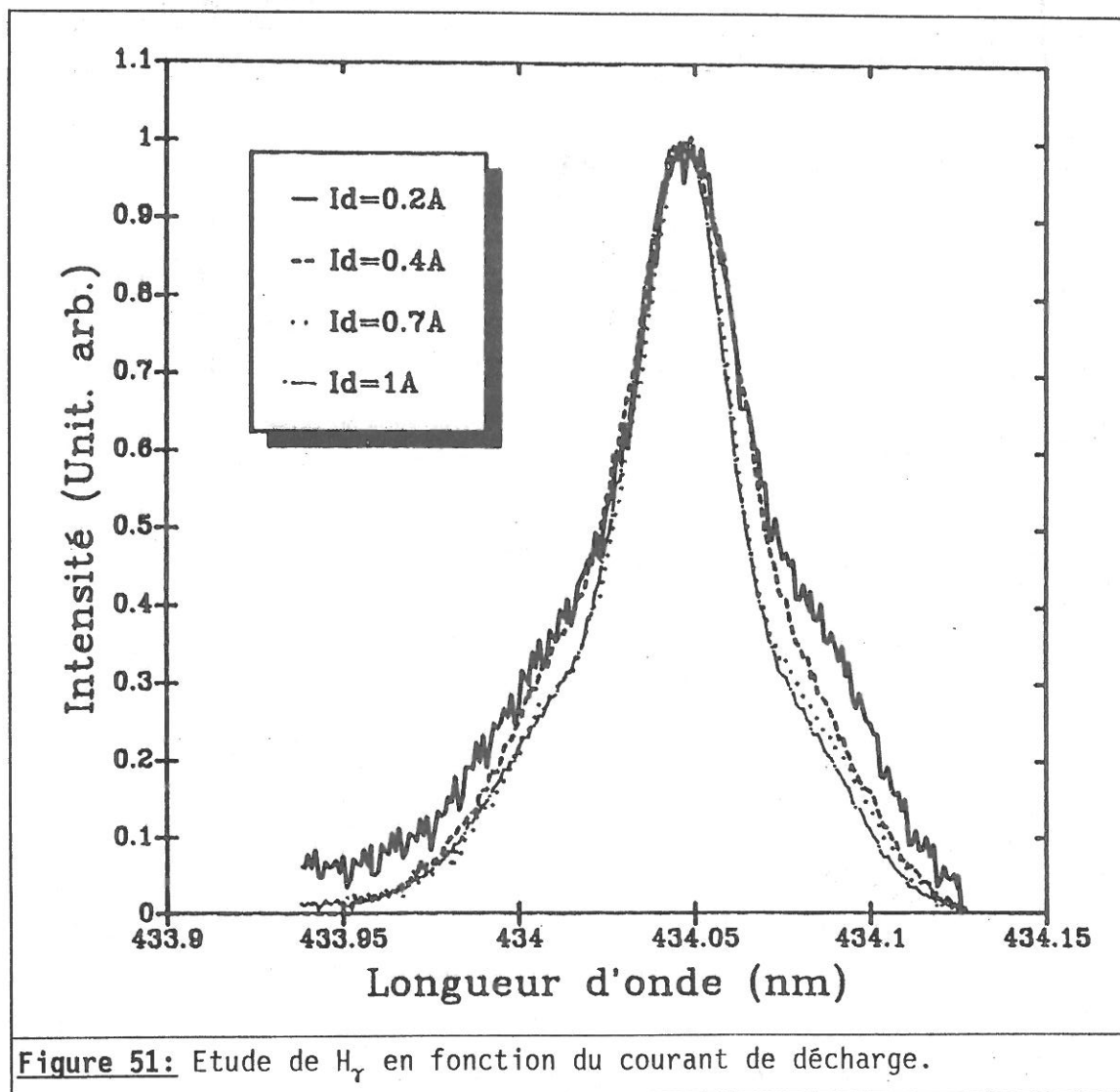
Noter la disparition quasi-totale des ailes au fur et à mesure que la tension de décharge décroît. Ceci confirme l'interprétation sur la formation des atomes rapides qui se créent par collisions électronique à seuil élevé (27eV pour H_α).



A basse pression, on observe que nous avons proportionnellement plus d'atomes excités H_3^* rapides qu'à haute pression.







Le problème de la dissymétrie des spectres se retrouve lors de la déconvolution. Le "fit" trouvé par le programme est soit bon sur la branche droite des spectres soit bon sur la branche gauche mais jamais sur les deux branches en même temps. Nous avons résolu ce problème en réalisant trois déconvolutions de chacun des spectres représentés sur les figures 46 à 51: une première déconvolution ajuste les paramètres sur la totalité des spectres, et notre test d'erreur est relativement mauvais ($\approx 2 \cdot 10^{-2}$). Une deuxième déconvolution est faite entre la longueur d'onde minimale et la longueur d'onde du maximum plus 0.015nm, le test d'erreur étant d'environ $1.1 \cdot 10^{-2}$ (branche gauche des spectres, c'est à dire branche des longueurs d'ondes les plus faibles). La troisième déconvolution est faite entre la longueur d'onde du maximum moins 0.015nm et la longueur d'onde maximum. La figure 52 montre le résultat de ces trois déconvolutions pour un spectre typique.

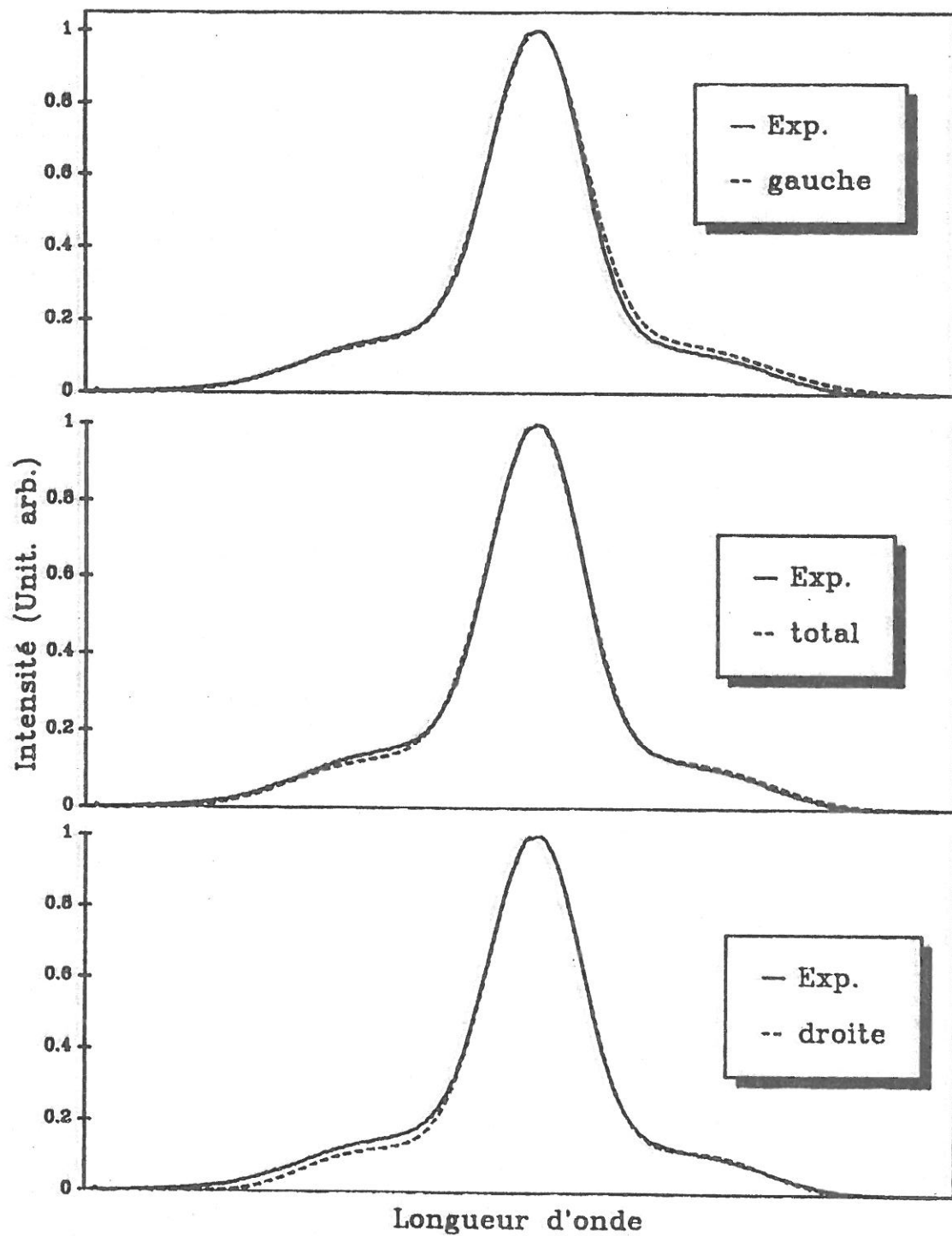


Figure 52: Résultat de la déconvolution de la raie d'émission de H_{α}
pour $I_d=0.5A$ $V_d=70V$ $P=2.3 \cdot 10^{-3} \text{ mBar}$.

- Spectre 1: déconvolution entre 656.129 et 656.295nm (branche gauche)
- Spectre 2: déconvolution entre 656.129 et 656.38nm (courbe totale)
- Spectre 3: déconvolution entre 656.265 et 656.38nm (branche droite)

C'est pour la dernière déconvolution que nous obtenons en moyenne l'erreur minimum du "fit": $\text{Err} \approx 9 \cdot 10^{-3}$. De plus, nous pouvons voir sur la **figure 24** que les déformations induites par le monochromateur sur l'enveloppe des raies jouent essentiellement sur la branche gauche des spectres. J'ai donc décidé que les valeurs les plus correctes des paramètres des déconvolutions sont obtenues en faisant les "fit" sur la branche droite (longueurs d'onde les plus fortes) des spectres et que les barres d'erreur sont données en les comparant avec les paramètres obtenus avec le "fit" central (en prenant toutes les longueurs d'onde de l'émission).

Nous pouvons déterminer les densités $[H]$ et $[H_2^+]$ des intensités calculées en séparant les contributions analysées dans les paragraphes précédents à la formation des atomes émetteurs.

Dans I_λ nous retrouvons les contributions suivantes:

- I_1 produit par l'excitation dissociative de H_2
- I_2 produit par la recombinaison dissociative de H_2^+
- I_3 produit par l'excitation de $H(^1X)$

I_λ est la somme de ces trois termes. Or, les intensités (I_λ , I_1 , I_2 et I_3) sont proportionnelles aux densités des atomes émetteurs correspondants. On peut donc écrire pour chacune des raies de la série de Balmer ($n=3$ à 5):

$$\left(\frac{I_\lambda}{I_r} \right)_n = \frac{\eta_\lambda^n}{\eta_r^n} + \frac{k_n \eta_{H_2^+} [H_2^+]}{\eta_r^n [H_2]} + \frac{\eta_H^n [H]}{\eta_r^n [H_2]} \quad (\text{IV.37})$$

Les taux de pompage utilisés sont calculés par le modèle pour chaque cas précis, des cas particuliers sont reportés dans le tableau 6. k_n est un taux de branchement pour la formation d'un atome dans un état n lors de la recombinaison dissociative. On obtient un système d'équations où les termes du membre de gauche sont donnés par la déconvolution et les coefficients des termes du membre de droite sont calculés grâce aux fonctions de distribution obtenues par la modélisation. Les premières déconvolutions réalisées par D. Jacquin [7] supposent qu'il ne reste que deux inconnues:

$$\frac{[H_2^+]}{[H_2]} \text{ et } \frac{[H]}{[H_2]}$$

Le problème réside dans la détermination des facteurs de branchement k_n . On admet [48,53] que le branchement sur les niveaux de H^* dépend de la distribution vibrationnelle de l'état électronique fondamental de H_2^+ . Ne disposant pas de cette distribution, D. Jacquin considère des valeurs extrêmes pour les k_n :

D'après R.A. Phaneuf et al [58], on peut fixer $k_4 = 10\%$ et $k_5 = 1\%$. D. Jacquin considère alors deux cas limites pour l'estimation de k_2 et de k_3 . Si on suppose comme J.B.A. Mitchell [48] que la distribution vibrationnelle de $H_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ est déplacée vers les niveaux vibrationnels élevés, alors le branchement se fera préférentiellement vers H_α , ce qui revient à fixer $k_2 = 0\%$ et $k_3 = 89\%$.

Une autre hypothèse utilise les résultats de D. Auerbach et al. [53]. Leurs résultats sur les sections efficaces de recombinaison de H_2^+ permettent de supposer que $H_2^+(v=0, 1 \text{ ou } 2)$ conduisent au niveau $H(n=2)$ et que $H_2^+(v>2)$ conduisent aux niveaux $H(n=3,4,5)$. Si l'on suppose que le facteur de branchement est égal au taux de production pour chacune des deux équations, les valeurs sont fixées à $k_2 = 38\%$ et $k_3 = 51\%$. Il ne reste plus qu'à calculer les densités $[H]$ et $[H_2^+]$.

En fait, nos résultats de déconvolution sont beaucoup plus fiables que ceux de D. Jacquin. Et même ainsi, les densités que nous pouvions calculer d'après cette méthode étaient très loin de valeurs physiquement acceptables (nous obtenions parfois des valeurs négatives de densité d'hydrogène atomique!).

Nous avons donc décidé d'utiliser une approche totalement différente du problème.

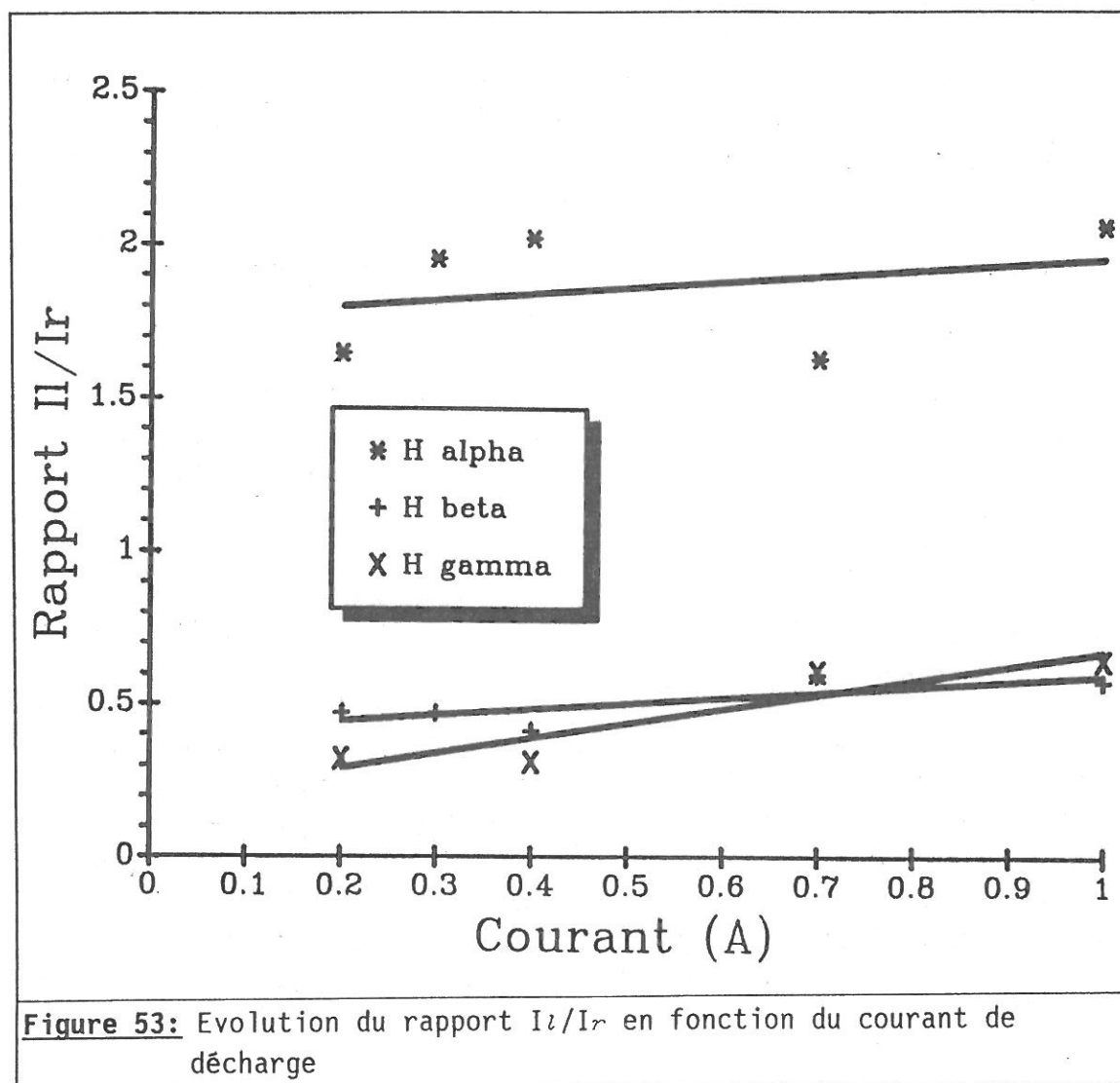
Dans un premier temps, nous avons supposé que la recombinaison dissociative est négligeable pour H_γ , hypothèse raisonnable compte tenu de l'énergie du niveau $H^*(n=5)$. Cela signifie donc que $k_5 = 0$. Dans les conditions expérimentales où nous disposons des spectres de H_α , H_β et H_γ (c'est-à-dire pour l'étude en fonction du courant de décharge) nous pouvons alors utiliser les spectres de H_γ pour déterminer la densité $[H]$. Nous verrons que les résultats obtenus ne sont pas toujours très bons.

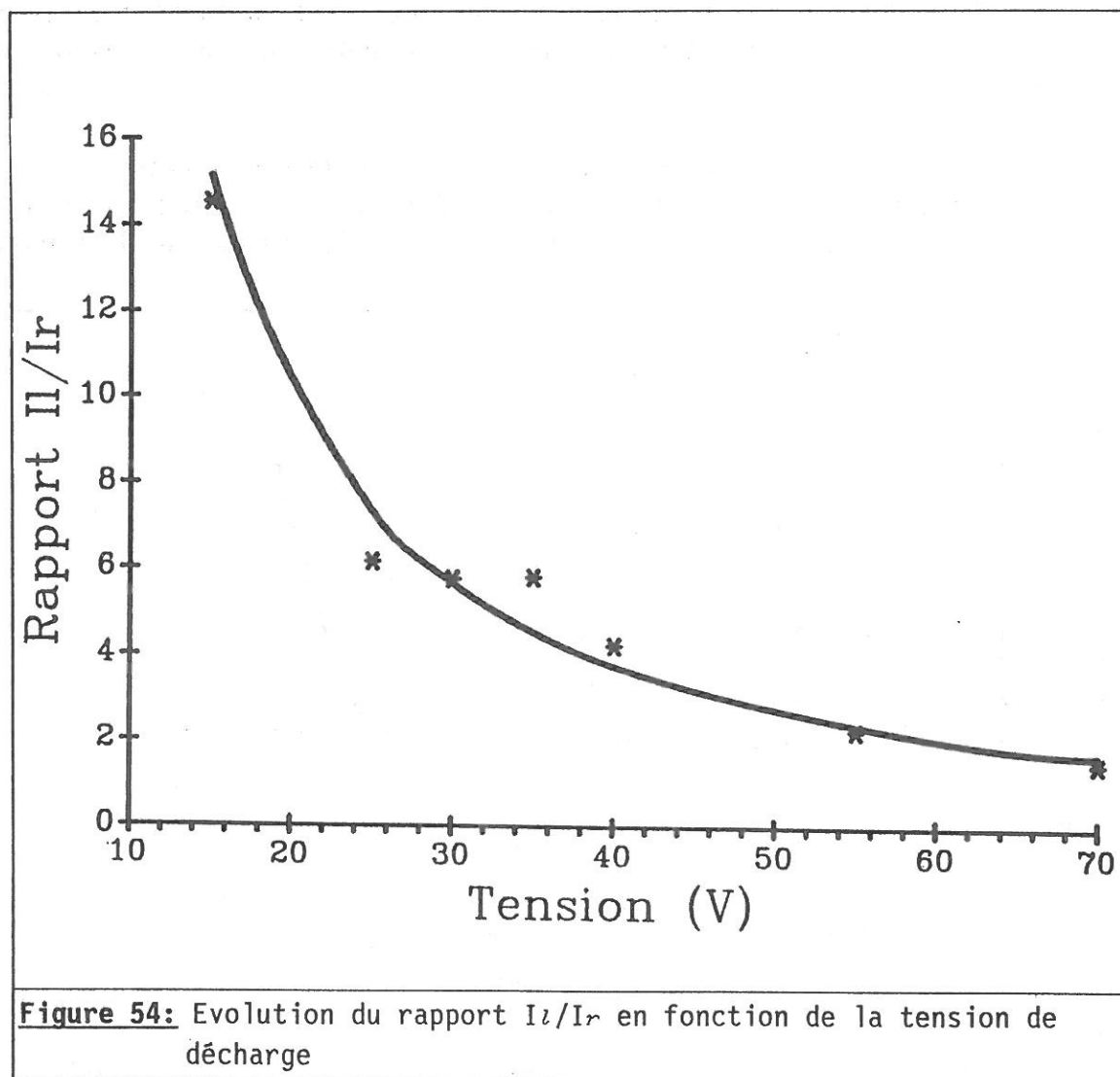
Ensuite, nous avons considéré que les inconnues du système d'équations obtenues avec (IV.37) ne sont plus $[H]$ et $[H_2^+]$ mais plutôt les facteurs de branchement k_n . Cela suppose que nous faisons confiance

aux résultats du modèle quant à l'estimation des diverses densités ($[H]$, $[H_2^+]$, $[H_2]$) et des taux de pompage η_r^n , η_i^n , $\eta_{H_2^+}^n$, et η_H^n . Les résultats ci-dessous et la bonne concordance entre le modèle et les techniques de sonde décrites au paragraphe IV.2 nous ont permis de valider cette hypothèse.

4.1.3.6. Résultats expérimentaux.

L'étude sur les raies de la série de Balmer nous permet de donner les figures 53, 54 et 55 où sont représentées les rapports I_l/I_r pour l'ensemble des conditions étudiées.



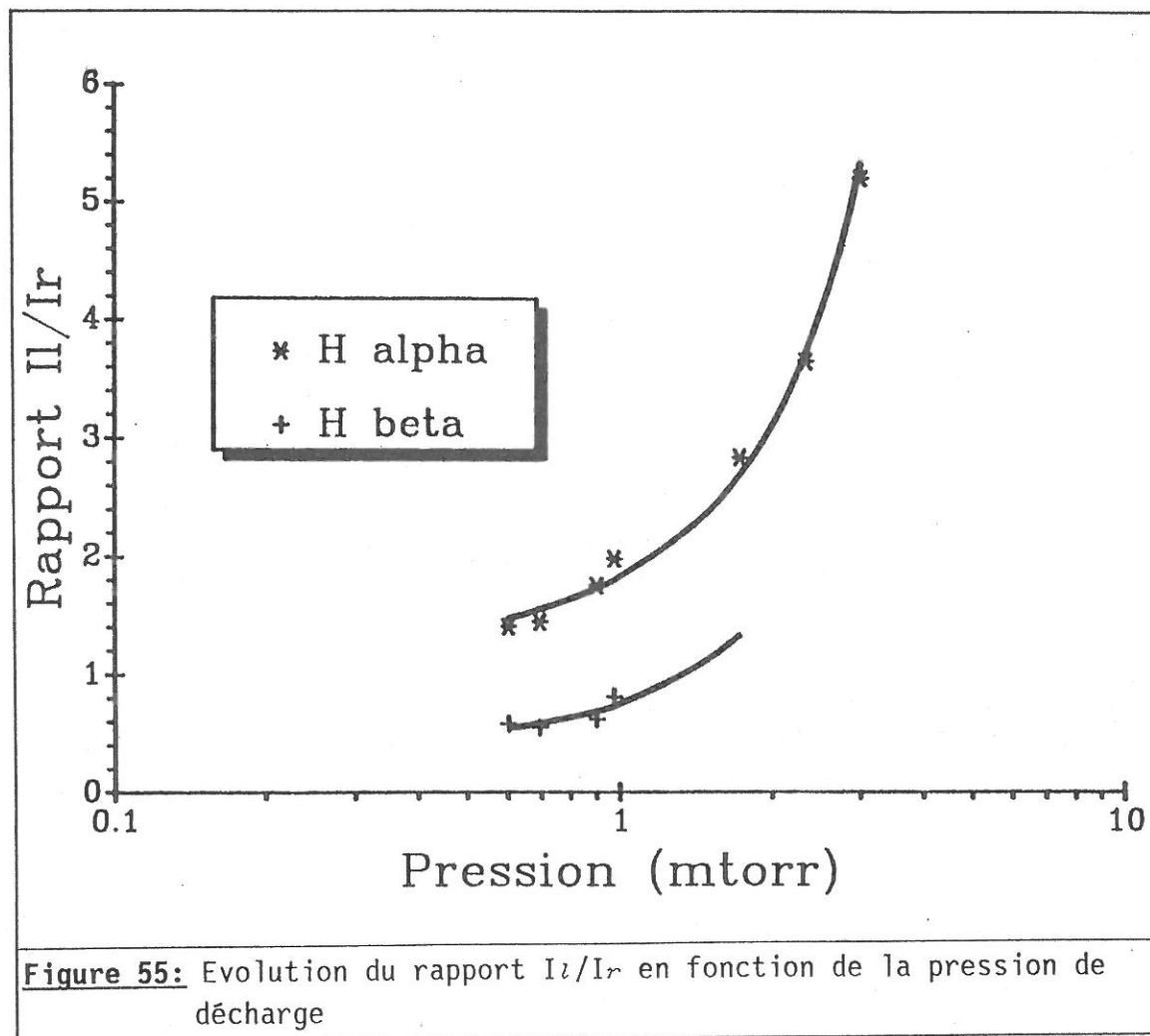


On y remarque la quasi-linéarité du rapport en fonction du courant de décharge, ce qui corrobore ce que nous avons déjà observé sur la **figure 46**. Or, nous avons mis en évidence l'existence des seuils de réactions de formation des atomes rapides et des atomes lents. Ces différents seuils sont tous supérieurs à 16.5eV.

La constance du rapport I_l/I_r en fonction du courant de décharge indique donc, en vertu de ce que nous énonçons au paragraphe (IV.1.3.4.), un rapport de linéarité entre le courant de décharge et la FDEE. C'est bien ce que nous avons mis en évidence au chapitre III, où nous avons montré que la partie haute énergie (>7eV) de la fonction de distribution est proportionnelle au courant de décharge.

On peut remarquer le "bruit" très important du rapport I_l/I_r en fonction du courant de décharge qui interviendra sur la précision des résultats.

Normalement le rapport I_l/I_r doit tendre vers une limite car $[H]$ et $[H_2^+]$ décroissent lorsque I_d décroît. Donc la précision sur ces deux densités doit être mauvaise aux valeurs faibles du courant de décharge.



La décroissance du rapport I_l/I_r avec la tension de décharge s'explique par un raisonnement analogue: lorsque la tension de décharge décroît, le pic des électrons primaires (qui jouent un rôle essentiel dans la formation des atomes rapides) se rapproche des électrons maxwelliens, en raccourcissant la partie haute énergie (Cf. chapitre III). Or, les seuils des réactions de formation des atomes rapides H_n^r sont sensiblement plus élevés que ceux des atomes lents. Le taux de pompage des atomes rapides décroît donc plus rapidement que le taux de pompage des atomes lents.

• ETUDE EN FONCTION DU COURANT.

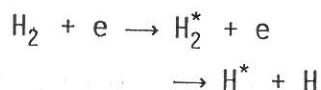
Pour les courants faibles on détermine d'après la formule (IV.37) la valeur des termes

$$\eta_H^n [H] + k_n \eta_{H_2^+} [H_2^+] = \eta_r^n [H_2] \left(I_l / I_r - \frac{\eta_l^n}{\eta_r^n} \right).$$

Si l'on suppose que le taux k_5 est nul nous obtenons la valeur de $\eta_H^n [H]$ et connaissant η_H^n d'après le modèle nous obtenons la densité de l'hydrogène atomique:

$I_d (A)$	valeur de $[H]$ expérimental (cm^{-3})	valeur de $[H]$ obtenue par le modèle (cm^{-3})
0.2	$6.97 \cdot 10^9$	$8.02 \cdot 10^9$

En fait le bon accord obtenu entre $[H]_{calc}$ et $[H]_{exp}$ est sans doute illusoire car la précision sur $\left(\frac{I_l}{I_r} - \frac{\eta_l^n}{\eta_r^n} \right)$ est trop faible pour pouvoir en déduire une valeur fiable de $[H]$. Par contre, on peut dire que l'essentiel de la composante étroite de H_γ (et aussi de H_β) est due à la dissociation de H_2 par impact électronique.

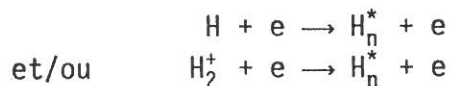


C'est bien ce que nous avons prévu pour les courants faibles.

Pour les courants plus forts nous obtenons:

$I_d (A)$	valeur de $[H]$ expérimental (cm^{-3})	valeur de $[H]$ obtenue par le modèle (cm^{-3})
0.7	$8.6 \cdot 10^{10}$	$2.8 \cdot 10^{10}$
1	$2.4 \cdot 10^{11}$	$3.9 \cdot 10^{10}$

Il n'y a donc pas accord dans ces cas là, entre l'expérience et la théorie avec les hypothèses formulées sur les taux de branchement. Il faut se souvenir que la valeur de γ/T_1 agit beaucoup sur les densités d'atomes, il faudrait peut-être alors en tenir compte. Néanmoins les valeurs de $\left(\frac{I_l}{I_r} - \frac{\eta_l^n}{\eta_r^n} \right)$ sont maintenant significatives. On peut donc dire que les réactions:



contribue(nt) à la formation de la partie centrale de la raie d'une manière significative.

En substance, nous dirons que la précision est insuffisante pour déduire la densité $[H]$, surtout à faible courant. L'importance de la recombinaison dissociative ne peut donc pas être négligée

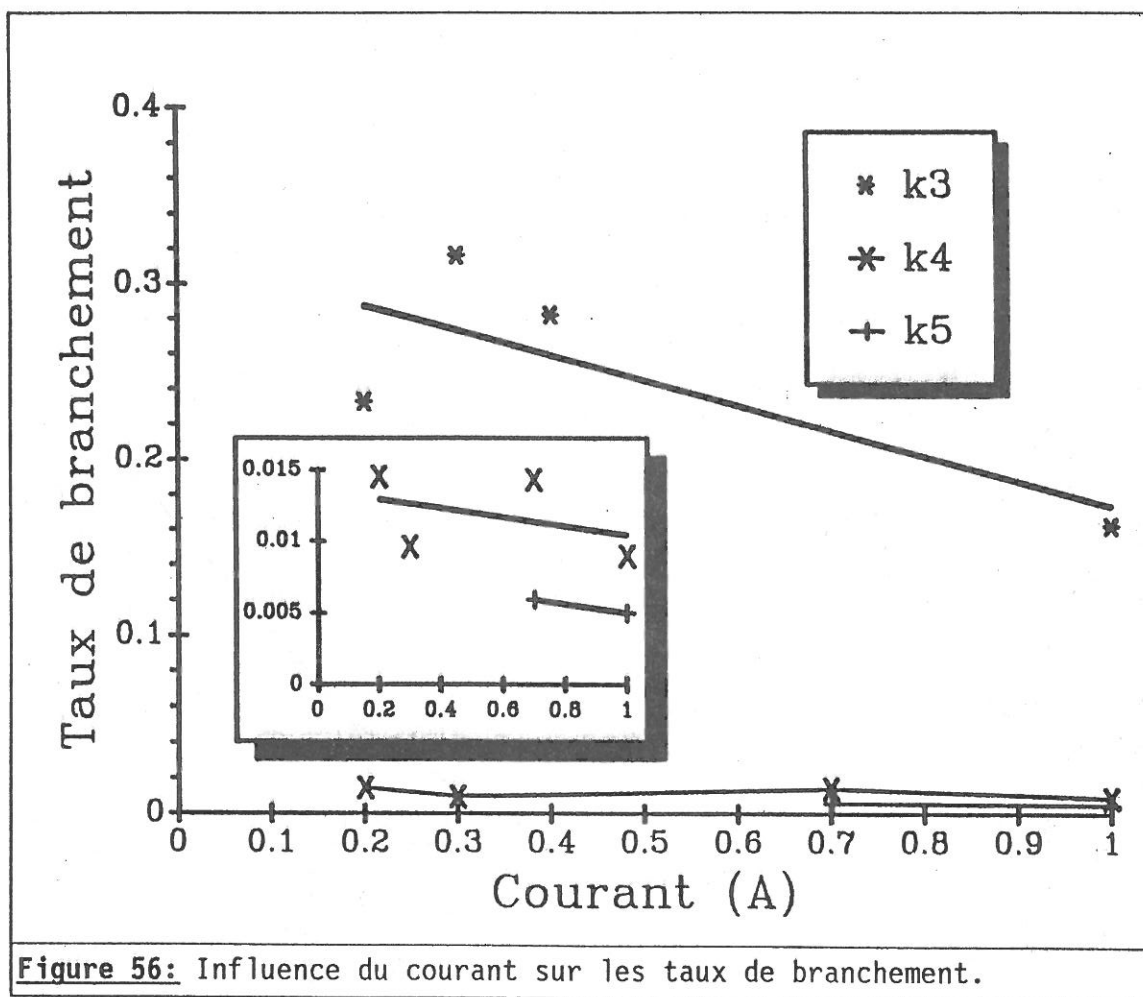
Nous réalisons alors la deuxième approche du problème de déconvolution en calculant, grâce aux rapports I_l/I_r , les taux de branchement pour la recombinaison dissociative.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant:

les conditions sont: $P=1.25E-3$ mbar, $V_d=70V$.

$I_d (A)$	k_3	k_4	k_5
0.2	23%	1.5%	X
0.3	32%	0.96%	N
0.4	28%	X	X
0.7	X1	1.4%	0.59%
1	16%	0.89%	0.49%

Dans ce tableau, N signifie que nous ne disposons pas du spectre, X que le résultat est aberrant (inférieur à 0) et pour X1 que le rapport I_i/I_r est manifestement faux au vu de la figure 53. Les résultats sont reportés sur la figure 56.

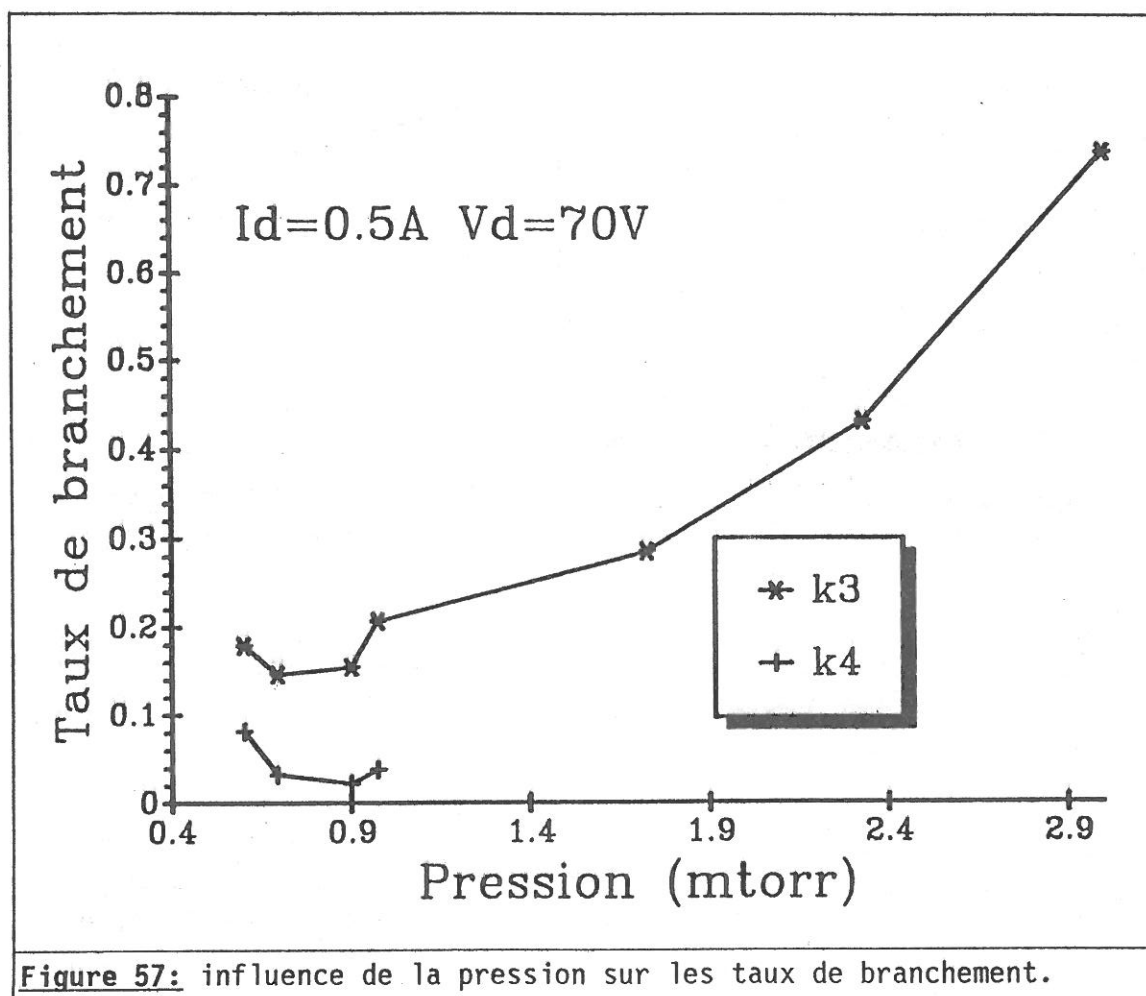


• INFLUENCE DE LA PRESSION:

Nous avons reporté dans le tableau suivant l'évolution des taux de branchement de H_α et H_β en fonction de la pression. Les conditions sont: $I_d=0.5A$, et $V_d=70V$. Les notations du tableau restent identiques au tableau précédent.

P (mtorr)	k_3	k_4
0.6	18%	8.1%
0.69	15%	3.2%
0.9	15%	2.2%
0.98	21%	3.3%
1.7	28%	N
2.3	43%	N
3	74%	N

Ce qui nous donne la figure 57.



Aux plus hautes pressions on observe une divergence du taux de branchement, ce qui signifie qu'il ne faut pas accorder une trop grande confiance aux résultats obtenus pour $P > 1$ mtorr.

• INFLUENCE DE LA TENSION DE DECHARGE:

Les conditions sont les suivantes: $I_d=0.7A$, $P=0.75\text{mtorr}$.

V_d (V)	k_3
70	7.9%
55	24%
40	57%
35	75%
30	X
25	X
15	X

Le calcul diverge rapidement lorsqu'on l'applique en fonction de la tension de décharge. En fait, I_r n'est plus suffisamment précis lors des calculs de déconvolution pour pouvoir garantir le résultat. De plus, on peut se demander si la densité d'hydrogène atomique H n'est pas trop grand dans le calcul de la FDEE.

Conclusions:

A faible courant, la formation de l'hydrogène atomique excité H^* passe essentiellement par la dissociation de H_2 (On obtient une bonne cohérence entre les expériences et les résultats du modèle).

A courant plus important, on ne peut plus négliger dans les émissions de la série de Balmer de l'hydrogène, les contributions de l'excitation de H et la recombinaison dissociative de H_2^+ .

Nous avons réussi à déterminer les taux de branchement pour H_α , H_β et H_γ :

$$H_\gamma \approx 0.5\%$$

$$H_\beta \approx 1 \text{ à } 1.5\%$$

$$H_\alpha \approx 15 \text{ à } 30\% \quad \text{suivant les conditions de l'expérience.}$$

La contribution à 100% se fait sur le niveau $n=2$.

IV.2. LES TECHNIQUES DE SONDES.

IV.2.1. Position du problème.

La mesure des courants I_s qu'une sonde recueille en fonction de différentes valeurs de tension ϕ_s à laquelle elle est polarisée permet de déterminer les caractéristiques du plasma dans lequel elle est plongée. La quantité physiquement importante n'est pas la tension de polarisation ϕ_s , mais la différence $V_s = \phi_s - \phi_p$ entre le potentiel de la sonde et le potentiel du plasma ϕ_p . Le courant mesuré est la somme du courant électronique et du courant ionique:

$$I_s = |I_e| - I_i \quad (\text{IV.50})$$

La caractéristique de sonde $I_s(V_s)$ comprend trois parties (cf. figure 58):

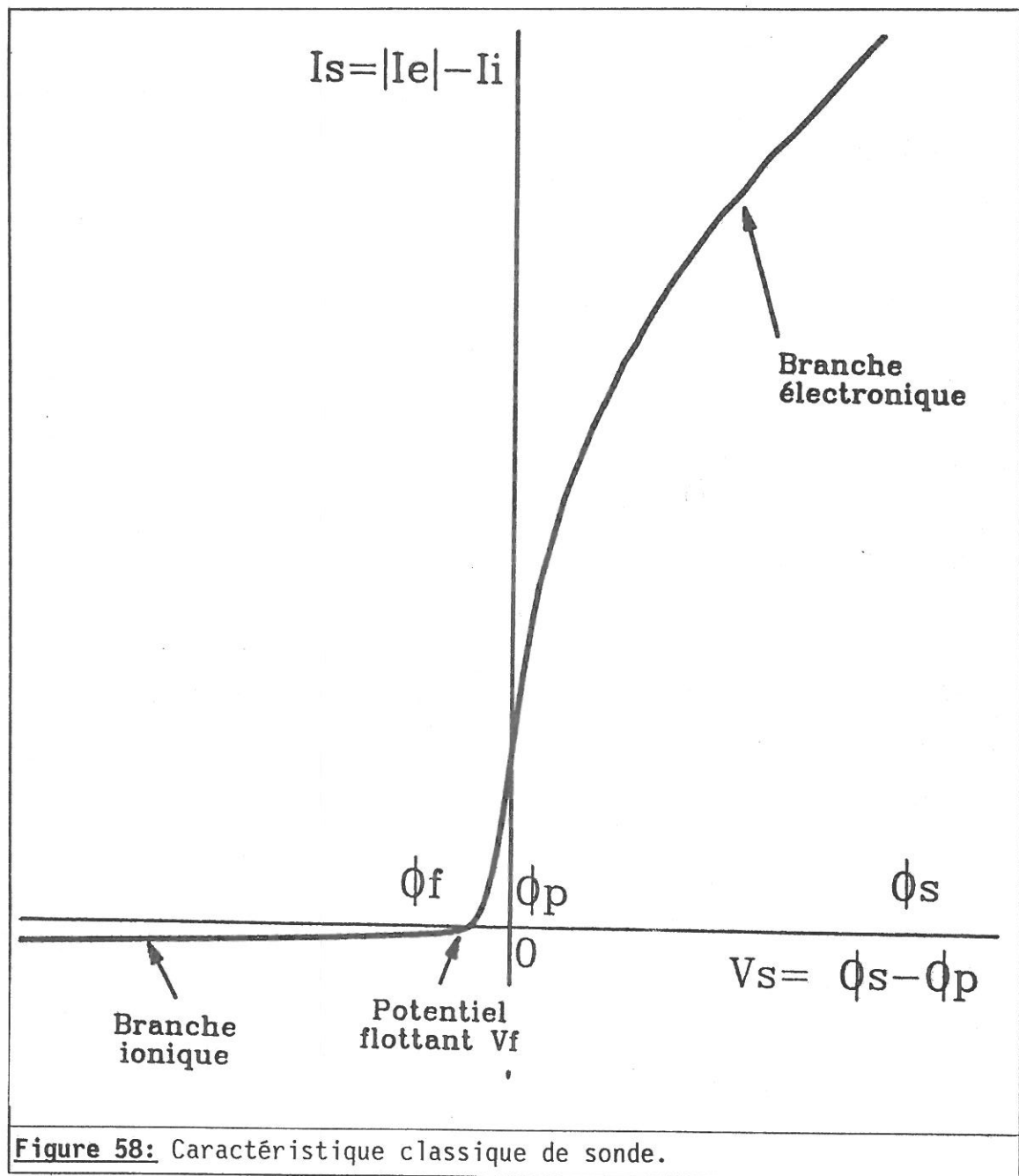
- $V_s \ll 0$: La sonde repousse les électrons et attire les ions. Le courant collecté devrait être purement ionique $I_s = -I_i$.

- $V_s \gg 0$: C'est le cas inverse, et le courant est purement électronique $I_s = |I_e|$. En raison de la différence de mobilité entre les ions et les électrons, il est important de noter que le courant de saturation ionique est très faible par rapport au courant de saturation électronique:

$$\left| I_s \right|_{V_s \ll 0} \ll \left| I_s \right|_{V_s \gg 0}$$

- La région intermédiaire attire une espèce sans totalement repousser l'autre. On distingue dans cette zone deux points particulièrement importants: le potentiel flottant V_f est le point où les courants électronique et ionique s'annulent. C'est le potentiel auquel se fixe la sonde lorsqu'elle n'est pas polarisée. Le deuxième point est le potentiel plasma V_p .

La polarisation de la sonde implique qu'elle porte alors une densité superficielle de charges de même signe, contre laquelle les particules chargées du plasma font écran pour rétablir la neutralité. Il se crée donc une gaine, dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques longueurs d'onde de Debye.



En théorie classique de Langmuir, les courants de saturation ont des formes connues dépendant de 4 paramètres:

$$I_{\text{sat}} \Big|_{\text{espèce } i} = \varphi_i(a, V_s, n_i, T_i)$$

où, a représente la surface de collection des particules de l'espèce i , c'est à dire la surface de gaine souvent assimilée à la surface de la sonde,

V_s est la tension de la sonde,
 n_i est la densité de l'espèce i , et
 T_i est la température de cette espèce.

Dans tout ce qui suit, nous appellerons r_s le rayon de la sonde, λ le libre parcours moyens des électrons et λ_{De} la longueur d'onde de Debye des électrons.

On fait normalement les hypothèses suivantes:

- Il n'y a pas de collision dans la gaine ($\lambda/\lambda_{De} \gg 1$).
- Les dimensions de la sonde r_s sont petites devant les dimensions du plasma (afin de ne pas perturber celui-ci), et devant les libres parcours moyen ($\lambda/r_s \gg 1$ et $\lambda_{De}/r_s \ll 1$).
- La sonde capte ou neutralise toutes les particules chargées qui arrivent à sa surface.
- Le plasma est illimité, et les collisions y sont assez nombreuses pour rendre les fonctions de distribution isotropes, maxwelliennes, le plasma devant être équipotentiel et stationnaire.

Or, dans le cadre du plasma de décharge multipolaire, nous ne pouvons pas ignorer la présence des électrons rapides qui rendent la fonction de distribution largement non maxwellienne.

Comme il est mentionné au chapitre II, la présence des électrons rapides agit directement sur le courant d'ions positifs. Les électrons rapides ont l'énergie suffisante pour pénétrer dans la gaine, même pour V_s négatif. S'il n'ont pas toujours l'énergie suffisante pour atteindre la sonde, ils modifient le potentiel dans la gaine et augmentent le flux d'ions positifs [59].

De plus, la théorie classique prévoit, nous venons de le voir, l'existence d'une gaine fine et non collisionnelle. Si le dernier point est (heureusement) obtenu dans le cadre de nos expériences, nous sommes en présence d'une gaine "épaisse":

Pour une densité typique $n_e \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et une température électronique $T_e \approx 0.5 \text{ eV}$ nous obtenons une longueur d'onde de Debye de:

$$\lambda_{De} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}} \approx 743 \sqrt{\frac{T_e (\text{eV})}{n_e (\text{cm}^{-3})}} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

Le diamètre de la sonde étant de $100\mu\text{m}$, nous obtenons donc

$$r_s/\lambda_{De} \approx 2.5$$

La condition de sonde fine n'est donc pas remplie.

Nous avons donc été obligé de travailler à partir de la théorie de Laframboise [60] qui nous donne l'évolution des courants électronique et ionique en fonction des paramètres sans dimension ξ et χ :

$$\xi = \frac{r_{\text{sonde}}}{\lambda_{De}} \quad (\text{IV.51})$$

$$\chi = \frac{e(V_s - V_p)}{kT_e} \quad (\text{IV.52})$$

on a alors

$$\frac{I_+(V)}{I_{o+}} = f(\xi, \chi) \quad \chi < 0 \quad (\text{IV.53})$$

$$\frac{I_e(V)}{I_{oe}} = f(\xi, \chi) \quad \chi > 0 \quad (\text{IV.54})$$

où I_+ est le courant ionique au niveau de la sonde (dépendant de V),

I_{o+} est le courant thermique ionique au potentiel plasma,

I_e est le courant électronique collecté sur la sonde (dépendant de V) par unité de longueur de la sonde,

I_{oe} est le courant thermique électronique au potentiel plasma par unité de longueur de la sonde,

V est la tension appliquée sur la sonde,

kT_e est la température électronique, et

V_p le potentiel plasma.

La fonction $f(\xi, \chi)$ est le facteur d'expansion du courant calculé par Laframboise pour la limite $T_i/T_e=0$.

Les courants thermiques ionique et électronique sont donnés par les relations [60,61]:

$$I_{o+} = Z e n_+ r_s (2\pi kT_e/m_+)^{1/2} \quad (\text{IV.55})$$

$$I_{oe} = -e n_e r_s (2\pi kT_e/m_e)^{1/2} \quad (\text{IV.56})$$

où Z est la charge ionique, m_i la masse des ions.

IV.2.2. Résolution.

L'utilisation de la théorie de Laframboise présente une difficulté. En effet, il est indispensable de connaître les paramètres V_p , T_e et λ_{De} afin de calculer les équations (IV.53) et (IV.54). Nous n'avons pas la connaissance de ces valeurs. Nous avons donc utilisé le schéma de Hopkins et Graham [61] pour obtenir toutes les valeurs recherchées. Ces auteurs utilisent un procédé itératif traité sur ordinateur. Notre programme est basé sur le même système:

■ La première étape consiste à déterminer n_e , T_e et V_p par une méthode classique d'interprétation des sondes. Le potentiel plasma V_p est obtenu en dérivant la courbe $I_s(V_s)$, c'est le potentiel pour lequel la courbe dérivée est maximale (figure 59):

$$V_p = V \left(\left. \frac{dI}{dV} \right|_{\text{maximum}} \right) \quad (\text{IV.57})$$

Dans la pratique, on interpole la courbe expérimentale en 1000 points afin d'obtenir une relative finesse pour l'estimation de ce potentiel.

On définit alors le courant effectif de saturation comme étant, dans un premier temps, la valeur du courant au potentiel pour lequel la dérivée I' maximale est divisée par 10:

$$I_{oe} = I_{sat} = I(V(I'_{max}/10)) \quad (\text{IV.58})$$

C'est une valeur arbitraire pour commencer le calcul.

T_e est obtenu par la relation:

$$\left. \frac{I(V)}{dI/dV} \right|_{V=V_p} = \frac{kT_e}{e} \quad (\text{IV.59})$$

Il existe, en fait, deux méthodes pour calculer V_p : la première est décrite ci-dessus, et la deuxième consiste à déterminer le potentiel plasma à l'intersection des deux tangentes à la rupture de pente. Le potentiel obtenu par la première méthode est toujours inférieur au point pour lequel le courant de saturation est atteint. On applique donc une correction à notre première détermination:

$$V_p = V_{I'_{\max}} + kT_e \ln(I_{\text{sat}} / I_{I'_{\max}}) \quad (\text{IV.60})$$

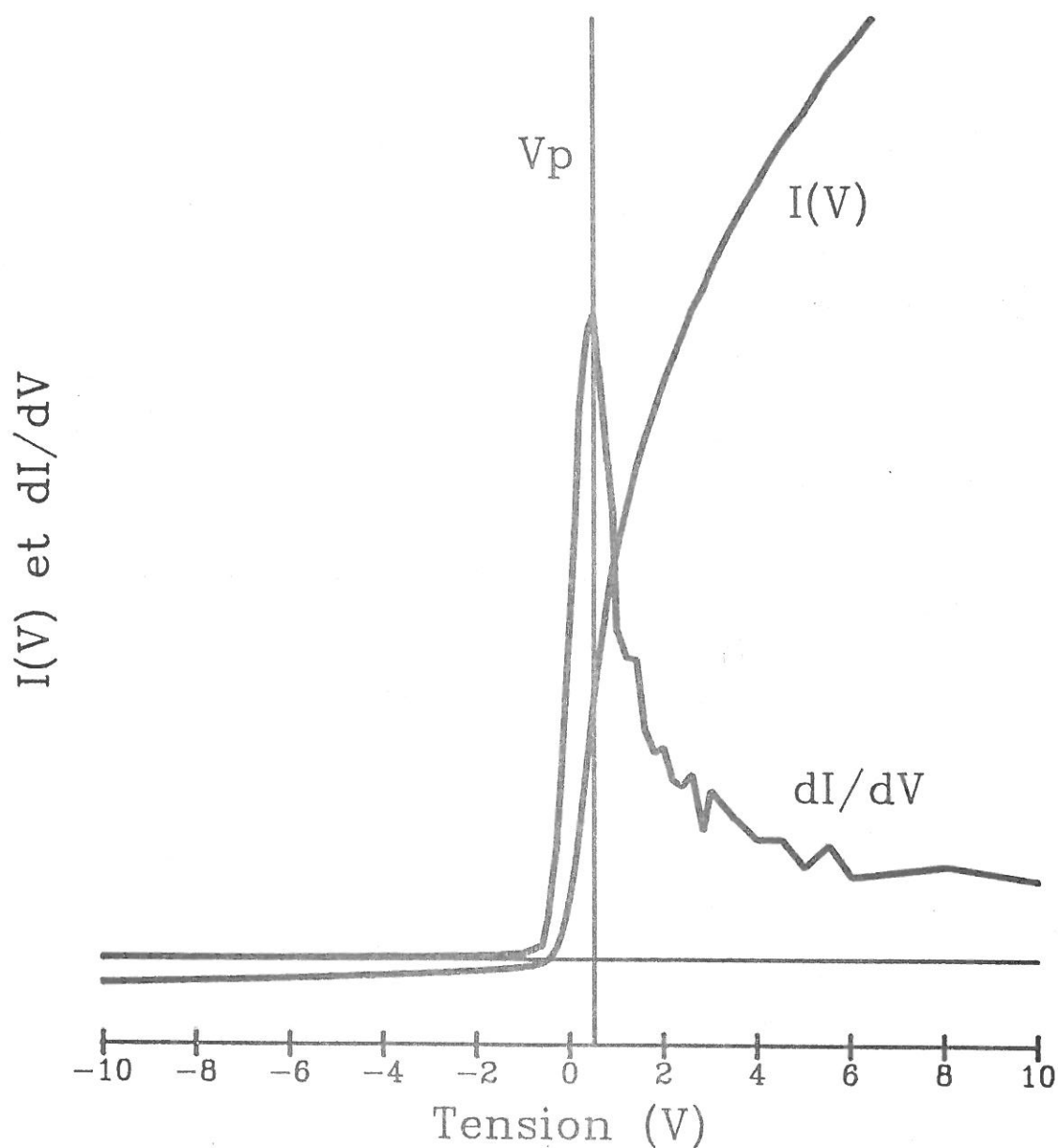


Figure 59: Caractéristique de sonde et sa dérivée, pour la première étape du calcul.

■ La deuxième partie de l'analyse de sonde est itérative, et utilise la théorie de Laframboise:

Nous avons à présent tous les éléments pour calculer χ , ϵ , I_{oe} et donc par l'intermédiaire de l'équation (IV.54) la valeur de la

densité n_e :

$$n_e = \frac{-I_e(\chi=7.5)}{e r_s / l_s (2\pi k T_e / m_e)^{1/2} f(\xi, \chi=7.5)} \quad (\text{IV.61})$$

Pourquoi choisir $\chi=7.5$? La densité électronique doit se déterminer dans la branche électronique de la caractéristique de sonde ($\chi > 0$), mais si on prend une valeur trop forte du potentiel, un échauffement très important se produit sur la sonde entraînant de fortes perturbations de la courbe $I(V)$. Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin. De plus, la dimension de la gaine augmente avec l'augmentation du potentiel appliqué sur la sonde. Les courants électroniques calculés par Laframboise sont alors susceptibles de présenter des erreurs de plus en plus importantes. Comme nous supposons que le plasma ne contient pas d'ions négatifs, et que les ions positifs ne sont pas très énergétiques, il n'est pas nécessaire de calculer la densité électronique pour des χ plus élevés.

Nous pouvons recalculer par la relation (IV.56) la valeur du courant de saturation électronique I_{oe} .

On recalcule ensuite le potentiel plasma:

$$V_p(\text{nouveau}) = V_p(\text{ancien}) + \frac{kT_e}{e} \ln(I_{oe, \text{nouveau}} / I_{oe, \text{ancien}}) \quad (\text{IV.62})$$

Vient ensuite le calcul de la densité ionique pour $\chi = -25$ à partir des courants calculés par Laframboise selon les formules (IV.53) et (IV.55). C'est en effet la valeur extrême calculée par Laframboise. On suppose que dans ces conditions, le potentiel est suffisamment négatif pour pouvoir négliger le courant résiduel des électrons rapides:

$$n_+ = \frac{I(\chi=-25)}{e r_s (2\pi k T_e / m_+)^{1/2} f(\xi, \chi)} \quad (\text{IV.63})$$

Il nous reste à calculer la contribution des électrons rapides. Le courant des électrons rapides est calculé, pour des valeurs de χ négatives, de la manière suivante:

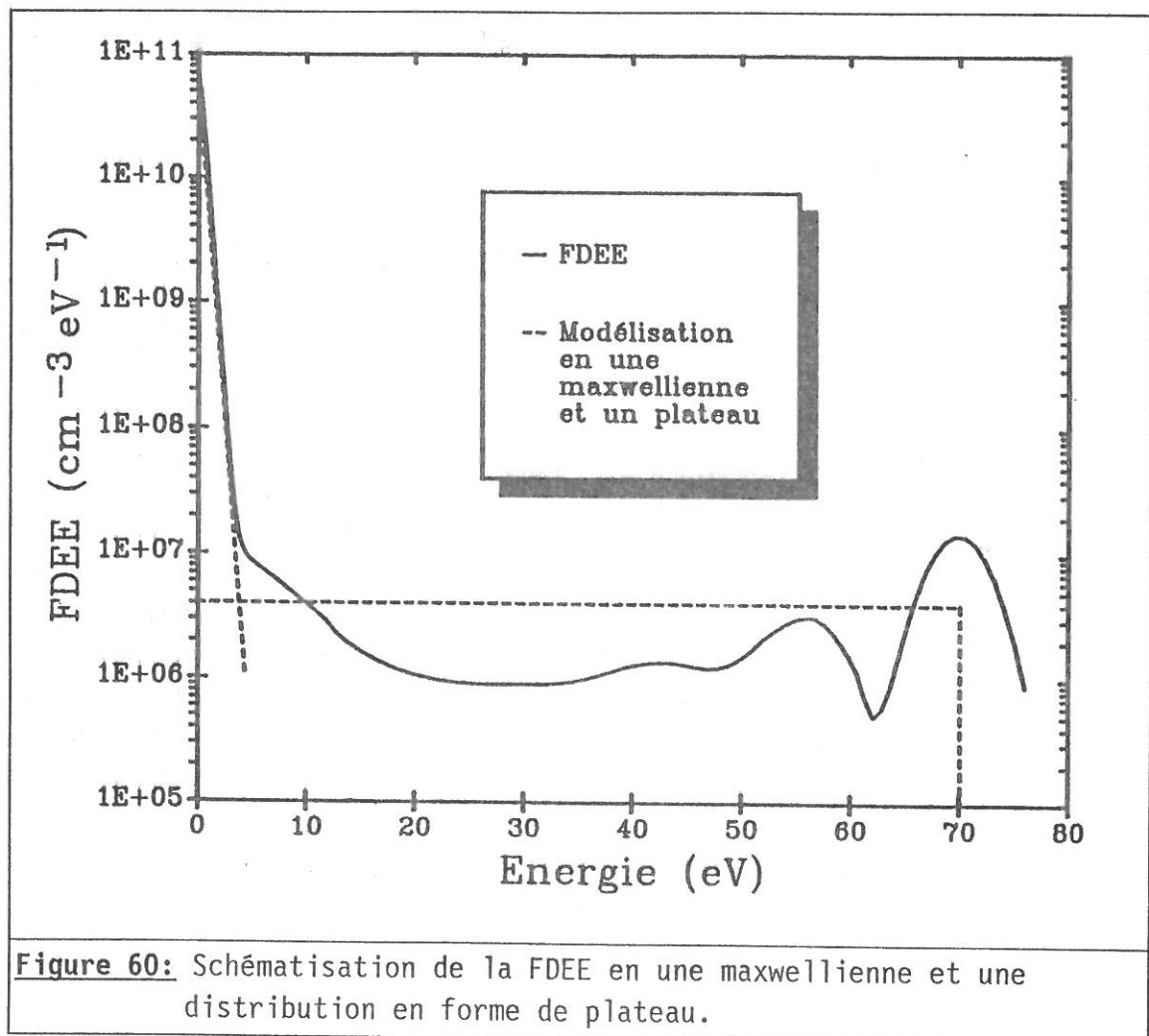
$$I(\chi) = I_+(\chi) + I_e(\chi) + I_{re}(\chi) \quad (\text{IV.64})$$

où $I_{re}(\chi)$ représente le courant des électrons rapides. On retranche au courant total de sonde dans la région de $\chi \approx -10$, la contribution du courant ionique et la contribution du courant électronique. On obtient

ainsi le courant des électrons rapides expérimental:

$$I_{re}(\chi) = I(\chi) - en_+ r_s (2\pi k T_e / m_+)^{1/2} f(\xi, \chi) + en_e r_s (2\pi k T_e / m_e)^{1/2} \exp(\chi) \quad (\text{IV.65})$$

L'hypothèse que nous avons faite alors s'éloigne du modèle de Hopkins [59]. Nous supposons en effet que la distribution des électrons rapides présente, non pas un caractère maxwellien comme le suppose Hopkins, mais qu'elle se présente sous forme d'un plateau pour la partie haute énergie (Cf. figure 60). Cette définition nous permet de tenir compte de l'apport des électrons primaires.



Si on suppose que tous les électrons rapides sont émis à une énergie $E=eV_d$, ils auront une distribution en forme de plateau de 0 à eV_d . La densité des électrons rapides sera alors donnée par la relation:

$$n_{fe} = \int f(u,v,w) du dv dw = f_1 \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2eV_d}{m_e} \right)^{3/2} \quad (\text{IV.66})$$

où u, v et w représentent les composantes de la vitesse des électrons dans l'espace des phases, f est la FDEE qui est ici constante et égale à f_1 .

Or le courant des électrons rapides recueilli sur la sonde dans le cas d'une gaine non collisionnelle est donné par [5,62]:

$$I_{re} = - S_s e \pi \int f \left(\frac{1}{2} m_e c_e^2 \right) c_e^3 dc_e \quad (\text{IV.67})$$

Dans cette relation I_{re} représente le courant d'électrons rapides, S_s la surface de la sonde, et c_e la vitesse des électrons. Le calcul nous donne alors la formule:

$$I_{re}(\chi) = - \frac{3\pi}{2} r_s L_s \frac{e^3}{m_e^2} n_{re} \left(\frac{m_e}{2eV_d} \right)^{3/2} \left(V_d + \chi \frac{kT_e}{e} \right) \quad (\text{IV.68})$$

les équations (IV.66) et (IV.68) nous permettent de déterminer la densité des électrons rapides n_{re} .

Il nous reste à calculer la température électronique:

La température électronique est calculée dans la région proche du potentiel plasma. Très classiquement, la température électronique est obtenue comme étant l'inverse de la pente du logarithme du courant électronique au proche voisinage du potentiel plasma (n'oublions pas que la distribution des électrons froids est maxwellienne). Pour obtenir le courant électronique, nous calculons pour $-2 < \chi < 0$ la contribution du courant ionique par la théorie de Laframboise et le courant des électrons rapides:

$$I_e(\chi) = I(\chi) - I_+(\chi) - I_{re}(\chi)$$

La température est alors obtenue par régression linéaire.

Le schéma est ensuite itératif puisque ξ et χ dépendent du potentiel plasma, de la densité électronique et de la température des électrons froids.

IV.2.3. Les résultats.

J'ai exploité les techniques de sonde en fonction de plusieurs paramètres:

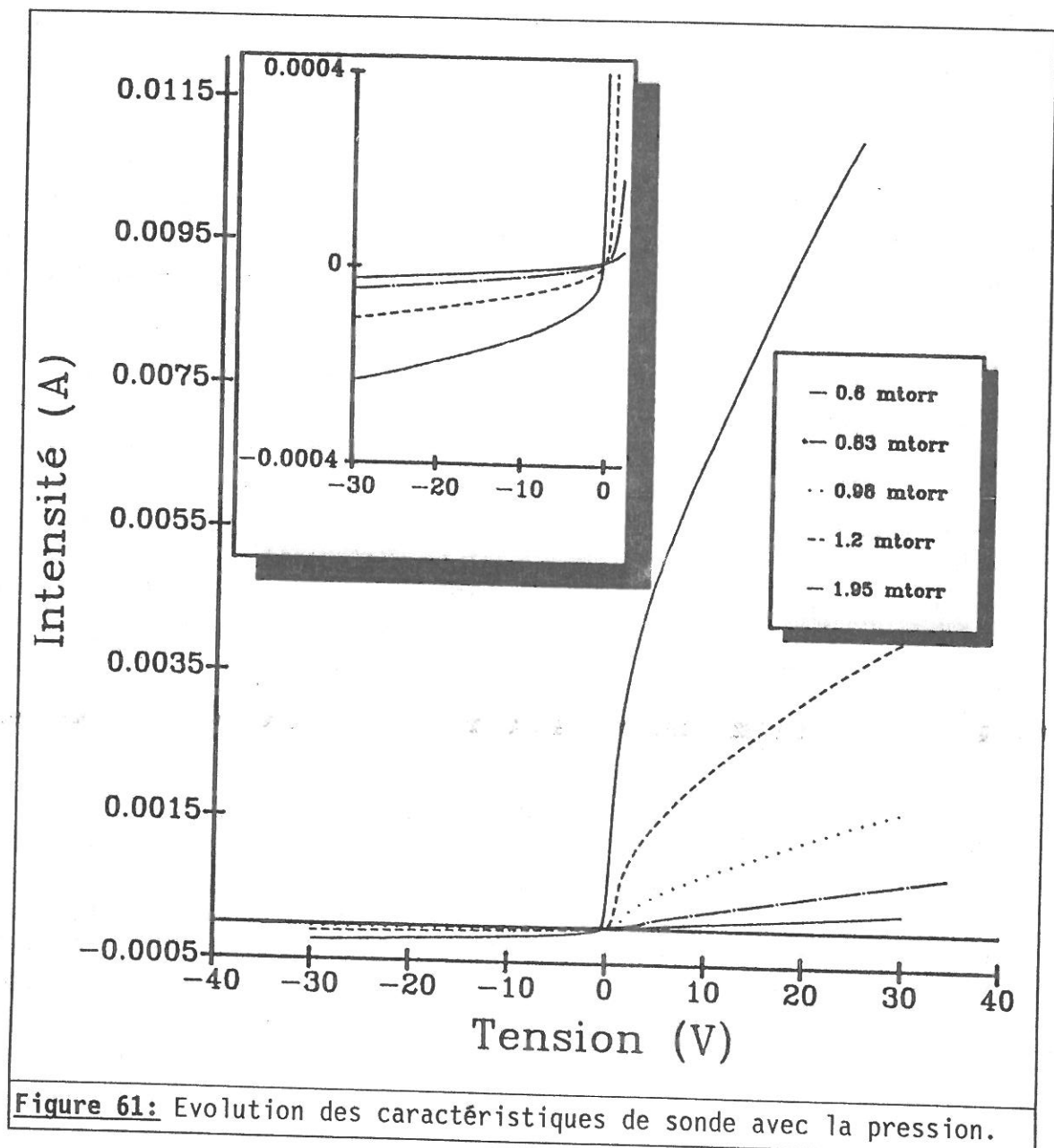
Une étude en fonction de la pression.

Une étude en fonction du courant de décharge.

Une étude en fonction de la tension de décharge.

4.2.3.1. Etude en fonction de la pression.

L'évolution des caractéristiques de sonde est donnée figure 61.



On observe une forte dépendance des résultats expérimentaux avec la pression.

• EVOLUTION DES DENSITES EN FONCTION DE LA PRESSION.

Nous avons utilisé le modèle dans les conditions précises de l'utilisation des sondes, ce qui permet de comparer les résultats théoriques avec les résultats expérimentaux, et ainsi de valider le modèle.

Les conditions de l'expérience sont les suivantes: $I_d = 0.1A$, $V_d = 70V$ et P variant de 0.6 mtorr à 2.29 mtorr. La **figure 62** représente la variation de la densité électronique et de la densité ionique en fonction de la pression, ainsi que la variation de la densité calculée par le modèle.

Pour les pressions faibles ($P < 0.9$ mtorr), on observe tout de suite la bonne concordance entre les valeurs du modèle et la densité électronique mesurée par les sondes. Par contre, pour une pression plus élevée, la densité calculée par le modèle est systématiquement plus faible.

Nous avons eu des problèmes pour mesurer les pressions. Selon que nous les mesurons avec une jauge Penning ou avec une jauge Pirani, nous n'obtenions pas les mêmes résultats. Pendant les expériences, le plasma devient visiblement localisé pour des pressions mesurées supérieures à 2.3 mtorr. Or, nous avons montré (Cf. **figure 6**) que le libre parcours moyen des électrons devient de l'ordre de grandeur des dimensions du bâti pour une pression théorique de 10 à 20 mtorr. Nous supposons donc que les pressions mesurées ne sont pas justes, et qu'un décalage se produit lorsque l'on augmente la pression. Dans ce cas, la courbe expérimentale de la **figure 62** pourrait bien rejoindre la courbe calculée par le modèle.

Le deuxième résultat qui apparaît sur la **figure 62** est l'écart obtenu entre la mesure de la densité électronique et de la densité ionique. Cet écart signifierait, s'il était réel, un écart à la neutralité dans le plasma, hypothèse totalement irréaliste. Il est intéressant de noter que Hopkins et Graham [61] ont aussi mesuré un fort écart à la neutralité dans leurs mesures de sondes d'un plasma multipolaire.

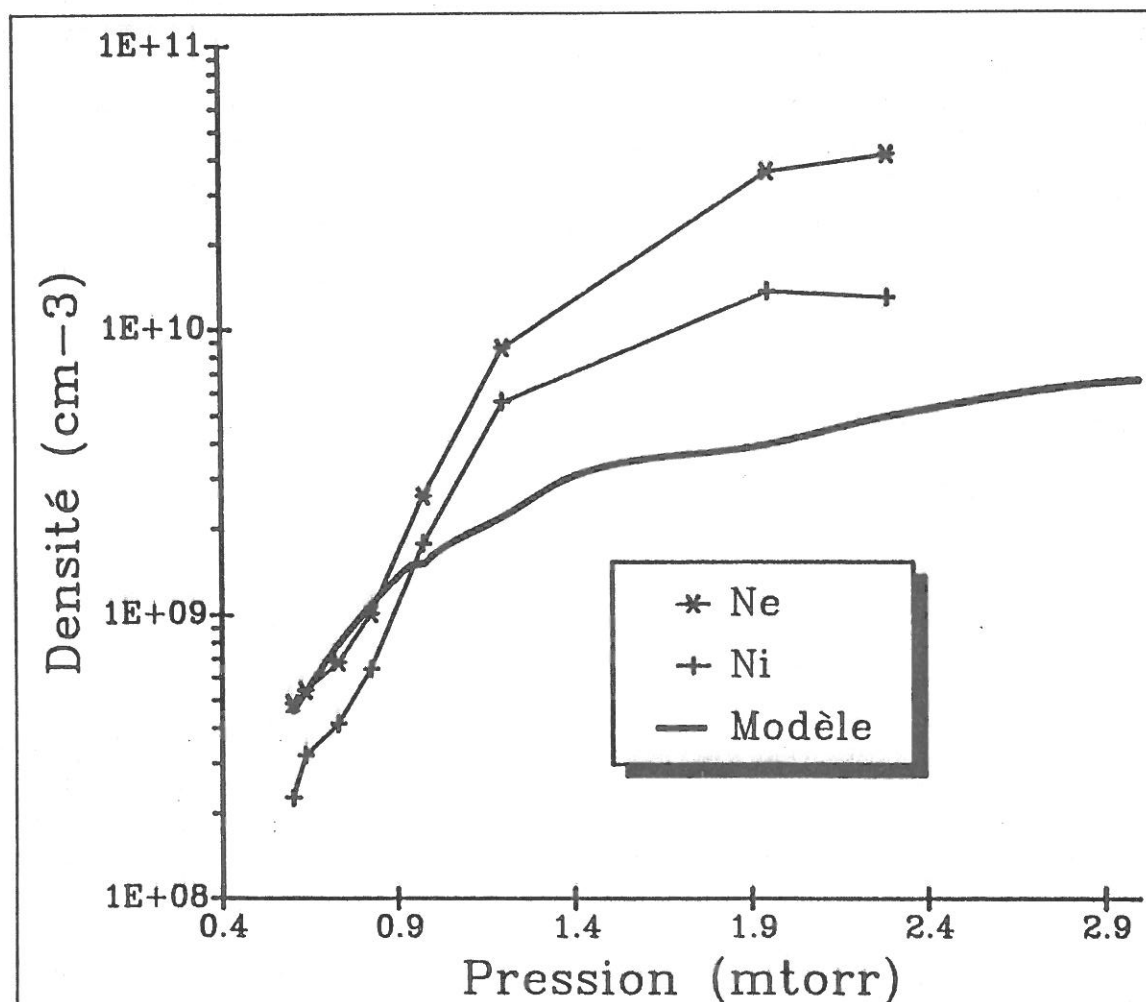


Figure 62: Variation des densités en fonction de la pression.

$I_d = 0.1A$ $V_d = 70V$.

- *— Densité électronique obtenu par les sondes
- +— Densité ionique obtenu par les sondes
- Densités calculées par le modèle $n_e = n_i$

En fait, cet écart peut être expliqué par les faits suivants:

- Nous avons supposé, dans tout le traitement de la caractéristique de sonde, que nous n'avions pas d'ions négatifs dans notre plasma, et que nous étions en présence que d'une seule espèce d'ion positif: H_3^+ . Ceci n'est plus justifié à basse pression lorsque la densité de l'ion H_2^+ est comparable à celle de H_3^+ (cf. **Figure 15**).

- Nous avons fait l'hypothèse que la partie haute énergie de la fonction de distribution en énergie des électrons est assimilable à un plateau. Ceci doit agir directement sur l'interprétation de la partie

ionique de la caractéristique de sonde, et donc sur la densité des ions. Le courant des électrons rapides est sans doute trop élevé, ce qui a pour conséquence de **diminuer la densité ionique**. Une modélisation de la FDEE en deux populations électroniques maxwelliennes de densités n_{e1} et n_{e2} et de températures T_{e1} et T_{e2} aurait peut-être donné de meilleurs résultats. Notons que Hopkins et al. ont fait cette hypothèse pour un plasma très similaire au notre et ont alors obtenu des densités ioniques 1,4 à 1,6 fois plus importantes que les densités électroniques correspondantes.

Toutes ces hypothèses contribuent à l'écart à la neutralité observé au niveau du traitement informatique de la caractéristique de sonde. Mais il faut aussi tenir compte de deux phénomènes purement expérimentaux:

Le premier phénomène est celui d'une pollution de la sonde. Au cours du temps, du tungstène provenant du filament et différentes impuretés provenant du volume de plasma se déposent sur la sonde. Un nettoyage manuel de la sonde a été effectué régulièrement, mais il ne peut pas garantir l'absence de perturbations résultant de ces dépôts. Nous ne disposons d'aucun moyen pour mesurer les écarts qui en résultent, mais, compte tenu du bon accord entre le modèle et l'expérience, nous supposons que l'influence des dépôts sur la sonde est négligeable.

Un deuxième phénomène ne peut être tenu pour négligeable. En effet, V.A Godyak [63] montre que le fonctionnement de la sonde est très sensible à la température de celle-ci. Cette dépendance de la température se traduit dans nos expériences par la présence d'un cycle d'hystérésis sur la caractéristique de sonde obtenue, selon que l'on établisse la caractéristique en tension croissante ou en tension décroissante. Rayment et Twiddy [64] ont montré que la différence dans la caractéristique de sonde pouvait atteindre 1.5V. Ils définissent alors deux constantes de temps pour l'obtention des caractéristiques de sonde: $t < 2s$ et t de l'ordre de 15s. Dans le premier cas le cycle d'hystérésis disparaît du fait de l'inertie de la sonde, et les caractéristiques de la sonde restent alors constantes pendant tout le travail.

Dans le cadre de nos expériences, les courbes $V(I)$ sont obtenues "à la main". Nous sommes donc dans le deuxième cas, où les mesures de sondes sont déformées par le temps mis à les obtenir.

Tous ces paramètres contribuent à l'écart observé entre la

densité électronique et la densité ionique. Nous considérons au vu des remarques formulées ci-dessus que la densité électronique est plus fiable que la densité ionique.

• EVOLUTION DE LA TEMPERATURE ELECTRONIQUE EN FONCTION DE LA PRESSION:

Je donne figure 63 l'évolution de la température électronique avec la pression de décharge pour les mêmes caractéristiques que précédemment: $I_d=0.1A$ et $V_d=70V$.

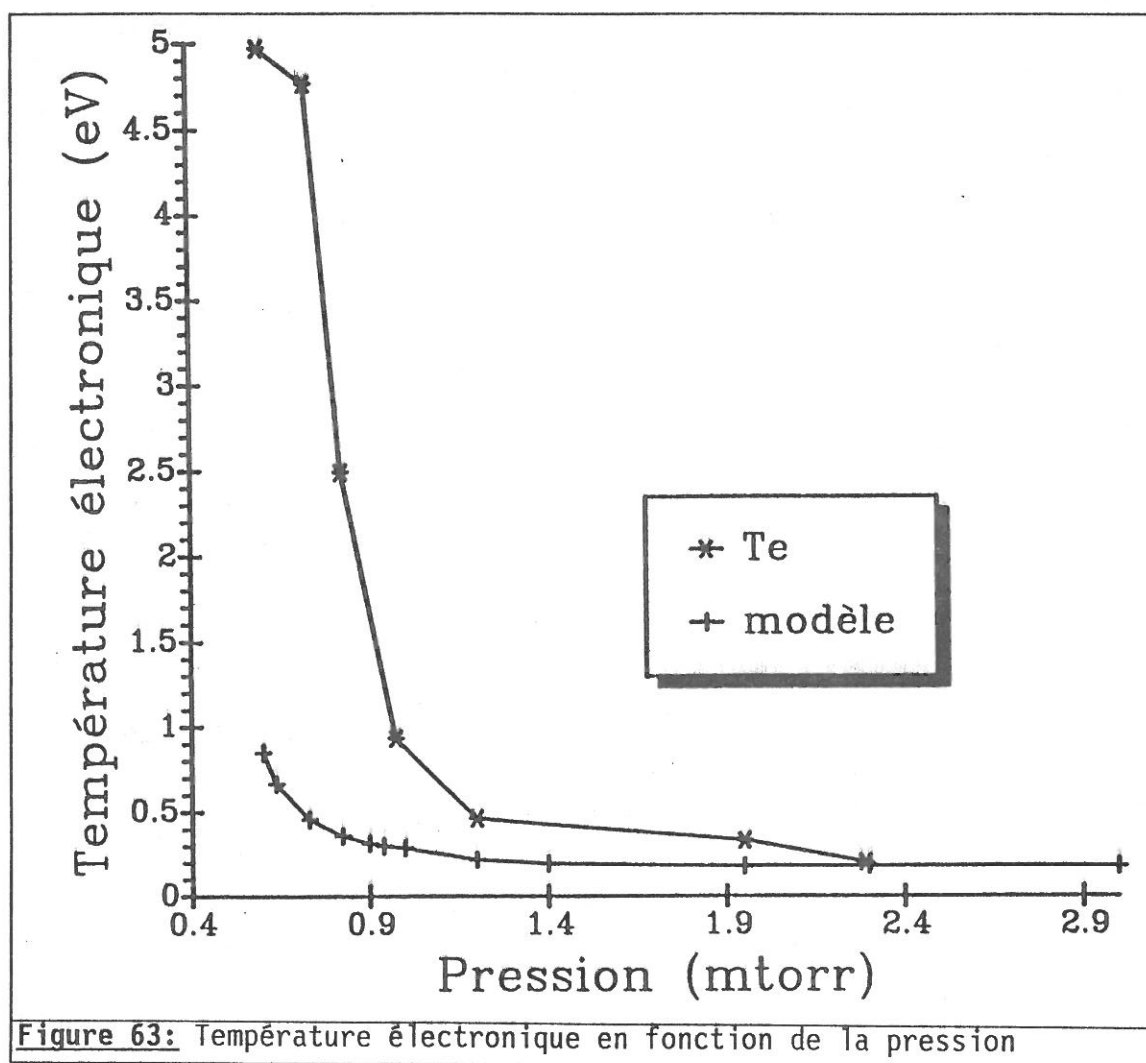


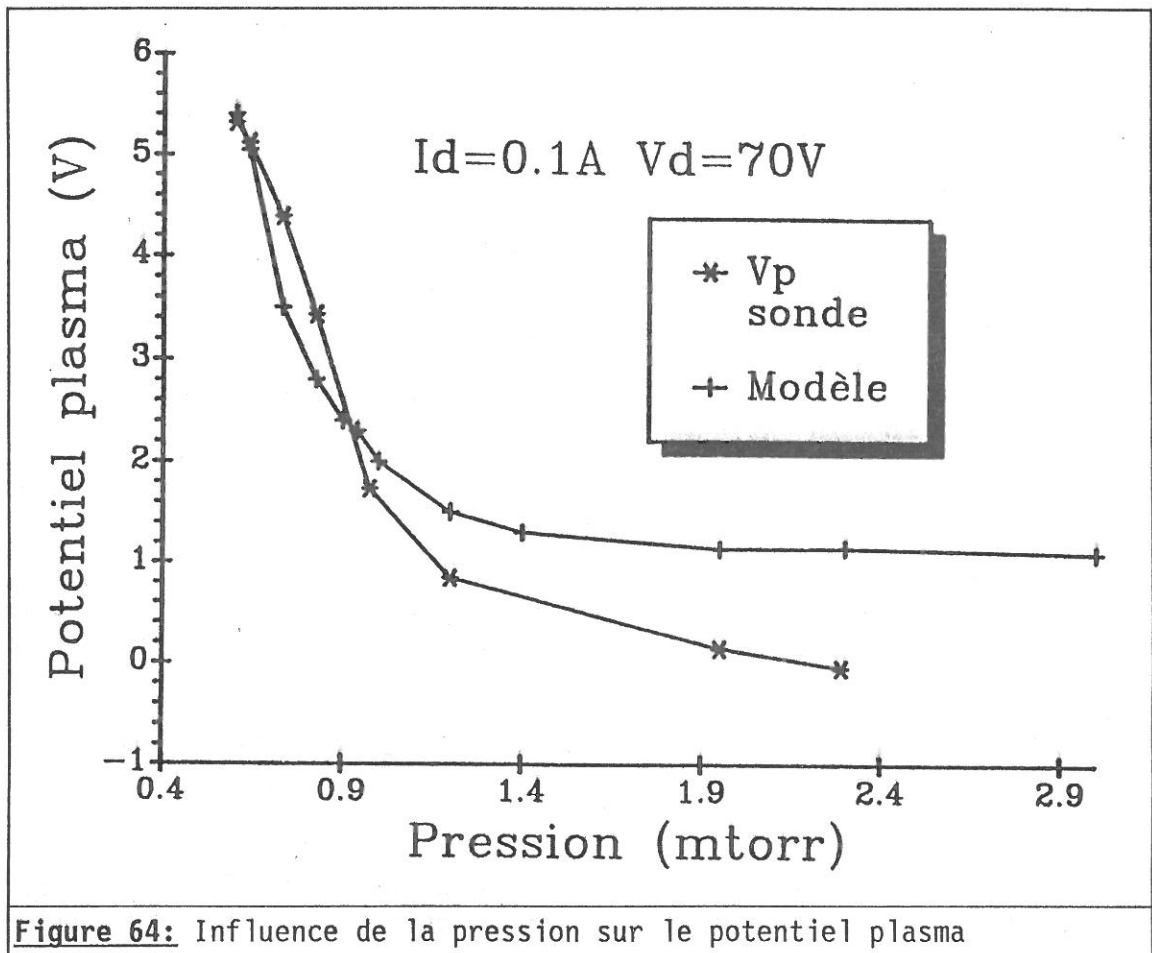
Figure 63: Température électronique en fonction de la pression

Cette température est celle du corps maxwellien des électrons froids. On observe un changement de régime dans l'évolution de cette température. Elle décroît très rapidement pour des pressions inférieures au millitorr et tend vers une valeur limite pour des pressions supérieures. Cela reflète l'importance des collisions inélastiques sur

l'évolution de la distribution en énergie des électrons, processus qui a pour effet de thermaliser la FDEE. La valeur limite de la température électronique peut s'expliquer par la saturation des taux de production des processus inélastiques.

On retrouve qualitativement par le modèle la même influence de la pression sur la température électronique, mais pas du tout les mêmes valeurs. En effet, notre définition de la température des électrons froids n'est pas la même dans les deux cas. Pour le modèle, nous calculons la température des électrons froids entre 0 et 5eV, alors que dans les mesures de sonde le calcul de la température électronique se fait pour les énergies immédiatement inférieures au potentiel plasma. Il en résulte que la température des électrons mesurée par les expériences de sondes sera nécessairement plus élevée que celle du modèle. C'est ce que nous observons sur la figure 63.

• INFLUENCE DE LA PRESSION SUR V_p .



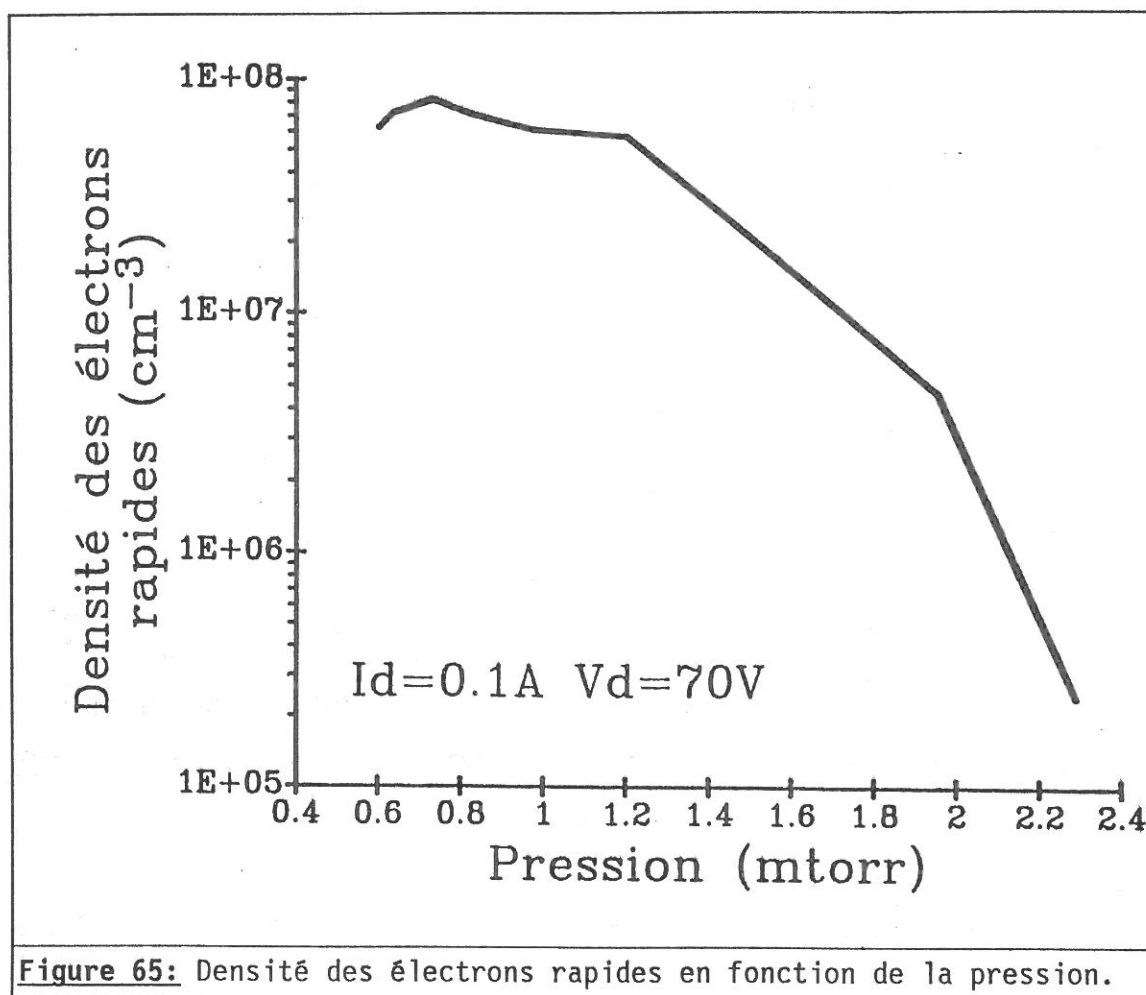
Cette influence a déjà été discutée dans le cadre du modèle au

paragraphe III.4.6..

La remarque faite dans le cadre des densités ioniques et électroniques sur la mesure des pressions est applicable dans le cas du potentiel plasma.

• MESURE DE LA DENSITE DES ELECTRONS RAPIDES:

Nous donnons figure 65 l'influence de la pression sur le calcul de la densité des électrons rapides.



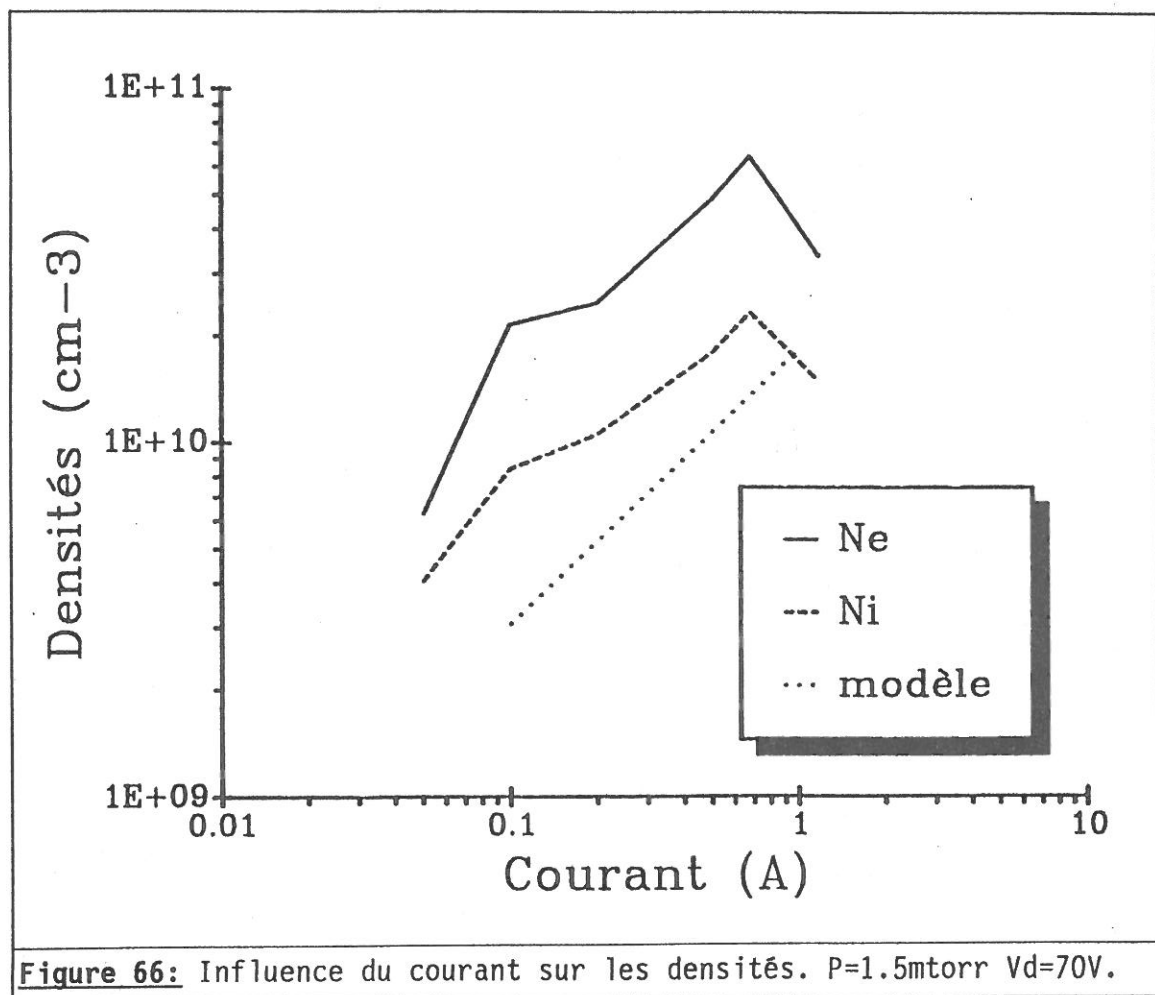
La diminution du nombre d'électrons rapides que l'on peut observer sur cette figure est due à l'augmentation avec la pression des collisions inélastiques qui affecte la partie haute énergie de la FDEE.

4.2.3.2. Etude en fonction du courant de décharge.

Cette étude a été réalisée pour les conditions suivantes: Tension de décharge de 70V, pression de 1.5 mtorr et courant de décharge variant de 0.05A à 1.2A.

• INFLUENCE DU COURANT SUR LES DENSITES.

La figure 66 donne la variation en fonction du courant de décharge des densités ionique et électronique.

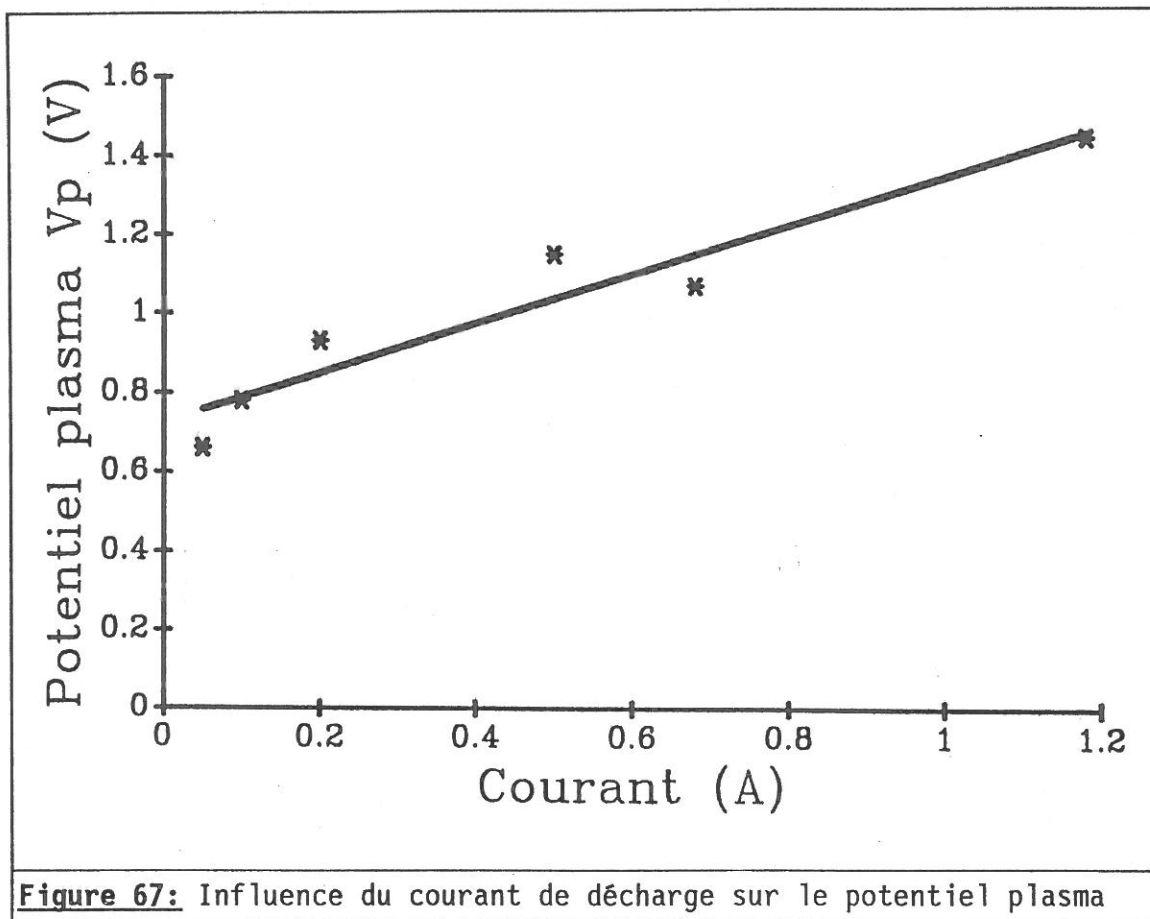


On retrouve, comme au paragraphe 3.2.3.b., une dépendance des densités intermédiaires entre une proportionnalité à I_d et une proportionnalité à $I_d^{1/2}$.

Le commentaire est le même que précédemment sur la différence entre la densité électronique et la densité ionique. La correspondance est bonne avec le modèle.

• INFLUENCE DU COURANT SUR LE POTENTIEL PLASMA.

Nous donnons figure 67 cette dépendance:



Ce résultat est qualitativement le même que celui observé par Hopkins [59].

Conclusions:

Dans ce chapitre nous avons étudié expérimentalement le plasma multipolaire d'hydrogène. Les résultats obtenus essentiellement par les techniques de spectroscopie Doppler sur les raies de la série de Balmer de l'hydrogène atomique et par les techniques de sondes nous ont permis de vérifier la validité du modèle présenté au chapitre précédent. Ceci nous permet d'affirmer qu'il y a une bonne concordance entre l'aspect expérimental et l'aspect théorique.

A l'aide de la spectroscopie Doppler des raies de Balmer, nous sommes parvenus à des conclusions sur l'importance relative des processus conduisant à l'émission de ces raies. Une acquisition informatisée de ces raies a été développée. Elle a permis d'obtenir une première série d'informations sur les énergies des atomes émetteurs. La déconvolution des spectres obtenus à l'aide du système d'acquisition nous a permis de séparer les contributions aux profils des atomes lents et des atomes rapides. L'étude des profils Doppler pour différentes conditions expérimentales a confirmé l'interprétation de la formation des atomes excités H_n^* . L'étude en fonction de la tension de décharge a permis de vérifier le rôle des électrons de forte énergie ($u \geq 27$ eV) dans la formation des atomes rapides. Nous avons montré que pour nos conditions expérimentales (pression et courants faibles), on ne peut négliger le rôle de la recombinaison dissociative de H_2^+ dans la formation des atomes excités H_n^* . En utilisant les résultats du modèle présenté au chapitre III, nous avons pu déterminer avec une précision satisfaisante les rapports de branchement de la recombinaison dissociative de H_2^+ dans la formation de ces atomes H_n^* .

A l'aide de la technique de sonde électrostatique nous avons pu déterminer les paramètres du plasma (V_p , T_e , n_e et n_i). Insistons sur la comparaison modèle-expérience permise par ces mesures de sonde. Ce sont ces mesures qui nous ont permis d'améliorer le modèle et de mettre en évidence le rôle joué par différents processus de perte de particules chargées: limitation du flux d'ions aux parois conductrices non magnétisées (terme de Bohm), diffusion d'ions transversalement au champ magnétique, perte de particules (et en particulier d'électrons lents) en régime de flux de gaz.

Ces techniques expérimentales sont des techniques in-situ pour les sondes et non perturbatives pour la spectroscopie. Elles sont faciles à mettre en oeuvre (pourvu que l'on domine l'aspect pression dans l'enceinte du multipole) et nous permettent d'avoir des connaissances très diverses sur la cinétique du plasma. Ces connaissances nous seront très utiles dans les études du chapitre suivant.

CHAPITRE V

V. ARSINE ET PLASMA MULTIPOLAIRE.

Nous avons vu dans les chapitres précédents les conditions nécessaires pour une bonne interaction entre le plasma d'hydrogène et la surface oxydée de GaAs. Nous avons ensuite analysé le plasma d'hydrogène pur en volume, et nous en avons déduit la population d'hydrogène atomique (densité, énergie).

Or, dans cette interaction, un certain nombre de molécules d'arsine AsH_3 sont libérées (cf. éq. I.2). L'idée qui vient alors à l'esprit est d'étudier cette population et les molécules ou radicaux qui peuvent en résulter (AsH_n $n=1,2,3$ et As).

Cette analyse est faite par spectroscopie. Son but est de connaître les densités des différentes espèces arséniées présentes dans le plasma pendant le traitement, ceci en fonction des paramètres du plasma (V_d , I_d , P) et de la distance à l'échantillon. Nous voulons ainsi mieux comprendre les processus du traitement. Nous espérons savoir quelles sont les espèces résultantes, ce quelles deviennent, et s'il est possible d'utiliser la spectroscopie pour détecter la fin du traitement.

V.1. POURQUOI UN PLASMA D'ARSINE?

V.1.1. La recherche.

Nous avons, dans un premier temps, fait une recherche bibliographique dont le but était de connaître les longueurs d'onde d'émission et d'absorption des molécules AsH_3 , AsH_2 , AsH , As_2 et des atomes As. Malheureusement, la recherche fut assez décevante. L'arsine, gaz éminemment toxique, a été très peu étudié au cours des décennies précédentes. Nous pouvons néanmoins faire la synthèse suivante:

- AsH_3 émet essentiellement dans l'infrarouge lointain et se dissocie très facilement [65,66].

- La molécule AsH_2 possède un spectre moléculaire riche dans le visible, qui correspond essentiellement à la transition $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$ et qui se situe dans l'intervalle 402-650 nm, c'est à dire là où l'hydrogène moléculaire émet le plus [67,72].

- AsH est faiblement lié [69 à 74], la tête de bande (0,0) de la transition $A^3\pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-$ se situant à 325.21 nm [74].

- As_2 a été relativement bien étudié [75 à 78].

- Les niveaux et les émissions de As atomique sont heureusement parfaitement connus [79, 80] et on les retrouve dans les "Handbook" de physique.

On comprend donc rapidement les problèmes auxquels nous nous heurtons:

AsH_3 n'est pas observable avec le matériel spectroscopique dont nous disposons, et, de toute façon, il semble que AsH_3 soit trop facilement dissocié en phase plasma pour pouvoir être détecté directement.

AsH et AsH_2 émettant principalement dans une région spectrale où le spectre d'émission de l'hydrogène moléculaire est "dense", il semble difficile, avec le matériel disponible, d'isoler avec certitude des raies issues de ces molécules, ces molécules ayant *a priori* une densité très faible comparée à la densité des molécules H_2 .

La densité de As_2 est trop faible pour espérer une détection classique.

Sachant que nous aurions beaucoup de difficultés à détecter les émissions résultant de l'interaction plasma H_2 /échantillon d'arsine, nous avons, en premier lieu, effectué une étude spectroscopique d'un plasma enrichi en arsine. C'est-à-dire que l'on a introduit dans la décharge multipolaire non pas un échantillon de GaAs, mais un mélange d'hydrogène et d'arsine dans des proportions de 85% d'hydrogène et 15% d'arsine.

L'étape suivante étant de revenir au plasma d'hydrogène pur avec un échantillon de GaAs. Des expériences de fluorescence induite par laser à colorant sur l'arsenic peuvent alors être tentées.

Enfin, notre dernière expérience porte sur la même configuration en spectroscopie d'émission plus classique, avec un montage optique nous permettant d'explorer spatialement le plasma, en fonction de la distance à l'échantillon. Mais rapportons d'abord notre première expérience. Ce travail a fait l'objet de la publication [81].

V.1.2. Le plasma d'arsine, son étude.

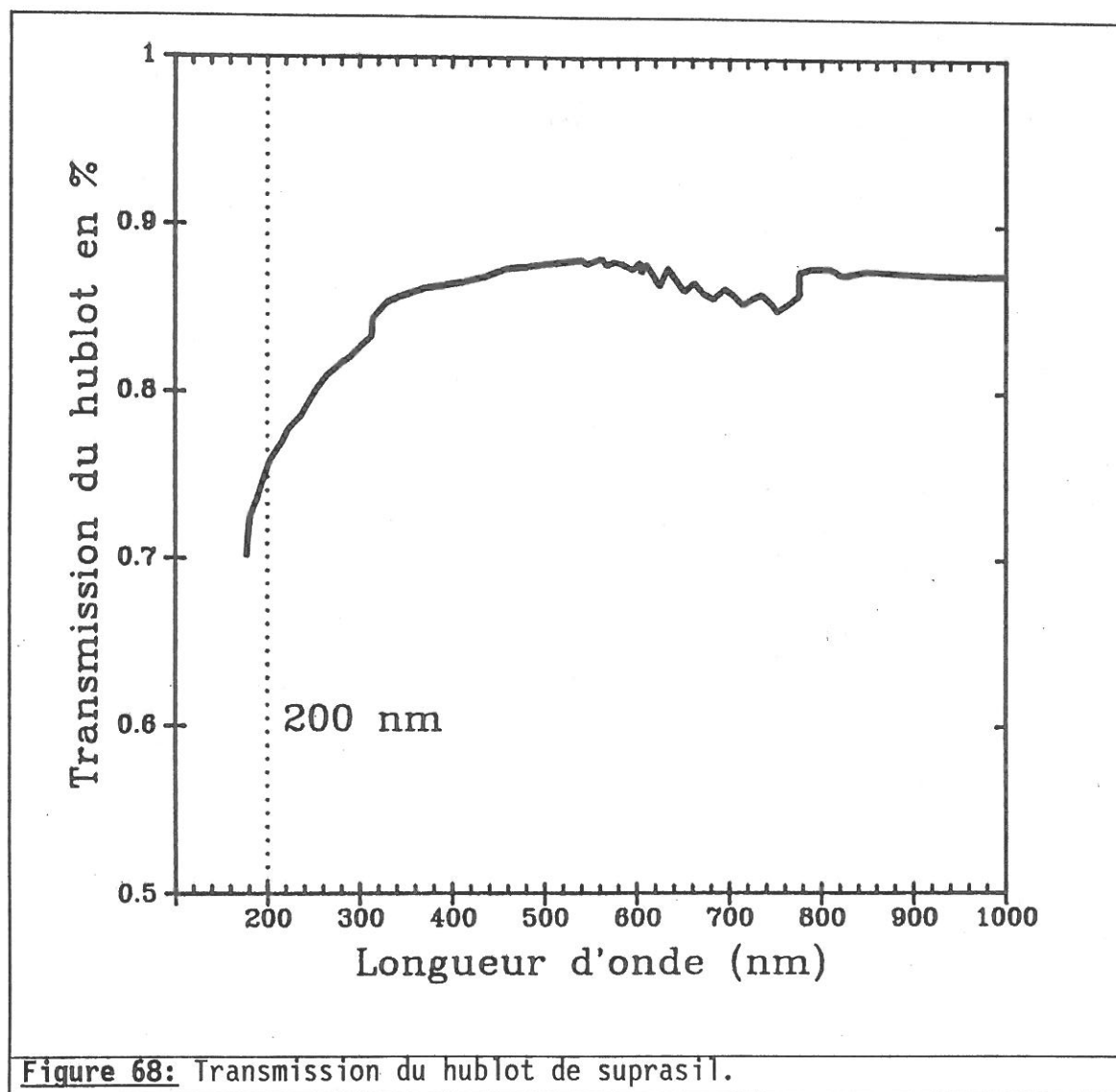
L'expérience a été menée sur un multipôle semblable au nôtre et implantée au LEP où les installations étaient entièrement satisfaisantes du point de vue de la sécurité pour l'utilisation de l'arsine.

Le mélange injecté dans l'enceinte multipolaire contient 15% de AsH_3 et 85% d'hydrogène. Il est possible de modifier ces proportions en ajoutant de l'hydrogène pur, les flux étant contrôlés par débitmètres. Le courant de décharge typique est compris entre 0.1 et 0.5 A.

L'étude est réalisée par spectroscopie d'émission, la lumière émise par le plasma étant observée à travers un hublot en suprasil. Cette lumière est analysée par un spectromètre HR640 de Jobin-Yvon, et détectée par un photomultiplicateur Hamamatsu R928S. Nous ne disposons pas à cette époque de la chaîne d'acquisition qui nous a permis d'obtenir les spectres qui figurent dans les chapitres précédents. Le signal photoélectrique a donc été amplifié par un picoampèremètre Keithley 414S et enregistré à l'aide d'une table traçante X(t).

L'optique en suprasil nous permet d'explorer le domaine spectral depuis l'ultra-violet (190nm) jusqu'à l'infrarouge proche (880nm). La figure 68 représente la transmission du hublot en fonction de la longueur d'onde. Cette transmission chute rapidement en dessous de 200nm.

Quand nous tentons de détecter les émissions liées à AsH_n ($n=1,2$ et 3), une des plus grandes difficultés est de tenir compte des nombreuses raies de l'hydrogène moléculaire. Seules les raies qui apparaissent aux longueurs d'onde où H_2^* et H^* n'émettent pas peuvent être attribuées sans ambiguïté à un composé de l'arsenic. Le procédé que nous avons décidé d'adopter est de comparer systématiquement le spectre du mélange H_2/AsH_3 avec le spectre de H_2 pur.



VI.1.3. les difficultés rencontrées.

Nous étions tributaires des installations du LEP qui devaient disparaître. Cette étude a donc été réalisée dans une période très courte ce qui, nous le verrons, nous a empêché de faire toutes les expériences que nous souhaitions (notamment l'étude en fonction de la pression et en fonction du pourcentage d'arsine dans l'hydrogène).

Le plasma est créé et entretenu par un filament de tungstène chauffé à blanc. Or, ce filament était très cassant lors de ces expériences, et ceci pour une raison inconnue (peut-être un défaut dans la bobine de fil de tungstène ?). Nous ne pouvions pas faire de plasmas trop intenses (avec un courant de décharge $I_d > 0.5$ A), et même la durée des expériences était limitée. Un dépôt de tungstène, consécutif à la

vaporisation du filament lors des claquages, a été constaté, et nous devons régulièrement nettoyer le hublot d'observation.

IV.1.4. Les résultats.

La contribution de AsH_3 la plus importante et la plus facile à détecter, se situe dans l'intervalle spectral 190-290 nm. Un spectre typique est présenté figure 69. Toutes les raies détectées dans cet intervalle doivent être attribuées aux transitions de As^* dont le niveau supérieur est situé en dessous du niveau 5s [80]. Ces raies d'émission sont parmi les plus intenses et se situent dans une région où l'hydrogène n'émet pas. Elles sont donc très facilement détectables.

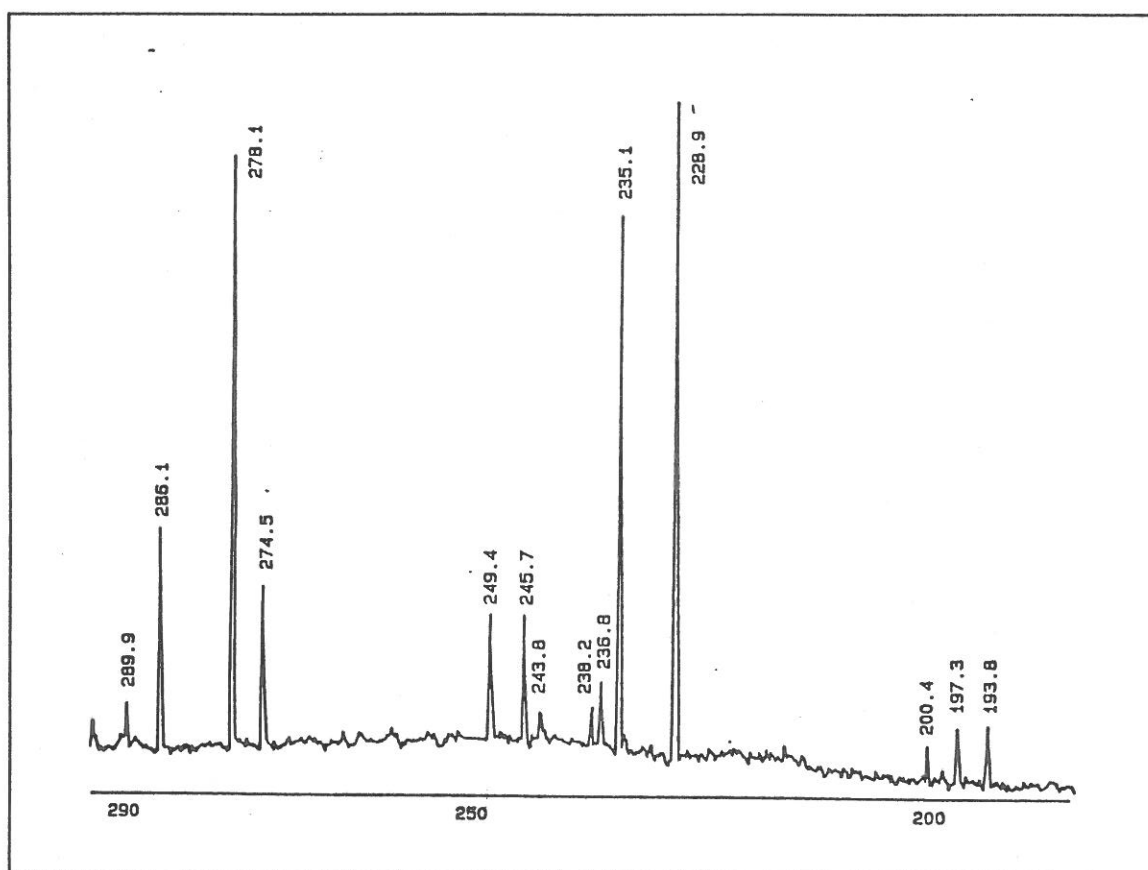
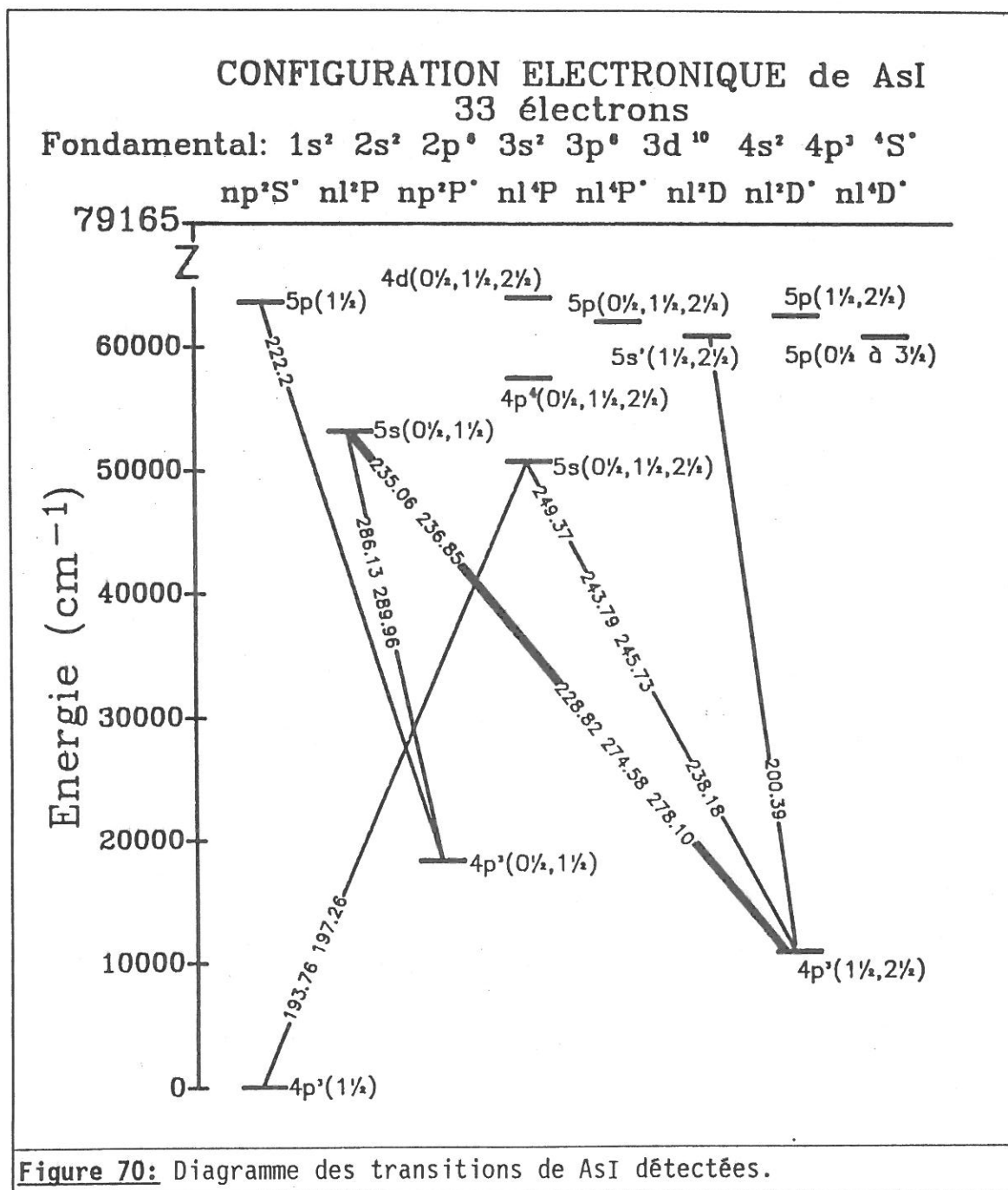


Figure 69: Spectre typique d'émission du mélange H_2/AsH_3 dans l'intervalle 190-290nm. Toutes les raies observées correspondent à des transitions de AsI (non corrigé de la transmission spectrale de la chaîne de mesure).

Un diagramme représentant ces transitions est donné sur la figure 70. Les deux transitions à $\lambda=193.8$ nm et $\lambda=197.3$ nm qui sont parmi les plus intenses, se situent à la limite de la bande passante de

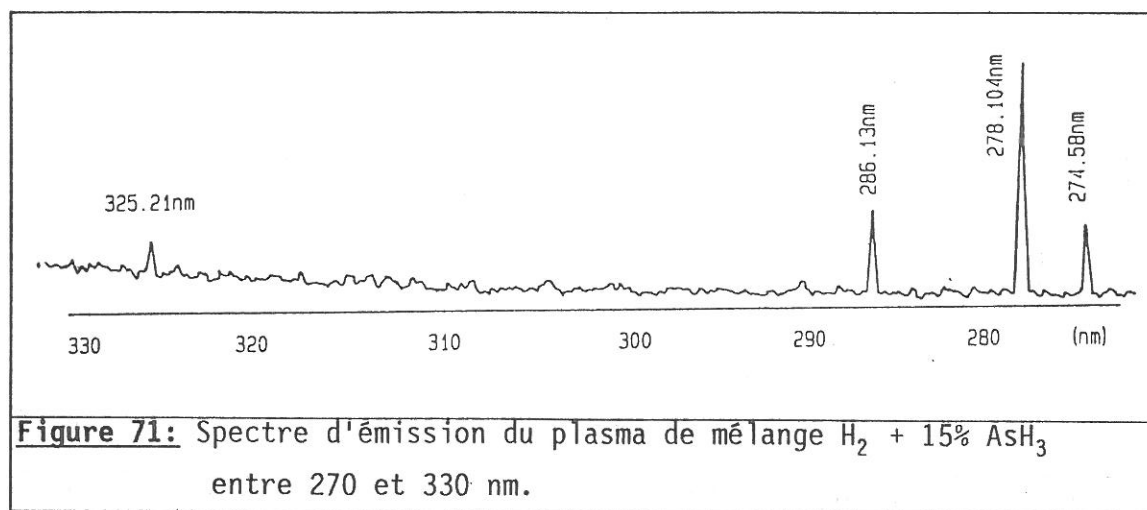
notre système optique, ce qui explique les faibles intensités relatives observées. Ainsi, nous ne pouvons pas détecter la transition à 189 nm de l'état $5s\ ^4P_{3/2}$ vers l'état fondamental $4p^3\ ^4S_{3/2}$. (Rappelons que la coupure du système optique se situe aux environs de 190 nm.)



Les raies les plus intenses correspondent aux transitions électroniques $5s\ ^2P_{3/2} \rightarrow 4p^3\ ^2D_{5/2}^0$ (228.9nm), $5s\ ^2P_{1/2} \rightarrow 4p^3\ ^2D_{3/2}^0$

(235nm) et $5s\ ^2P_{3/2} \rightarrow 4p^3\ ^2P_{3/2}^0$ (278.1nm). Signalons que les raies de AsI observées par Donnelly et Karlicek [82] dans une expérience de diagnostic par sonde laser du dépôt par CVD de InP/InGaAsP, et observées par Ni et al [68] entre 299 et 312 nm ne sont pas présentes dans nos spectres. Ces raies correspondent à des transitions issues de l'état $5s^4P$.

Nous avons aussi essayé de détecter les raies de AsH_2^* et de AsH^* . Une raie à 325.2nm (figure 71) est observée avec suffisamment d'intensité dans le domaine dans lequel nous espérons détecter la transition $A^3\Pi_1 \rightarrow X^3\Sigma^-$ de AsH^* (d'après l'article de Dixon et Lamberton [70] sur le spectre d'absorption de AsH et celui, théorique, de Matsushita et al [69]); Cette raie correspondrait à la transition $v''=0 \rightarrow v'=0$ de ce système. Les courbes de potentiel de AsH sont représentées sur la figure 72. On y remarque tout de suite que cette molécule est peu liée, ce qui peut être une des explications aux difficultés que nous rencontrons pour la détection des raies de AsH.



Très peu de raies dans l'intervalle spectral 350-800 nm, sont clairement attribuées à la présence de AsH_3 , et ceci essentiellement en raison de la grande complexité du spectre de H_2 dans ce domaine. Les raies apparaissant dans l'intervalle 400-650 nm peuvent être attribuées à la bande $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$ de AsH_2 . Les raies entre 700 et 760 nm semblent appartenir à la même bande mais pour des transitions

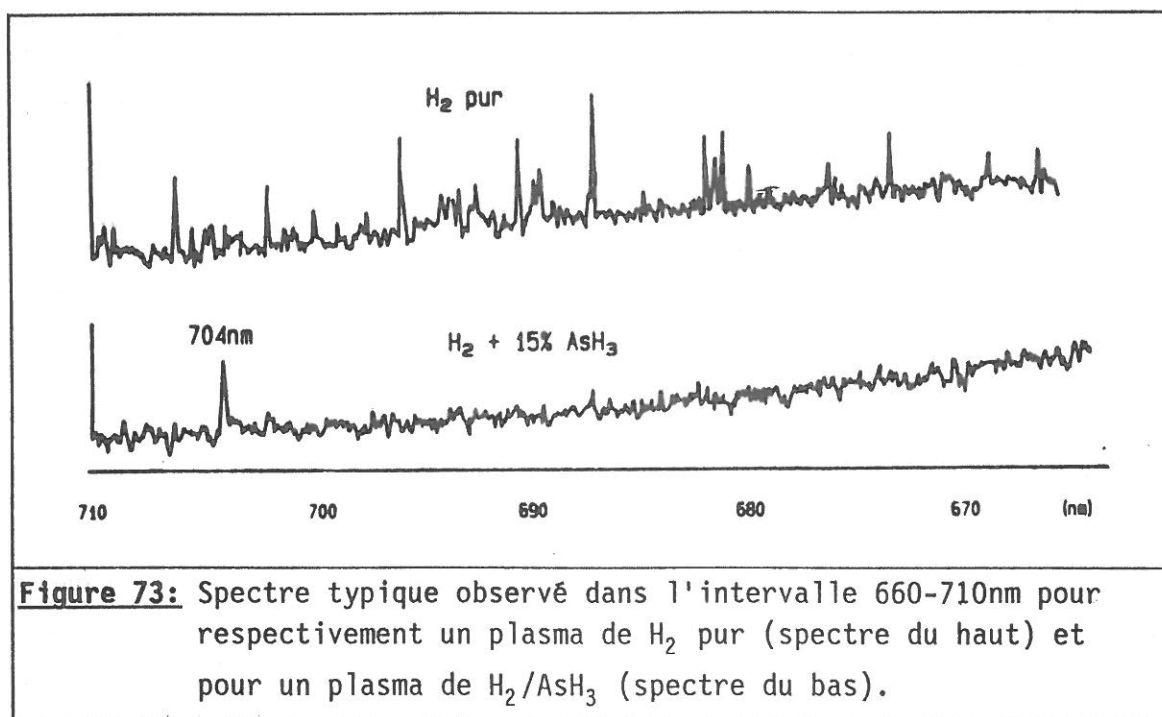


Figure 73: Spectre typique observé dans l'intervalle 660-710nm pour respectivement un plasma de H_2 pur (spectre du haut) et pour un plasma de H_2/AsH_3 (spectre du bas).

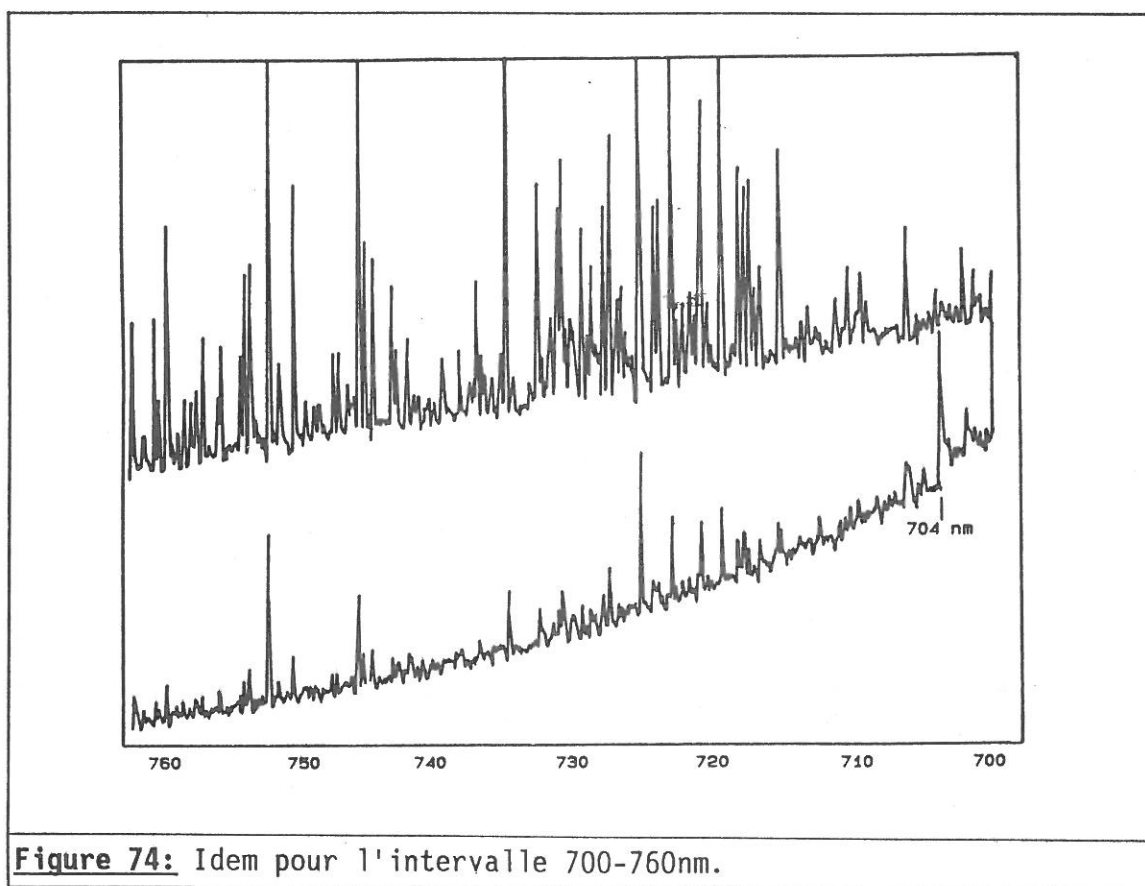


Figure 74: Idem pour l'intervalle 700-760nm.

λ (nm) OBSERVEE

IDENTIFICATION PROPOSEE

Raies de l'arsenic atomique:

Les longueurs d'onde sont données pour le vide.

193.76	$5s \ ^4P_{3/2} \longrightarrow 4p^3 \ ^4S_{3/2}^0$
197.26	$5s \ ^4P_{1/2} \longrightarrow 4p^3 \ ^4S_{3/2}^0$
200.39	$5s \ ^2D_{3/2} \longrightarrow 4p^3 \ ^2D_{3/2}$
222.2	$5p \ ^4S_{3/2} \longrightarrow 4p^3 \ ^2P_{3/2}^0$
228.88	$5s \ ^2P_{3/2} \longrightarrow 4p^3 \ ^2D_{5/2}^0$
235.055	$5s \ ^2P_{1/2} \longrightarrow 4p^3 \ ^2D_{3/2}^0$
236.849	$5s \ ^2P_{1/2} \longrightarrow 4p^3 \ ^2D_{5/2}^0$
238.18	$5s \ ^4P_{5/2} \longrightarrow 4p^3 \ ^2D_{5/2}^0$
243.79	$5s \ ^4P_{3/2} \longrightarrow 4p^3 \ ^2D_{3/2}^0$
245.73	$5s \ ^4P_{3/2} \longrightarrow 4p^3 \ ^2D_{5/2}^0$
249.37	$5s \ ^4P_{1/2} \longrightarrow 4p^3 \ ^2D_{3/2}^0$
274.58	$5s \ ^2P_{3/2} \longrightarrow 4p^3 \ ^2P_{1/2}^0$
278.104	$5s \ ^2P_{3/2} \longrightarrow 4p^3 \ ^2P_{3/2}^0$
286.13	$5s \ ^2P_{1/2} \longrightarrow 4p^3 \ ^2P_{1/2}^0$
289.95	$5s \ ^2P_{1/2} \longrightarrow 4p^3 \ ^2P_{3/2}^0$

Raies dues à la présence de l'arsine:

Les longueurs d'onde sont données pour l'air.

325.2	$AsH \ (A \ ^3\Pi_1 \longrightarrow X \ ^3\Sigma^-)$
426.7	$AsH_2 \ (\tilde{A} \ ^2A_1 \longrightarrow \tilde{X} \ ^2B_1)$
473	idem.
545.6	idem.

552	idem.
555.3	idem.
612.4	idem.
704	non attribuée
706.4	non attribuée
707.6	non attribuée
713.2	non attribuée
716.1	non attribuée

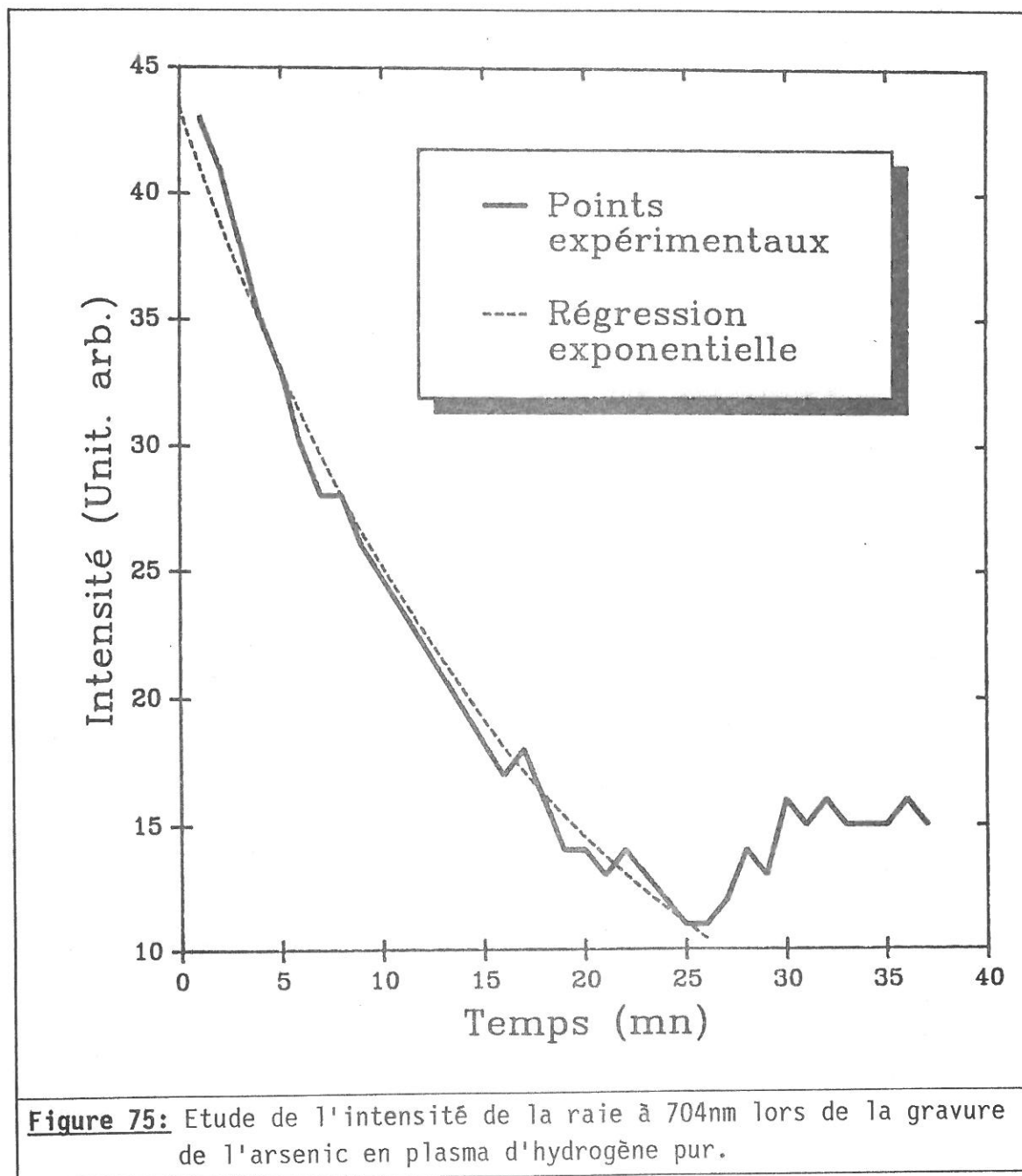
Tableau 4: Raies d'émission clairement liées à la présence d'arsine dans le plasma de mélange H_2/AsH_3 .

II.1.5. Observations.

En présence de AsH_3 , nous observons une importante réduction de l'intensité des raies de l'hydrogène, aussi bien pour H_2 que pour les raies de la série de Balmer de H. L'intensité baisse d'un facteur d'environ 2.5 pour les raies de la série de Balmer, alors que les raies moléculaires subissent une atténuation comprise entre 1.7 et 10 quand elles sont encore détectables (Cf. figures 73 et 74). Ce phénomène pourrait être interprété comme étant le résultat d'un transfert d'excitation entre H^* et H_2^* et les atomes ou radicaux provenant de AsH_3 . Avec le type de décharge utilisé ici, il est important de noter que l'introduction de l'arsine en quantités telles que nous les avons utilisées, peut difficilement induire des modifications suffisantes sur la FDEE pour expliquer ces réductions d'intensité.

La décomposition de AsH_3 est très importante dans la décharge. En effet, nous observons un important dépôt d'arsenic amorphe qui a pour effet d'atténuer la transmission du hublot dans l'ultra-violet. Ce hublot peut être décapé (relativement facilement) par l'action d'un plasma d'hydrogène pur. Pendant ce processus de gravure, la raie à 704nm, impliquant la présence d'arsine, peut être observée avec une intensité décroissante en fonction du temps (Figure 75).

Cette observation prouve que des radicaux AsH_n sont effectivement formés pendant l'interaction entre le plasma d'hydrogène et l'arsenic, car les atomes, ions ou molécules d'hydrogène n'ont pas une énergie suffisante pour effectuer la pulvérisation du dépôt d'arsenic. Un processus chimique est donc à l'origine de la gravure. Il indique que nous pouvons espérer corréler les observations spectroscopiques à l'élimination par le plasma d'hydrogène de l'arsenic présent en excès sur la surface des échantillons de GaAs.

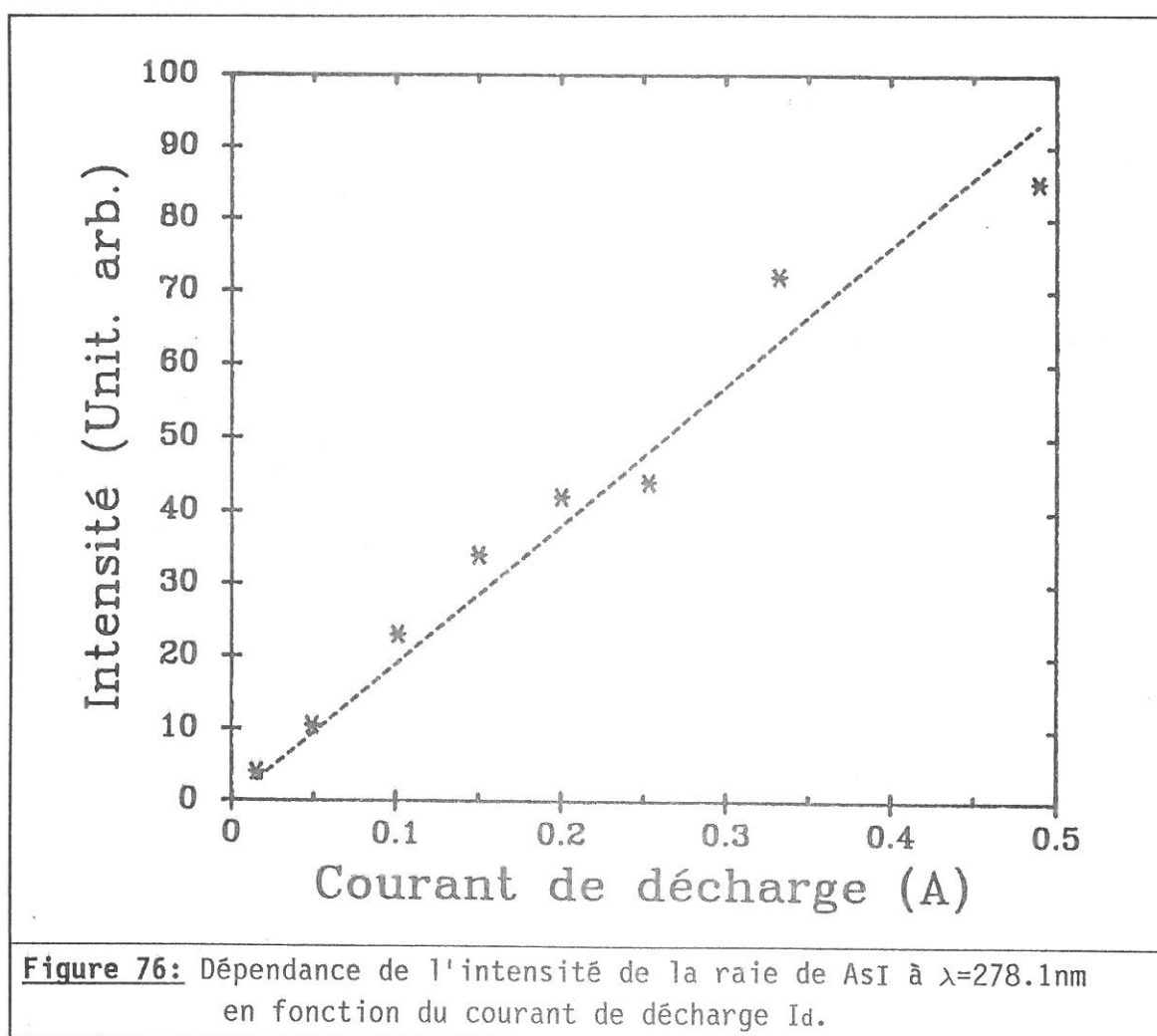


Nous utilisons cet effet de gravure par un plasma d'hydrogène pur des dépôts d'arsenic amorphe, pour prévenir toute absorption trop importante de la lumière UV.

Après tout travail avec le plasma de mélange H_2/AsH_3 , nous travaillons systématiquement en plasma d'hydrogène pur.

V.1.6. Comportement d'une raie de AsI en fonction des paramètres de la décharge.

Finalement, nous étudions le comportement d'une des raies les plus intenses du spectre de AsI en fonction du courant de décharge I_d et de la tension de décharge V_d . Cette raie émet à 278.1 nm. Il s'agit de la transition $5s^2 P_{3/2} \rightarrow 4p^3^2 P_{3/2}^0$. Les figures 76 et 77 montrent l'évolution de l'intensité de la raie en fonction du courant et de la tension de décharge.



On voit que la raie a une dépendance quasi-linéaire de son intensité en fonction du courant. Ce résultat est à rapprocher de l'évolution de la fonction de distribution en énergie des électrons en fonction de I_d . En effet, nous avons vu au chapitre III que sa partie haute énergie ($E > 8\text{ eV}$) est proportionnelle au courant de décharge.

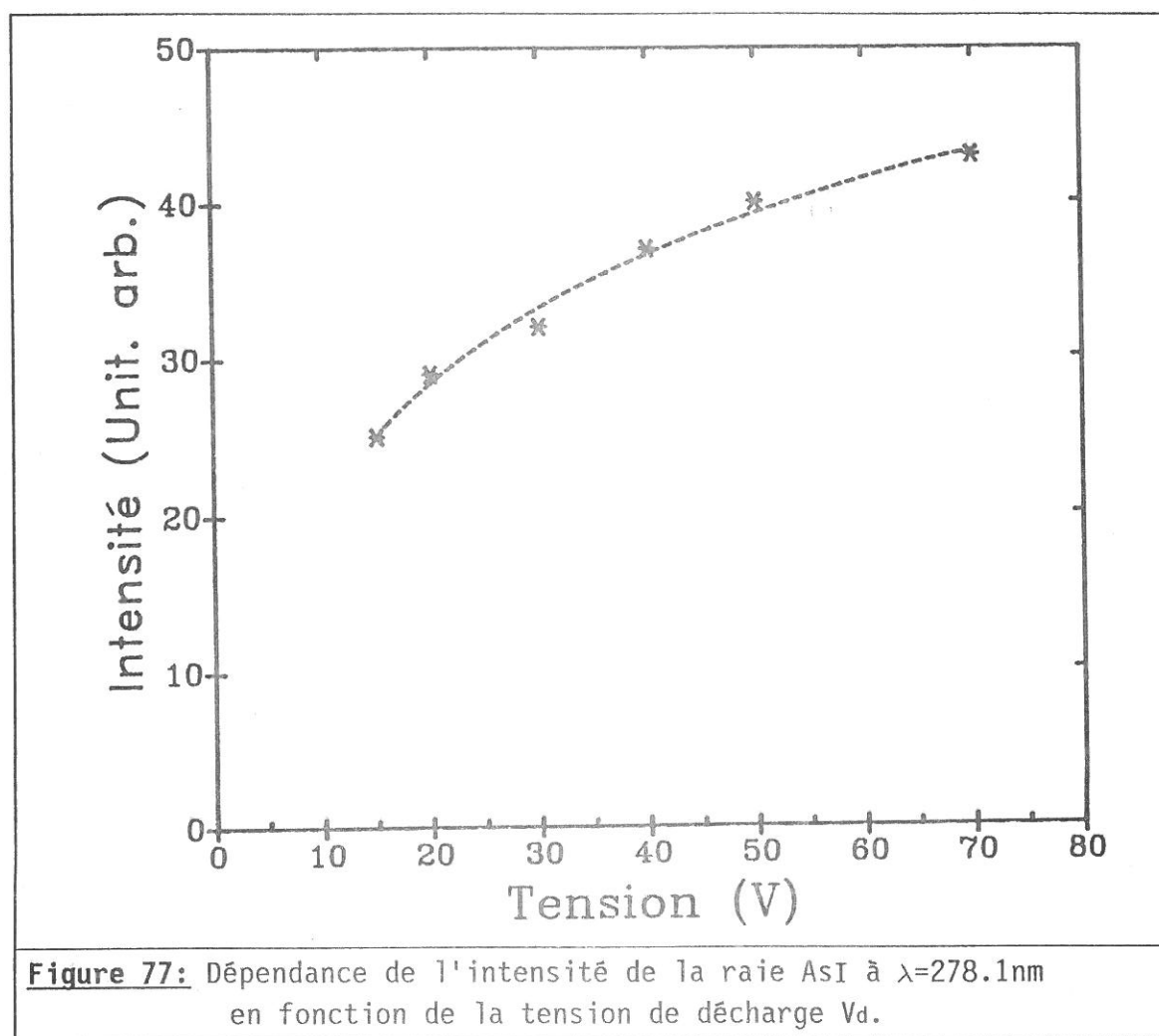
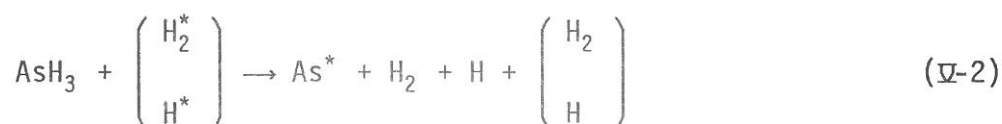
L'observation expérimentale indique donc que les états de As^*

sont probablement formés par excitation dissociative de la molécule AsH_3 (cf. V-1) dont le seuil d'énergie vaut 10.9 eV:



Un autre processus probable de la contribution à la formation de As^* est le transfert d'excitation depuis les atomes H^* ou les molécules H_2^* (Cf. V-2). H_2^* est plus probable à cause du faible degré de dissociation de l'hydrogène dans la décharge.

Ce processus peut expliquer la réduction d'intensité des raies de H_2^* dans le plasma de mélange H_2/AsH_3 .



Le comportement de l'intensité de la raie de AsI en fonction de la tension de décharge, semble devoir être relié à la variation de la section efficace de dissociation en fonction de l'énergie. Cet argument s'appuie sur le fait que l'essentiel des processus d'ionisation et sans doute de dissociation de AsH_3 se fait par les électrons primaires. (du moins en basse pression et en confinement faible comme c'est le cas ici).

V.2. LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER.

V.2.1. Pourquoi et comment utiliser la fluorescence induite par Laser?

Avec la technique de fluorescence induite par laser (FIL), on accorde la longueur d'onde d'émission du laser de telle sorte quelle corresponde à une raie d'absorption de l'atome ou de la molécule étudiée. Ceci porte la particule dans un état électronique excité à partir duquel il émet à des longueurs d'onde caractéristiques (fluorescences).

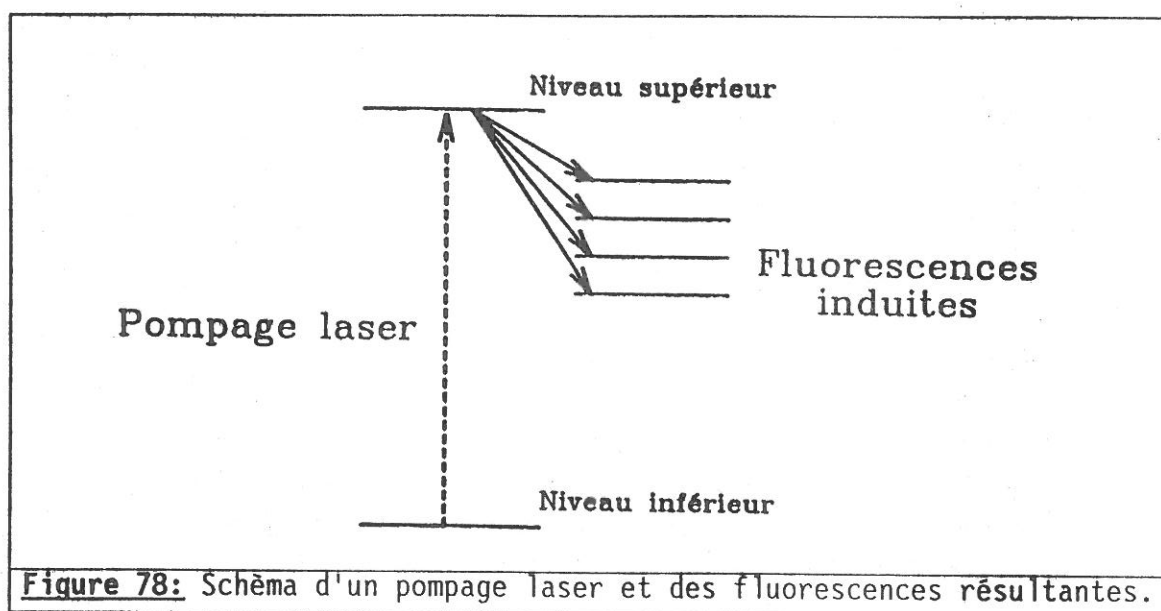


Figure 78: Schéma d'un pompage laser et des fluorescences résultantes.

La FIL est une méthode très sensible et très sélective pour la détection d'espèces en faibles quantités avec une excellente résolution spatiale et temporelle. C'est une méthode également non-intrusive. Cette technique est très utilisée actuellement.

Les photons émis sont collectés à travers un filtre passe-bande ou un monochromateur afin d'éliminer les émissions parasites, et

l'ensemble des applications de la FIL n'est limité que par les particules qui doivent posséder une transition électronique dans une région spectrale accessible par le laser. Cependant, en focalisant le faisceau laser, on peut obtenir un flux de photons suffisant pour que les effets de l'absorption multiphotonique deviennent observables. Cette technique multiphotonique présente l'intérêt de permettre, à l'aide de photons dans le proche UV ou dans le visible, l'excitation de transitions électroniques qui à un photon se situent dans l'ultra violet lointain (région spectrale où l'on ne dispose que de peu de sources lumineuses intenses). Il faut noter que les règles de sélections habituelles sont modifiées, ce qui permet dans certain cas de travailler sur des transitions interdites à un photon.

Quand la longueur d'onde du laser est accordée sur une transition $E_i \rightarrow E_k$, la fluorescence induite par le laser est collectée dans un angle solide $\delta/4\pi$ par l'intermédiaire de la cathode du photomultiplicateur. Le nombre suivant de photoélectrons est dénombré:

$$n_{pe} = N_i \eta_L \sigma_{ik} \Delta x \eta_k \eta_{ph} \delta G \quad (\text{V-3})$$

où,

n_{pe} est le courant de PhotoElectrons collectés,

N_i désigne la densité de particules dans l'état initial E_i ,

η_L représente le flux de photons laser incidents,

σ_{ik} représente la section efficace d'absorption par molécule ou atome,

Δx désigne le volume d'absorption,

η_k est l'efficacité quantique, $\eta_k = A_{kj} / (A_{kj} + R_k)$ désignant le rapport du coefficient d'émission de fluorescence de la transition $k \rightarrow j$ sur le coefficient de désactivation total incluant toutes les transitions depuis le niveau k (émissions spontanées et collisions),

η_{ph} représente la fraction du nombre d'électrons émis à la photocathode du photomultiplicateur sur le nombre de photons incidents. On l'appelle aussi rendement quantique. Généralement les PM ont un rendement quantique proche de $\eta_{ph} = 0.2$,

G représente le facteur de gain de l'étage amplificateur du photomultiplicateur.

A des intensités laser faibles pour lesquelles les effets de saturation ne peuvent intervenir, le signal FIL est proportionnel à N_i . Il existe néanmoins une densité limite au dessous de laquelle on ne peut pas expérimentalement détecter les signaux FIL. La valeur de cette densité est typiquement de l'ordre de 10^{10} atomes.cm⁻³.

On voit donc que cette méthode de détection et d'analyse était très prometteuse. Pour l'appliquer à notre cas, nous avons décidé de suivre l'évolution, par rapport à la distance entre la zone étudiée et l'échantillon de GaAs, de la densité de l'espèce arseniée la plus facile à détecter *a priori*. Compte tenu des observations de la première partie de ce chapitre, le choix s'est porté sur l'arsenic atomique AsI.

L'idéal aurait été de sonder le niveau fondamental $4p^3 \ ^4S_{3/2}^0$ qui est le plus peuplé. Mais la longueur d'onde laser à appliquer se situe alors à $\lambda = 193.8\text{nm}$ ou $\lambda = 197.3\text{nm}$ (Cf. tableau 10). Or, compte tenu de l'équipement laser mis à notre disposition au moment de nos expériences, il n'était pas possible d'obtenir un laser accordable en dessous de 215nm. Nous ne pouvions donc pas atteindre le niveau qui est le plus peuplé, c'est-à-dire le fondamental.

En observant les figures 69 et 70, il apparaît que les raies d'émission les plus intenses de l'arsenic sont les raies à 278.1nm, 274.5nm, 235.0nm et 228.8nm. Or, comme on peut le remarquer dans le tableau 10, les raies à 278.1, 274.5 et 228.8nm ont le même niveau de départ mais trois niveaux différents d'arrivée.

De plus, le niveau d'arrivée de la raie émettant à 278.1 nm, c'est-à-dire le niveau $4p^3 \ ^2P_{3/2}^0$, est un niveau métastable. Nous pouvions donc espérer qu'il soit suffisamment peuplé pour les expériences de FIL.

Nous avons décidé de faire de la fluorescence induite à un photon en pompant AsI depuis le niveau $4p^3 \ ^2P_{3/2}^0$ vers le niveau $5s \ ^2P_{3/2}$. La fluorescence était alors attendue à 274.5nm et à 228.8nm, c'est-à-dire les émissions depuis le niveau $5s \ ^2P_{3/2}$ vers les niveaux $4p^3 \ ^2P_{1/2}^0$ et $4p^3 \ ^2D_{5/2}^0$ (cf. figure 79). Je les appellerai respectivement transition 1 et transition 2.

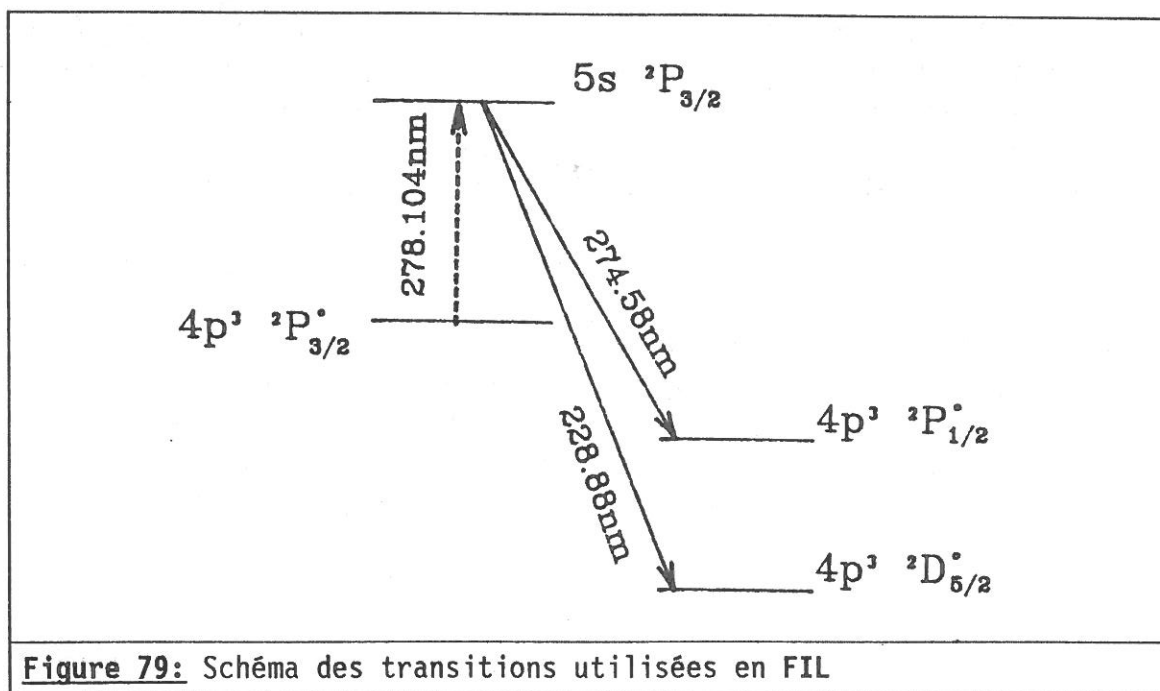


Figure 79: Schéma des transitions utilisées en FIL

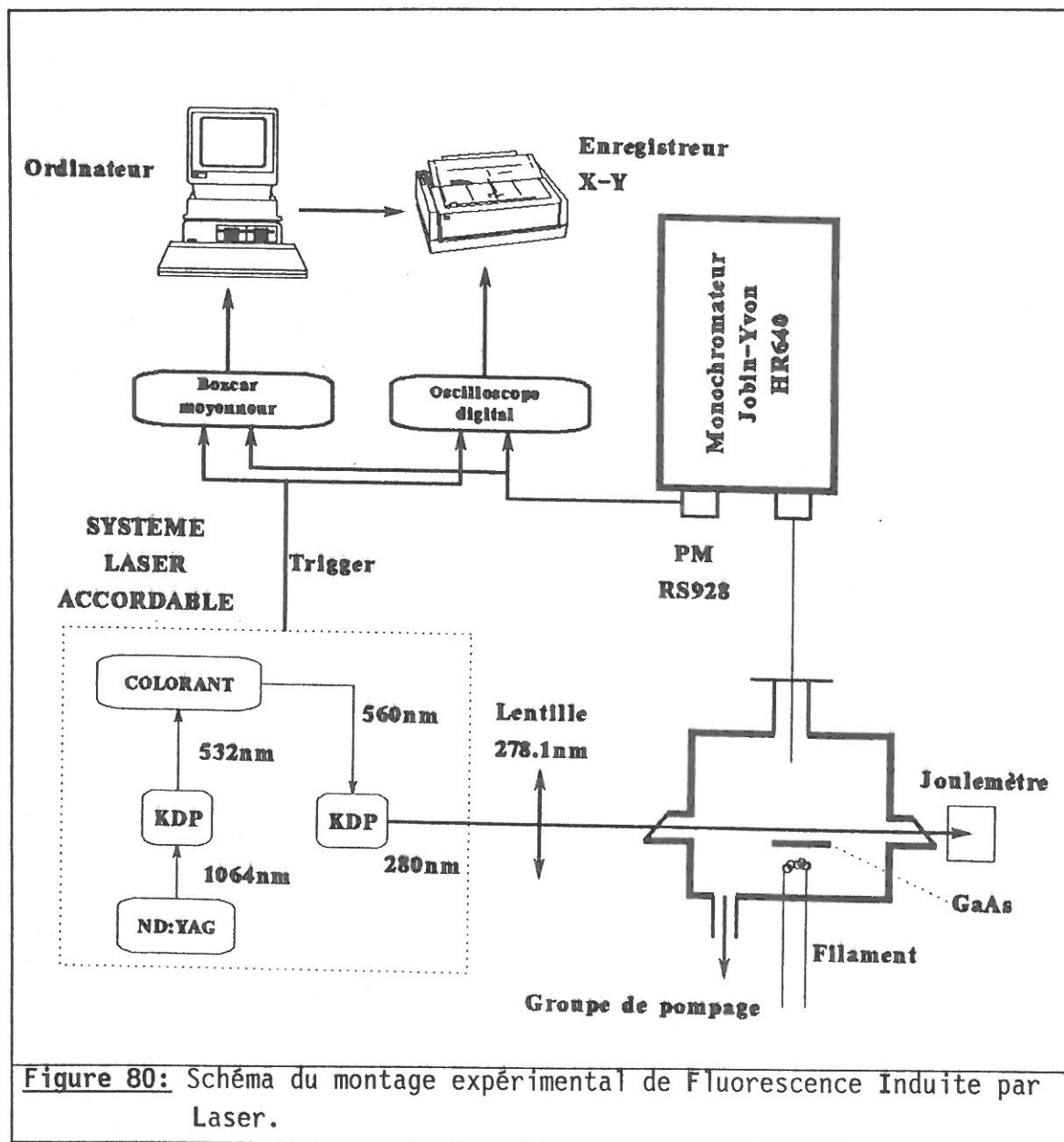
V.2.2 Description et fonctionnement du laser.

Un schéma de l'expérience est représenté **figure 80**. Le laser utilisé est un laser Quantel, le DATACHROM-5000. Il se compose de deux parties: la partie pompe composée d'un laser Néodyme-YAG et la partie ajustable composée d'un laser à colorant mélangeur-doubleur.

Le barreau solide de ND:YAG, excité par flashes, émet 10 impulsions de 9 à 10ns par seconde. Ces impulsions laser ont une énergie nominale de 900mJ à une longueur d'onde de 1064nm. Le profil du faisceau est presque gaussien, et d'un diamètre de 7mm. Une partie du faisceau est doublée dans un cristal KDP et génère un faisceau vert de longueur d'onde 532nm.

Ce faisceau pompe l'étage laser à colorant (Rhodamine 590) qui, grâce à un réseau, nous permet d'obtenir en sortie un faisceau accordable. Pour travailler dans l'intervalle spectral 217-280nm, le faisceau est doublé dans un cristal adéquat. Le faisceau final a un diamètre de 4mm et une énergie d'environ 10mJ.

Ce faisceau est focalisé par une lentille UV de 30cm de focale au voisinage du porte échantillon. Pour éviter les problèmes de réflexion sur les hublots, nous les avons remplacés par des fenêtres de Brewster.



Nous avons vu au chapitre II que le porte échantillon est chauffant et mobile. Nous pouvons donc déplacer le porte échantillon selon un axe vertical et, ainsi, éloigner facilement l'échantillon de GaAs du faisceau laser. Une vis millimétrique nous permet de faire une étude des densités de AsI en fonction de la distance.

La fluorescence attendue est récupérée par l'intermédiaire d'un hublot dont l'axe est perpendiculaire à celui formé par les fenêtres de Brewster. Le problème est de distinguer ce signal du fond continu du plasma d'hydrogène, du filament et des émissions spontanées de l'arsenic

pour les transitions qui nous intéressent.

La méthode utilisée consiste à balayer la longueur d'onde laser dans un petit intervalle autour de la longueur d'onde d'absorption (0.3nm de chaque côté, à savoir de 277.9 à 278.4nm). Comme le signal laser est un signal pulsé, les fluorescences qui en résultent le sont aussi et, si on observe des transitions d'états non métastables (comme c'est le cas ici), il suffit de recueillir ce signal juste au moment de l'impulsion laser. On utilise pour cela un trigger donné par l'électronique du laser (cf. **figure 80.**), qui donne les tops d'entrées d'un oscilloscope digital et d'un boxcar moyennneur.

L'oscilloscope nous permet de visualiser la forme du signal récupéré au niveau du PM et la durée de la porte en temps appliquée sur ce signal par le boxcar. Cette porte nous donne un signal au coup par coup sur le boxcar. Comme la longueur d'onde du laser balaye la longueur d'onde d'absorption, nous observons sur le boxcar le signal de fluorescence en fonction de la longueur d'onde.

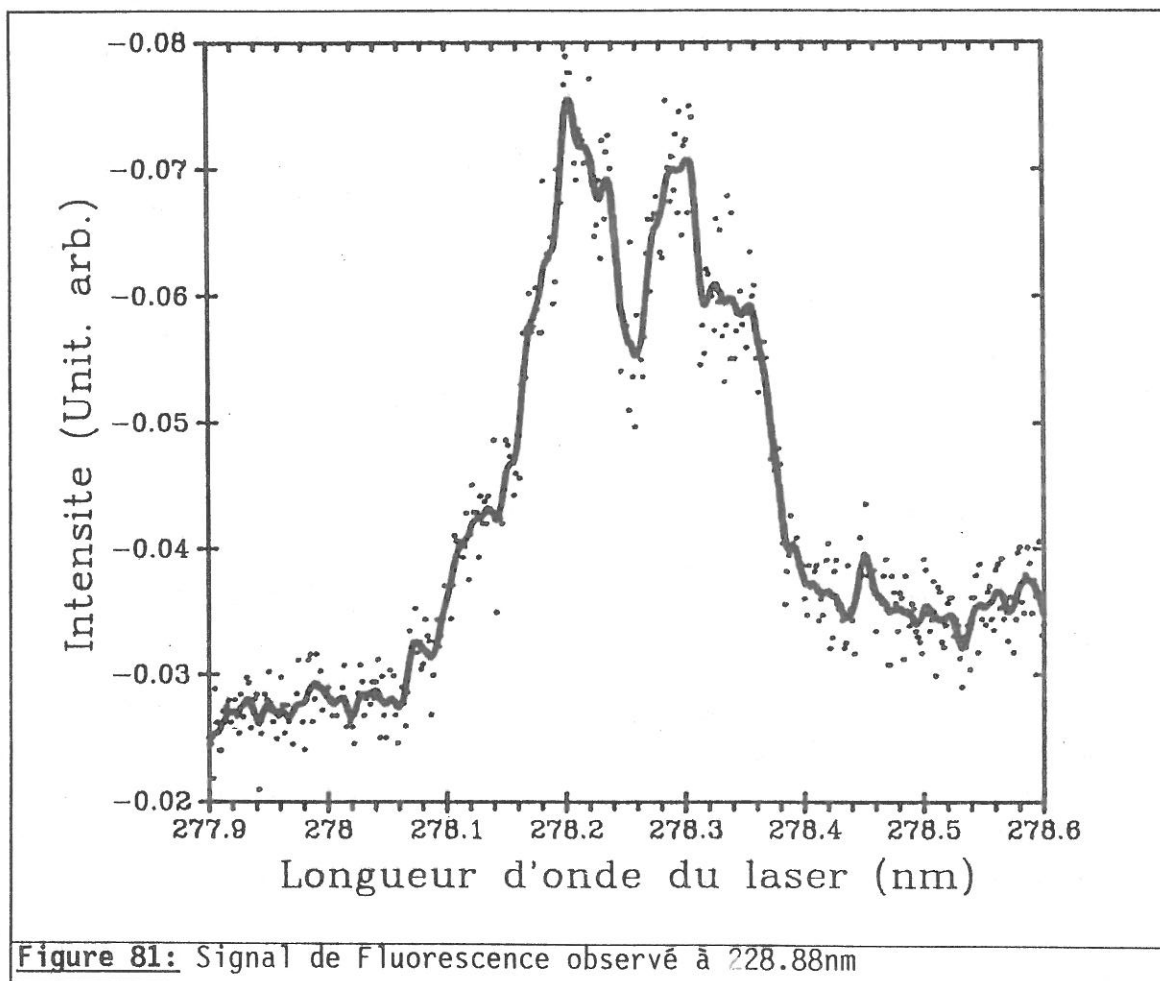
2.2.3. Résultat de la fluorescence induite par laser.

De nombreux essais sur la transition 1 et la transition 2 ont été faits. Ils n'ont donné aucun résultat reproductible. Le seul signal observé est reproduit **figure 81**. Il a été obtenu par la transition 2 (raie à 228.88nm) alors que l'échantillon introduit était neuf. Le signal a disparu très rapidement et les efforts pour le voir réapparaître n'ont pu aboutir. Nous avons tenté de chauffer l'échantillon et/ou de faire un plasma plus intense (en augmentant le courant de décharge I_d) et même de lécher l'échantillon avec le laser.

En fait, les expériences ultérieures décrites ci-après, montrent que nous n'avons sans doute pas agi sur le bon paramètre. En effet le signal aurait peut-être été observé en augmentant la pression, mais les réactions de surface se font alors trop rapidement pour un bon traitement de surface et l'on observe des formations de "marches" ou de "clusters" nocifs aux propriétés du semiconducteur. Une autre possibilité serait de chauffer plus mais il ne s'agit plus alors de traitement de surface.

Nous pouvons donc dire que la densité de l'état (qui n'est pas le fondamental) $4p^3 \ ^2P_{3/2}^0$ est inférieure à la limite de détection de ce système, à savoir $N < 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Il est quasiment certain qu'en pompant le fondamental et en observant les fluorescences avec un matériel spectroscopique adapté, nous aurions pu obtenir les informations

souhaitées.



Le problème est que le cas étudié est loin d'être un cas d'école. Il est simplement regrettable que les difficultés en aient été incontournables.

Nous avons alors réalisé des expériences en spectroscopie plus classique, mais ne permettant pas d'obtenir les mêmes résultats: la spectroscopie d'émission.

V.3. SPECTROSCOPIE PASSIVE DU PLASMA AVEC ECHANTILLON DE GaAs.

V.3.1. Position du problème.

Etant donné que les expériences de fluorescence induite par laser ne nous ont pas apporté les résultats escomptés, nous avons décidé d'étudier directement le plasma d'hydrogène contenant l'échantillon de

GaAs.

La première étape est de rechercher quelles émissions sont détectables. Ces émissions sont ensuite séparées de celles de l'hydrogène et des autres impuretés, qui, nous le verrons, nous ont souvent apporté des espérances non réalisées.

Gardant toujours à l'esprit l'étude de l'évolution des densités par rapport à la distance à l'échantillon, nous avons mis au point un système optique permettant d'observer cette évolution.

II.3.2. Schéma du montage.

Je ne parlerai ici que du montage de cette dernière expérience, étant donné que pour les autres le montage est tout à fait classique.

Le but est simplement de modifier l'orientation de divers plans. En effet, l'échantillon est horizontal alors que les fentes du spectroscope sont... verticales. Cela compromet complètement toute étude spatiale.

La première idée qui vient à l'esprit est de positionner l'échantillon verticalement. Mais deux choses s'opposent à cette modification: Les vibrations du système de pompage imposent de coller l'échantillon. Le porte-échantillon chauffant n'est pas prévu pour la tenue verticale.

Le système optique schématisé sur la **figure 82** est plus simple et moins onéreux à réaliser qu'un nouveau porte échantillon chauffant.

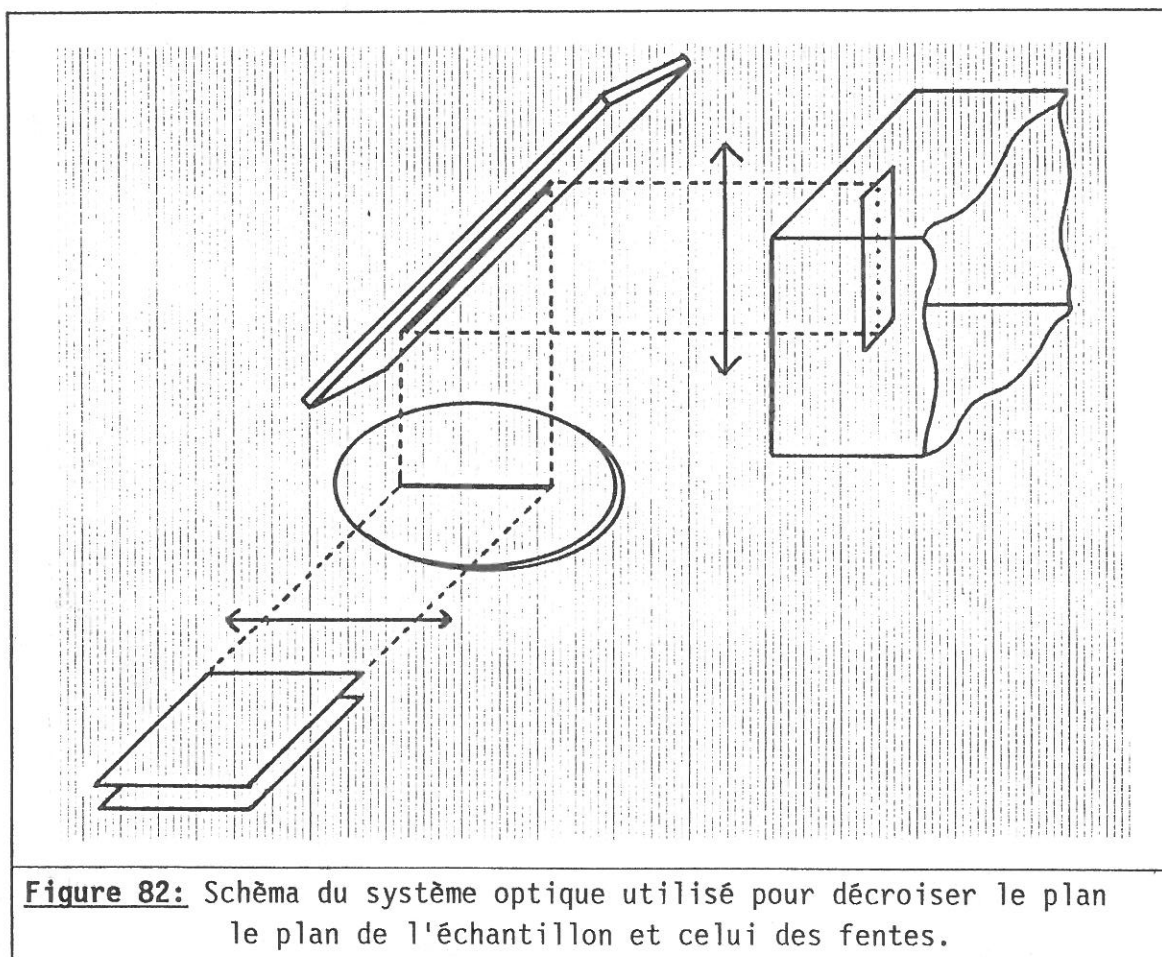


Figure 82: Schéma du système optique utilisé pour décroiser le plan de l'échantillon et celui des fentes.

V.3.3. Etude spectroscopique en volume du plasma d'hydrogène avec la plaquette de GaAs.

Pour réaliser cette étude, nous devons régulièrement introduire des échantillons de GaAs non traités. Ces plaquettes sont portées à une température oscillant entre 500 et 850°C. On favorise ainsi l'évaporation (ou la sublimation) de l'arsenic et son injection en phase plasma. On voit donc que nous n'avons pas fait du traitement de surface mais bien de la destruction de GaAs lors de cette étape de nos recherches. (Un bon traitement se fait en dessous de 250°C.)

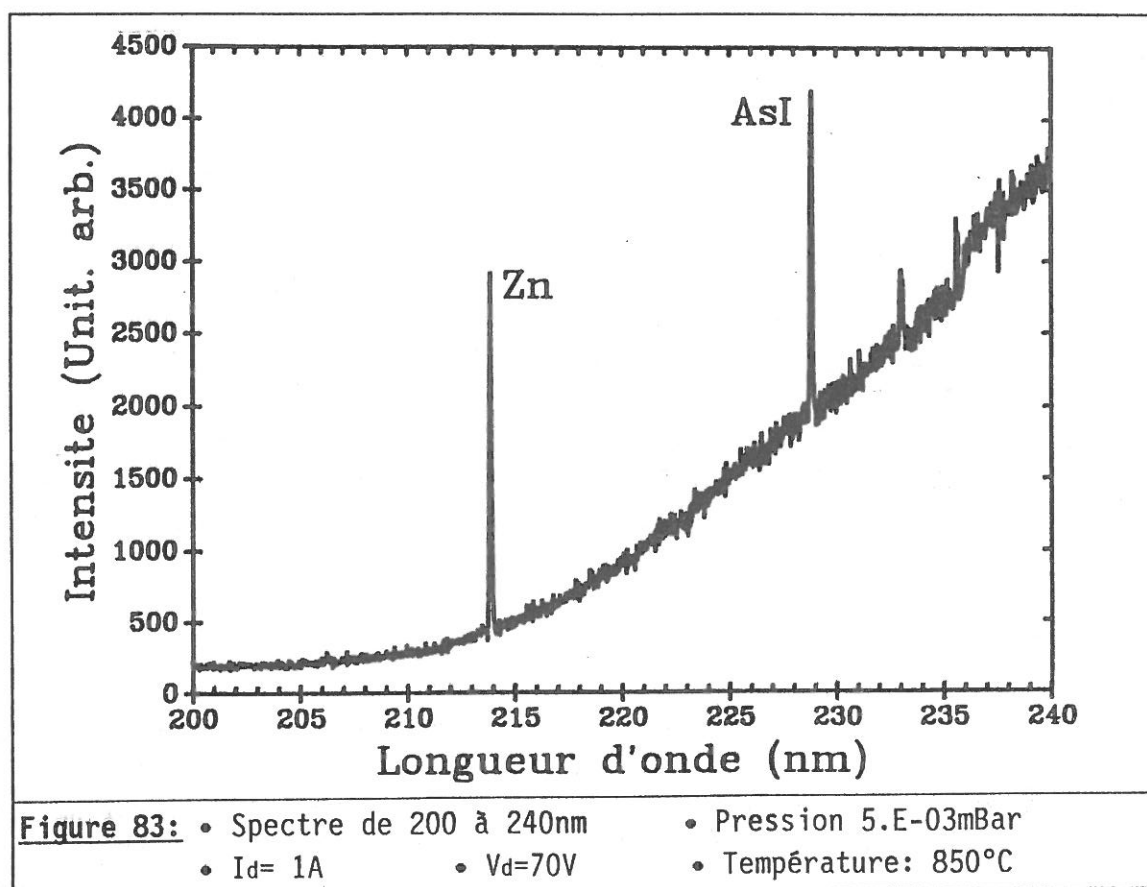
Nous avons commencé par faire une recherche systématique de toutes les émissions du plasma ainsi constitué dans les régions spectrales pour lesquelles des raies avaient été observées pour le plasma de mélange H_2/AsH_3 .

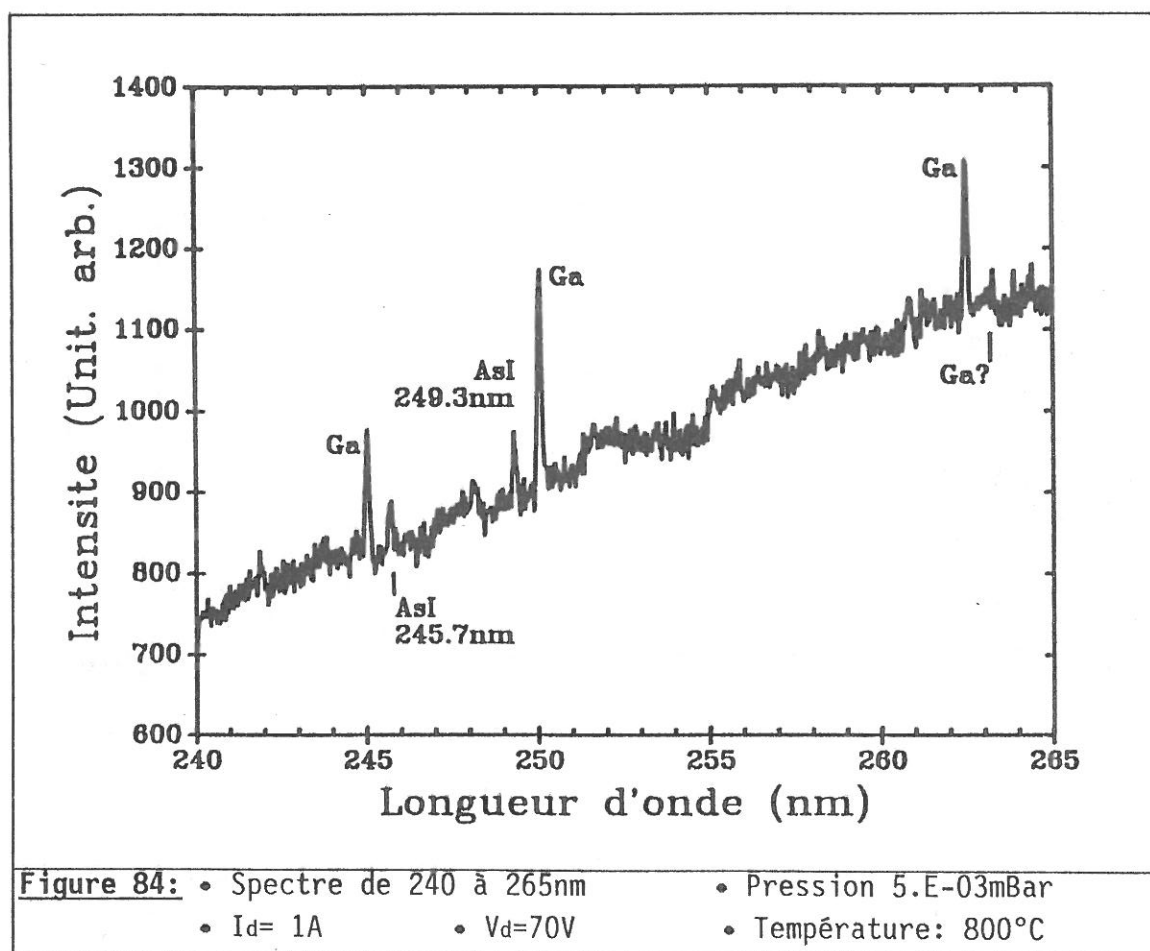
Pour les longueurs d'onde correspondant à une émission attendue des radicaux AsH_n^* aucun signal significatif n'a pu être observé même aux

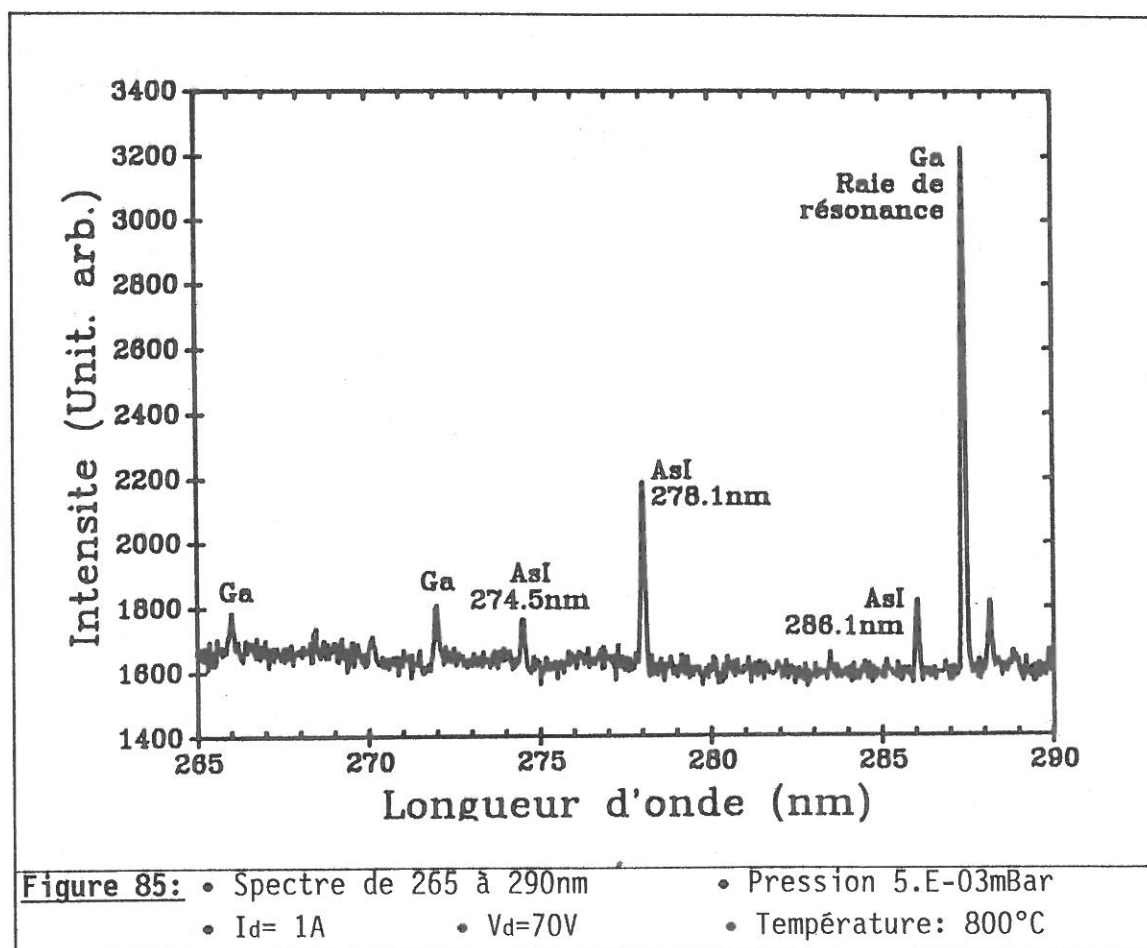
températures les plus élevées ($\sim 850^\circ\text{C}$) et ce malgré le système d'acquisition numérique que j'ai développé pour ces recherches.

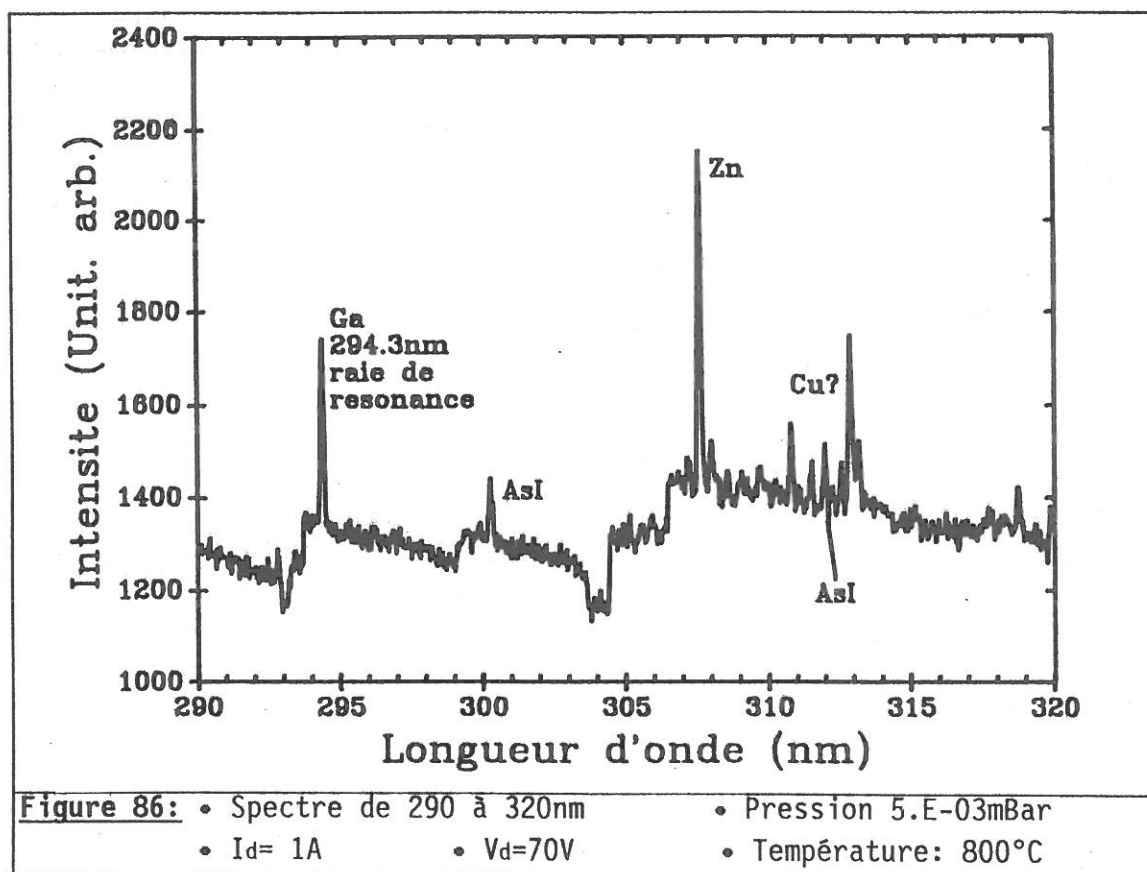
Par contre, des raies intenses essentiellement situées dans le domaine spectral 200-350 nm sont mises en évidence. L'observation de ces raies est par ailleurs facilitée par l'absence d'émissions de H_2^* et H^* dans ce domaine spectral.

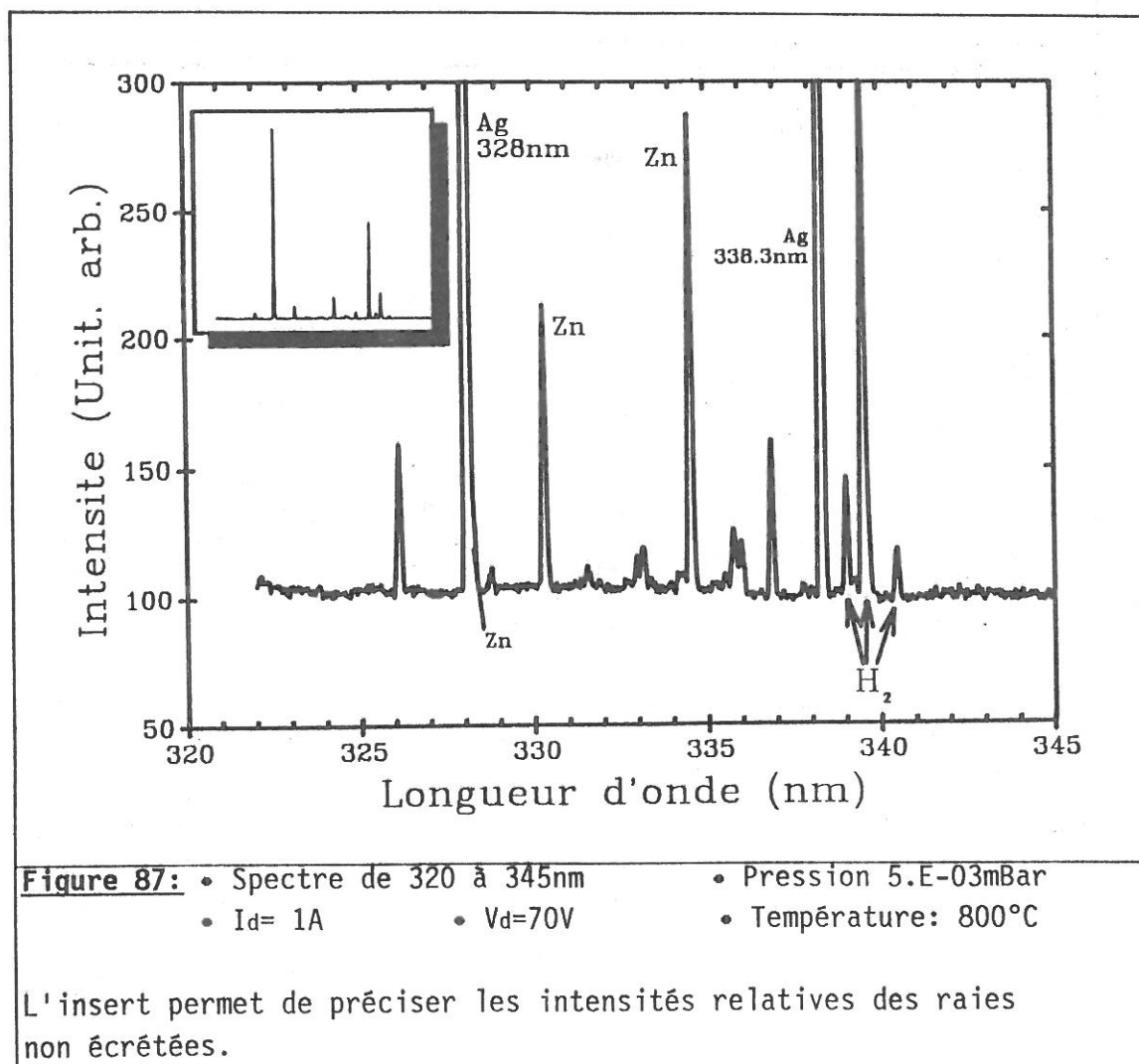
L'ensemble des spectres est reporté sur les figures 83 à 87 qui suivent.











Remarque: On peut voir sur la **figure 83** une forte décroissance du fond continu. En fait, il s'agit de la décroissance de sensibilité de notre système optique et on peut estimer qu'elle est quasiment nulle en dessous de 210nm.

On détecte de nombreuses raies d'émission qui ne peuvent pas être attribuées à l'hydrogène. La plupart de ces raies apparaissent à des longueurs d'onde tout à fait inattendues, sans relation avec l'hydrogène et tout ce qui est connu sur les composés arséniés. Certaines sont même très intenses (raies à 328nm, 338.3nm... de la **figure 87.**), et fluctuent énormément avec les conditions de chauffage de l'échantillon.

Vous pouvez constater que nous les attribuons à l'argent, au

zinc et au cuivre. Pourquoi?

La colle que nous nous utilisons est de la laque d'argent. Très pratique à utiliser, elle est un bon conducteur de la chaleur et l'expérience a montré que les échantillons sont très facilement décollables par une simple lame de couteau. Cette laque contient, entre autres, de l'argent, du zinc et du cuivre, et la température de fusion de l'argent se situe à 960.8°C , celle du cuivre à 1083°C et celle du zinc à 419.4°C ... Comme nous travaillons à 850°C sous un plasma très intense ($I_d=1\text{A}$) qui chauffe lui aussi, il est ainsi explicable que nous retrouvons les émissions de ces différents éléments dans le plasma.

Pour la suite du travail, nous supposons que tous ces résidus indésirables ne perturbent pas le plasma (par des réactions de transferts d'excitation par exemple).

Il est par ailleurs intéressant de constater que nous retrouvons aussi les raies de l'arsenic atomique, ou tout du moins les plus intenses.

Comme nous observons de nombreuses raies appartenant au gallium, nous pourrions étudier ces différentes transitions. En fait, les travaux de R.Mabon et de ses prédécesseurs sur le GaAs [2,3] ont montré que l'action de l'hydrogène est essentiellement axée sur l'arsenic. La gravure de l'arsenic en excès par l'hydrogène atomique serait même bloquée au niveau des plans de gallium (pour les plans 1-0-0). Nous avons donc, *a priori*, moins d'intérêt à étudier le gallium.

De plus, nous avons fait diverses expériences sur l'arsine qui nous ont donné une connaissance générale sur les composés arséniés et non sur les composés à base de gallium.

Nous ne travaillerons donc pas sur le gallium. L'étude est faite en fonction de la température du porte échantillon, de la pression et du courant de décharge sur les raies d'arsenic.

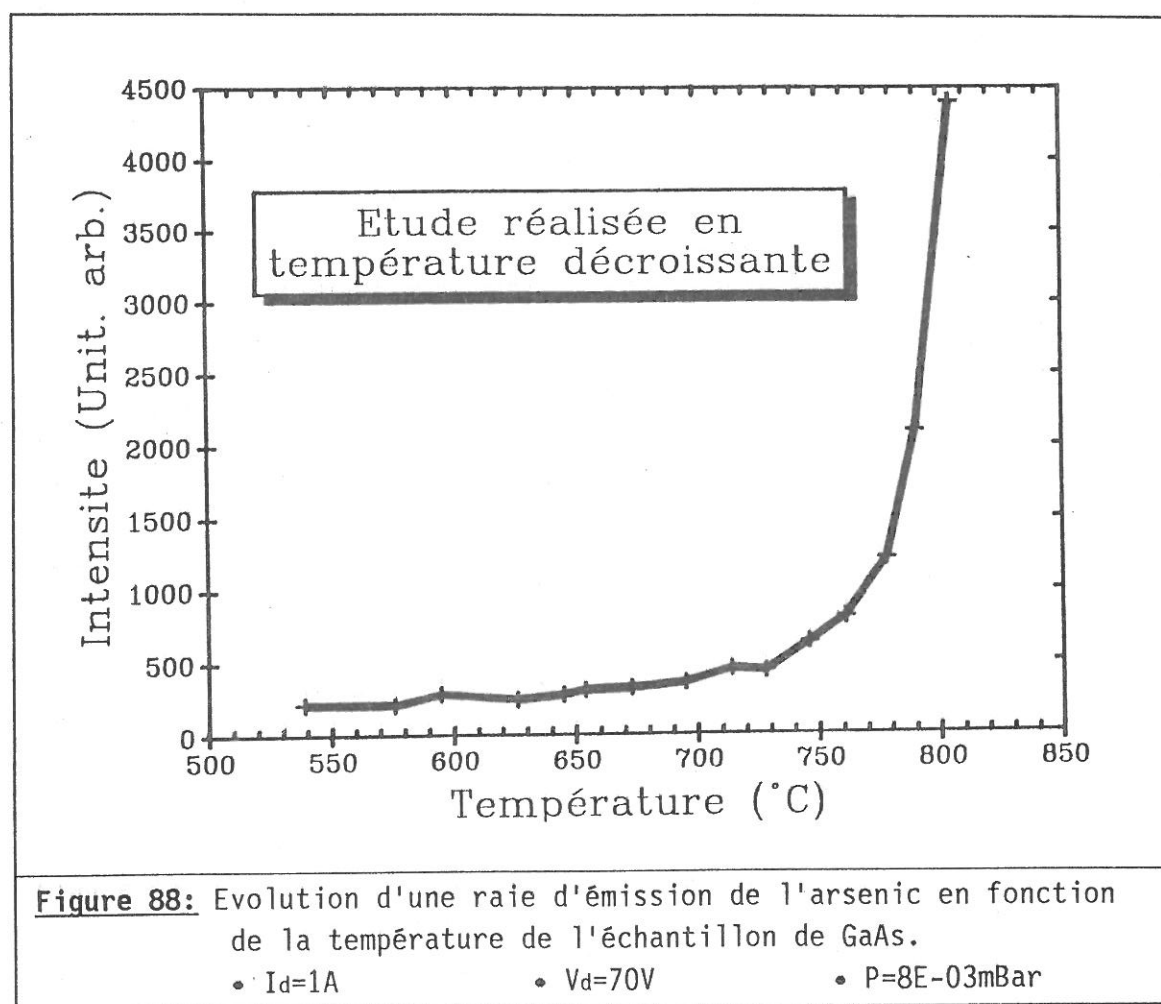
V.3.4. Les résultats.

Le premier paramètre qu'il paraît logique de modifier est la température de l'échantillon. En effet, pour bien détecter les raies, ou pour mieux les étudier il semble logique de produire plus d'arsenic, et donc de chauffer plus.

L'influence de cette température sur une raie intense de

l'arsenic (la raie émettant à 228.8nm) est donnée sur la **figure 88**.

On observe, comme on s'y attend, une forte dépendance de l'intensité de cette raie en fonction de la température de l'échantillon. Tous les points de la courbe sont relevés dans les mêmes conditions: Courant de décharge $I_d = 1A$, tension de décharge $V_d = 70V$, pression de fonctionnement $P = 8 \cdot 10^{-3} mBar$ et fentes du spectromètre très ouvertes (1mm).



Il semble donc logique de chauffer l'échantillon au dessus de 750°C pour pouvoir facilement étudier les raies d'arsenic. En fait, il faut signaler plusieurs problèmes que nous nous avons fréquemment rencontrés:

- Les échantillons s'"usent". C'est-à-dire, que l'on n'observe pas une intensité constante des raies d'émissions au cours du temps, toutes choses égales par ailleurs. La source d'arsenic est réduite au seul

échantillon et, à force de chauffer, des gouttelettes se forment à la surface de la plaquette de GaAs. Ces "vagues" ou gouttelettes empêchent toute évaporation ultérieure d'arsenic.

- L'arsenic n'est pas simplement évacué par le système de pompage, il se dépose aussi sur les parois, hublots, jauges de pression... Cela implique que l'on continue de détecter les raies d'émissions liées à l'arsine après avoir coupé le chauffage de l'échantillon. Toutes les expériences dépendent donc de la durée de celles-ci. De même, toute étude réalisée en température croissante ne donne pas le même résultat que la même étude faite en température décroissante. C'est ainsi que sur la **figure 88** nous avons travaillé en température décroissante, ce qui explique que nous observons la raie à 228.8nm en dessous de 600°C. Pour d'autres expériences, le bâti multipolaire étant nettoyé, nous n'observons pas cette raie en dessous de 650°C.

- Même en tenant compte de ces problèmes, on n'observe jamais deux fois la même intensité d'émission des différentes raies. En fait, nous travaillons toujours à une pression d'environ 0.05mBar. Le problème venait justement de ce petit mot "*environ*". En effet, nous avons vu que la pression a une influence énorme sur toutes les raies d'émissions de l'hydrogène et cette influence se retrouve pour les raies de l'arsenic. Cette influence est bien plus importante que celle du courant de décharge ou celle de la tension de décharge.

V.3.5. Résultats en fonction de la distance.

Les résultats exposés ici utilisent le schéma optique décrit sur la **figure 82**. L'étude s'est faite sur la raie de l'arsenic que nous détectons le plus facilement: la raie émettant à 278.0nm.

Pour étudier l'intensité d'une raie de l'arsenic en fonction de la distance nous sommes obligés de déplacer le porte échantillon chauffant dans le volume de l'enceinte multipolaire, le spectromètre restant immobile pour des raisons de commodité. Mais cela pose le problème suivant:

Bien qu'ayant une configuration multipolaire, notre bâti possède, comme nous l'avons vu, de nombreux piquages et un bien mauvais confinement. Cela implique des gradients dans le volume de l'enceinte, une différence d'intensité lumineuse étant d'ailleurs observée expérimentalement dans ce volume (le plasma est donc localisé). Cela implique aussi que lorsque l'on déplace l'échantillon dans le bâti, il ne conserve pas les mêmes conditions de plasma. Notamment la température

de celui-ci évolue en fonction de son emplacement.

On peut donc faire deux choses pour étudier la raie d'arsenic en fonction de la distance à l'échantillon: soit maintenir la température constante au niveau de celui-ci en ajustant le chauffage du porte échantillon, soit de ne pas chauffer le porte échantillon et mesurer à la fois l'intensité lumineuse et la température de l'échantillon. Les deux méthodes ont été réalisées pour l'étude de l'intensité de la raie d'arsenic en fonction de la pression pour trois distances différentes entre le plan de l'échantillon et le plan optiquement étudié. Ces deux méthodes donnent sensiblement le même résultat.

Il est important pour la suite de connaître la résolution spatiale de notre système optique. Pour l'obtenir nous plaçons un laser He-Ne devant le système optique, en intercalant une lentille cylindrique afin d'obtenir un faisceau plat et fin qui figure le plan d'étude. En déplaçant ce faisceau en hauteur et en analysant l'intensité récoltée par l'intermédiaire des fentes du spectromètre, nous schématisons l'intensité lumineuse perçue en fonction de la hauteur et donc la résolution spatiale de l'optique utilisée. La **figure 89** représente les points expérimentaux et la courbe que nous lui associons et qui nous permet d'obtenir la résolution.

Cette résolution est obtenue en ne tenant pas compte du point central, point pour lequel le faisceau laser pénètre directement dans les fentes du spectromètre. La courbe ajustée qui nous donne cette largeur à mi-hauteur est de la forme:

$$F(d) = A e^{-B(d-d_0)^2} + C \quad (\text{V.4})$$

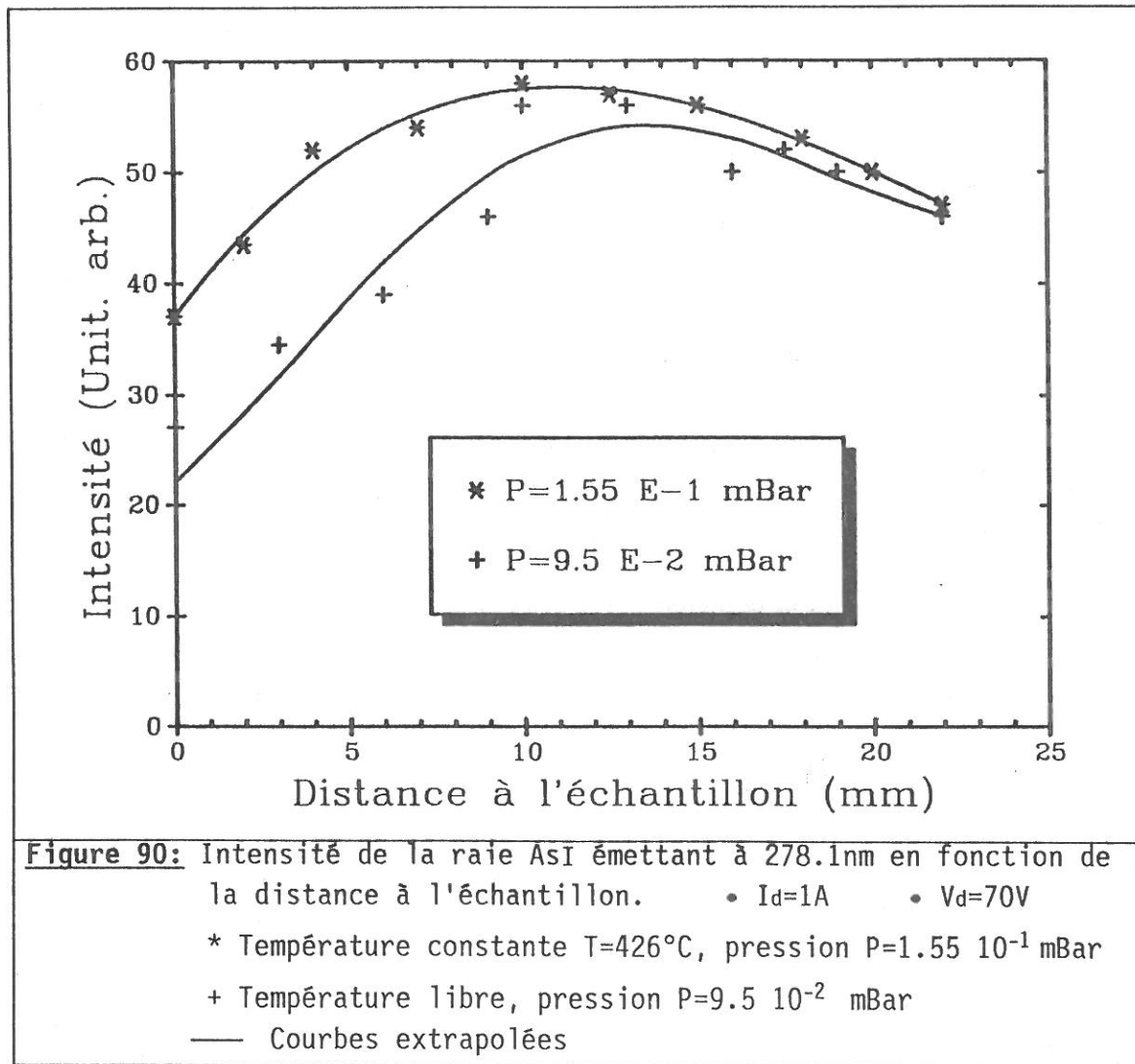
où, d représente la distance de déplacement de la nappe laser,

d_0 représente le plan central, c'est-à-dire le plan réellement étudié qui est représenté ici par le plan pénétrant directement par les fentes du spectromètre (point à 5 mm sur la **figure 89**),

A , B et C trois constantes que l'on ajuste.

Pour la courbe représentée **figure 89**, nous obtenons les valeurs suivantes:

$$A = 1695, B = 0.535\text{mm}^{-1}, d_0 = 4.87\text{mm}, C = 148.4$$

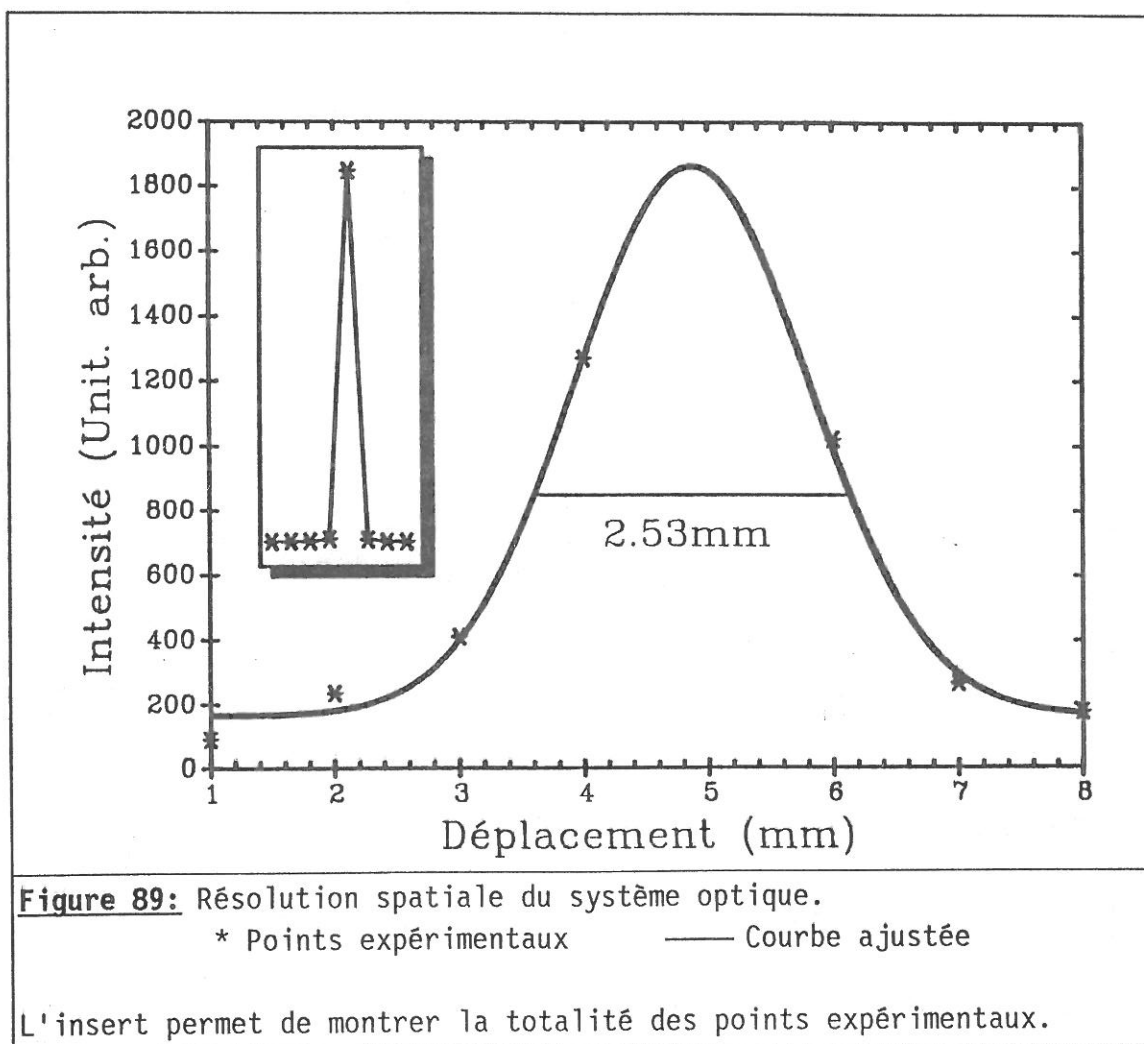


Nous avons vu que la résolution du système optique est de l'ordre de 2.6 mm. On ne peut donc pas attribuer la croissance des courbes jusqu'à environ 10 mm de distance à un effet d'ombre du porte échantillon chauffant sur les zones étudiées.

Nous devons plutôt envisager un effet de compétition entre divers processus. Les espèces arséniées arrachées à la surface des échantillons de GaAs ne le sont certainement pas sous la forme de AsI dans l'état $5s^2P_{3/2}$. Ces espèces rencontrent le flux de particules neutres et chargées issues du plasma et se sont les chocs avec ces particules qui produisent de l'arsenic dans l'état détectable à 278.1 nm.

Il faut donc un certain temps avant d'obtenir ces particules, temps qui se traduit au niveau des courbes de la figure 90 par une

Ceci nous donne une résolution spatiale de 2.6 mm (à 10% près).



Nous pouvons maintenant donner les résultats de l'étude de l'intensité de la raie émettant à 278.1nm en fonction de la distance à l'échantillon. Cette étude a été réalisée dans les conditions suivantes: fentes ouvertes à $50\mu\text{m}$, courant de décharge $I_d=1\text{A}$, tension de décharge $V_d=70\text{V}$, pour une pression de $P=1.55 \cdot 10^{-1}\text{mBar}$ et une température constante de 426°C ou une pression $P=9.5 \cdot 10^{-2}\text{mBar}$ et une température non contrôlée (mais néanmoins mesurée). Les deux courbes sont données sur la **figure 90** car nous nous apercevons que l'influence de la température est négligeable à ces pressions (cf. paragraphes suivants sur l'influence de la pression).

On voit que les courbes de la **figure 90** ne sont pas simplement décroissantes comme on aurait pu s'y attendre.

certaine distance avant d'atteindre le maximum. Les courbes présentent ensuite une phase décroissante due à la dispersion des particules dans le volume du bâti multipolaire.

Supposons que les particules émises de la surface aient une vitesse perpendiculaire à celle-ci et un module égal à celui de la vitesse thermique (Ce n'est doute pas tout à fait justifié du fait des collisions que doivent subir les particules à ces pressions, du travail de sortie du le GaAs, ..., mais c'est une approximation suffisante pour la démonstration suivante). Leur vitesse vaut donc:

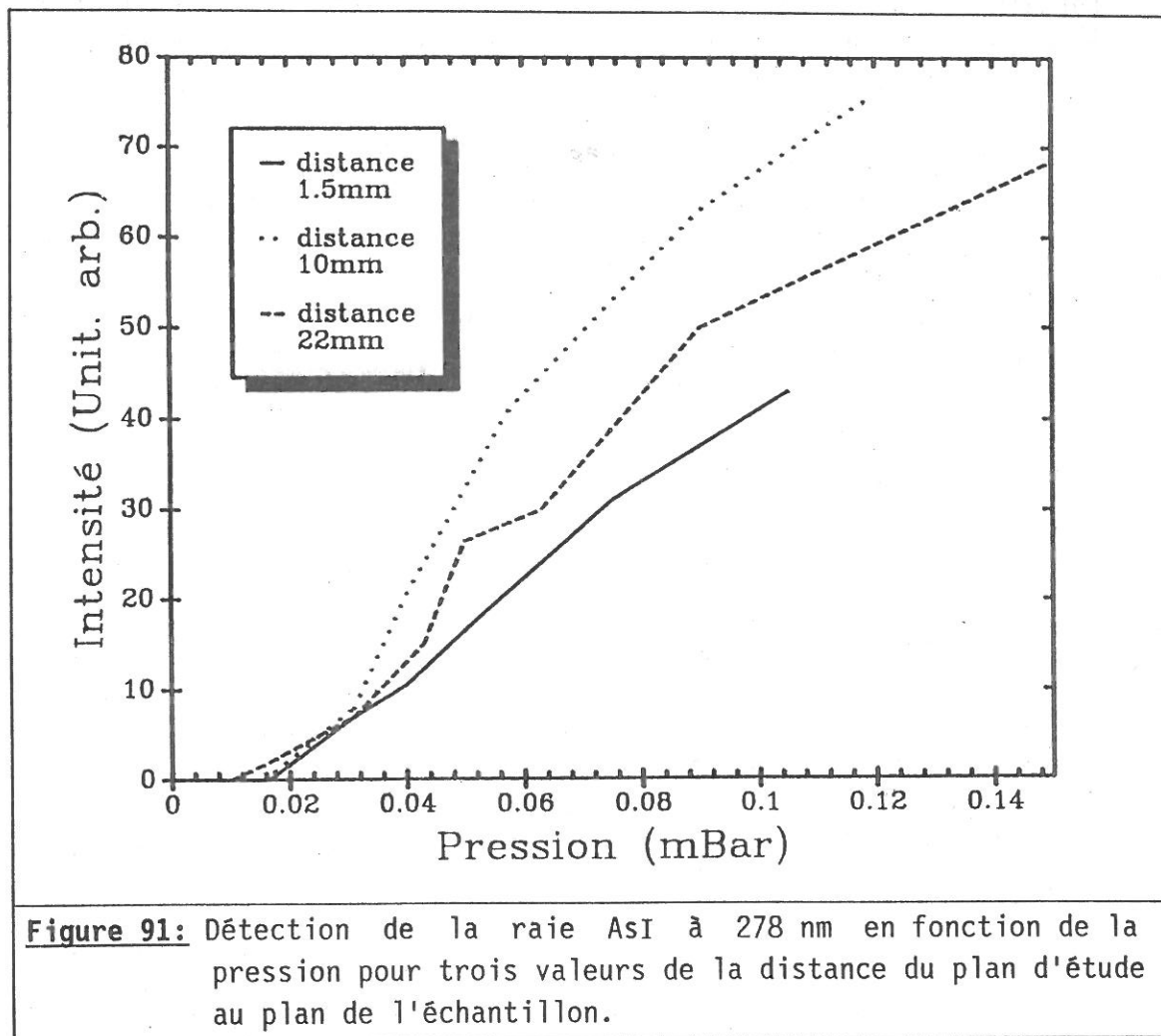
$$V_{th} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \simeq 410 \text{ m.s}^{-1} \quad (\text{V.5})$$

et le temps mis pour parcourir 1cm est alors de $t \simeq 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ s}$. Ce temps est largement supérieur à la durée de vie radiative du niveau étudié.

Comme nous avons souvent remarqué une forte corrélation en fonction de la pression, nous avons réalisé une étude de l'intensité de la raie émettant à 278nm en fonction de la pression et ceci pour trois distances différentes par rapport à l'échantillon, afin de tenter de s'affranchir de l'effet de surface que produit la plaquette de GaAs. Les courbes obtenues sont représentées **figure 91**. Ces courbes ont été obtenues SANS chauffer l'échantillon.

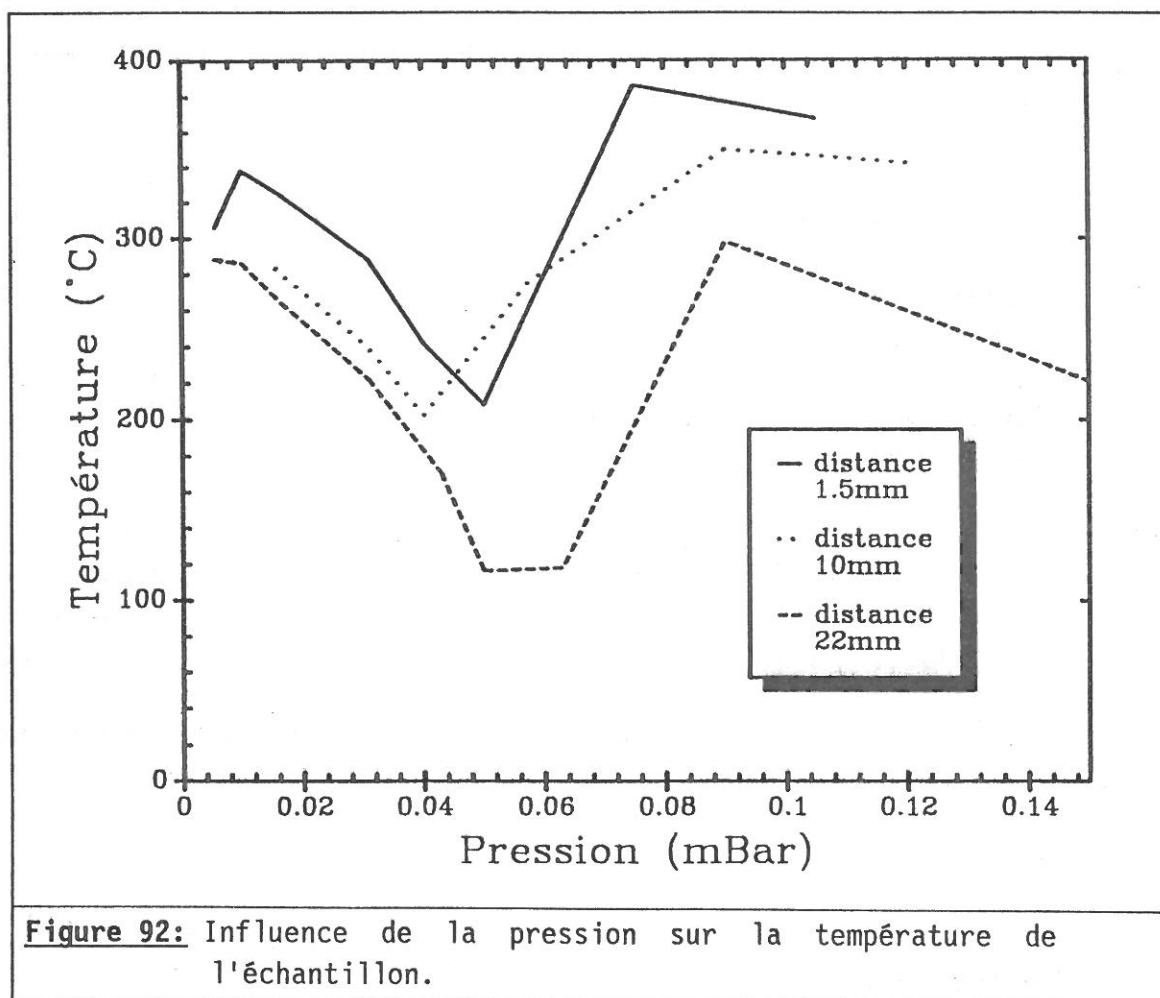
On y remarque une limite de détection assez marquée. De plus, cette pression limite pour la détection de la raie ne dépend quasiment pas de la distance à l'échantillon ou de la température de l'échantillon. Cette pression limite est ici d'environ $P = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mBar}$ pour les conditions de notre expérience. La pression limite est déjà très élevée pour un plasma multipolaire normal. Nous ne sommes donc plus en régime multipolaire lors des détections des raies de l'arsenic.

Il faut souligner un point expérimental important: La détection des raies de l'arsenic est très facile dans ces conditions et peut se produire pendant des durées très largement supérieures à celles obtenues en ne faisant que chauffer l'échantillon (supérieures à une heure). Le plasma n'est plus celui que nous connaissons, mais la gravure est très efficace.



La figure 92 suivante représente la température de l'échantillon mesurée lors des expériences précédentes. On y voit un double effet: celui de la pression et celui de la distance d'étude.

En fait, nous avons vu que lorsque l'on étudie un paramètre en fonction de la distance entre le plan d'étude et le plan de l'échantillon, ce n'est pas le système optique que l'on déplace par rapport au bâti multipolaire mais plutôt l'échantillon dans l'enceinte elle-même. Or, le filament est placé en haut du multipôle, et le déplacement du porte échantillon s'effectue vers le bas. Nous éloignons donc l'échantillon de la source excitatrice. Comme nous travaillons à des pressions très élevées, le plasma est situé autour du filament. On conçoit donc qu'en éloignant le porte échantillon, on éloigne l'échantillon de la source intense de chaleur que représente le plasma.



Pourquoi le paramètre pression influe-t-il sur la température de l'échantillon?

La réponse est expérimentale. On s'aperçoit que pour maintenir le courant de décharge nous sommes obligés de réduire d'abord la puissance de chauffage appliquée par effet Joule sur le filament, pour ensuite l'augmenter. La température de l'échantillon est directement reliée à l'effet radiatif du filament et suit donc la puissance de celui-ci.

CONCLUSION:

L'arsenic atomique est l'espèce arsénisée qui se détecte le plus facilement en émission et ses raies sont facilement exploitables pourvu que l'on travaille à pression suffisamment élevée. La forte influence de ce paramètre nous a contraint à travailler, pour la spectroscopie

passive, à une pression trop élevée pour un traitement de GaAs dans des conditions réalistes. Il ne faut cependant pas exclure qu'une amélioration de la sensibilité de détection puisse permettre de travailler en émission dans des conditions réelles de traitement.

Dans le plasma de mélange H_2/AsH_3 , des raies caractéristiques liées à la présence de AsH_3 ont été mises en évidence, probablement dues à AsH_2^* . Il faut mentionner que l'absence quasi-totale de données spectroscopiques sur les radicaux AsH_n^* ($n=1,3$) nous a limité dans l'interprétation de ces émissions. Un certain nombre de réactions de transfert semblent exister entre l'hydrogène et l'arsenic en phase plasma puisque l'on observe une forte atténuation des émissions de l'hydrogène lorsque l'on introduit de l'arsine.

Nous avons montré que l'hydrogène est un très bon décapant de l'arsenic amorphe. Un plasma "énergique" ($I_d > 0.7$ A et $P > 1$ mtorr) permet de retirer rapidement tout dépôt d'arsenic sur les surfaces du bâti multipolaire. Les particules utiles pour cette gravure sont nécessairement des particules neutres pour pouvoir traverser le confinement magnétique du multipole, sans doute l'hydrogène atomique H. Ce résultat confirme le rôle que peuvent jouer les atomes H pour extraire de la surface de GaAs l'arsenic élémentaire qui s'y trouve en excès.

Compte tenu des résultats obtenus en plasma d'hydrogène pur interagissant avec un échantillon de GaAs, il aurait été intéressant de pouvoir utiliser la technique de fluorescence induite par laser pour exciter le niveau fondamental de l'arsenic, ce qui oblige à travailler avec des longueurs d'ondes plus courtes que celles dont nous avons disposées ($\lambda \approx 197$ nm ou $\lambda \approx 193$ nm).

L'ensemble des résultats a été obtenu dans des conditions non réalistes du point de vue traitement de surface (courant trop intense, pression trop élevée). Nous aurions pu étudier les raies du gallium qui semblent présenter des résonances intéressantes pour la fluorescence induite par laser et la détection en spectroscopie plus classique.

CONCLUSION

LES OBJECTIFS DE CE TRAVAIL.

Nous nous sommes efforcés dans cette thèse de parvenir à une connaissance plus *fondamentale* sur le plasma multipolaire d'hydrogène et son interaction avec une surface d'arséniure de gallium dans le cadre de la désoxydation de ce semi-conducteur.

CE QUE NOUS AVONS OBTENU.

Première étape: la modélisation du plasma multipolaire.

Nous avons étudié tout d'abord le plasma en volume, en ne tenant pas compte d'une introduction ultérieure d'un échantillon de GaAs.

Cette étude en volume est réalisée par une modélisation complète de la cinétique des espèces présentes dans le plasma et de la Fonction de Distribution en Energie des Electrons (FDEE). Ce modèle nous a permis d'acquérir une connaissance des processus chimiques et physico-chimiques qui régissent les densités d'espèces H_2 , H , H^+ , H_2^+ et H_3^+ . Il a été développé tout d'abord par D. Jacquin [7] puis amélioré dans le cadre de ce travail afin de calculer en même temps l'évolution de la FDEE et la cinétique des espèces. De plus, il a été affiné pour mieux tenir compte de l'ensemble des problèmes de surface (recombinaison, pertes et effusions). Il permet maintenant de tenir compte d'une distribution des électrons primaires plus réaliste qu'un simple pic.

Nous avons réalisé l'étude en fonction des paramètres accessibles à l'expérimentateur, à savoir la pression dans l'enceinte multipolaire, le courant de décharge et la tension de décharge.

L'importance relative des phénomènes de volume (ionisation, collisions entre particules lourdes, dissociations et recombinaisons) et des phénomènes de parois (diffusions et recombinaisons sur les parois) peuvent être mis en évidence par le modèle. Dans nos conditions, La densité de $[H]$ reste prépondérante de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} , vient ensuite la densité de $[H_3^+]$ puis $[H_2^+]$.

On observe que l'augmentation de la pression favorise la densité des ions H_3^+ et des atomes H par rapport aux ions H_2^+ . C'est une conséquence de l'importance croissante des collisions (H_2 , H_2^+) avec la pression.

Nous avons pu mettre en évidence une proportionnalité avec le courant de décharge et la FDEE dans sa partie haute énergie.

Les résultats en fonction de la tension de décharge montrent qu'il serait préférable de travailler à des tensions de -25V qui apparaissent comme étant optimales pour la production des atomes H. Ces atomes d'hydrogène jouent un rôle important dans la phase de désoxydation du substrat de GaAs.

Deuxième étape: les expériences.

Les résultats du modèle ont été confrontés à deux expériences complémentaires:

- Une première étude a été réalisée par spectroscopie des raies de la série de Balmer de l'hydrogène atomique. Le profil caractéristique de ces émissions et leur étude en fonction des paramètres de la décharge nous ont permis de déterminer les fonctions de distribution des atomes H. Cette étude nous a permis de déterminer les rapports de branchement pour la recombinaison dissociative vers les niveaux $n=3$, 4 et 5, et de valider le modèle théorique quant à la détermination des densités d'atomes H et des ions H_2^+ .

- Les techniques de sondes électrostatiques nous ont permis de déterminer les paramètres liés à la cinétique électronique (densités électronique et ionique, température électronique, potentiel plasma...). La comparaison des résultats ainsi obtenus à ceux du modèle nous a amené à une meilleure compréhension des processus qui interviennent dans la cinétique du plasma, notamment des processus de diffusion de particules aux parois.

On observe maintenant un bon accord entre le modèle théorique et les expériences, en particulier dans le domaine des basses pressions ($P \leq 1$ m torr), domaine d'utilisation du plasma étudié dans le cadre du traitement du GaAs.

Troisième étape: l'arsine.

Nous avons donc acquis une connaissance générale sur le plasma d'hydrogène en volume, mais avant d'envisager d'introduire un échantillon, nous avons étudié un plasma de mélange H_2/AsH_3 contenant 15% d'arsine. Ceci nous a permis d'obtenir une connaissance générale sur les émissions de l'arsenic, espèce que nous espérons suivre lors de l'interaction entre le plasma d'hydrogène pur et la surface de GaAs. Nous avons montré qu'il existe probablement des réactions de transfert d'énergie entre l'hydrogène et l'arsine en volume. Nous avons mis en évidence la capacité de gravure à haute pression du plasma d'hydrogène sur l'arsenic déposé sur les parois du multipôle. Un procédé de gravure par ce gaz est donc envisageable. Il faudrait néanmoins caractériser l'état de la surface résultant de l'utilisation d'un tel procédé.

Dernière étape: l'introduction d'un échantillon.

Les expériences de caractérisation de l'interaction entre un plasma d'hydrogène pur et un échantillon ont été réalisées par deux techniques:

- La technique de fluorescence induite par laser qui devrait permettre de suivre l'évolution des densités au voisinage de la surface. Une détection a été tentée en excitant un état métastable de l'arsenic élémentaire. Les résultats n'ont pas été probants en raison d'une densité de l'état pompé insuffisante. Il faudrait pour cette technique disposer d'un laser capable de "pomper" le niveau fondamental de l'atome d'arsenic, et donc d'un laser fonctionnant à une longueur d'onde de 197nm.
- Une étude de spectroscopie optique classique mais résolue dans l'espace. Nous avons ainsi mis en évidence l'importance du paramètre pression sur la gravure et la détection de l'arsenic atomique. Un système de détection de fin de gravure peut être envisagé sur une des raies de l'arsenic à condition d'améliorer la sensibilité de détection de manière à pouvoir travailler, avec cette technique, à des pressions plus faibles.

QU'ELLES SONT LES EXPERIENCES QU'IL SERAIT SOUHAITABLE DE METTRE EN OEUVRE?

GaAs montre que cette étude sur le plasma d'hydrogène et la surface de l'échantillon qu'il serait intéressant de mieux caractériser la gravure de l'hydrogène par des techniques de surface.

Il serait souhaitable de continuer l'étude de caractérisation des densités au voisinage de la surface par des techniques de fluorescence induite par laser. Pour cela il est nécessaire de disposer sur le marché de cristaux abordables permettant de "pomper" les niveaux fondamentaux inférieurs à 200nm, ou d'utiliser des techniques de pointes telles que celles décrites par F. Rostas [84], ou de travailler en mode multiphotonique (deux ou trois photons) sur ces niveaux.

Il est apparu dans ce travail que cette étude pourrait être réalisée, sans doute plus facilement, sur les atomes de gallium qui présentent des raies de résonance plus facilement accessibles et détectables. Cela nécessite une étude approfondie des émissions du gallium et de ses diverses liaisons avec l'hydrogène.

Le modèle très complet développé dans cette thèse sur l'hydrogène pourrait être amélioré pour calculer le potentiel plasma et ainsi s'affranchir des mesures de sonde nécessaires pour obtenir cette donnée.

Les techniques de sonde peuvent facilement être développées pour pouvoir déterminer la FDEE et réaliser une étude spatiale du multipôle (Cf. pour cela le travail de Hopkins [59]).

REFERENCES

- [1] Gallium-Arsenide Processing Techniques, R. Williams, Artech House, 1984.
- [2] R. Mabon, nouvelle thèse, Université Paris 7, 1989
- [3] P. Friedel, thèse de 3eme cycle, Université Paris 7,
- [4] F. Capasso et G.F. Williams, J. Electrochem. Soc., **129**, 821, (1982).
- [5] A.M. Pointu, "Réactivité dans les plasmas", Aussois, Août 1983, page 1 (Edition de Physique, 1984).
- [6] W.G. Graham et M.B. Hopkins, communication privée.
- [7] D. Jacquin, thèse, université de Paris-Sud centre d'Orsay, 1er juillet 1988.
- [8] J. Bretagne, G. Delouya, D. Gorse, M. Capitelli et M. Bacal, J. Phys. D, **18**, 811, (1985) et J. Phys. D, **19**, 1197 (1986).
- [9] J.L. Delcroix "Physique des plasmas", Dumod, tome 1 (1963), tome 2 (1966).
- [10] J. Bretagne, G. Delouya, J.L. Godart et V. Puech, J. Phys. D, **14**, 1225 (1981).
- [11] J. Bretagne, J.L. Godart et V. Puech, J. Phys. D, **15**, 2205, (1982).
- [12] D. Rockwood, Phys. Rev. A, **8**, 2348 (1973).
- [13] C.J. Elliot et A.E. Greene, J. Appl. Phys., **47**, 2946 (1976).
- [14] M.N. Rosenbluth, W.N. McDonald, et D.J. Judd, Phys. Rev., **107**, 1 (1957).

- [15] N. Hershkowitz, K.N. Leung et T. Romesser, Phys. Rev. Lett., **35**, 277 (1975).
- [16] K.N. Leung, N. Hershkowitz et K.R. MacKenzie, Phys. Fluids, **19**, 1045 (1976).
- [17] T. Christensen, N. Hershkowitz et K.N. Leung, IEEE trans. Plasma Science, **5**, 23 et 138 (1977).
- [18] C.F. Chan, C.F. Burrell et W.S. Cooper, J. Appl. Phys., **54**, 6119 (1983).
- [19] O. Fukumusa, R. Itatani et S. Saeki, J. Phys. D, **18**, 2433 (1985).
- [20] B.M. Penetrante et E.E. Kunhardt, J. Appl. Phys., **59**, 3383 (1986).
- [21] A.R. Hochstim, "kinetic Processes in gases and Plasmas", Academic Press (N.Y. 1969)
- [22] C.F. Chan, L.B.L. Report, LBID-632.
- [23] R. Johnsen et M.A. Biondi, J. Chem. Phys., **61**, 2112 (1974).
- [24] E. Graham, D.R. James, W.C. Keever, I.R. Gatland, D.L. Dalbritton et E.W. McDaniel, J. Chem. Phys., **59**, 4648 (1973).
- [25] B.J. Wood et H. Wise, J. Chem. Phys., **65**, 1976 (1961).
- [26] B. Chapman, "Glow Discharge Processes", J. Wiley and sons, N.Y. (1980).
- [27] D.A. Skinner, P. Berlemont et M. Bacal, Proceed. 5^e Symp. Int. sur la production et la neutralisation des ions négatifs et des faisceaux, Brookhaven Nat. Lab., UPTON, novembre 1989.
- [28] M.B. Hopkins, thesis, University of Ulster, Coleraine, 1987.
- [29] C. Gorse, M. Capitelli, J. Bretagne et M. Bacal, Chem. Phys., **93**, 1 (1985).
- [30] I.P. Shkarofsky, T.W. Johnston et M.P. bachynski, "The Particule Kinetics of Plasma", Addison-wesley publishing company, 1966.

- [32] Herzberg, "Spectra of diatomic molecules", VNR (1950)
- [33] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloe "Mécanique Quantique", Hermann (1977).
- [34] S.N. Suchard et J.E. Melzer, "Spectroscopic constants for selected homonuclear diatomic molecules", 1976.
- [35] T.E. Sharp, "Atomic data", 9, 119, (1971).
- [36] J. Bretagne et al., Conférence de Brookhaven.
- [37] J.H.M. Bonnie, "Production and application of light negative ions", école polytechnique 147, (1986).
- [38] H.R. Griem, "Spectral line broadening by plasma", Academic Press, (N.Y., 1974).
- [39] R.S. Freund, J.A. Schiavone et D.F. Bader, J. Chem. Phys., 64, 1122, (1976).
- [40] A.M. Bruneteau, G. Hollos, M. Bacal et J. Bretagne, Proc. IAEA Tech. Comm. Meet. on Negative Ion Beam Heating, Abingdon, (G.B., juillet 1987).
- [41] M. Pealat, J.P.E. Taran, M. Bacal et F. Hillion, J. Chem. Phys., 82, 4943, (1985).
- [42] G. Baravian, Y. Chouan, A. Ricard et G. Sultan, J. Appl. Phys., 61, 5249, (1987).
- [43] G. Sultan, G. Baravian, M. Gantois, G. Henrion, H. Michel et A. Ricard, J. Chem. Phys., 128, 423-429, (1988).
- [44] J. Bretagne, D. Jacquin et R. Ferdinand, Plasma-surface interaction and processing of materials, O.Auciello et al (ed.), 147-150, Alicante, (1990).
- [45] D. Jacquin, J. Bretagne et R. Ferdinand, Plasma chemistry and plasma processing, 9, 165, (1989).
- [46] J. Perrin et J.P.M. Schmitt, chemi. Phys. Lett., 112, 69, (1984)
- [47] D.H. McNeill et J. Kim, Phys. Rev. A, 25, 2152, (1982).

- [48] J.B.A. Mitchell, 4th Int. Symp. on Production and Neutralization of Negative Ions and Beams, p.26, (Brookhaven, 1986).
- [49] J.Wm. McGowan, R. Caudano, et J. Keyser, Phys. Rev. Lett., **36**, 1447, (1976).
- [50] A. Giusti-Suzor, J.N. Bardsley et C. Derkits, Phys. Rev. A., **28**, 682, (1983).
- [51] M. Capitelli, C. Guidotti et U. Lamanna, J. Phys. B., **7**, 1683, (1974).
- [52] T. Ogawa et M. Higo., Chem. Phys. Lett., **65**, 610, (1979).
- [53] D. Auerbach, R. Cacak, R. Caudano, T.D. Gailley, C.J. Keyser, J.Wm. McGowan, J.B.A. Mitchell et S.F.J. Wilk, J. Phys. B., **10**, 3797 (1977).
- [54] G.P. Mohlmann, F.J. de Heer et J. Los, Chem. Phys., **25**, 103, (1977).
- [55] B.P. Lavrov, opt. Spectrosc., **42**, 250, (1977).
- [56] M. Higo, S. Kamata et T.Ogawa, Chem. Phys., **73**, 99, (1982).
- [57] H.H. Michels et R.H. Hobbs, Appl. J., **286**, L27 (1984).
- [58] R.A. Phaneuf, D.H. Crandall et G.H. Daunn, Phys. Rev. A., **11**, 526, (1975).
- [59] M.B. Hopkins, thesis of Doctor of Philosophy, University of Ulster, (1987).
- [60] J.G. Laframboise, "Theory of spherical and cylindrical langmuir probes in a collisionless, maxwellian plasma at rest", UTIAS Report N°100, Institute for Aerospace Studies, University of Toronto, (1966); et "Rarefied Gases Dynamics", J.H. De Leeuw, Academic Press (N.Y. 1965), Vol II.
- [61] M.B. Hopkins et W.G. Graham, Rev. Sci. Instrum., **57**, 2210, (1986).

- [62] L. Schott, "Plasma Diagnostics", W.L. Holtgreven, North-Holland, page 660 (Amsterdam 1968).
- [63] V.A. Godyak, NATO Alicante (Spain) 4-16 septembre 1988.
- [64] S.W. Rayment et N.D. Twiddy, J. Phys. D., **6**, 2242, (1973).
- [65] M. Carlotti, G. Di Lonardo et L. Fusina, J. Mol. Spect., **102**, 310 (1983).
- [66] B. Koplitz, Z. Xu, et C. Wittig, Appl. Phys. Lett., **52**, 11, (1988).
- [67] R.N. Dixon, G. Duxbury et H.M. Lamberton, Proc. Roy. Soc. A., **305**, 271 (1968).
- [68] T. Ni, Q. Lu, X. Ma, S. Yu et F. Kong, Chem. Phys. Lett., **126**, 417, (1986).
- [69] T. Matsushita, C.M. Marian, R. Klotz et S.D. Peyerimhoff, Can. J. Phys., **65**, 155 (1987).
- [70] R.N. Dixon et H.M. Lamberton, J. Of Mol. Spect., **25**, 12, (1968).
- [71] J.R. Anaconda, P.B. Davies et S.A. Johnson, Mole. Physics, **56**, 989, (1985).
- [72] L.G.M. Pettersson et S.R. Langhoff, J. Chem. Phys., **85**, 3130 (1986).
- [73] G.E. Gibson and A. MacFarlane, Phys. Rev., **46**, 1059 (1934).
- [74] G.H. Almy and G.D. Kinzer, Phys. Rev., **47**, 721 (1935).
- [75] P. Perdigon et J. d'Incan, Can. Jour. of Physics, **48**, 1140 (1970).
- [76] P. Perdigon et F. Martin, Jour. of Mol. Spectr., **83**, 40 (1986).
- [77] K. Balasubramanian, J. Mole. Spect., **121**, 465 (1987).
- [78] L.A. Heimbrook, N. Chestnoy, M. Rasanen, G.P. Schwartz et V.E. Bondybey, J. Chem. Phys., **83**, 6091 (1985).

- [79] C.E. Moore, "Atomic Energy Levels", N.B.S. Washington D.C., Circular n°467, (1952).
- [80] W.L. Wiese, M.W. Smith et B.M. Glennon, "Atomic Transition Probabilities", U.S. Department of commerce, NSRDS-NBS4, Washington D.C.
- [81] R. Ferdinand, J. Bretagne et J.P. Landesman, Colloque International sur les Plasmas pour les Dépôts et la Gravure Sèche, CIPG 89, (5-9 juin 1989).
- [82] V.M. Donnelly et R.F. Karlicek, J. Appl. Phys., **53**, 6399 (1982).
- [83] D.I. Blokhinstsev, "Mécanique Quantique" page 546.
- [84] F. Rostas, "Les laser VUV, état de la technique, applications récentes en Physique moléculaire", Rapport de fin de contrat SGDN, Décembre 1989.
- [85] R.C. Aiken, "Stiff computation", Oxford University Press, (1985) (voir chapitre 4 "Stiff Packages" et les références incluses).

ANNEXE I

**PILOTE DE LA CARTE D'ACQUISITION
DU SPECTRALINK
DE CHEZ JOBIN-YVON.**

```

10 ' lecture par ce programme des modules du spectralink
20 CLEAR:KEY OFF:SCREEN 0,0,0:CLS:COLOR 7,0
30 DIM ADRESSE(16),RECU$(9),MODULE$(16),SCAN(116),CMAX(10),CMIN(10)
40 DIM X(2000),RESU1(2000),RESU2(2000),ICROI(20),NOM$(10),SAUVE(10),
    NMAXI(10)
50 OPEN "R",#2,"COM1:9600,N,8,1,RS"
60 PRINT "Bonjour."
80 PRINT:PRINT "Attendez deux secondes"
90 NBRPTS=2000:STPU=100:PRMDR=0:PRCPU=0:PRDIF=0
100 STP$="pas/Å":ISP=1
110 ON ERROR GOTO 720
120 GOTO 290
130 CH=58:GOSUB 230
140 CH=ADDR:GOSUB 230
150 CH=CODE:GOSUB 230
160 CH=NBRBYTE:GOSUB 230
170 FOR LI=1 TO NBRBYTE
180 CH=63: GOSUB 230
190 RECU$(LI)=IN$
200 NEXT LI
210 CH=58:GOSUB 230
220 RETURN
230 PRINT #2, CHR$(CH);
240 WHILE LOC(2)=0
250 WEND
260 IN$=INPUT$(1,#2)
270 IF CERR THEN GOSUB 770
280 RETURN
290 NBRMOD=0
300 FOR I=0 TO 15
310 ADDR=I:CH=58:GOSUB 230:CH=ADDR:GOSUB 230:CH=0:GOSUB 230:CH=0:
    GOSUB 230
320 CH=63: GOSUB 230
330 IF IN$<>"b" THEN 360
340 NBRMOD=NBRMOD+1:ADRESSE(NBRMOD)=ADDR
350 GOTO 410

```

```

360 IF IN$<>"B" THEN 380
370 GOTO 410
380 PRINT "Probleme de liaison avec le SPECTRALINK. Faites
    le coup du on/off"
400 END
410 CH=58: GOSUB 230
420 NEXT I
430 PRINT:PRINT "Possède";
440 COLOR 15,0:PRINT NBRMOD;
450 COLOR 7,0:PRINT "modules"
460 FOR I=1 TO NBRMOD
470 ADDR=ADRESSE(I):CODE=105:NBRBYTE=6:GOSUB 130
480 REC$=""
490 PRINT TAB(10) "Le module ";:COLOR 15,0:
500 FOR II=1 TO 4
510 REC$=REC$+RECU$(II):PRINT RECU$(II);
520 NEXT II
530 MODULE$(I)=REC$
540 COLOR 7,0:PRINT "est présent (adresse: ";ADRESSE(I);")"
550 IF MODULE$(I)="MDR " THEN ADMDR=ADRESSE(I):PRMDR=1
560 IF MODULE$(I)="CPU " THEN ADCPU=ADRESSE(I):PRCPU=1
570 IF MODULE$(I)="DIF " THEN ADDIF=ADRESSE(I):PRDIF=1
580 NEXT I
590 IF PRCPU=1 THEN CODE=68:ADDR=ADCPU:NBRBYTE=0:GOSUB 130
600 ADDR=ADMDR
610 CODE=97:NBRBYTE=3:GOSUB 130
620 AA=ASC(RECU$(1)):AB=ASC(RECU$(2)):AC=ASC(RECU$(3))
630 COMPABS=(AA+AB*256+AC*65536!)/STPU
640 PRINT
650 PRINT "La position absolue du spectralink est a";
660 COLOR 15,0:PRINT COMPABS;"Å":COLOR 7,0
670 PRINT "Vérifiez la avec celle du spectro. si elle ne correspond
    pas il vous faudra refaire la calibration"
680 PRINT
690 PRINT "appuyer sur une touche quand vous êtes pret":J$=""
700 J$=INKEY$: IF J$="" THEN 700
710 GOTO 800
720 IF ERR<>57 THEN GOTO 750
730 CERR=1
740 GOTO 760
750 PRINT:PRINT "error =",ERR,"on line number",ERL:PRINT
760 RESUME
770 CERR=0
780 IN$=CHR$(ASC(IN$)-128)

```



```

1210 PRINT
1220 PRINT "Nouvelle calibration      (":COLOR 15,0:PRINT "C";
      :COLOR 7,0:PRINT ")";
1230 CODE=97:ADDR=ADMDR:NBRBYTE=3:GOSUB 130:COMPABS=(ASC(RECU$(1))
      +ASC(RECU$(2))*256+ASC(RECU$(3))*65536!)/STPU:PRINT "
      Position actuelle:":COMPABS;"Å"
1240 PRINT "Aller à une longueur d'onde (":COLOR 15,0:PRINT "A";
      :COLOR 7,0:PRINT ")";
1250 PRINT "Changer la vitesse      (":COLOR 15,0:PRINT "V";
      :COLOR 7,0:PRINT ")";
1260 CODE=115:ADDR=ADMDR:NBRBYTE=2:GOSUB 130:VITESSE=4000/(ASC(RECU$
      (1))+ASC(RECU$(2))*256):PRINT "      Vitesse actuelle:":VITESSE;
      "Å/mn"
1270 PRINT "Faire un défilement      (":COLOR 15,0:PRINT "D";
      :COLOR 7,0:PRINT ")";
1280 PRINT "Changer le pas par unite (":COLOR 15,0:PRINT "P";
      :COLOR 7,0:PRINT ")";
1290 PRINT "      Pas/Unite spectrale:":STPU;STP$
1300 J$=INKEY$:IF J$="" THEN 1300
1310 IF J$="c" OR J$="C" THEN 1370
1320 IF J$="a" OR J$="A" THEN 1530
1330 IF J$="v" OR J$="V" THEN 1680
1340 IF J$="d" OR J$="D" THEN 1300
1350 IF J$="p" OR J$="P" THEN 1830
1360 GOTO 1300
1370 CLS:KEY OFF:LOCATE 5,1:PRINT "Position actuelle:":COMPABS;"Å";
1380 LOCATE 8,1:PRINT "Entrez la nouvelle longueur d'onde":PRINT
1390 PRINT TAB(30) "      "
1400 PRINT TAB(30) "      "
1410 PRINT TAB(30) "      ";
1420 LOCATE 11,32,0:COLOR 15,0:PRINT "?":LOCATE 11,32,1:INPUT ";"
      ,ABSOLU:PRINT " Å":COLOR 7,0
1430 LOCATE 15,1:PRINT "Vous êtes d'accord avec vous-même? ";
1440 J$=INKEY$:IF J$="" THEN 1440
1450 IF J$="o" OR J$="O" THEN PRINT "oui":GOTO 1460 ELSE PRINT "non":
      GOTO 1380
1460 ABSOLU=ABSOLU*STPU:DIFF=ABSOLU-FIX(ABSOLU)
1470 IF DIFF>=.5 THEN ABSOLU=FIX(ABSOLU)+1 ELSE ABSOLU=FIX(ABSOLU)
1480 MSB=INT(ABSOLU/65536!)
1490 ISB=INT((ABSOLU-MSB*65536!)/256)
1500 LSB=INT(ABSOLU-MSB*65536!-ISB*256)
1510 CH=58:GOSUB 230:CH=ADMDR:GOSUB 230:CH=65:GOSUB 230:CH=3:GOSUB
      230:CH=LSB:GOSUB 230:CH=ISB:GOSUB 230:CH=MSB:GOSUB 230:CH=58:
      GOSUB 230

```

```

1520 CLS:KEY ON:GOTO 1170
1530 CLS:LOCATE 5,1:PRINT "Vous êtes actuellement à ";COMPABS;"Å"
1540 LOCATE 8,1:PRINT "Vous pouvez soit:":PRINT TAB(10) "-entrer la
      longueur d'onde ou vous voulez que j'aille (V=";VITESSE;"Å/mn)"
1550 VAA=0:VAAL$=""
1560 PRINT TAB(10) "-appuyer sur '-' pour aller vers les longueurs
      d'onde plus faibles"
1570 PRINT TAB(10) "-appuyer sur '+' pour aller vers les longueurs
      d'onde plus fortes":LOCATE 23,1
1580 J$=INKEY$:IF J$<>"" THEN 1580
1590 J$=INKEY$: IF J$="" THEN LEVER=1:GOTO 1590
1600 IF J$="-" THEN GOSUB 2580:LOCATE 22,1:PRINT "Longueur d'onde:
      ";COMPABS;"Å"
1610 IF J$="+" THEN GOSUB 2690:LOCATE 22,1:PRINT "Longueur d'onde:
      ";COMPABS;"Å"
1620 IF J$="1" OR J$="2" OR J$="3" OR J$="4" OR J$="5" OR J$="6" OR
      J$="7" OR J$="8" OR J$="9" OR J$="0" OR J$="." THEN 1640
1630 IF J$=CHR$(13) THEN VAA=0:GOTO 1660 ELSE 1590
1640 IF VAA=0 THEN PRINT TAB(15) "ok je vais en ";VAA=1
1650 PRINT J$;:VAAL$=VAAL$+J$:GOTO 1590
1660 PRINT "Å":COMPABS=VAL(VAAL$)*STPU:IF COMPABS>=10000*STPU THEN
      PRINT "impossible":GOTO 1510 ELSE GOSUB 2590
1670 GOTO 1510
1680 CLS:KEY OFF:LOCATE 5,1:PRINT "Vitesse actuelle: ";VITESSE;"Å/mn";
1690 LOCATE 8,1:PRINT "Entrez la nouvelle vitesse":PRINT
1700 PRINT TAB(30) "
1710 PRINT TAB(30) "
1720 PRINT TAB(30) "
1730 LOCATE 11,32,0:COLOR 15,0:PRINT "?":LOCATE 11,32,1:INPUT ;"",
      VITESSE:PRINT " Å/mn";:COLOR 7,0
1740 LOCATE 15,1:PRINT "Vous êtes d'accord avec vous-même? ";
1750 J$=INKEY$:IF J$="" THEN 1750
1760 IF J$="o" OR J$="0" THEN PRINT "oui":GOTO 1770 ELSE PRINT "non
      ":GOTO 1690
1770 VITESSE=4000/VITESSE:IF VITESSE<1 THEN VITESSE=1
1780 IF (VITESSE-FIX(VITESSE))>=.5 THEN VITESSE=FIX(VITESSE)+1 ELSE
      VITESSE=FIX(VITESSE)
1790 ISB=INT(VITESSE/256)
1800 LSB=INT(VITESSE-ISB*256)
1810 CH=58:GOSUB 230:CH=ADMDR:GOSUB 230:CH=83:GOSUB 230:CH=2:GOSUB
      230:CH=LSB:GOSUB 230:CH=ISB:GOSUB 230:CH=58:GOSUB 230
1820 CLS:KEY ON:GOTO 1170
1830 CLS:KEY OFF:LOCATE 5,1:PRINT "Actuellement le pas par unite et
      de ";STPU;STP$;

```

```

1840 LOCATE 8,1:PRINT "Entrez le nouveau pas par unite spectrale
      ('enter') et l'unite (encore 'enter')":PRINT
1850 PRINT TAB(30) "      "
1860 PRINT TAB(30) "      "
1870 PRINT TAB(30) "      ";
1880 LOCATE 11,32,0:COLOR 15,0:PRINT "?";:LOCATE 11,32,1:INPUT ;" ",
      STPU:INPUT ;" ",STP$:COLOR 7,0
1890 LOCATE 15,1:PRINT "Vous êtes d'accord avec vous-même? ";
1900 J$=INKEY$:IF J$="" THEN 1900
1910 IF J$="o" OR J$="O" THEN PRINT "oui":KEY ON:CLS:GOTO 1170 ELSE
      PRINT "non":GOTO 1840
1920 CLS:SCREEN 0,0,0:LOCATE 2,1
1930 PRINT TAB(25) "      "
1940 PRINT TAB(25) "      MODULE      "
1950 PRINT TAB(25) "      "
1960 PRINT TAB(25) "      ██████████ █████ ██████████ "
1970 PRINT TAB(25) "      █ █ █ █ █████ "
1980 PRINT TAB(25) "      █ █ █ █ "
1990 PRINT TAB(25) "      ██████████ █████ █ "
2000 PRINT TAB(25) "      "
2010 PRINT TAB(25) "      "
2020 PRINT:PRINT:COLOR 15,0
2030 PRINT TAB(25) "      ACQUISITION      ":COLOR 7,0
2040 PRINT:PRINT
2050 FOR I=1 TO 79
2060 PRINT " ";
2070 NEXT I
2080 PRINT
2090 PRINT "Nouveau temps d'accumulation (":COLOR 15,0:PRINT "T";
      :COLOR 7,0:PRINT ")";
2100 CODE=116:ADDR=ADDIF:NBRBYTE=2:GOSUB 130:TACQ=(ASC(RECU$(1))+
      ASC(RECU$(2))*256)/1000:PRINT " Accumulation actuelle sur"
      ;TACQ;"s"
2110 CODE=97:ADDR=ADDIF:NBRBYTE=2:GOSUB 130:AMP1=ASC(RECU$(1))
      :AMP2=ASC(RECU$(2))
2120 IF AMP1=1 THEN AMPL1=1:GOTO 2150
2130 IF AMP1=2 THEN AMPL1=10:GOTO 2150
2140 IF AMP1=3 THEN AMPL1=100:GOTO 2150 ELSE AMPL1=0
2150 IF AMP2=1 THEN AMPL2=1:GOTO 2180
2160 IF AMP2=2 THEN AMPL2=10:GOTO 2180
2170 IF AMP2=3 THEN AMPL2=100 ELSE AMPL2=0
2180 PRINT "Changer le gain du canal 1 (":COLOR 15,0:PRINT "1";
      :COLOR 7,0:PRINT ")";:VP=CSRLIN:PS=POS(0):PRINT " gain de"
      ;AMPL1

```

```

2190 PRINT "Changer le gain du canal 2  (";:COLOR 15,0:PRINT "2";
      :COLOR 7,0:PRINT ")";:PRINT " gain de";AMPL2
2200 PRINT "Lancer le module          (";:COLOR 15,0:PRINT "L";
      :COLOR 7,0:PRINT ")";
2210 LOCATE 24,9
2220 J$=INKEY$:IF J$="" THEN 2220
2230 IF J$="1" THEN 2280
2240 IF J$="2" THEN 2350
2250 IF J$="t" OR J$="T" THEN 2420
2260 IF J$="1" OR J$="L" THEN 2720
2270 GOTO 2220
2280 IF AMP1=1 THEN AMP1=2:AMPL1=10:GOTO 2320
2290 IF AMP1=2 THEN AMP1=3:AMPL1=100:GOTO 2320
2300 IF AMP1=3 THEN AMP1=1:AMPL1=1:GOTO 2320
2310 AMP1=1:AMPL1=1
2320 LOCATE VP,PS:PRINT " gain de";AMPL1;" "
2330 CH=58:GOSUB 230:CH=ADDIF:GOSUB 230:CH=65:GOSUB 230:CH=2:GOSUB
      230:CH=AMP1:GOSUB 230:CH=AMP2:GOSUB 230:CH=58:GOSUB 230
2340 LOCATE 24,9:GOTO 2220
2350 IF AMP2=3 THEN AMP2=1:AMPL2=1:GOTO 2390
2360 IF AMP2=1 THEN AMP2=2:AMPL2=10:GOTO 2390
2370 IF AMP2=2 THEN AMP2=3:AMPL2=100:GOTO 2390
2380 AMP2=1:AMPL2=1
2390 CH=58:GOSUB 230:CH=ADDIF:GOSUB 230:CH=65:GOSUB 230:CH=2:GOSUB
      230:CH=AMP1:GOSUB 230:CH=AMP2:GOSUB 230:CH=58:GOSUB 230
2400 LOCATE VP+1,PS:PRINT " gain de";AMPL2;" "
2410 LOCATE 24,9:GOTO 2220
2420 CLS:KEY OFF:LOCATE 5,1:PRINT "Duree actuelle d'integration:"
      ;TACQ;"s";
2430 LOCATE 8,1:PRINT "Entrez le nouveau temps pendant lequel
      Spectralink travaille":PRINT
2440 PRINT TAB(30) " "
2450 PRINT TAB(30) " "
2460 PRINT TAB(30) " ";
2470 LOCATE 12,32,0:COLOR 15,0:PRINT "?";:LOCATE 12,32,1:INPUT ";"
      ,TACQ:PRINT " s";:COLOR 7,0
2480 IF TACQ>65 OR TACQ<.001 THEN PRINT "Niet bas bossiple!!"
      :GOTO 2430
2490 LOCATE 15,1:PRINT "Vous êtes d'accord avec vous-même? ";
2500 J$=INKEY$:IF J$="" THEN 2500
2510 IF J$="o" OR J$="O" THEN PRINT "oui":GOTO 2520 ELSE PRINT "
      non":GOTO 2430
2520 TACQ=TACQ*1000:DIFF=TACQ-FIX(TACQ)
2530 IF DIFF>=.5 THEN TACQ=FIX(TACQ)+1 ELSE TACQ=FIX(TACQ)

```

```

2540 ISB=INT(TACQ/256)
2550 LSB=INT(TACQ-ISB*256)
2560 CH=58:GOSUB 230:CH=ADDIF:GOSUB 230:CH=84:GOSUB 230:CH=2:GOSUB
      230:CH=LSB:GOSUB 230:CH=ISB:GOSUB 230:CH=58:GOSUB 230
2570 CLS:KEY ON:GOTO 2040
2580 COMPABS=COMPABS-LEVER/100:COMPABS=COMPABS*STPU:LEVER=LEVER+10
2590 IF (COMPABS-FIX(COMPABS))>=.5 THEN COMPABS=FIX(COMPABS)+1
      ELSE COMPABS=FIX(COMPABS)
2600 MSB=INT(COMPABS/65536!):ISB=INT((COMPABS-MSB*65536!)/256)
      :LSB=INT(COMPABS-MSB*65536!-ISB*256)
2610 CH=58:GOSUB 230:CH=ADMDR:GOSUB 230:CH=84:GOSUB 230:CH=3:GOSUB
      230:CH=LSB:GOSUB 230:CH=ISB:GOSUB 230:CH=MSB:GOSUB 230:CH=58
      :GOSUB 230
2620 COMPABS=COMPABS/STPU
2630 LOCATE 24,70:COLOR 31,0:PRINT "attendez";
2640 CODE=71:ADDR=ADMDR:NBRBYTE=0:GOSUB 130
2650 CH=58:GOSUB 230:CH=ADMDR:GOSUB 230:CH=0:GOSUB 230:CH=0:GOSUB
      230:CH=63:GOSUB 230
2660 IF IN$<>"b" THEN 2680
2670 CH=58:GOSUB 230:LOCATE 24,70:COLOR 15,0:PRINT "ok      ";
      :COLOR 7,0:RETURN
2680 IF IN$<>"B" THEN 2670 ELSE CH=58:GOSUB 230:GOTO 2650
2690 COMPABS=COMPABS+LEVER/100:COMPABS=COMPABS*STPU:LEVER=LEVER+10
2700 IF COMPABS>10000*STPU THEN PRINT "NON!":COMPABS=
      COMPABS/STPU:COMPABS=COMPABS-(LEVER-10)/100:RETURN
2710 GOTO 2590
2720 CLS:LOCATE 2,1:KEY OFF:PRINT "Appuyez sur:":PRINT
2730 PRINT TAB(10) "- '1' pour changer le gain du canal 1"
2740 PRINT TAB(10) "- '2' pour changer le gain du canal 2"
2750 IF PRMDR=0 THEN 2780
2760 PRINT TAB(10) "- '-' ou '+' pour vous déplacer finement"
2770 PRINT TAB(10) "- 'V' pour aller a une longueur d'onde"
2780 PRINT TAB(10) "- 'S' pour arrêter et revenir au menu principal"
2790 CODE=97:ADDR=ADMDR:NBRBYTE=3:GOSUB 130
2800 PRINT TAB(10) "- 'C' pour calibrer"
2810 COMPABS=(ASC(RECU$(1))+ASC(RECU$(2))*256+ASC(RECU$(3))*65536!)
      /STPU
2820 PRINT:PRINT "une indication de saturation sur un canal est
      indiquée par un '1'"
2830 LOCATE 16,1
2840 PRINT TAB(9)"
      "
2850 PRINT TAB(9)"
      lambda      canal      canal      sat.      sat.      gain      gain      "

```

```

2860 PRINT TAB(9)"
      (Å)      1      2      1      2      1      2      "
2870 PRINT TAB(9)"
                                     "
2880 PRINT TAB(9)"
                                     "
2890 PRINT TAB(9)"
                                     "

2900 LOCATE 20,1:PRINT TAB(9) " ";COMPABS
2910 J$=INKEY$:IF J$<>" " THEN 2910
2920 J$=INKEY$:IF J$="" THEN LEVER=1
2930 IF J$="-" THEN GOSUB 2580:GOTO 3000
2940 IF J$="+" THEN GOSUB 2690:GOTO 3000
2950 IF J$="1" THEN CH=58:GOSUB 230:CH=ADDIF:GOSUB 230:CH=65:GOSUB
      230:CH=2:GOSUB 230:CH=(AMP1-3*INT(AMP1/3))+1:AMP1=CH:GOSUB
      230:CH=AMP2:GOSUB 230:CH=58:GOSUB 230:GOTO 3000
2960 IF J$="2" THEN CH=58:GOSUB 230:CH=ADDIF:GOSUB 230:CH=65:GOSUB
      230:CH=2:GOSUB 230:CH=AMP1:GOSUB 230:CH=(AMP2-3*INT(AMP2/3))+1
      :AMP2=CH:GOSUB 230:CH=58:GOSUB 230:GOTO 3000
2970 IF J$="c" OR J$="C" THEN 3280
2980 IF J$="v" OR J$="V" THEN 3240
2990 IF J$="s" OR J$="S" THEN CLS:KEY ON:GOTO 2040
3000 LOCATE 24,70:COLOR 31,0:PRINT "attendez";
3010 CODE=71:NBRBYTE=0:ADDR=ADDIF:GOSUB 130
3020 CH=58:GOSUB 230:CH=ADMDR:GOSUB 230:CH=0:GOSUB 230:CH=0:GOSUB
      230:CH=63:GOSUB 230
3030 IF IN$=<>"b" THEN 3050
3040 CH=58:GOSUB 230:LOCATE 24,70:COLOR 15,0:PRINT "ok      ";
      :COLOR 7,0:GOTO 3060
3050 IF IN$<>"B" THEN 3040 ELSE CH=58:GOSUB 230:GOTO 3020
3060 CODE=111:NBRBYTE=9:ADDR=ADDIF:GOSUB 130
3070 CANAL1=ASC(RECU$(1))+ASC(RECU$(2))*256+ASC(RECU$(3))*65536!
      +ASC(RECU$(4))*65536!*256/STPU
3080 CANAL2=ASC(RECU$(5))+ASC(RECU$(6))*256+ASC(RECU$(7))*65536!
      +ASC(RECU$(8))*65536!*256/STPU
3090 GOSUB 3120
3100 LOCATE 20,1:PRINT TAB(9) " ";COMPABS TAB(19) " ";CANAL1
      TAB(29) " ";CANAL2 TAB(39) " ";SAT1 TAB(46) " ";SAT2
      TAB(53) " ";GA1;" " TAB(60) " ";GA2;" "TAB(67) " "
3110 GOTO 2920
3120 ASS=ASC(RECU$(9)):ASB=ASS-128:IF ASB<60 THEN SAT2=0:ASB=ASS
      ELSE SAT2=1
3130 IF ASB=17 THEN GA1=1:GA2=1:GOTO 3230
3140 IF ASB=33 THEN GA1=1:GA2=10:GOTO 3230

```



```

3150 IF ASB=49 THEN GA1=1:GA2=100:GOTO 3230
3160 IF ASB=18 THEN GA1=10:GA2=1:GOTO 3230
3170 IF ASB=34 THEN GA1=10:GA2=10:GOTO 3230
3180 IF ASB=50 THEN GA1=10:GA2=100:GOTO 3230
3190 IF ASB=19 THEN GA1=100:GA2=1:GOTO 3230
3200 IF ASB=35 THEN GA1=100:GA2=10:GOTO 3230
3210 IF ASB=51 THEN GA1=100:GA2=100:GOTO 3230
3220 ASB=ASB-8:SAT1=1:GOTO 3130
3230 SAT1=0:RETURN
3240 LOCATE 15,1:INPUT "A quelle longueur d'onde voulez-vous aller? "
      ,COMPABS:COMPABS=COMPABS*STPU
3250 IF COMPABS>=10000*STPU THEN PRINT "impossible":GOTO 3240 ELSE
      GOSUB 2590
3260 LOCATE 15,1:PRINT TAB(68) " ";
3270 GOTO 3000
3280 LOCATE 15,1:INPUT "Donnez moi la valeur de calibration:";ABSOLU
3290 ABSOLU=ABSOLU*STPU:DIFF=ABSOLU-FIX(ABSOLU)
3300 IF DIFF>=.5 THEN ABSOLU=FIX(ABSOLU)+1 ELSE ABSOLU=FIX(ABSOLU)
3310 MSB=INT(ABSOLU/65536!)
3320 ISB=INT((ABSOLU-MSB*65536!)/256)
3330 LSB=INT(ABSOLU-MSB*65536!-ISB*256)
3340 CH=58:GOSUB 230:CH=ADMDR:GOSUB 230:CH=65:GOSUB 230:CH=3:GOSUB
      230:CH=LSB:GOSUB 230:CH=ISB:GOSUB 230:CH=MSB:GOSUB 230:CH=58
      :GOSUB 230
3350 COMPABS=ABSOLU/STPU
3360 LOCATE 15,1:PRINT TAB(68) " ";
3370 GOTO 3000
3380 CLS:LOCATE 12,1:PRINT TAB(15) "desolée ce service n'est pas
      disponible dans cette version"
3390 FOR I=1 TO 5000
3400 NEXT I
3410 GOTO 800
3420 ADDR=1:NBRBYTE=0:CODE=13:GOSUB 130:RETURN 1010
3430 STP=1:RETURN
3440 FOR IP=1 TO I
3450 FOR JP=1 TO J
3460 LOCATE IP+7,JP*10-2,1:PRINT SCAN(JP+(IP-1)*10):LOCATE IP+7
      ,JP*10-1,0:INPUT "",SCAN(JP+(IP-1)*10)
3470 NEXT JP
3480 NEXT IP
3490 RETURN
3500 IF PRMDR=0 THEN PRINT "Vous ne pouvez pas demander
      l'impossible à SPECTRALINK! il lui manque le module MDR
      pour piloter le moteur!!" IF PRDIF=0 THEN PRINT " Et en

```



```

plus il lui manque le module DIF! BYE BYE.:end
3510 IF PRDIF=0 THEN PRINT "il manque le module
      DIF d'acquisition. BYE.":END
3520 FE1=0:FE2=0:FE3=100:FE4=100
3530 KEY 4,"STOP":KEY 1,"":KEY 2,"":KEY 3,"":KEY 5,"":KEY 6,""
      :KEY 7,"":KEY 8,"":KEY 9,"":KEY 10,"Correction"
3540 FOR I=1 TO 10
3550 KEY(I) OFF
3560 NEXT I
3570 KEY(4) ON:KEY(1) OFF:KEY(2) OFF:KEY(3) OFF:KEY(10) ON
3580 ON KEY(4) GOSUB 3430:STP=0:KEY ON
3590 ON KEY(10) GOSUB 3440
3600 CLS:SCREEN 0,0,0
3610 REP$=INKEY$:IF REP$="" THEN 3620 ELSE 3610
3620 CODE=97:ADDR=ADMDR:NBRBYTE=3:GOSUB 130:COMPABS=(ASC(RECU$(1))
      +ASC(RECU$(2))*256+ASC(RECU$(3))*65536!)/STPU:PRINT
      "position actuelle:":COMPABS
3630 NBRSPEC=1
3640 LOCATE 2,1:PRINT "combien de régions spectrales voulez-vous
      examiner? (de 1 à 10) ";;COLOR 15,0:PRINT NBRSPEC;
      :LOCATE 2,66:INPUT "",NBRSPEC:COLOR 7,0
3650 IF NBRSPEC<=0 OR NBRSPEC>10 THEN SOUND 1000,30:LOCATE 3,1
      :COLOR 15,0:PRINT " donner moi un nombre entre
      1 et 10":COLOR 7,0:GOTO 3640
3660 PRINT "
3670 LOCATE 5,1:PRINT TAB(10) "DE" TAB(20) "A" TAB(30) "pas" TAB(39)
      "Nbr" TAB(47) "DUREE"
3680 PRINT TAB(10) "(Å)" TAB(19) "(Å)" TAB(30) "(Å)" TAB(38)
      "CYCLES" TAB(47) "D'INTEGRATION (s)"
3690 PRINT
3700 FOR I=1 TO NBRSPEC
3710 FOR J=1 TO 5
3720 LOCATE I+7,J*10-2,1:PRINT SCAN(J+(I-1)*10):LOCATE I+7,J*10-1
      ,0:INPUT "",SCAN(J+(I-1)*10)
3730 NEXT J
3740 NEXT I
3750 PRINT: PRINT
3760 FOR I=1 TO NBRSPEC
3770 PRINT "Donner le nom du fichier ";I;;INPUT " ou faite 'enter' :
      ",NOM$(I)
3780 IF NOM$(I)="" THEN SAUVE(I)=0:GOTO 3790 ELSE SAUVE(I)=1:INPUT
      "COMMENTAIRES (pas plus de 2 lignes):",COMMENTS$(I)
3790 PRINT "L'acquisition prendra approximativement:";
3800 TEMPS=ABS(SCAN(1+(I-1)*10)-COMPABS)*6/400

```

```

3810 CQ=ABS(SCAN(2+(I-1)*10)-SCAN(1+(I-1)*10))/SCAN(3+(I-1)*10)
3820 TEMPS=TEMPS+CQ*SCAN(5+NSP)+CQ*6/400
3830 TEMPS=TEMPS*SCAN(4+(I-1)*10)*1.5
3840 PRINT TAB(50) TEMPS;"s"
3850 INPUT "valeur maximum attendu pour le module dif";CMAX(I)
3860 INPUT "ligne de base a soustraire";CMIN(I)
3870 NEXT I
3880 PRINT "On commence quand vous le voulez!"
3890 J$=INKEY$:IF J$="" THEN 3890
3900 KEY(10) OFF
3910 SCREEN 2,0:CLS
3920 WINDOW(FE1,FE2)-(FE3,FE4)
3930 LMIN=0:LMAX=100:HMIN=10:HMAX=90
3940 '
3950 CH=58:GOSUB 230:CH=ADMDR:GOSUB 230:CH=83:GOSUB 230:CH=2:GOSUB
    230:CH=1:GOSUB 230:CH=0:GOSUB 230:CH=58:GOSUB 230
3960 GOTO 4080
3970 CH=58:GOSUB 230
3980 CH=ADMDR:GOSUB 230
3990 CH=84:GOSUB 230
4000 CH=3:GOSUB 230
4010 CH=SC*100:DIFF=CH-FIX(CH)
4020 IF DIFF>=.5 THEN CH=FIX(CH)+1 ELSE CH=FIX(CH)
4030 MSB=INT(CH/65536!):ISB=INT((CH-MSB*65536!)/256):LSB=INT(
    (CH-MSB*65536!-ISB*256))
4040 CH=LSB:GOSUB 230:CH=ISB:GOSUB 230:CH=MSB:GOSUB 230
4050 CH=58:GOSUB 230
4060 CODE=71:NBRBYTE=0:ADDR=0:GOSUB 130
4070 RETURN
4080 FOR ISP=1 TO NBRSPEC
4090 NSP=(ISP-1)*10
4100 IJ=0
4110 IF SAUVE(ISP)=0 THEN 4160
4120 OPEN "o",#3,"c:\spectre\"+NOM$(ISP)
4130 PRINT #3,"Spectre du ";DATE$;" effectué à ";TIME$
4140 PRINT #3," Etude de ";SCAN(1+NSP);"Å à ";SCAN(2+NSP);"Å
    par pas de ";SCAN(3+NSP);"Å"
4150 PRINT #3,"Integration sur ";SCAN(5+NSP);"s":PRINT #3,"Nombre
    de cycle:";SCAN(4+NSP):PRINT #3,"":PRINT #3,"":PRINT #3,
    COMMENTS$(ISP):PRINT #3,""
4160 SCREEN 0,0,0:SCREEN 2,0:WINDOW (FE1,FE2)-(FE3,FE4)
4170 SOMMA=SCAN(5+NSP)*1000:DIFF=SOMMA-FIX(SOMMA)
4180 IF DIFF>=.5 THEN SOMMA=FIX(SOMMA)+1 ELSE SOMMA=FIX(SOMMA)
4190 MSB=INT(SOMMA/256)

```

```

4200 LSB=INT(SOMMA-256*MSB)
4210 CH=58:GOSUB 230:CH=ADDIF:GOSUB 230:CH=84:GOSUB 230:CH=2:GOSUB
    230
4220 CH=LSB:GOSUB 230:CH=MSB:GOSUB 230
4230 CH=58:GOSUB 230
4240 '
4245 LOCATE 15,35:PRINT "ATTENDEZ DEUX SECONDES";
4250 LOCATE 24,6:PRINT SCAN(1+NSP);
4260 PRINT TAB(70) SCAN(2+NSP);
4262 FOR IROB=1 TO 2000
4263 RESU1(IROB)=0
4264 ' RESU2(IROB)=0
4265 NEXT IROB
4270 LOCATE 1,53:PRINT "pas de ";SCAN(3+NSP);
4280 LOCATE 2,53:PRINT "integration sur ";SCAN(5+NSP);"s";
4290 LINE (LMIN,HMIN)-(LMAX,HMIN)
4295 KKKK=1
4300 FOR K=1 TO INT(SCAN(4+NSP))
4302 CLS
4303 LOCATE 24,6:PRINT SCAN(1+NSP);
4304 PRINT TAB(70) SCAN(2+NSP);
4305 LOCATE 1,53:PRINT "pas de ";SCAN(3+NSP);
4306 LOCATE 2,53:PRINT "integration sur ";SCAN(5+NSP);"s";
4310 IJ=0:Y1=0:Y2=0:Y3=0:Y4=0
4315 LOCATE 3,53:PRINT "CYCLE ";K;" de ";SCAN(4+NSP);"CYCLES";
4320 FOR J=SCAN(1+NSP) TO SCAN(2+NSP) STEP SCAN(3+NSP)
4330 SC=J:GOSUB 3970:IJ=IJ+1:NMAXI(ISP)=IJ
4340 P=(J*(LMIN-LMAX)+SCAN(1+NSP)*LMAX-LMIN*SCAN(2+NSP))/(SCAN(1
    +NSP)-SCAN(2+NSP))
4350 X(IJ)=J
4360 CH=58:GOSUB 230:CH=ADMDR:GOSUB 230:CH=0:GOSUB 230:CH=0:
    GOSUB 230
4370 CH=63: GOSUB 230
4380 IF IN$<>"b" THEN CH=58:GOSUB 230:GOTO 4360
4390 CH=58:GOSUB 230
4400 ADDR=ADDIF:NBRBYTE=0:CODE=71:GOSUB 130
4410 CH=58:GOSUB 230:CH=9:GOSUB 230:CH=0:GOSUB 230:CH=0:
    GOSUB 230
4420 CH=63: GOSUB 230
4430 IF IN$<>"b" THEN CH=58:GOSUB 230:GOTO 4410
4440 CH=58:GOSUB 230
4450 ADDR=ADDIF:NBRBYTE=8:CODE=114:GOSUB 130
4455 IF K>1 THEN KKKK=2
4460 RESU1(IJ)=((ASC(RECU$(1))+ASC(RECU$(2))*256+ASC(RECU$(3)))

```

```

      *65536!+ASC(RECU$(4))*65536!*256)+RESU1(IJ))/KKKK
4470 ' RESU2(IJ)=(ASC(RECU$(5))+ASC(RECU$(6))*256+ASC(RECU$(7))
      *65536!+ASC(RECU$(8))*65536!*256+RESU2(IJ))/kkkk
4480 IF IJ=NRPTS THEN GOSUB 4740
4490 LOCATE 1,1,0:PRINT "x =";J;"      "
4500 PRINT "y1=";RESU1(IJ);"      "
4510 ' PRINT "y2=";RESU2(IJ);"      "
4520 Y3=Y1
4530 Y4=Y2
4540 Y1=(RESU1(IJ)*(HMIN-HMAX)+CMIN(ISP)*HMAX-CMAX(ISP)*HMIN)/
      (CMIN(ISP)-CMAX(ISP))
4550 ' Y2=(RESU2(IJ)*(HMIN-HMAX)+CMIN(ISP)*HMAX-CMAX(ISP)*HMIN)/
      (CMIN(ISP)-CMAX(ISP))
4560 IF IJ=1 THEN PSET (P,Y1):GOTO 4610
4570 IF Y1>FE4 THEN WINDOW (FE1,FE2+FE4)-(FE3,FE4*2):LINE (X2,Y3)
      -(P,Y1):WINDOW (FE1,FE2)-(FE3,FE4)
4580 ' IF Y2>FE4 THEN WINDOW (FE1,FE2+FE4)-(FE3,FE4*2):LINE (X2,Y4)
      -(P,Y2):WINDOW (FE1,FE2)-(FE3,FE4)
4590 LINE (X2,Y3)-(P,Y1)
4600 ' line (X2,Y4)-(P,Y2)
4610 X2=P
4620 IF STP=1 THEN GOSUB 4810
4630 NEXT J
4640 IF SAUVE(ISP)=0 THEN 4690
4650 FOR L=1 TO IJ
4660 PRINT #3,X(L),RESU1(L)
4670 NEXT L
4680 PRINT #3,""
4690 NEXT K
4700 CLOSE #3
4710 NEXT ISP
4720 ISP=ISP-1
4730 GOTO 4800
4740 IF SAUVE(ISP)=0 THEN IJ=0:RETURN
4750 FOR L=1 TO NRPTS
4760 PRINT #3,X(L),RESU1(L)
4770 NEXT L
4780 IJ=0
4790 RETURN
4800 IF STP=1 THEN 4810 ELSE 4890
4810 IF SAUVE(ISP)=0 THEN 4860
4820 FOR I=1 TO IJ
4830 PRINT #3,X(I),RESU1(I)
4840 NEXT I

```

```

4850 CLOSE #3
4860 IF STP=1 AND ISP<NBRSPEC THEN PRINT "On arrete tout ou on
      fait le spectre suivant? (continue-->'enter') " ELSE 4890
4870 J$=INKEY$:IF J$="" THEN 4870
4880 IF J$=CHR$(13) THEN LOCATE 4,1:PRINT TAB(66) " ":STP=0:RETURN
      ELSE LOCATE 4,1:PRINT TAB(66) " ":GOTO 4890
4890 KEY 1,"Aqui n":KEY 2,"Zoom":KEY 3,"ecran":KEY 5,"linearisation"
      :KEY 6,"Choix"
4900 IF STP=1 AND ISP<NBRSPEC THEN KEY 7,"Spec n" ELSE KEY 7,""
4910 KEY 8,"Hauteur"
4920 KE6=0:KE1=0
4930 KEY(1) ON
4940 KEY(2) ON
4950 KEY(3) ON
4960 KEY(4) OFF
4970 KEY(5) OFF
4980 KEY(6) ON
4990 IF STP=1 AND ISP<NBRSPEC THEN 5000 ELSE 5010
5000 KEY(7) ON
5010 KEY(8) ON
5020 KEY(9) OFF
5030 KEY(10) OFF
5040 ON KEY(1) GOSUB 5570
5050 ON KEY(2) GOSUB 5590
5060 ON KEY(3) GOSUB 5600
5070 ON KEY(6) GOSUB 5580
5080 IF STP=1 AND ISP<NBRSPEC THEN 5090 ELSE 5100
5090 ON KEY(7) GOSUB 5610
5100 ON KEY(8) GOSUB 5620
5110 KEY ON
5120 LOCATE 1,1,0:PRINT " " " "
      :PRINT " "
5130 LINE (0,98)-(1,98):LINE (.45,97)-(.45,99)
5140 GET (0,97)-(1,99),ICROI
5150 LOCATE 1,1,0:PRINT " "
5160 NUN=1:NDEU=NMAXI(ISP)
5170 P=P-ABS(FE3-FE1)/100
5180 Y1=Y1-ABS(FE4-FE2)/100
5190 Y2=Y2-ABS(FE4-FE2)/100
5200 ZOOM=0:FACT=1
5210 IF Y1>(FE4-ABS(FE4-FE2)/50) OR Y1<(FE2+ABS(FE4-FE2)/50)
      THEN O1=1:GOTO 5230
5220 O1=0:PUT (P,Y1),ICROI
5230 IF Y2>(FE4-ABS(FE4-FE2)/50) OR Y2<(FE2+ABS(FE4-FE2)/50)

```

```

      THEN O2=1:GOTO 5250
5240 O2=0:PUT (P,Y2),ICROI
5250 J$=INKEY$:IF J$="" THEN 5250
5260 IF J$=CHR$(43) THEN VIT=-1:GOTO 5320
5270 IF J$=CHR$(45) THEN VIT=1: GOTO 5320
5280 IF J$="4" THEN VIT=10:GOTO 5320
5290 IF J$="6" THEN VIT=-10:GOTO 5320
5300 IF J$="E" OR J$="e" OR J$=CHR$(13) THEN IF ZOOM=0 THEN
      NUN=IJ:ZOOM=1:LINE (P,HMIN)-(P,HMAX),,,&HAAAA ELSE ZOOM=0
      :NDEU=IJ:LINE (P,HMIN)-(P,HMAX),,,&HAAAA
5310 GOTO 5250
5320 IF O1=1 THEN 5340
5330 PUT (P,Y1),ICROI
5340 IF O2=1 THEN 5360
5350 PUT (P,Y2),ICROI
5360 IJ=IJ-VIT
5370 IF IJ<=1 OR IJ>=NMAXI(ISP) THEN 5400
5380 CALCUL=(X(IJ)*(LMIN-LMAX)+SCAN(1+NSP)*LMAX-LMIN*SCAN(2+NSP))/
      /(SCAN(1+NSP)-SCAN(2+NSP))
5390 IF CALCUL<=(FE1+ABS(FE3-FE1)/200) OR CALCUL>=(FE3-ABS(FE3
      -FE1)/200) THEN 5400 ELSE 5440
5400 SOUND 300,3:IJ=IJ+VIT
5410 IF O1=0 THEN PUT (P,Y1),ICROI
5420 IF O2=0 THEN PUT (P,Y2),ICROI
5430 GOTO 5250
5440 P=CALCUL-ABS(FE3-FE1)/200
5450 Y1=(RESU1(IJ)*(HMIN-HMAX)+CMIN(ISP)*HMAX-CMAX(ISP)*HMIN)/
      (CMIN(ISP)-CMAX(ISP))-ABS(FE4-FE2)/100
5460 Y2=(RESU2(IJ)*(HMIN-HMAX)+CMIN(ISP)*HMAX-CMAX(ISP)*HMIN)/
      (CMIN(ISP)-CMAX(ISP))-ABS(FE4-FE2)/100
5470 LOCATE 1,1,0:PRINT "x =";X(IJ);"      "
5480 PRINT "y1=";RESU1(IJ);"      "
5490 PRINT "y2=";RESU2(IJ);"      "
5500 IF Y1>(FE4-ABS(FE4-FE2)/50) OR Y1<(FE2+ABS(FE4-FE2)/50)
      THEN O1=1:GOTO 5520 ELSE O1=0
5510 PUT (P,Y1),ICROI
5520 IF Y2>(FE4-ABS(FE4-FE2)/50) OR Y2<(FE2+ABS(FE4-FE2)/50)
      THEN O2=1:GOTO 5540 ELSE O2=0
5530 PUT (P,Y2),ICROI
5540 GOTO 5250
5550 PUT (P,Y1),ICROI
5560 GOTO 5120
5570 RETURN 3500
5580 RETURN 800

```

```

5590 RETURN 5630
5600 RETURN 5850
5610 RETURN 4710
5620 RETURN 5860
5630 FE1=(X(NUN)*(LMIN-LMAX)+SCAN(1+NSP)*LMAX-LMIN*SCAN(2+NSP))/
      (SCAN(1+NSP)-SCAN(2+NSP))
5640 FE3=(X(NDEU)*(LMIN-LMAX)+SCAN(1+NSP)*LMAX-LMIN*SCAN(2+NSP))/
      (SCAN(1+NSP)-SCAN(2+NSP))
5650 WINDOW (FE1,FE2)-(FE3,FE4)
5660 CLS
5670 LOCATE 24,1:PRINT TAB(5) X(NUN) TAB(70) X(NDEU);
5680 IF HMIN<FE2 OR HMIN>FE4 THEN 5700
5690 LINE (LMIN,HMIN)-(LMAX,HMIN)
5700 Y1=0:Y2=0:Y3=0:Y4=0
5710 IF NDEU=NMAXI THEN X(NDEU)=SCAN(2)
5720 FOR I=NUN TO NDEU
5730 Y3=Y1:Y4=Y2
5740 P=(X(I)*(LMIN-LMAX)+SCAN(1+NSP)*LMAX-LMIN*SCAN(2+NSP))/
      (SCAN(1+NSP)-SCAN(2+NSP))
5750 Y1=(RESU1(I)*(HMIN-HMAX)+CMIN(ISP)*HMAX-CMAX(ISP)*HMIN)/
      (CMIN(ISP)-CMAX(ISP))
5760 Y2=(RESU2(I)*(HMIN-HMAX)+CMIN(ISP)*HMAX-CMAX(ISP)*HMIN)/
      (CMIN(ISP)-CMAX(ISP))
5770 IF I=NUN THEN PSET (P,Y1):PSET (P,Y2):GOTO 5820
5780 IF Y1>FE4 THEN WINDOW (FE1,FE2+FE4)-(FE3,FE4*2):LINE (X2,Y3)
      -(P,Y1):WINDOW (FE1,FE2)-(FE3,FE4)
5790 IF Y2>FE4 THEN WINDOW (FE1,FE2+FE4)-(FE3,FE4*2):LINE (X2,Y4)
      -(P,Y2):WINDOW (FE1,FE2)-(FE3,FE4)
5800 LINE (X2,Y3)-(P,Y1)
5810 LINE (X2,Y4)-(P,Y2)
5820 X2=P
5830 NEXT I
5840 GOTO 5170
5850 NUN=1:NDEU=NMAXI(ISP):FE1=0:FE2=0:FE3=100:FE4=100:WINDOW (0,0)
      -(100,100):GOTO 5660
5860 CLS:LOCATE 10,1:PRINT "Donnez les nouvelles valeurs des
      compteurs:":PRINT TAB(30) " cmax=";CMAX(ISP):PRINT TAB(30)
      " cmin=";CMIN(ISP)
5870 LOCATE 11,38,1:INPUT "",CMAX(ISP)
5880 LOCATE 12,38,1:INPUT "",CMIN(ISP)
5890 GOTO 5660
5900 KEY 1,"list ":KEY 2,"run"+CHR$(13):KEY 3,"load"+CHR$(34):KEY
      4,"SAVE"+CHR$(34):KEY 5,"cont"+CHR$(13):KEY 6,"":KEY 7,"tron"
      +CHR$(13):KEY 8,"troff"+CHR$(13):KEY 9,"key ":KEY 10,"screen

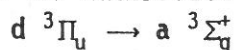
```

```
      0,0,0"+CHR$(13)
5910 SCREEN 0,0,0
5920 IF PRCPU=1 THEN ADDR=ADCPU:CODE=69:NBRBYTE=0:GOSUB 130:COLOR
      31,0:PRINT "PENSEZ A CALIBRER LE CPU A VOTRE DERNIERE
      LONGUEUR D'ONDE"
5930 CLOSE:KEY ON:COLOR 7,0
5940 END
```


ANNEXE II

ROLE DU SPIN SUR LES INTENSITES

DE LA TRANSITION



Lors de l'étude du spectre ro-vibrationnel de la molécule H_2 , il est apparu une alternance d'intensités dans la distribution des niveaux rotationnels.

L'explication de ce phénomène est une explication quantique. C'est un effet lié à la composition des spins S_1 et S_2 des noyaux de la molécule d'hydrogène [33,83].

Je prendrais une notation quantique classique, à savoir:

$$| \frac{1}{2} \rangle = | + \rangle$$

$$| -\frac{1}{2} \rangle = | - \rangle$$

On définit le spin total S de la molécule d'hydrogène par la relation:

$$S = S_1 + S_2$$

S_1 et S_2 représente respectivement le spin de l'atome d'hydrogène numéro 1 et le spin de l'atome d'hydrogène numéro 2.

L'espace des états d'un tel système, c'est-à-dire le produit tensoriel des espaces de spins individuels des deux particules, est de dimension quatre. Une base de cet espace est donné par:

$$\{ |+,+\rangle, |+,-\rangle, |-,+\rangle, |-,-\rangle \} \quad (\text{V.18})$$

Cette base est constituée des vecteurs propres communs à l'E.C.O.C. (Ensemble Complet d'Observables qui Commutent):

$$\{ S_1^2, S_2^2, S_{1z}, S_{2z} \} \quad (\text{V.19})$$

De plus, les quatres observables

$$S_1^2, S_2^2, S^2 \text{ et } S_z \quad (\text{V.20})$$

constituent elles aussi un E.C.O.C.

Composer les deux spins consiste à construire le système orthonormé des vecteurs propres communs à l'ensemble donné en (V.19). Nous noterons les vecteurs de cette nouvelle base $|S, M\rangle$. Ces vecteurs vérifieront les équations:

$$\begin{aligned} S_1^2 |S, M\rangle &= S_2^2 |S, M\rangle = \frac{3}{4} h^2 |S, M\rangle \\ S^2 |S, M\rangle &= S(S+1) h^2 |S, M\rangle \\ S_z |S, M\rangle &= M h |S, M\rangle \end{aligned} \quad (\text{V.21})$$

M peut prendre les valeurs 0, ± 1 . S peut prendre les valeurs 0 et 1. La valeur propre 0 est atteinte pour un seul vecteur qui est aussi vecteur propre de S_z avec la valeur propre 0; nous notons donc ce vecteur $|0, 0\rangle$. A la valeur propre 1 de S sont associés trois vecteurs qui se différencient par la valeur 0, ± 1 de M:

$$\begin{aligned} S=0 \quad |0, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|+, -\rangle - |-, +\rangle] \\ S=1 \quad |1, 1\rangle &= |+, +\rangle \\ |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|+, -\rangle + |-, +\rangle] \\ |1, -1\rangle &= |-, -\rangle \end{aligned} \quad (\text{V.22})$$

A chacune des valeurs de S est associée une famille de $(2S+1)$ vecteurs orthogonaux (état triplet et état singulet). L'état singulet est antisymétrique (spin des noyaux antiparallèles) et l'état triplet est symétrique (spin des noyaux parallèles) par rapport à l'échange des deux spins.

En coordonnées sphériques r, θ et ϕ , et en négligeant l'interaction du moment magnétique des noyaux avec leur mouvement, la fonction d'onde des noyaux peut s'écrire:

$$\Phi(r_{12}, S_{z1}, S_{z2}) = R_{n1}(r) P_1(\cos \theta) S(S_{z1}, S_{z2}) \quad (\text{V.23})$$

La fonction R_{n1} décrit les oscillations du noyau, la fonction P_1 leur rotation et S leur état de spin. La fonction Φ doit être

antisymétrique dans une permutation des deux protons.

La fonction $R_{nl}(r)$ ne changeant pas de signe, la parité d'un état pour les coordonnées des noyaux sera déterminée par le nombre quantique orbital l . Dans le cas de l'orthohydrogène (spins parallèles), S est symétrique et donc P_1 doit être impaire, c'est-à-dire l impaire. Dans le cas du parahydrogène (spins antiparallèles) l sera pair.

En application du principe de Pauli, le spin agit donc indirectement sur le moment orbital l des noyaux.

De plus, la transition antisymétrique $\leftrightarrow$ symétrique est interdite.

A l'équilibre il y aura donc trois fois plus de molécules orthohydrogènes que de molécules parahydrogènes puisqu'il y a trois vecteurs dans l'état triplet de spin pour un vecteur dans l'état singulet de spin.

L'intensité d'une raie d'émission étant proportionnelle au nombre de molécules, les raies pour lesquelles J est impair seront trois fois plus intenses.

